

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

**$NiAs_2$ KRİSTALİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK, DİNAMİK VE
TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ
TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Saniye İLGİN
DANIŞMAN : Doç. Dr. Emel KİLİT DOĞAN

VAN-2019

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

**$NiAs_2$ KRİSTALİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK, DİNAMİK VE
TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ
TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Saniye İLGİN

VAN-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Emel KİLİT DOĞAN danışmanlığında, Saniye İLGİN tarafından sunulan “ $NiAs_2$ KRİSTALİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK, DİNAMİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE İNCELENMESİ ” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 17./01./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 15/02/2019 tarih ve 2019/4-I... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Suat Sensoy
Enstitü Müdürü

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.

Saniye İLGİN

ÖZET

***NiAs₂* KRİSTALİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK, DİNAMİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

İLGİN, Saniye

Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Emel KİLİT DOĞAN

Ocak 2019, 67 sayfa

Bu tez çalışmasında, basit kübit yapıda bulunan *NiAs₂* kristalinin bir takım fiziksel özellikleri, yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan ABINIT bilgisayar programı kullanılarak geliştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) ve yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) altında incelenmiştir. Bunun için ilk olarak *NiAs₂* kristali için kesme enerji değeri ve k noktaları sayıları elde edilmiştir. Ardından bu veriler kullanılarak yapısal optimizasyon yapılmış ve örgü parametrelerinin teorik değerleri bulunmuştur. Bu değerler kullanılarak *NiAs₂* kristalinin elektronik özellikleri incelenmiş ve bu kristalin yasak bant aralığına sahip olmayıp, metallik özellik gösterdiği gözlemlenmiştir. 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.

Bu kristal ile ilgili literatürde çok çalışma olmadığından dolayı elde edilen sonuçların pek azı literatürle karşılaştırılabilmektedir.

Anahtar kelimeler: ABINIT, Durum yoğunluğu, Dinamik özellikler, Elastik özellikler, Elektronik özellikler, *NiAs₂*, Termodinamik özellikler, Yoğunluk fonksiyoneli teorisi.



ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL, ELECTRONIC, ELASTIC, DYNAMIC AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE $NiAs_2$ CRYSTAL BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY

İLGİN, Saniye

M. Sc. Thesis, Department of Physics

Supervisor: Assoc.Prof. Emel KİLİT DOĞAN

January 2019, 67 page

In this thesis, some physical properties of $NiAs_2$ crystal, which is in simple cubic structure, were investigated by using ABINIT computer program based on density functional theory under generalized gradient approach (GGA) and local density approach (LDA). For this, first the cut-off energy value and the number of k points for the $NiAs_2$ crystal were obtained. Then, structural optimization was done by using these data and the theoretical values of the lattice parameters were found. By using these values, the electronic properties of the $NiAs_2$ crystal were investigated and it was observed that this crystal had no forbidden band gap and it shows metallic property. Then, elastic properties were examined by calculating the properties such as Bulk module, Young's modulus, Shear module, Debye temperature, elasticity properties. Finally, the dynamic and thermodynamic properties were examined and computed and all the results were given with tables and graphs.

Since there is not much study in the literature related to this crystal, few of the results have been compared with the literature. However, it is seen that the values we obtained are in great agreement with the literature as a result of the comparison with the literature.

Keywords: ABINIT, Density functional theory, Dynamic properties, Elastic properties, Electronic properties, $NiAs_2$, State density, Thermodynamic properties.



ÖN SÖZ

Lisansüstü eğitimim boyunca karşılaştığım her türlü sorunların çözümünde desteğini esirgemeyen, çalışmalarım için bütün imkânları sağlayan, engin düşünceleriyle yolumu aydınlatan kendisi ile çalışmaktan büyük onure olduğum, her zaman kendisini örnek edindiğim, her konuda bana her zaman olumlu yönde yetişmeme ve gelişmeme büyük katkı sağlayan ve bir ömür boyu hatırlayacağım tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Emel KİLİT DOĞAN 'a sonsuz teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde bana her konuda her türlü desteği sağlayan ve çocukları olmaktan gurur duyduğum babam ve anneme sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen abilerim ve ablalarım müteşekkirim. Tanıştığım ilk günden itibaren benden hiçbir zaman yardımını esirgemeyen, açık sözlülüğüyle beni motive eden, her türlü fedakarlıkları ile beni destekleyen, her türlü sıkıntımı büyük hoşgörü ile karşılayan ve hiçbir zaman hakkımı ödeyemeyeceğim sabır kahramanı Ferhat ARSLANBAŞ'a yürekten teşekkür ediyorum.

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

2019

Saniye İLGİN



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	3
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	5
3.1. Kristal Yapılar	5
3.2. Temel Örgü Türleri.....	6
3.2.1. İki boyutlu örgü türleri	7
3.2.2. Üç boyutlu örgü türleri	10
3.3. Kristal Düzlemleri için İndis Sistemi	12
3.4. Kristallerde Kırınım.....	14
3.5. Ters Örgü.....	15
3.6. Brillouin Bölgesi ve Brillouin Bölgesindeki Özel k Noktaları.....	16
4. ÇOK PARÇACIK PROBLEMİ	21
4.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	22
4.2. Hartree Yöntemi ve Öz-Uyumlu Alan.....	23
4.3. Hartree-Fock Yöntemi, Slater Determinantı ve Değişim Enerjisi.....	24
4.4. Thomas-Fermi Teorisi ve Dirac Değişim Enerjisi	25
5. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ.....	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 Yaklaşım	31
6. BULGULAR ve TARTIŞMA	33
6.1. NiAs ₂ Kristalini Oluşturan Elementlerin Özellikleri.....	33
6.2. Yapısal Optimizasyon	34

6.2.1. Kesme enerjisi	34
6.2.2. k-noktalarının sayısı	36
6.2.3. Hacim Optimizasyonu	38
6.3. Elektronik Bant Yapısı	42
6.4. Durum Yoğunluğu	44
6.5. Elastik Özellikler	49
6.7. Dinamik Özellikler	56
6.8. Termodinamik Özellikler	57
7. SONUÇLAR.....	63
KAYNAKLAR.....	65
ÖZ GEÇMİŞ.....	67



ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Yedi kristal sistemi ve Bravais örgüleri (P: İlkel birim hücre, I: Cisim merkezli birim hücre, F: Yüzey merkezli birim hücre, C: Taban merkezli hücre).	11
Çizelge 6.1. NiAs ₂ kristalinin özellikleri	33
Çizelge 6.2. NiAs ₂ kristalinin kesme enerjileri.....	36
Çizelge 6.3. NiAs ₂ kristalinin k noktaları sayısı	38
Çizelge 6.5. Pa ₃ uzay grubu için yüksek simetri noktaları	43
Çizelge 6.7. NiAs ₂ kristalinin temel durumda β (GPa) katsayıları.....	54
Çizelge 6.8. NiAs ₂ kristalinin temel durumdaki Bulk modülü	54
Çizelge 6.10. NiAs ₂ kristalinin temel durumdaki Young modülü	55
Çizelge 6.11. NiAs ₂ kristalinin temel durumdaki Poisson oranı.....	55
Çizelge 6.12. NiAs ₂ kristalinin temel durumdaki esneklik katsayısı	55
Çizelge 6.13. NiAs ₂ kristalinin temel durumdaki Debye sıcaklığı	55

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1 Kübik NiAs ₂ kristalinin görünümü	2
Şekil 2.1.Arseniğin Doğadaki Görünümü	4
Şekil 3.1. Kristal tanımı.....	6
Şekil 3.2. Wigner-Seitz hücresi	7
Şekil.3.4.Yedi kristal sistemi ve Bravais örgüleri (P: İlkel birim hücre, I: Cisim merkezli birim hücre, F: Yüzey merkezli birim hücre, C:Taban merkezli hücre).	12
Şekil 3.5. Kübik kristaller için simetri düzlemleri.	13
Şekil 3.6. Bragg Yasasının geometrik gösterimi (Erzen, 2017).	14
Şekil 3.7. Basit kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarının gösterilmesi.	16
Şekil 3.8. Cisim merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri. 17	
Şekil 5.1. Pseudo-potansiyel, pseudo ve gerçek dalga fonksiyonları (Erzen, 2017).....	32
Şekil 6.1. NiAs ₂ kristalinin GGA yaklaşımına göre Etot-Ecut grafiği.	35
Şekil 6.2. NiAs ₂ kristalinin LDA yaklaşımına göre Etot-Ecut grafiği.	35
Şekil.6.3. NiAs ₂ kristalinin GGA yaklaşımına göre k noktası-Etot grafiği.	37
Şekil.6.4. NiAs ₂ kristalinin LDA yaklaşımına göre k noktası-Etot grafiği.	38
Şekil 6.5. NiAs ₂ kristalinin GGA yaklaşımı için Toplam Enerji-Hacim grafiği.	39
Şekil 6.6. NiAs ₂ kristalinin LDA yaklaşımı için Toplam Enerji-Hacim grafiği.	39
Şekil 6.7. NiAs ₂ kristalinin GGA yaklaşımı için Basınç-Hacim grafiği.	40
Şekil 6.8. NiAs ₂ kristalinin LDA yaklaşımı için Basınç-Hacim grafiği.	41
Şekil 6.9. NiAs ₂ kristalinin GGA yaklaşımı için Örgü Sabiti - Basınç grafiği.	41
Şekil 6.10. NiAs ₂ kristalinin LDA yaklaşımı için Örgü Sabiti - Basınç grafiği.	42

Şekil 6.11. NiAs ₂ kristalinin GGA yaklaşımı altında temel durumdaki durum yoğunluğu ve elektronik bant yapısı.	43
Şekil 6.12. NiAs ₂ kristalinin LDA yaklaşımı altında temel durumdaki durum yoğunluğu ve elektronik bant yapısı.	44
Şekil 6.13. NiAs ₂ Kristalinin GGA Yaklaşımı Altında Temel Durumdaki Toplam Durum Yoğunluğu.....	45
Şekil 6.14. NiAs ₂ Kristalinin LDA Yaklaşımı Altında Temel Durumdaki Toplam Durum Yoğunluğu.....	45
Şekil 6.15. NiAs ₂ Kristalini Oluşturan Elementlerinin Durum Yoğunluğuna Katkılarının GGA Yaklaşımı Altındaki Grafiği.	46
Şekil 6.16. GGA yaklaşımına göre Ni elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği.	47
Şekil.6.18. NiAs ₂ Kristalini Oluşturan Elementlerinin Durum Yoğunluğuna Katkılarının LDA Yaklaşımı Altındaki Grafiği.	48
Şekil 6.19. LDA yaklaşımına göre Ni elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği.	48
Şekil.6.20. LDA yaklaşımına göre As elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği.	49
Şekil 6.21. NiAs ₂ kristalinin GGA yaklaşımındaki fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu.....	56
Şekil 6.22. NiAs ₂ kristalinin LDA yaklaşımındaki fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu.....	57
Şekil 6.23. NiAs ₂ Kristalinin GGA Yaklaşımında Helmholtz Serbest Enerji- Sıcaklık grafiği.	58
Şekil 6.24. NiAs ₂ Kristalinin LDA Yaklaşımında Helmholtz Serbest Enerji- Sıcaklık grafiği.	58
Şekil 6.25. NiAs ₂ Kristalinin GGA Yaklaşımında Entropisinin Sıcaklıkla Değişimi. ...	59
Şekil 6.26. NiAs ₂ Kristalinin LDA Yaklaşımında Entropisinin Sıcaklıkla Değişimi....	59
Şekil 6.27. NiAs ₂ Kristalinin GGA Yaklaşımında İç Enerjisinin Sıcaklıkla Değişimi.....	60

Şekil 6.28. NiAs ₂ Kristalinin LDA Yaklaşımında İç Enerjisinin Sıcaklıkla Değişimi . .	60
Şekil 6.29. NiAs ₂ Kristalinin GGA Yaklaşımında Isı Kapasitesinin Sıcaklıkla Değişimi.....	61
Şekil 6.30. NiAs ₂ Kristalinin LDA Yaklaşımında Isı Kapasitesinin Sıcaklıkla Değişimi.....	62





SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
Ni	Nikel
As	Arsenik
Ec_{cut}	Düzlem dalga baz setleri için kinetik enerji kesme değeri
E_{HF}	Hartree-Fock enerjisi
C_{ij}	Elastik sertlik sabiti
S_{ij}	Elastik uyum sabiti
Kısaltmalar	Açıklama
ABINIT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayalı olarak pseudo-potansiyel yöntem kullanan ab-initio yazılımı
DOS	Durum yoğunluğu
LDA	Yerel yoğunluk yaklaşımı
GGA	Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı
DFT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
Ab-initio	Temel ilkelere dayanan metot



1. GİRİŞ

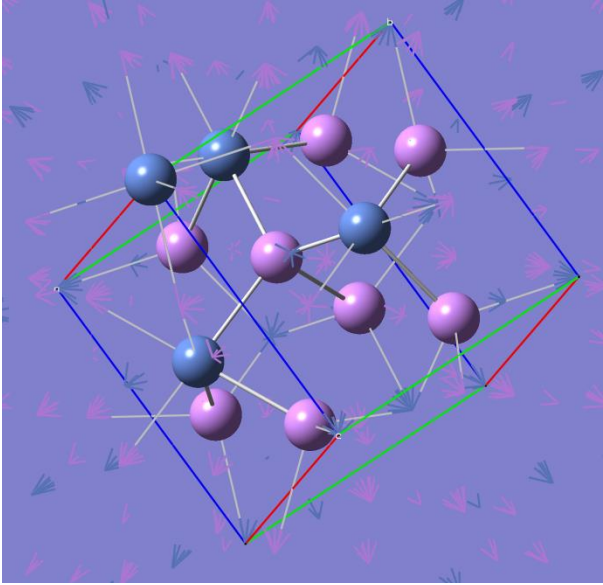
İnsanoğlunun fizik bilimi ile ilgili var olan düşünceleri, evrendeki olayları anlama ve açıklama isteğinden meydana gelmiştir. Fizik biliminin temelleri Yunan ve antik çağda bulunan bilim adamlarının çalışmalarıyla atılmıştır. Antik çağ bilim adamları, ilk önce dünyanın nasıl meydana geldiği ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Aristoteles, Antik Çağın en önemli isimlerinden biri olup; su, hava, toprak ve ateşi, doğada bulunan her şeyin temelini oluşturduklarını düşündüğünden, evrendeki bilinen bütün maddelerin temel yapı taşları olarak benimsemişti. Maddelerin atomlardan meydana geldiğini düşünen Demokritos ve Leukippos, bu maddelerin yok edilmesi veya bölünmesi mümkün olmayan küçük taneciklerden oluştuğunu benimsemişlerdir. Bu dönemde birçok bilim insanı, ışığın özelliklerini, yansıma ve kırılma ile ilgili araştırmalar da yapmıştır. Antik çağda Yunanlılar mekanik konularda da seviye olarak ilerideydiler. Bu yüzden Archimedes'in yapmış olduğu buluşlar o dönemde oldukça etki göstermiştir. 20. yüzyıl fizikçileri, var olan olayları daha net anlamak için bu yüzyılın başında her türlü geleneksel fizik düşüncelerini altüst eden bazı kuramlar ortaya attılar. 1905 yılında Albert Einstein izafiyet kuramını bütün dünyaya açıkladı. Günümüzde nükleer fizik sayesinde, atomun ne denli zengin olduğu görüldü. Astrofizik dalı ile yıldızları yöneten mekanizma anlaşıldıktan sonra, izafiyet yasaları uygulanarak evrenin tarihine ışık tutulmaya çalışılmaktadır.

Katı hâl fiziği, yoğun madde fiziğinin geniş çaplı bir dalı olup şekli değiştirilemeyen katılarla veya maddelerle ilgilenir. Kristaller; katı hâl fiziği araştırmalarının veya teorisinin en önemli konularıdır. Bu nedenle bir kristalin atomları çoğunlukla düzenli (periyodik) dizildiğinde matematiksel modeli daha basit çıkartılabilir. Bu düzenli yapıya da kristalin karakteristiği denir. Katı hâl fiziğinde genellikle kristallerin incelenmesinin bir diğer nedeni de manyetik, optik, elektrik ve mekanik özelliklerinin çeşitli bilim dalları için önemli olmasıdır.

Bir kristali incelerken, içerisinde milyonlarca atom ve elektron olduğundan geçmişten bu yana çeşitli teoremler ve yaklaşımlar geliştirilmiştir. Çok parçacık problemi olarak adlandırılan bu problemin çözülebilmesi için 1927 yılında ortaya atılan

Born-Oppenheimer yaklaşımından 1965 yılında bulunan Kohn-Sham denklemlerine kadar pek çok yaklaşımlar ve teoriler bulunmuştur. Bu tarihsel gelişimin sonunda Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi elde edilmiş ve çok parçacık probleminin çözümünde önemli bir yer tutar hale gelmiştir.

Bu tez çalışmasında, yapısal, elektronik, elastik, dinamik ve termodinamik özelliklerini incelemeyi amaçladığımız NiAs_2 kristalinin tüm bu analizlerini Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisini kullanarak gerçekleştirdik.



Şekil 1.1. Kübik NiAs_2 kristalinin görünümü.

Yukarıda Şekil 1.1’de NiAs_2 kristalinin (GausView 5 programı ile) elde ettiğimiz yapısı görülmektedir. Bu çalışmada basit kübik yapıda bulunan NiAs_2 kristalinin en kararlı halinde yani temel durumda yapısal özellikleri, elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu, elastik özellikleri, dinamik ve termodinamik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teoremi prensibine göre çalışan ABINIT bilgisayar programında gerçekleştirilen hesaplamalarla elde edilmiştir.

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Literatür taraması sonucunda $NiAs_2$ kristali için çok sınırlı sayıda çalışma olduğu görülmüştür. Çok az sayıda ise teorik çalışma mevcuttur. . Bu çalışmalardan teorik olanında, $NiPn_2$ ($Pn = N, P, As, Sb, Bi$, şeklinde ifade edilen dipniktlerin enerji sabitleri ve kristal yapıları yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile sistematik olarak araştırılmıştır (Bachhuber ve ark. 2013).

$NiAs_2$ kristali hakkında yapılan deneysel çalışmalar ise şunlardır:

Ortorombik yapıdaki $\alpha - NiAs_2$ yapısının atomik konumları X- ışını kırınımı metoduyla elde edilmiştir (Stassen ve ark. 1968). $NiAs_2$ kristalinin kristal yapısı bu kristalden toplanan üç boyutlu yoğunluk verilerinin, doğrudan faz belirleme yönteminde kullanılmasıyla elde edilmiştir (Fleet, 1972). $\alpha - NiAs_2$ malzemesinin yapısal özellikleri nötron kırınımı tekniği ile belirlenmiştir (Kjekshus ve ark. 1979).

Bu tez çalışmasında ise $NiAs_2$ kristalinin LDA ve GGA yaklaşımları altında temel durumda yasak bant aralığı hesaplanmıştır. Elde edilen bu değerler sonucunda bu kristalin metal olduğu görülmüştür.

Dolayısı ile bu çalışmadaki amacımız yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile bu malzemelerin temel durumda fiziksel özelliklerini belirlemek ve elde etmiş olduğumuz verileri kullanarak bu malzemelerin teknolojik olarak hangi alanda kullanılabileceğini belirlemek olacaktır.

Nikel elementi; periyodik çizelgenin VIII B grubunda yer alır. Gümüş beyazı renğinde, oldukça sert ve ağır bir elementtir. Yerkabuğundaki elementler arasında 22. sırada yer alır. Yerin merkezinde % 6-7 oranında bulunur.

Sembölü: Ni Elemet serisi: Geçiş Metali

Atom Numarası: 28 Maddenin Hali: Katı

Atom Ağırlığı: 8.8 Renk: Gümüş Beyazı

Arsenik elementi periyodik çizelgenin VA grubunda yer alan kimyasal bir elementtir. Bir yarı metaldir. Bir doğal izotopu (75) ve yapay izotopları (68 – 74 ve 76 – 81) vardır. Bileşikleri ilkçağdan beri bilinir ve kullanılır. Elementel durumdaki arseniğin

1250'de Albertus Magnus'un elde ettiği sanılır. Daha sonra Paracelsus 1520'de, Schrödinger de 1649 da arsenik elde etmek konusunda de 76 değişik yöntemler geliştirdiler.



Sembolü: As
Atom Numarası: 33
Atom Ağırlığı: 74,92160(2)
Element serisi: Yarı metal
Maddenin Hali: Gaz
Renk: Gri

Şekil 2.1. Arseniğin doğadaki görünümü.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde kristal yapı, birim hücre, bravais örgüsünde ilkel öteleme ve ters örgü vektörleri, kristallerde düzlemler arası mesafe vs. gibi temel teorik bilgiler ile ilgili gerekli açıklamalar yapılacaktır.

3.1. Kristal Yapılar

Kristal yapılar, birçok katının atom veya atom gruplarının meydana getirmiş olduğu temel birimlerin düzenli tekrarı ile oluşturduğu yapılardır. Rastgele değil tam tersi birbirlerine göre oldukça düzenli bir yapıya sahiptirler. Atom gruplarının böyle bir düzen içinde yerleştiği katı cisimlere kristal denir.

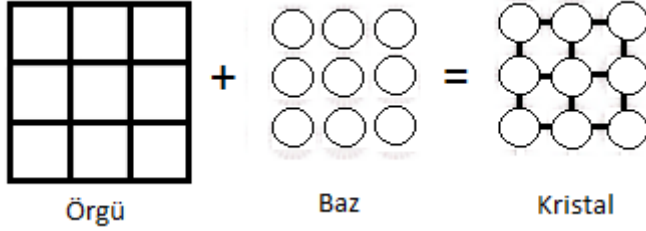
Herhangi iki atom arası menzilin sabit olduğu sistemler “Mutlak Katı Hali” belirlir. Bu yalnızca mutlak sıfırda (0 K) geçerlidir. Sıcaklık, donma noktasının altına düşürüldüğünde atomların hareket enerjilerine karşılık gelen kinetik enerji çok küçük olduğundan dolayı moleküller birbirlerine sürekli bağlanırlar. Atomların, iyonların ve moleküllerin boyutları yaklaşık olarak 1Å mertebesinde oldukları için madde bize sürekliymiş gibi gözükür. Ancak madde süresizdir.

Kısacası kristal, üç boyutta atomların periyodik dizilişidir. Bu da demek oluyor ki bütün kristallerin yapısı bir örgüyle tanımlanabilir. Örgü, uzayda periyodik olarak sınırlandırılmış noktalar dizisidir. Örgüdeki düğüm noktalarında bulunan atom veya atom gruplarına baz denir. (Kittel,1996). Üç boyutta bir kristalin örgüsü $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ gibi üç ilkel örgü vektörü ile tanımlanabilir. Bu nedenle \vec{r} konumuna sahip bir yerde atomların dizilişi nasıl ise;

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

konumuna sahip yerde de aynı olacaktır. Burada n_1, n_2, n_3 herhangi üç tam sayıdır. Yani herhangi iki \vec{r}' ve \vec{r} konumlarından bakıldığında atomların dizilişi aynı olacak şekilde $\{n_1, n_2, n_3\}$ tam sayı üçlüsü bulunabiliyorsa $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektörlerine ilkel öteleme vektörleri denir. Böylece kristalin yapı işlem birimi olabilecek en küçük yapı, bu ilke

örgü vektörleri ile temsil edilir. Kristalin genel bir tanımlaması 2 boyut için aşağıda verilen şekildeki gibi gösterilebilir.



Şekil 3.1. Kristal tanımı.

$$\text{Örgü} + \text{Baz} = \text{Kristal}$$

Kristalin önemli bir özelliği olan öteleme, uzayda bir örgü oluşturur. Dolayısı ile uzayda her öteleme, ilkel vektörlerin tam katları olarak denklem (3.2) deki gibi tanımlanır.

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

Bu öteleme vektörünün özelliği, kristalde ötelemenin başlangıç noktası ile ötelemenin son bulunduğu noktada ve bu iki nokta arasında herhangi bir yerde kristalin bütün özelliklerinin değişmez kalmasıdır. $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ilkel vektörlerinin oluşturmuş olduğu prizma ilkel hücre olarak açıklanır. Yani düzenli yapının en küçük hacimsel birimi olarak tanımlanabilir. Bundan dolayı bu hücre ile bütün uzayı boşluk kalmayacak şekilde doldurmak mümkündür. Tanımlanan bu hücre hacmi,

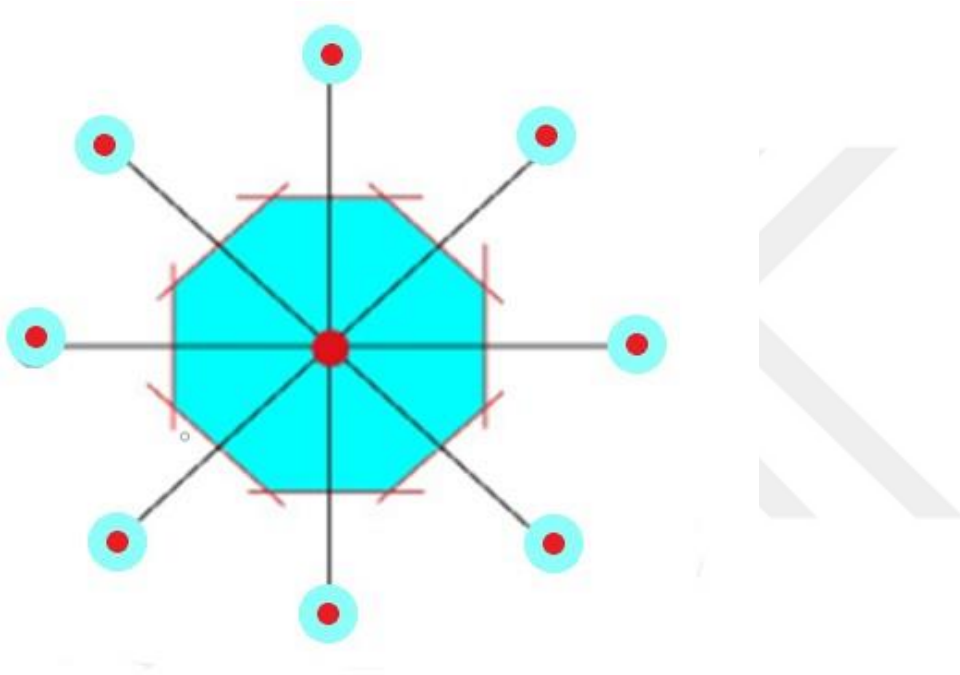
$$V = \vec{a}_1 [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3] \quad (3.3)$$

şeklinde hesaplanır.

3.2. Temel Örgü Türleri

Temel örgü türleri; öteleme vektörlerinin boyları ve temel öteleme vektörleri arasındaki açılara sınırlama konulmadığı müddetçe sonsuz sayıda örgü türü elde edilebilir. Bu örgü türlerinin bazılarının örgü noktaları aynı olmaz. Çünkü simetrisinin

şartlarını sağlamaz. Bu temel öteleme vektörlerinin boyları ve temel öteleme vektörleri arasındaki açılara sınırlama, aynı zamanda bu temel öteleme vektörleri ile oluşturulan birim hücrenin simetri operasyonlarını sağladığı takdirde Bravais örgü türlerini elde etmiş oluruz. İki boyutta 5, 3 boyutta da 14 farklı örgü bulunmaktadır. Kristallerde bu örgü çeşitlerini bir ilkel hücrede göstermek yeterlidir. Her kristal yapısı farklı ilkel hücreye sahip olduğundan öncelikle ilkel hücrenin doğru olarak belirlenmesi gerekir. Bunun için Wigner-Seitz hücresi çizilebilir.



Şekil 3.2. Wigner-Seitz hücresi.

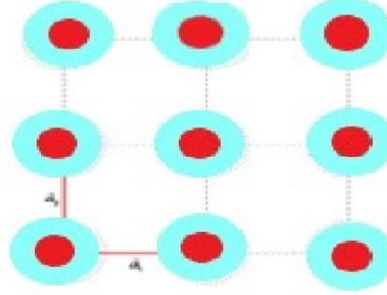
Wigner-Seitz hücresinin çizilebilmesi için bir örgü noktası seçilir. Sonra bu örgü noktasından en yakın komşu atomlar arasına ayrı ayrı doğrular çizilir. Bu doğruların orta noktalarına birer dikme indirilmesiyle oluşan bölgeye Wigner-Seitz hücresi denir (Erzen, 2017).

3.2.1. İki boyutlu örgü türleri

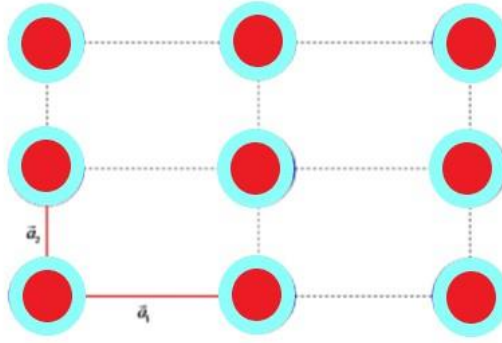
İki boyutlu örgü türleri; dikdörtgen, altıgen, kare, merkezli dikdörtgen ve eğik örgü olmak üzere 5 grupta incelenir. Bu gruplar için ilkel eksenler ve ilkel eksenler arasındaki açılar aşağıda verilmiştir (Erzen, 2017).

Kare Örgü: Eksen uzunlukları birbirine eşit ve eksenler arasındaki açı 90° 'dir.

$$\emptyset = 90^\circ \text{dir. } |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| \quad \emptyset = 90^\circ$$

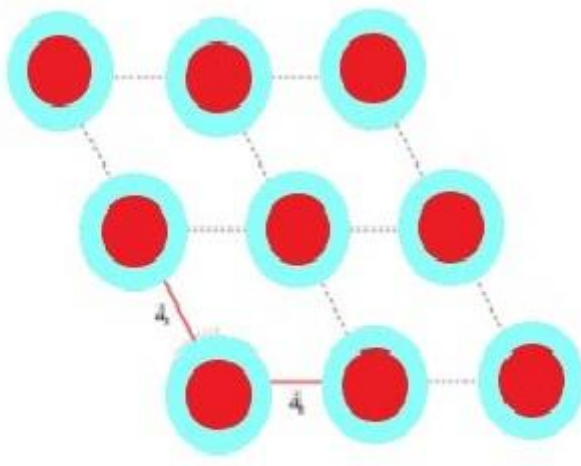


Dikdörtgen Örgü: Eksen uzunlukları birbirine eşit olmayıp ve eksenler arasındaki açı; $\emptyset = 90^\circ$ dir. $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$ $\emptyset = 90^\circ$



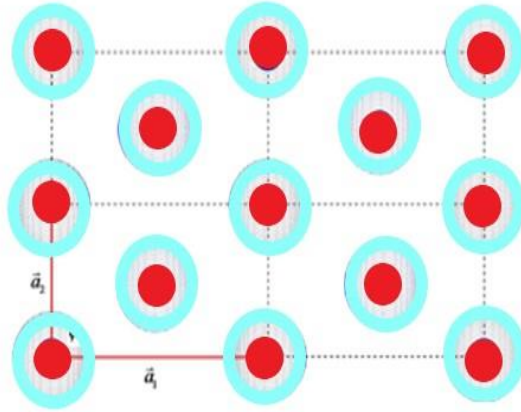
Altıgen Örgü: Eksen uzunlukları birbirine eşit olup, eksenler arasındaki açı

$$\emptyset = 120^\circ \text{dir. } |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| \quad \emptyset = 120^\circ$$



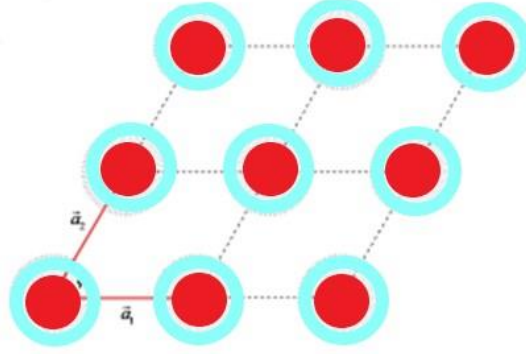
Merkezli Dikdörtgen Örgü: Merkezde bir atom ve eksen uzunlukları birbirine eşit değil ve eksenler arasındaki açı $\varnothing = 90^\circ$ dir.

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



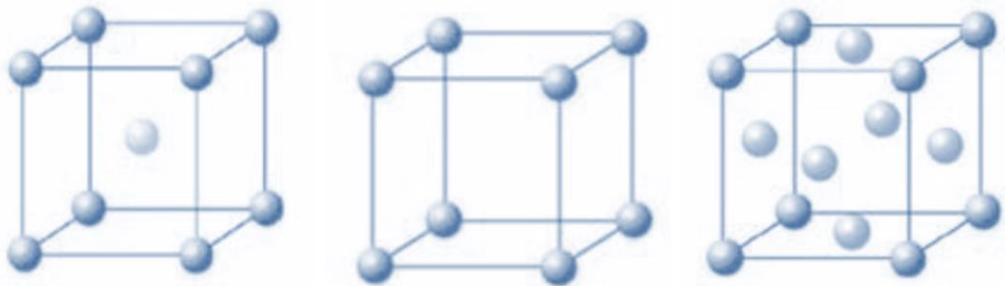
Eğik Örgü: Eksen uzunlukları birbirinden farklı ve eksenler arasındaki açı $\varnothing \neq 90^\circ$ dir.

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



3.2.2. Üç boyutlu örgü türleri

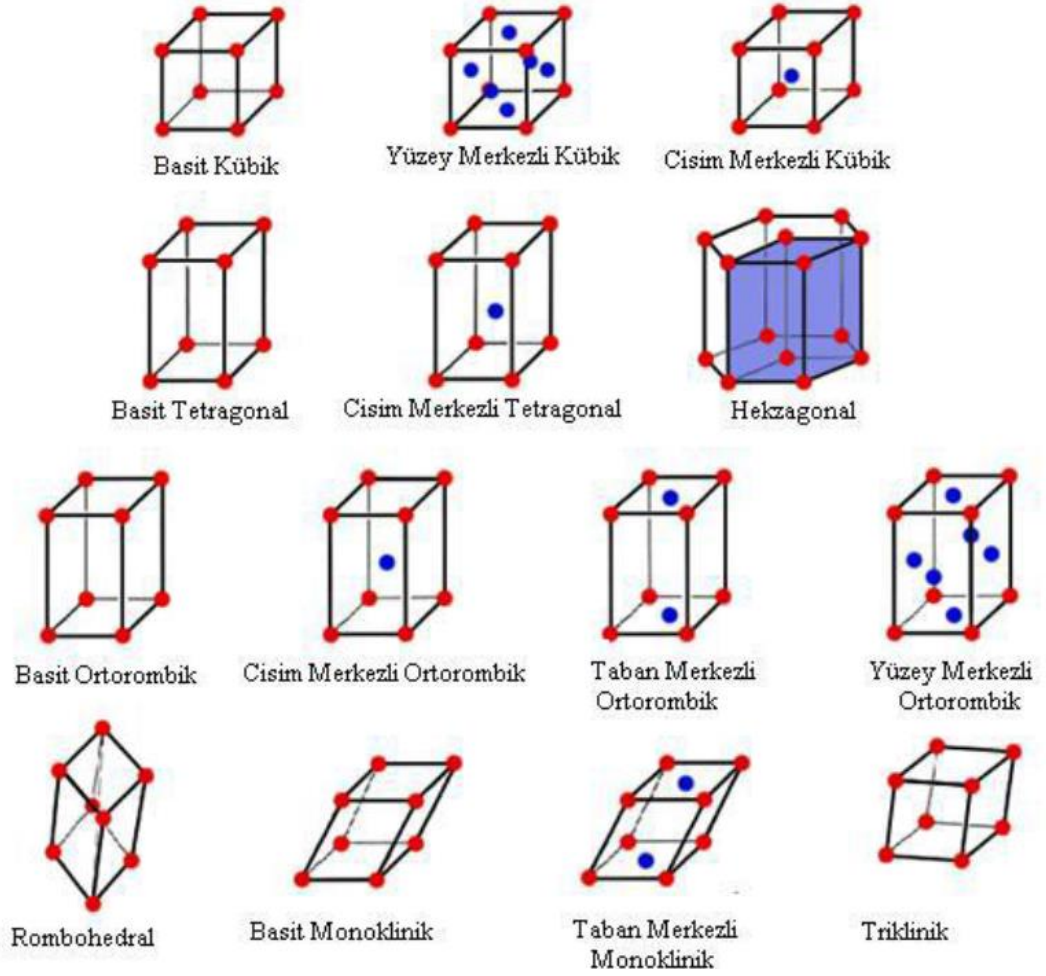
Üç boyutlu uzayda örgü parametrelerinin farklı kombinasyonları sonucu ortaya çıkan ve farklı geometrik şekillere sahip kübik, hegzagonal, tetragonal, trigonal, ortorombik, monoklinik ve triklinik olmak üzere yedi adet kristal sistemi mevcuttur. Bu yedi adet kristal sistemine ait toplam on dört farklı kristal örgü geometrisi bulunmaktadır. Kübik kristal sistemine ait basit kübik, hacim (cisim) merkezli kübik ve yüzey merkezli kübik olmak üzere üç farklı tipi mevcuttur. Tetragonal kristal sistemine ait basit tetragonal ve cisim merkezli tetragonal olmak üzere iki farklı tip vardır. Ortorombik kristal sistemine ait basit ortorombik, hacim merkezli ortorombik, yüzey merkezli ortorombik ve taban merkezli ortorombik olmak üzere dört farklı tip mevcuttur. Monoklinik kristal sistemine ait basit monoklinik ve taban merkezli monoklinik olmak üzere iki adet tip vardır.



Şekil 3.3. Basit örgü, cisim merkezli örgü, yüzey merkezli örgü.

Çizelge 3.1. Yedi kristal sistemi ve Bravais örgüleri (P: İlkel birim hücre, I: Cisim merkezli birim hücre, F: Yüzey merkezli birim hücre, C: Taban merkezli hücre)

Sistem	Örgü Sayısı	Bravais Örgüsü	Eksenler	Açılar
		Basit(P)		
		Cisim		
Kübik	3	Merkezli(I)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \theta = 90$
		Yüzey		
		Merkezli(F)		$\alpha = \beta = 90$
Hegzagonal	1	Basit(P)	$a = b \neq c$	$\theta = 120$
		Basit(P)		
		Cisim		
Tetragonal	2	Merkezli(I)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \theta = 90$
		Basit(P)		
Rombohedral	1	Basit(P)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \theta = 90$
		Basit(P)		
		Cisim		
		Merkezli(I)		
Ortorombik	4	Yüzey	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \theta = 90$
		Merkezli(F)		
		Taban		
		Merkezli(C)		
		Taban		
Monoklinik	2	Merkezli(C)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \theta = 90$
		Basit(P)		
Triklinik	1	Basit(P)	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq 90 \neq \theta$

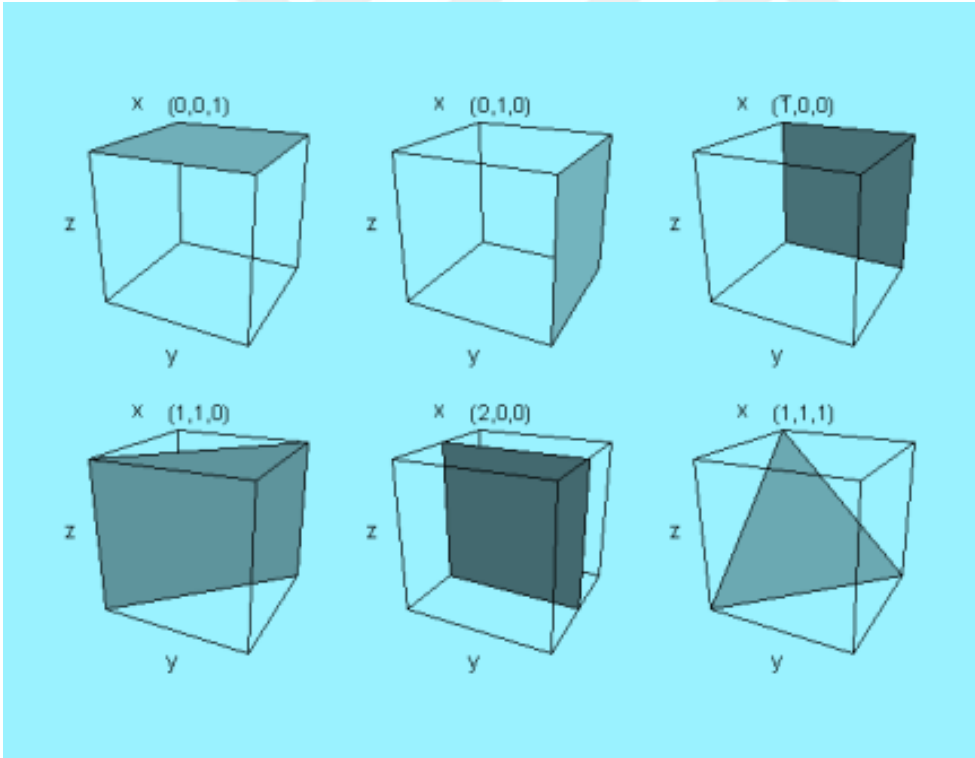


Şekil.3.4.Yedi kristal sistemi ve Bravais örgüleri (P: İlkel birim hücre, I: Cisim merkezli birim hücre, F: Yüzey merkezli birim hücre, C:Taban merkezli hücre).

3.3. Kristal Düzlemleri için İndis Sistemi

Uzayda bir kristal düzlemi, aynı doğru üzerinde olmayan üç nokta ile belirlenebilir. Eğer bu noktalar farklı birer kristal eksenini üzerinde bulunuyorsa, düzlemi belirten noktaların koordinatları a_1, a_2, a_3 örgü sabitleri cinsinden verilebilir. Bu düzlem ve doğrultuları Miller indisleri (hkl) ile ifade edilir. Üç boyutlu simetrilerine bakarak kristal yapıları adlandırabiliriz. Bu adlandırmanın dışında kristal yapıları daha detaylı bir şekilde açıklamak için kullandığımız bir başka yaklaşım daha vardır. 1839

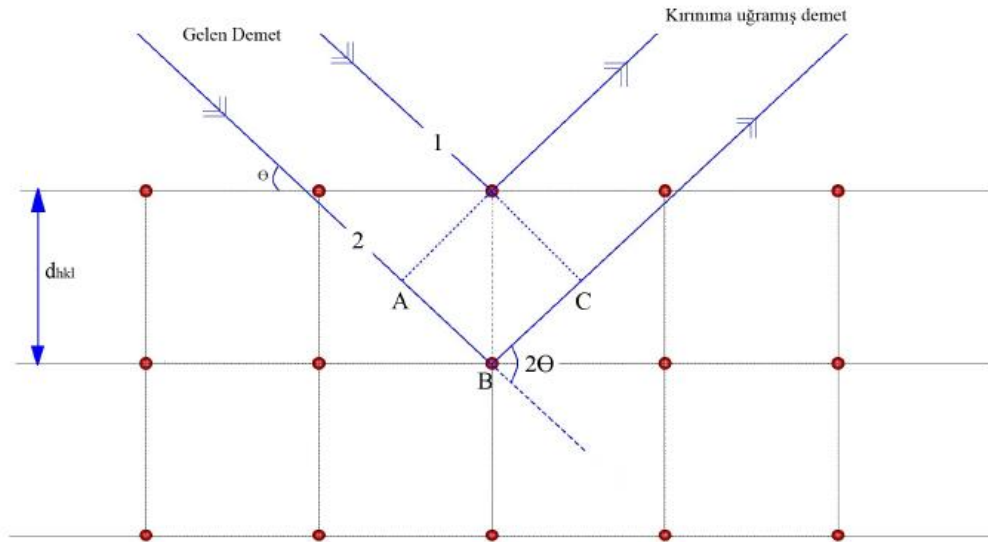
yılında İngiliz bilim insanı William Hallowes Miller tarafından geliştirilen bu yaklaşıma göre önce eksenler üzerindeki belirlenmek istenen noktalar örgü sabitleri cinsinden bulunmalıdır. Eksenler ilkel hücrenin veya ilkel olmayan hücrenin eksenleri olabilirler (Erzen, 2017). Daha sonra ise bu sayıların tersleri alınmalı ve bu sayılar aynı orana sahip üç tam sayıya indirgenmelidir, bunlar genellikle en küçük üç tam sayıdır. Sonuç (hkl) biçiminde parantez içinde yazıldığında düzlemin indisi olarak adlandırılır (Erzen, 2017). Sonsuzdaki kesim noktasına denk gelen indis sıfırdır. Eğer orijinin negatif tarafında bir nokta belirlenmek istenirse, bu noktaya ait indis eksi olur ve indisin üstüne küçük bir çizgi konularak, örneğin negatif h indisi için $(\bar{h}kl)$ şeklinde gösterilir. Kristaldeki bir yönü göstermek için ise hkl indisleri $[hkl]$ şeklinde köşeli parantez içine yazılır (Kittel). Kübik bir kristaldeki bazı önemli düzlemler Şekil 3.3.2. de verildiği gibidir.



Şekil 3.5. Kübik kristaller için simetri düzlemleri.

3.4. Kristallerde Kırınım

Kristalin yapısı nötron, foton ve elektronların kırınımı sayesinde incelenir. Kırınım dalga boyunun şiddetine ve kristalin yapısına bağlıdır. Kristalin yapısının analizi için genel olarak X-ışını yöntemi kullanılarak kırınım olayı gerçekleşir. Bunun sebebi ise X-ışınının dalga boyu ile kristali oluşturan atomlar arası ve moleküller arası mesafenin aynı seviyede olmasıdır. Kırınıma uğrayan bu X- ışının demetlerinin açıları ve genlikleri ölçülerek bir kristaldeki elektronların yoğunluğunun üç boyutlu bir görüntüsünü oluşturur. Elektronların yoğunluğundan dolayı kristaldeki atomların kimyasal bağları, kristal yapıdaki düzensizlikleri yardımı ile ortalama atomik pozisyonlar gibi özellikler elde edilir. Bu şekildeki bir kristalde kırınımın meydana gelebilmesi için gerekli olan geometrik şartlar ilk defa İngiliz fizikçileri William Lawrence Bragg ve babası W.H.Bragg tarafından ortaya atıldı. Bragg kırınımını anlamak için bir kristali, düzenli aralıklarla sıralanmış aynı ve birbirine paralel düzlemler olarak düşünebiliriz. Şekil 3.4.1. de görüldüğü gibi kristal yüzeyine tek dalga boylu X-ışını düştüğünü düşünelim. Yüzeye düşen X-ışını her tabakada belli miktarda yansımaya uğrayacaktır. Bu yansımada X-ışını elastik saçılma yapar. Atomlarla X-ışınının çarpışması sonucu herhangi bir enerji değişiminin olmadığı varsayılır.



Şekil 3.6. Bragg Yasasının geometrik gösterimi (Erzen, 2017).

Kübik sistemlerde bu düzlemler arası mesafe (d_{hkl}) örgü sabiti (a) ile orantılıdır.

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

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

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

Burada n değerleri yansıma mertebesi olarak bilinir.

AB = BC olduğundan;

$$\sin \theta = \frac{AB}{d_{hkl}} \rightarrow AB = \sin \theta \cdot d_{hkl} \text{ olarak elde edilir. Bundan dolayı;}$$

$$n \lambda = \sin \theta \cdot 2 d_{hkl} \quad (3.1)$$

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

3.5. Ters Örgü

Ters uzay ve ters örgü fizikte önemli kavramlar olup kullanılan bütün nicelikler düz yani gerçek uzayda ifade edilemezler. Örneğin, potansiyel enerji gerçek uzayda kullanılırken, momentum ters uzayda kullanılır. Bir kristalde elektronların hareketi hem gerçek uzayda hem de ters uzayda tanımlanır. Gerçek örgü ile ters örgü arasındaki ilişki, periyot ile frekans arasındaki ilişkiye benzerdir. Gerçek uzaydaki örgü vektörleri “uzunluk” boyutunda iken, ters örgüde vektörler “1/uzunluk” boyutundadır. Ters örgü aynı zamanda momentum uzayı veya k-uzayı olarak da bilinir (Aydoğan, 2011).

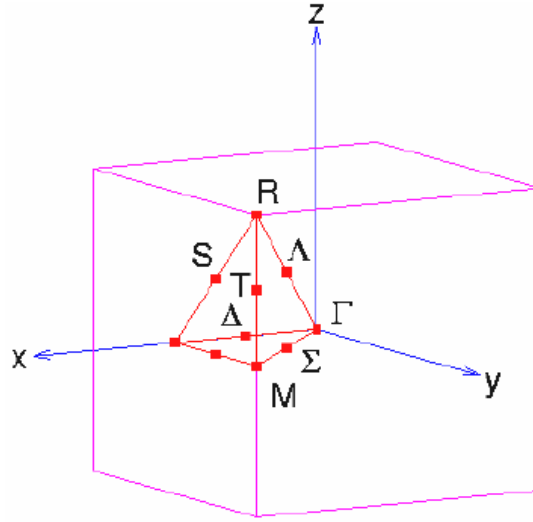
3.6. Brillouin Bölgesi ve Brillouin Bölgesindeki Özel k Noktaları

Ters örgünün orijinininden çizilen ve ters örgü vektörlerini ortadan kesen düzlemlerin oluşturduğu en küçük hacimdir ve ters örgünün Wigner-Seitz hücresidir. Brillouin bölgesi ters örgüde Wigner-Seitz ilkel hücresi olarak tanımlanır. Wigner-Seitz ilkel hücresi, bir örgü noktası ile en yakın komşularını birleştiren çizgileri dik olarak ortalarından kesen çizgilerin oluşturduğu ve yalnızca merkezinde bir örgü noktası içeren yapıdır.

Yansımayı ortaya çıkaran en küçük k vektörlerinin büyüklükleri belirlenir. Başlangıç noktasından başlayıp bu çizgiler üzerinde biten bütün k vektörleri Bragg yansımasını verir. İşte bu çizgiler arasında kalan bölgelere de Brillouin bölgeleri denir. Brillouin bölgesi içerisinde hiçbir k vektörü Bragg yansımasını vermez, yansıma sadece bölge sınırında olur.

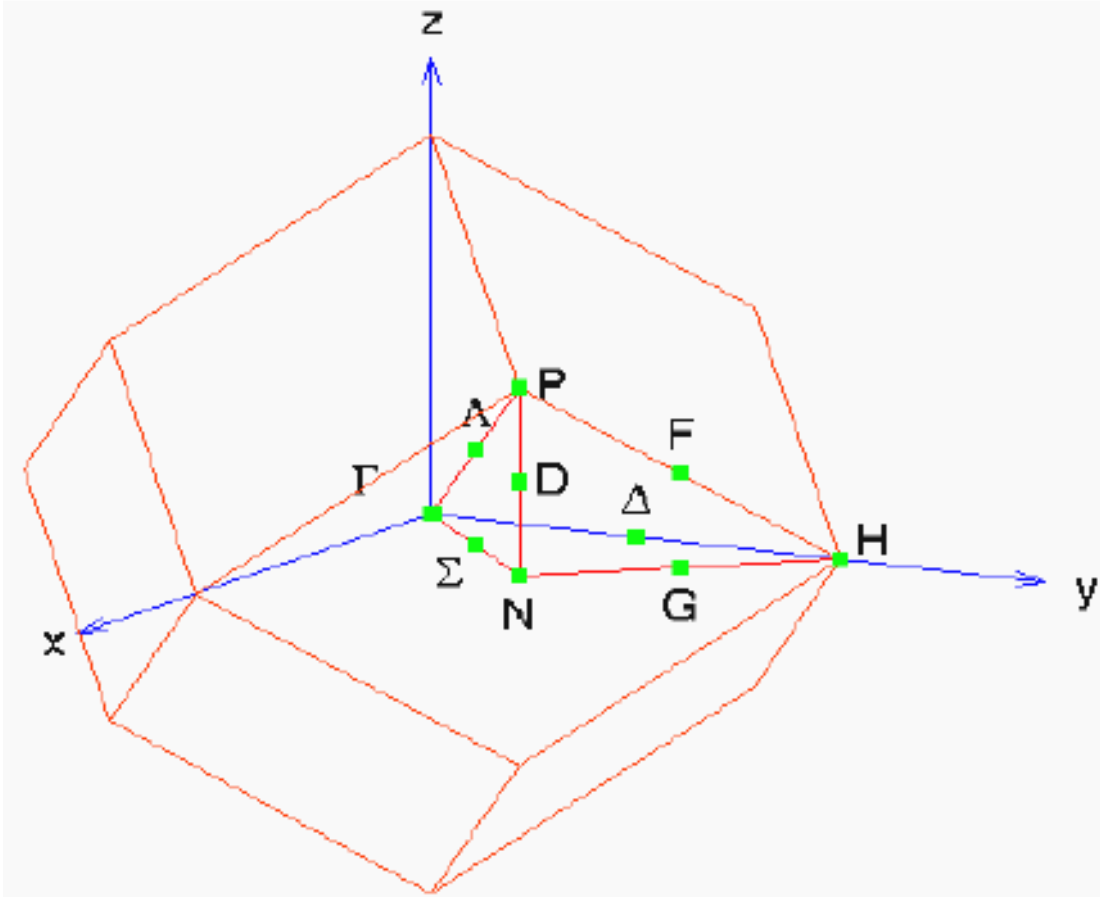
3.7. Yüksek Simetri Noktaları

Şekil 3.7.'deki basit kübik kristal yapı için yüksek simetri noktaları gösterilmiştir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde $\Gamma (0,0,0)$ X $(1/2,0,0)$ M $(1/2,1/2,0)$ R $(1/2,1/2,1/2)$ $\Delta (1/4,0,0)$ $\Sigma (1/4,1/4,0)$ şeklindedir.



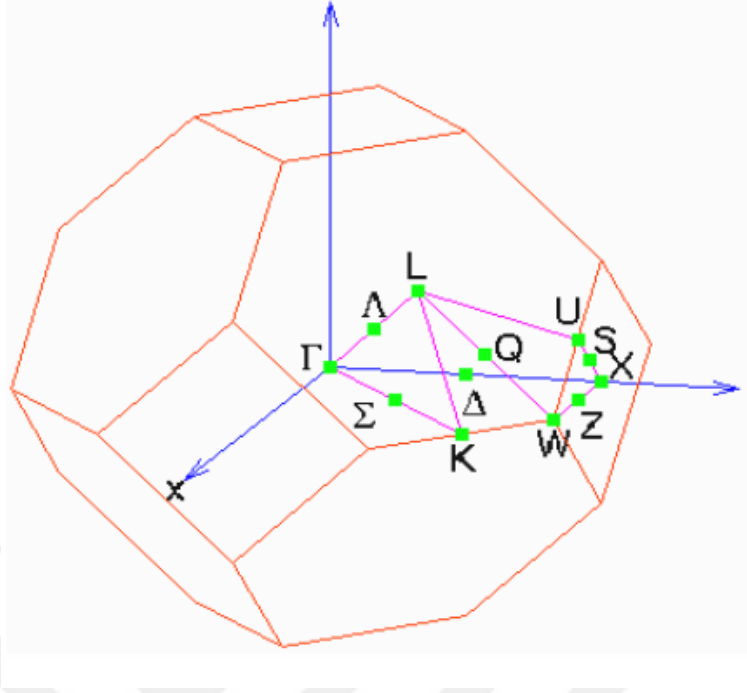
Şekil 3.7. Basit kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarının gösterilmesi.

Şekil 3.8.'de cisim merkezli kübik örgü için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları gösterilmiştir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde $\Gamma (0,0,0)$, H $(1/2,-1/2,1/2)$, P $(1/4,1/4,1/4)$ N $(0,0,1/2)$ $(1/4,-1/4,1/4)$ şeklindedir (Deligöz, 2007).



Şekil 3.8. Cisim merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarının gösterilmesi.

Şekil 3.9.'da yüzey merkezli kübik örgü için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları gösterilmiştir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde $\Gamma (0,0,0)$, X $(1/2,1/2,0)$, L $(1/2,1/2,1/2)$ W $(3/4,1/2,1/4)$ $(1/4,1/4,0)$ $(1/4,1/4,1/4)$ şeklindedir (Deligöz, 2007).



Şekil 3.9. Yüzey merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarının gösterilmesi.

Bu aynı zamanda cisim merkezli kübik örgünün Wigner-Seitz hücresidir (Deligöz, 2007).

3.8. Katıların bant yapısı

Durgun haldeki atomların elektronları atomik orbitallerini doldurur ve orbitallerin enerji seviyelerini kesikli olarak oluştururlar. Bu atomlar bir araya geldiklerinde, atomik orbitalleri yarıya inerek atomların sayıları ile orantılı bir şekilde moleküler orbitaller oluşturularak üst üste örtüşen dalga fonksiyonları meydana gelir. Atomlar bir yapıyı oluşturmak için bir araya geldiklerinde orbitallerin miktarı çok büyük değerlere sahip olurlar ve böylelikle enerjileri arasındaki fark da daha çok küçülmüş olur. Ama bazı enerji aralıkları, atom sayısı ne olursa olsun orbitaller içermez. Bu yüzden enerji seviyeleri, ayırt edilemeyecek kadar çoğalır. Yani katı haldeki bir maddenin enerji seviyeleri arasındaki aralık, atomik titreşimlerin (fononların) enerjileri seviyesinde olan elektronların enerjileri mertebesinde olur. Hatta bu aralık, uzun bir zaman sürecinde, Heisenberg ilkesi nedeni ile enerjideki belirsizlikle de

karşılaştırılabilir değerde olur. Katı bir atomun sonsuz sayıda enerji seviyelerine sahip olması demek çok sayıda bantlara sahip olması demektir. Elektronik bant yapısı bir katının “yasak “ ve “izinli “ enerji bantları ihtiva eder. Yalıtkanlarda ise bantlar elektronlar yardımı ile tamamıyla doldurularak üzerindeki bant ise tamamen boş kalacaktır. Bu iki bant da birbirinden uzun bir (E_g) yasak enerji aralığı ile ayrılmışlardır. (E_F) Fermi enerjisi yasak enerji aralığında yer alır. Yalıtkanlarda bu durum farklı olup bir elektronun yakınında geçebileceği izinli bir enerji düzeyi olmadığı için elektrik iletkenliği göstermezler. Metallerde ise (E_F) izinli bir bant içinde bulunur. Metaller için birçok izinli durum bulunduğundan dolayı elektrik iletkenliği gösterirler. Bir yarıiletkenin bant yapısı yalıtkanın bant yapısı ile aynı olmasına rağmen yasak enerji aralığı daha azdır. Bu sebepten dolayı valans bandından iletkenlik bandına elektron geçebilir. Böylece elektron iletkenlik bandında birçok izinli enerji seviyesi bulunduğu yarıiletken elektrikçe iletken olur.

Bir kristalin bant yapısı, o malzemenin;

Elektronik iletkenlik, elektronik özelliklerden kaynaklanan yapısal bozulmalar (distorsiyonlar), mekanik ve manyetik özellikler optik özellikler (renkler dahil) gibi elektronik, optik ve başka bir çok özelliğinin belirlenmesine yardımcı olur.



4. ÇOK PARÇACIK PROBLEMİ

Bir kristal yapısı çok sayıda atom ve molekülden oluşur. Bir kristal yapısını inceleyebilmek için öncelikle, bu kristal yapının elektronik yapısının belirlenmesi gerekir. Böyle bir kristal sisteminde, çok sayıda atom ve molekül olması demek çok daha fazla sayıda elektron ve iyonun olması demek, böyle bir sistemin elektronik yapısının belirlenmesi çok zor, hatta imkansızdır. Çünkü hesaba katılması gereken oldukça çok sayıda elektronun olmasının yanında, bir de elektron-elektron etkileşiminin etkisinin de hesaba katılması gerekmektedir. Örneğin, bir kristal yapıda N tane birim hücre ve her birim hücrede s tane atom varsa bu kristal yapıda $N.s$ tane atom bulunur. Aynı zamanda her atomda Z tane iyon ve buna denk gelen Z tane de elektron olacaktır. Bu oldukça karmaşık ve zor olan “çok parçacık probleminin” çözülebilmesi için bazı yaklaşımlar yapılmalıdır.

Elektronların de Broglie dalga boyu ile aralarındaki ortalama mesafe karşılaştırılabilir olduğunda kuantum etkiler ortaya çıktığından, kuantum mekaniğinin yasalarını kullanmak gerekir. Bu sebeple, 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;

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

olarak yazılır.

İyon ve elektronlardan oluşan çok parçacıklı bir sistemi ele aldığımızda dış alandaki bir kristal için hamiltoniyen,

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

şeklinde yazılır.

Atomik birimlerde;

$m_i = m_e = e = h = 1$ olmak üzere; elektronların kinetik enerjisi;

elektronların kinetik enerjisi;

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla^2 \quad (4.3)$$

denklemiyle hesaplanır. İyonların kinetik enerjisi,

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

Elektron – elektron etkileşim enerjisi,

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

iyon – iyon etkileşim enerjisi,

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

elektron iyon etkileşimi,

$$\widehat{V}_{ei} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - R_\alpha|} \quad (4.7)$$

ifadeleriyle hesaplanır. Sistemi oluşturan tüm parçacıkların dış alandaki enerjisi,

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

olarak tanımlanır.

Bu Schrödinger denklemini çok elektron içeren sistemler için mümkün değildir. Bu sebeple bazı yaklaşımlar yapılarak, çok parçacık problemini belirli durumlara indirgeyerek çözmeye çalışmak gerekmektedir. Bu yaklaşımlardan bazıları, Born-Oppenheimer, Hatree-Fock, Fermi-Dirac gibi bazı yaklaşımlardır.

4.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Karmaşık halde olan probleme ilk olarak kolaylaştırıcı katkı Born ve Oppenheimer (1927) tarafından yapılmıştır. Bu yaklaşım aynı zamanda adiyabatik yaklaşım olarak da bilinir. Bu yaklaşımda esas alınan nokta, elektronların, iyonlara göre çok daha hafif ve hızlı olmalarıdır. İyonlar elektronlara göre çok daha fazla ağır olduklarından, iyonlar elektronların anlık hareketlerinden pek etkilenmezler. Elektronlar çok daha hızlı olduklarından, iyonların kinetik enerjileri sıfır olarak kabul edilebilir. İyon-iyon etkileşim enerjisi de sabit olacağından uygun bir referans enerjisi seçimi ile sıfır alınabilir (Akkuş, 2007). Kristalin bulunduğu dış alanda sıfır kabul edildiğinde

denklem (4.2) ile verilen hamiltoniyen, elektronik hamiltoniyene dönüşür. Yani sonuç olarak;

$$\frac{m_p}{m_e} = 1836.152 \quad , \quad \hat{T}_i = \hat{V}_{ii} = \hat{V}_{ext} = 0$$

olduğundan dolayı hamiltoyeni;

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

şeklinde yazılır. Böylece Schrödinger denkleminin çözümü biraz da olsa kolaylaşmıştır. Ancak hala yeterince kolay değildir ve yeni yaklaşımlara ihtiyaç vardır.

4.2. Hartree Yöntemi ve Öz-Uyumlu Alan

Born-Oppenheimer yaklaşımı yardımı ile elektronik dalga denkleminin indirgenen Schrödinger dalga denklemi çok sayıdaki elektronlar için hala karmaşık olduğundan dolayı yeni yaklaşımlara ihtiyaç vardı. Bu aşamada Hartree Yöntemi yararlı olmuştur. Hartree Yönteminde öz uyumlu olarak da adlandırılan bir ortalama alan kullanılır. Bu öz uyumlu alan ile çok elektron Schrödinger dalga denklemi tek elektron Schrödinger dalga denkleminde dönüştürülmüş olur. Hartree yönteminde, sistemin içindeki elektronların birbirleriyle etkileşmediği öngürülür. Yani elektron-elektron etkileşimi sıfır kabul edilir. ($\hat{V}_{ee} = 0$) Bundan dolayı elektron-elektron etkileşimini bu denkleme eklemek için öz-uyumlu alanı kullanarak bu soruna çözüm bulmuştur. Çok elektron sisteminde herhangi bir elektron ele alınır. Bu ele alınan elektron diğer iyonlar ve elektronlardan etkilenecektir. Bu işlem diğer tüm elektronlar için yapılırsa elektron-elektron etkileşimi denkleme eklenmiş olur. Yani çok-elektron dalga fonksiyonu tek-elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır. Mevcut sistemin toplam enerjisi de tek tek elektronların enerjilerinin toplamı olarak yazılabilir. Dalga fonksiyonu ve toplam enerji;

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (4.10)$$

$$E_e = \sum_{i=1}^N E_i \quad (4.11)$$

şeklinde yazılır.

Kısacası bu yaklaşım; çok elektronlu bir sistemde bir elektronu seçerek ve seçilen bu elektronun potansiyeli diğer tüm elektronların dağılımının sabit olduğunu kabul ederek hesaplanır. Tek-elektron Schrödinger denklemi aşağıdaki gibi olarak yazılabilir:

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (4.12)$$

Bu yaklaşım altında Hartree denklemi;

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

Ayrıca Hartree yöntemi Pauli ilkesini sağlamaz. Çünkü elektronik dalga fonksiyonu elektronların tek tek dalga fonksiyonları çarpımı olarak yazılır ve herhangi iki elektronun yer değiştirmesiyle simetrik kalır. Oysa Pauli ilkesine göre bu durumda elektronik dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır.

Bu yaklaşımın Pauli ilkesine uymamasının yanında diğer bir eksikliği de iki elektronun yer değiştirmesiyle oluşan enerji olan değiş-tokuş enerjisinin ihmal edilmiş olmasıdır.

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

Hartree yöntemindeki eksiklikler ve Pauli ilkesini sağlamaması üzerine bu sorunu çözmek üzere Hartree-Fock (Hartree- Fock, 1930) yöntemi ile yeni bir yaklaşım yapıldı. Hartree-Fock yaklaşımıyla elektronik dalga fonksiyonu, elektronik orbitallerin anti simetrik çarpımı olarak yazıldı (Akkuş, 2007). Böylece Pauli ilkesi sağlanmış oldu.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} [\psi_1(\vec{r}_1 s_1) \psi_2(\vec{r}_2 s_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N s_N) - \psi_1(\vec{r}_2 s_2) \psi_2(\vec{r}_1 s_1) \dots \psi_N(\vec{r}_N s_N) + \dots] \quad (4.2.1)$$

Bu anti simetrik çarpım Slater (1951) tarafından (4.3.2) denklemindeki gibi NxN şeklinde bir determinanta dönüştürülmüştür.

$$\psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2) \dots \vec{r}_N s_N = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1 s_1) \psi_1(\vec{r}_2 s_2) \dots \dots \psi_1(\vec{r}_N s_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1 s_1) \psi_2(\vec{r}_2 s_2) \dots \dots \psi_2(\vec{r}_N s_N) \\ \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1 s_1) \psi_N(\vec{r}_2 s_2) \dots \dots \psi_N(\vec{r}_N s_N) \end{vmatrix} \quad (4.14)$$

Hartree-Fock denklemi bir de değiş-tokuş enerjisi terimi içerir.

Hartree-Fock yaklaşımında elektronlar etkileşmedikçe sistem için çözüm verir. Ancak normal şartlarda sistemde bulunan elektronlar etkileşim halindedirler. Bu yüzden Hartree-Fock yaklaşımı, böylece etkileşme enerjisini göz ardı etmiş olacaktır. Bu etkileşim enerjisine korelasyon enerjisi denir.

Korelasyon denklemi;

$$E_C = E_0 - E_{HF} \quad (4.15)$$

olarak yazılır.

(4.3.3.) denklemindeki gibi ifade edilen korelasyon enerjisindeki E_0 temel durum enerjisi, E_{HF} terimi ise Hartree-Fock enerjisidir. Hartree-Fock enerjisi daima temel durum enerjisine eşit veya büyüktür. Bu nedenle korelasyon enerjisi negatif olmuş olur.

4.4. Thomas-Fermi Teorisi ve Dirac Değişim Enerjisi

Hartree- Fock yöntemini takip eden diğer bir yaklaşım ise Thomas (1927) ve Fermi (1928) teorisidir. Thomas-Fermi teorisinde temel değişken dalga fonksiyonu değil elektron yoğunluğudur. 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 düşünölmüştür. Thomas-Fermi denkleminde hem değiş-tokuş enerjisi hem de korelasyon enerjisi ihmal edilmiştir. Ancak daha sonra bu teoriye Dirac (1930) tarafından değiş-tokuş terimi eklenmiştir.



5. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'nin (YFT) temeli 1927'de Thomas ve Fermi tarafından ortaya atılmıştır. Ortaya atılan bu teori ile yapılan çalışmalarda temel olan Hohenberg ve Kohn (Hohenberg ve Kohn, 1964) teoremlerini Kohn-Sham (Kohn ve Sham, 1965) denklemleri takip etmiştir. Elektron yoğunluğunun temel değişken olarak kullanılması işlemleri daha da kolaylaştırır. Çünkü elektron yoğunluğunun serbestlik derecesi birdir. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi taban durum özelliklerini tanımlamak için kullanılan başarılı bir yaklaşımdır. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi;

- Atom, molekül ve katıların elektronik yapılarını hesaplayabilen bir teoridir.
- Elektron yoğunluğu sadece konuma bağlı olduğundan yoğunluk fonksiyoneli teorisi çok büyük sistemleri bile kapsar.
- Temel kuantum mekaniğinin yasalarından yararlanarak malzemenin özelliklerini nicel olarak anlamayı amaçlar.
- Yaklaşımında temel değişken olarak, çok- cisim dalga fonksiyonu yerine, elektron yoğunluğu kullanılarak, tek elektron sistemini değil, tüm elektronları ele alır.
- Schrödinger Denklemleri yerine Kohn-Sham Denklemleri çözülür.
- Bu teoremin sonuçları kesin değil, yaklaşıktır (Erzen, 2017).

5.1. Hohenberg-Kohn Teoremleri

Hohenberg ve Kohn Teoremleri Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'nin temelidir. Thomas ve Fermi'nin yapmış olduğu çalışmaları baz alarak Hohenberg ve Kohn tarafından iki önemli teorem öne sürülmüştür. Bu teoremler şu şekildedir:

1. Teorem: Schrödinger denkleminde elde edilen taban durum enerjisi elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneliidir.

2. Teorem: Toplam fonksiyonelin enerjisini minimize eden elektron yoğunluğu, Schrödinger denkleminin tam çözümüne karşılık gelen doğru elektron yoğunluğudur. Diğer bir deyişle, tüm elektron sistemleri için, $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun fonksiyonel

olan bir $E[n(\vec{r})]$ evrensel fonksiyonel tanımlanabilir ve bu $E[n(\vec{r})]$ evrensel fonksiyoneli tek başına temel durum enerjisini ve yoğunluğunu belirlemek için yeterlidir (Akkuş, 2007). Bir $V(\vec{r})$ dış potansiyelin etkisi altında hareket eden keyfi sayıdaki bir elektron topluluğu için elektronik hamiltoniyeni aşağıdaki gibidir.

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

Bu terimlerin açık hali şu şekilde yazılır:

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

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

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

elektron yoğunluğu ise;

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

şeklinde yazılır.

$\psi, n(\vec{r})$ 'nin fonksiyoneli olduğundan kinetik ve etkileşim enerjileri de elektron yoğunluğunun fonksiyonelidirler.

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

Burada $F[n(\vec{r})]$, keyfi sayıdaki parçacık ve herhangi bir dış potansiyel için geçerli olan evrensel fonksiyoneldir. Bu fonksiyonelin yardımı ile elektron yoğunluğu için temel durum enerjisi ve temel durum yoğunluğunu bulunabilir (Erzen, 2017).

5.2. Kohn-Sham Denklemleri

Kohn ve Sham çok-elektron sistemleri için değişim ve korelasyon etkilerini de içeren bir formulasyon verdiler (1965) (Akkuş, 2007). Burada temel değişken yine elektron yoğunluğudur ve etkileşmeyen bir sistem ele alınmıştır. Elektron yoğunluğu aşağıdaki şekilde verilmiştir.

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

Denklemin etkin potansiyeli ise şu şekildedir:

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

ve

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

şeklinde ifade edilir.

İlk olarak tahmini bir elektron yoğunluğu seçilir. Daha sonra seçilen bu tahmini elektron yoğunluğu ve (5.2.2) denklemin yardımıyla etkin potansiyel hesaplanır. Bu hesaplamadan sonra (5.2.3.) denklemin aracılığıyla dalga fonksiyonu seti ve toplam enerji elde edilmiş olur. Bu dalga fonksiyonları seti ile başka bir elektron yoğunluğu elde edilir. Aynı zamanda (5.2.1), (5.2.2), (5.2.3) denklemleri Kohn-Sham denklemleri olarak bilinir. Bu denklemdeki bütün terimler elektron yoğunluğunun cinsinden ifade edilir. Burada exchange-korelasyon potansiyelini yani $V_{xc}(\vec{r})$ 'i biliyorsak, yoğunluk ve taban durum enerjisi hesaplanabilir. Ancak $V_{xc}(\vec{r})$ 'i bilmiyoruz. Kohn-Sham denklemlerindeki yöntem şöyledir: Bu yinelemeli işlemler, elektron yoğunluğu için kendi kendine tutarlılık sağlanıncaya kadar tekrarlanır.

5.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Oluşturma Yöntemleri

Kohn-Sham denklemlerindeki değişim ve korelasyon fonksiyoneli bilinmemektedir. Değişim-korelasyon fonksiyoneli belirlemek için kullanılan bazı yöntemler vardır. Bunlar Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) ve Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) olmak üzere iki başlıkta incelenir. Yapmış olduğumuz bu tez çalışmasında NiAs₂ kristalinin fiziksel özelliklerini araştırırken her iki yaklaşım da kullanılmış ve bu iki yaklaşımla elde edilen sonuçlar kıyaslamalı olarak verilmiştir.

5.3.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı, LDA, Kohn-Sham denklemlerindeki değiş-tokuş ve korelasyon terimleri için mevcut olan belirsizliği gidermek amacıyla kullanılan bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım, elektron yoğunluğunun uzay boyunca değişmez kaldığı durumlarda kullanılır. Tüm LDA fonksiyonelleri genelde aşağıdaki şekilde ifade edilirler (Dede, 2015).

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int d^3 \vec{r} n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(n) \quad (5.11)$$

Burada ε_{XC} elektron başına düşen değişim-korelasyon enerjisidir.

$$\varepsilon_{XC}(n) = \varepsilon_X(n) + \varepsilon_C(n) \quad (5.12)$$

olarak elde edilir. $\varepsilon_C(n)$ korelasyon enerjisi, $\varepsilon_X(n)$ ise; değişim enerjisidir.

5.3.2. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)

Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı, GGA, birim hacim başına düşen elektron yoğunluğunun farklı olduğu durumlarda geçerli olan ve kullanılan bir yaklaşımdır. Bu durum şöyle de açıklanabilir:

Bir kristali göz önüne alarak, kristalin içinde seçilen bir bölgede elektron yoğunluğunun heterojen olarak dağıldığı durumlarda GGA yaklaşımı kullanılır. Aynı

zamanda Kohn-Sham denklemlerinde olan $V_{XC}(\vec{r})$ terimindeki belirsizliğin girilmesinde kullanılır. Ve yaklaşıma göre değiş-tokuş enerjisi,

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int d^3 r f[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] \quad (5.13)$$

$$\varepsilon_{XC}(n) \neq \varepsilon_X(n) + \varepsilon_C(n) \quad (5.14)$$

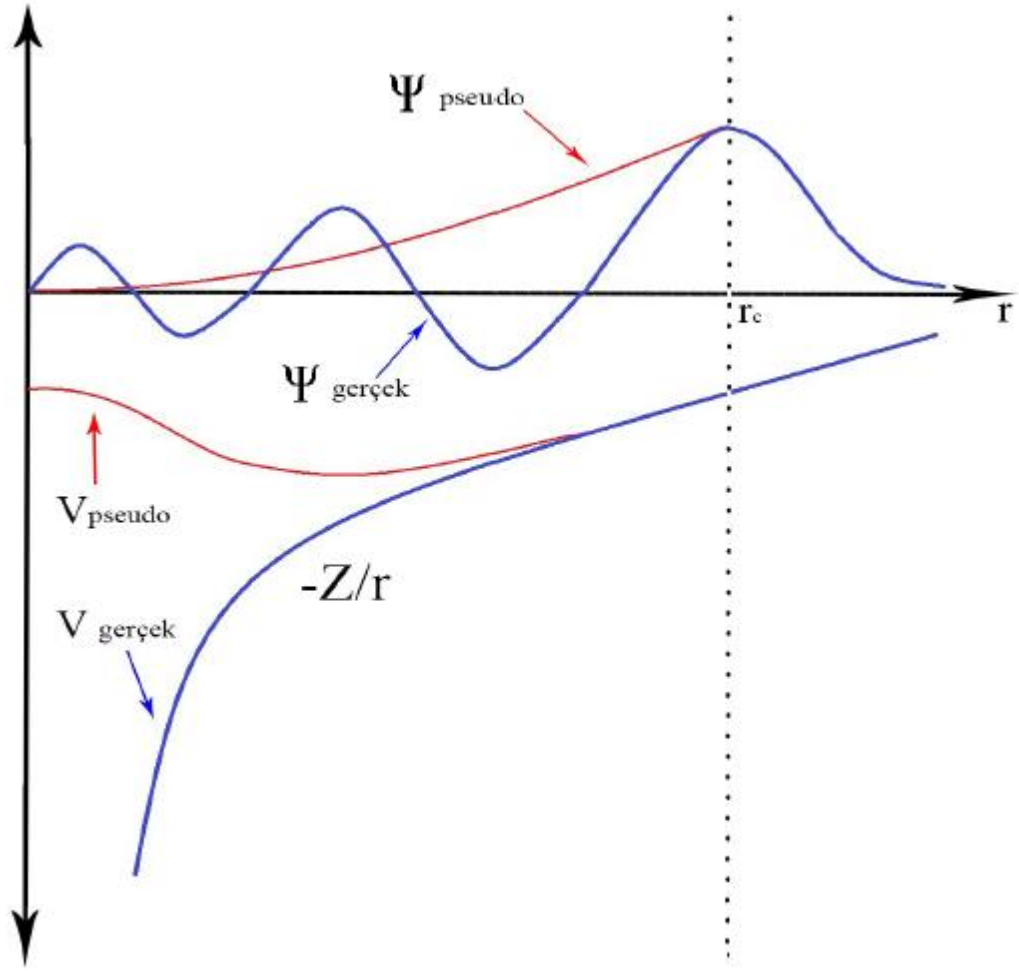
şeklinde yazılır.

Fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde hangi yaklaşımın daha iyi sonuç vereceği farklı kristaller için farklılık gösterebilir.

5.4. Pseudo-Potansiyel Yaklaşım

Atomların en iç kabuklarında bulunan elektronlar kor elektronları olarak adlandırılır. En dışakiler ise valans elektronlardır. Bu yöntemle göre valans elektronlar aracılığıyla kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesi kolaylaşır. Çünkü en iç kabuktaki elektronlar yani kor elektronları çekirdeğe sıkı bir şekilde bağlanmıştır.

Atomun son yörüngesindeki valans elektronlar çok yüksek enerjili oldukları için yüksek bir hıza da sahiptirler. Hızlı olduklarından dolayı da bu elektronlar arasında bir titreşim meydana gelir. Titreşen bu elektronlardan bazıları kor bölgeye girerler. Bu bölgedeki valans elektronları temsil eden dalga fonksiyonları da, daha fazla düğüm noktasına sahip olurlar. Ancak pseudo-potansiyeline karşılık gelen pseudo dalga fonksiyonu kor yarıçaplı bölgede yok denecek kadar az düğüm noktası içerir. Düğüm noktasını az bulundurması ise işlemlerde kolaylık sağlar. Sonuç olarak iyi bir pseudo-potansiyel kor yarıçapındaki elektronlarla yani kor bölgesindeki valans elektronlarla hemen hemen hiç düğüm noktası oluşturmamalı ve kor bölgesi haricinde gerçek potansiyelle örtüşmelidir.



Şekil 5.1. Pseudo-potansiyel, pseudo ve gerçek dalga fonksiyonları (Erzen, 2017).

6. BULGULAR ve TARTIŞMA

6.1. $NiAs_2$ Kristalini Oluşturan Elementlerin Özellikleri

Nikel, gümüş-beyaz bir metaldir. Oldukça serttir. Periyodik cetvelde geçiş metalleri arasında yer alır. Nikelin atom numarası 28 olup atom ağırlığı ise 58,693 g/mol'dür. Genelde pentlandit içinde demir ve kükürt ile, milerit içinde kükürt ile, nikelinin içinde arsenik ile birlikte bulunur. 1751'de, Baron Axel Fredrik Cronstedt bakırı nikolitten ayırmaya çalışırken, nikeli elde etti. Saf nikelden yapılmış olan bozuk paralar ise ilk defa 1881'de İsviçre'de üretildi. Nikelin havaya karşı gösterdiği oksitlenme direnci sayesinde; bozuk para üretiminde, kimyasal araç ve gereçlerin üretiminde ve Alman gümüşü gibi birçok alaşımın üretiminde kullanılır. Nikel doğada genelde kobalt ile birlikte bulunur. Alaşımlar (özellikle süper alaşımlar) ve paslanmaz çelik üretiminde önemlidir. Ayrıca nikel doğal bir özelliği sayesinde manyetik bir alan içinde bir miktar boyut değiştirme kabiliyetine sahiptir. Nikelde bu değişim negatif yönde olmaktadır. Nikelin oksitlenmiş hali genelde +2 değerlidir, ancak 0, +1, +3, +4 değerlikleri de gözlemlenmiştir. Bununla birlikte +6 değerlikli nikelin varlığı da mümkün olabilir. Nikel içeren mineraller cama yeşil renk vermek için de kullanılmıştır.

Arsenik, 4. Periyot metaloidir. Zeolit, demir üç klörür gibi çeşitli metotlar ile çöktürülmektedir. Arsenik kimyada As sembolü ile gösterilen ve metal ile ametal arasında bir özelliğe sahip bir elementtir. 13.yüzyılda element olarak elde edilmiştir ve özellikleri aydınlatılmıştır. Atom numarası 33, atom ağırlığı 74,91'dir. Periyodik cetvelin 5A grubunda, fosfor ile antimon arasında olup, ikisinin arasında özellikler gösterir. Arsenik, bileşiklerinde 5+, 3+ ve -3 değerlikleri alabilir.

Çizelge 6.1. $NiAs_2$ kristalinin özellikleri

Elementler	Sembol	Atom Numarası	Element Serisi	Görünüm
Nikel	Ni	28	Geçiş Metali	Gümüş-Beyaz
Arsenik	As	33	Yarı Metal	Gri

6.2. Yapısal Optimizasyon

Kübik yapıdaki $NiAs_2$ kristalinin fiziksel özellikleri, yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelendi. ABINIT bilgisayar yazılımında, GGA ve LDA yaklaşımları aracılığıyla hesaplamalar yapıldı. Yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayalı olarak LDA yaklaşımı için Troullier-Martins pseudo potansiyel, GGA için ise Fritz-Haber-Institute (FHI) pseudo potansiyel ile üretilen pseudo potansiyelleri kullanılır. Böylece $NiAs_2$ kristaline ait olan yapısal özellikler elde edildi.

6.2.1. Kesme enerjisi

Bloch teoremine göre elektronik dalga fonksiyonu her bir noktasında bir kesikli düzlem dalga setine göre açılabilir (Akkuş, 2007).

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

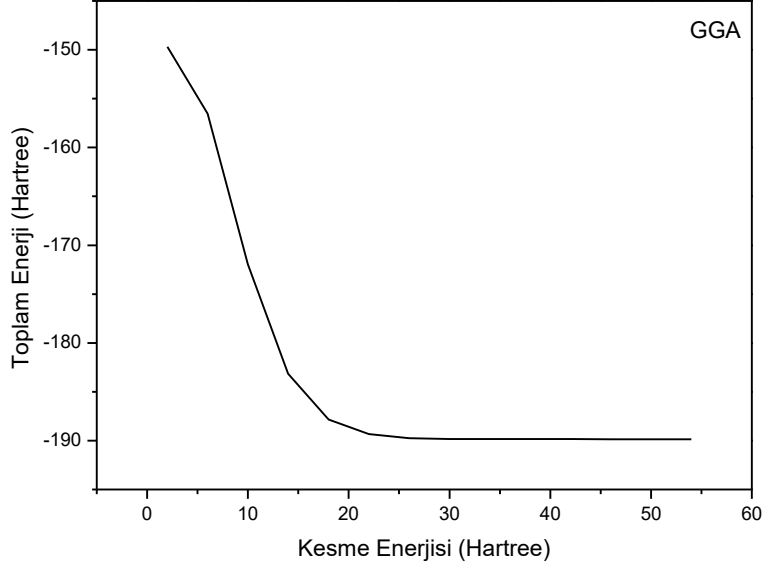
Bu ifadeden görüldüğü gibi elektronik dalga fonksiyonunu açmak için sonsuz bir düzlem dalga seti gereklidir. Ancak hesaplamalarda bu sonsuz düzlem dalga setine bir sınırlama getirilir. Bu sete sadece kinetik enerjileri belirli bir kesme enerjisinden küçük düzlem dalgalar dahil edilir (Akkuş, 2007).

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

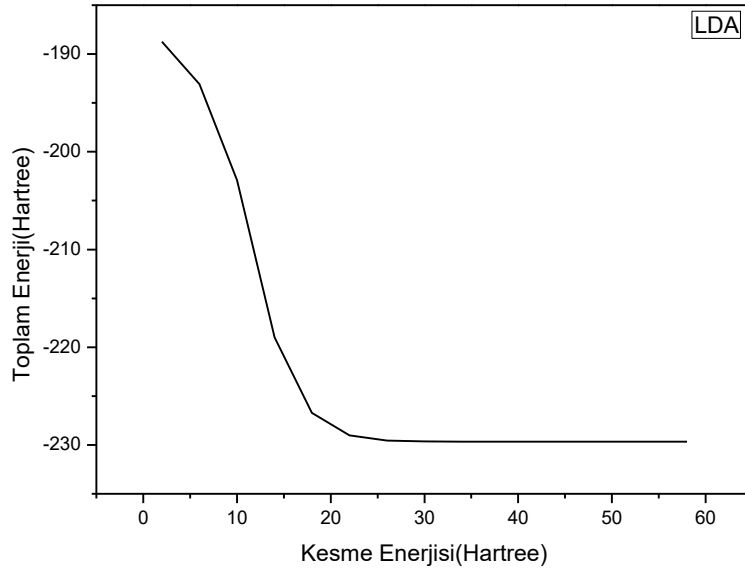
Toplam enerji hesaplamasında hata yapma payını azaltmak için düzlem dalganın baz setlerini denklem (6.2)'deki gibi kesmek gerekir.

Böylece bu hata, kesme enerjisinin seçimi ve arttırılmasıyla azaltılabilir. Yapmış olduğumuz bu çalışmada öncelikle LDA ve GGA yaklaşımları adı altında düzlem dalga baz setleri için gerekli olan kinetik enerji kesme değeri hesaplandı. İlk önce GGA yaklaşımı yardımıyla enerji kesme (E_{cut}) değeri için 2 Hartree'den başlanarak 4'er Hartree'lik artışlar verildi. Bu artış 15 adım tekrarlandı ve buna karşı karşılık gelen toplam enerji değerleri hesaplanarak $NiAs_2$ kristalinin GGA ve LDA yaklaşımları

altında kesme kinetik enerjisinin toplam enerjiye göre grafikleri sırasıyla Şekil 6.1. ve Şekil 6.2. de verilmiştir.



Şekil 6.1. $NiAs_2$ kristalinin GGA yaklaşımına göre Etot-Ecut grafiği.



Şekil 6.2. $NiAs_2$ kristalinin LDA yaklaşımına göre Etot-Ecut grafiği.

Grafiklerde de görüldüğü gibi GGA ve LDA yaklaşımlarına göre, yaklaşık olarak 35 Hartree'lik kesme enerji değerinden sonra toplam enerjinin sabit olduğu görülmektedir. Bu da demek oluyor ki, kesme enerjisinin bundan sonraki değerlerinden toplam enerjiye katkısı hemen hemen hiç olmadığı için E_{cut} değeri 30 Hartree olarak seçilebilir. Ancak buradaki amaç; toplam enerji hesaplamasındaki hatayı minimuma indirmektir. E_{cut} değeri ne kadar çok alınırsa, o kadar detaylı bir şekilde inceleme yapılır. E_{cut} değeri burada 50 Hartree olarak alınmıştır.

Çizelge 6.2. $NiAs_2$ kristalinin kesme enerjileri

$NiAs_2$ (Pa3)		
Ecut (Hartree)	GGA	35
	LDA	35

$NiAs_2$ kristalinin için GGA ve LDA yöntemleri ile elde edilen E_{cut} değerleri sonraki bütün hesaplamalarda bu şekilde kullanılacaktır.

6.2.2. k-noktalarının sayısı

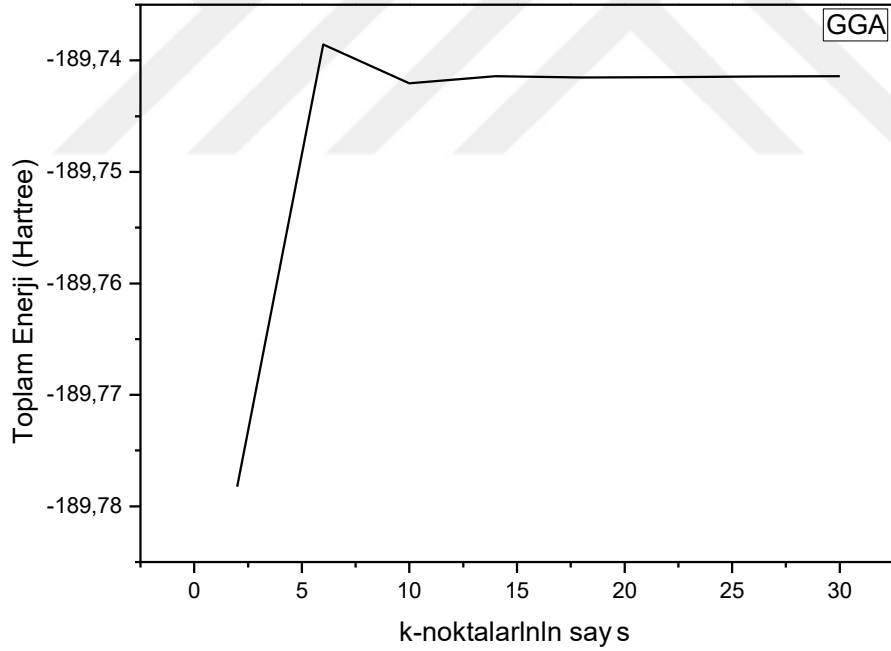
Periyodik bir fonksiyonunun Brillouin bölgesi üzerinden integralinin alınabilmesi için kristallerde dalga vektörünün hesaplanması gerekir. Yapılan bu işlem çözümlenmeli olarak imkansızdır. Çünkü her \vec{k} noktasındaki değerleri bilmek gerekir.

Normal kristallerde sonsuz sayıda elektron olduğu için sonsuz sayıda da \vec{k} noktası olacaktır. Monkhorst ve Pack tarafından geliştirilen yöntem ile bu karmaşık halde bulunan durum ortadan kaldırılmıştır. (Monkhorst-Pack, 1976). Bu yöntem ile yoğunluk fonksiyoneli teorisi, \vec{k} noktalarının sayısının hesaplanması yapılır. Aynı zamanda elektronik dalga fonksiyonlarının bu yöntemle göre ters uzayda, birbirlerine yakın k noktalarındaki değerleri de birbirlerine çok yakındır. Bu yüzden bütün \vec{k} noktaları üzerinde teker teker integral almak yerine belirli bazı \vec{k} noktaları üzerinden integral almak daha mantıklı olacaktır. Bütün Brillouin bölgesi üzerinden integral almaktansa belirli sayıda \vec{k} noktaları üzerinden integral almak ise simetri sayesinde gerçekleşir.

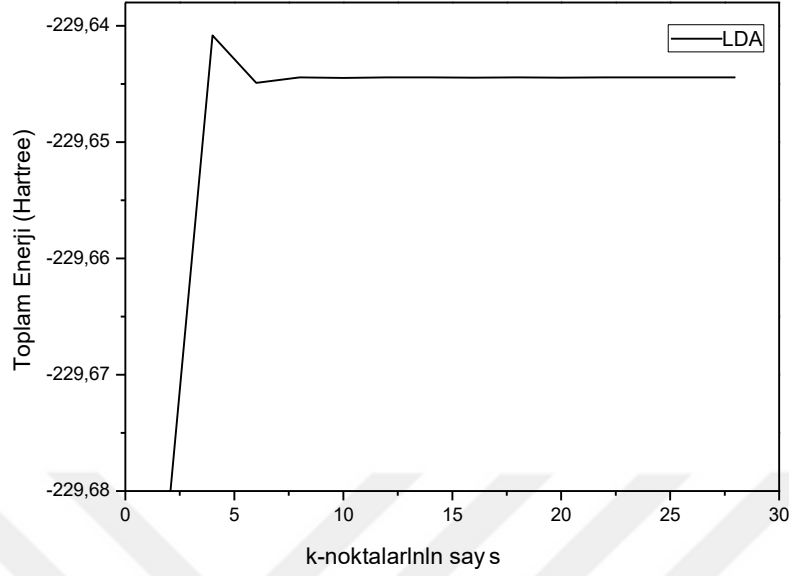
Bu çalışmada $NiAs_2$ kristalinin E_{cut} değerleri bir önceki kesimde elde edildi. Elde edilen bu değerler kullanılarak \vec{k} noktalarının optimizasyonu ve buna denk gelen toplam enerji hesaplandı.

Bunun için \vec{k} noktalarının sayısı $2 \times 2 \times 2$ 'den başlatılarak $12 \times 12 \times 12$ 'ye kadar ikişer ikişer artırılmıştır. Bu hesaplama sonucunda toplam enerji grafiği çizilmiştir.

$NiAs_2$ kristalinin GGA ve LDA yaklaşımları altında k noktalarının sayısının toplam enerjiye (E_{tot}) göre değişim grafiği çizilmiştir. k noktalarının sayısının toplam enerjiye göre GGA yaklaşımı altındaki çizimi Şekil 6.3. de, LDA yaklaşımı için olan çizimi ise Şekil 6.4. de verilmiştir.



Şekil.6.3. $NiAs_2$ kristalinin GGA yaklaşımına göre k noktası- E_{tot} grafiği.



Şekil.6.4. $NiAs_2$ kristalinin LDA yaklaşımına göre k noktası-Etot grafiği.

Çizelge 6.3. $NiAs_2$ kristalinin k noktaları sayısı

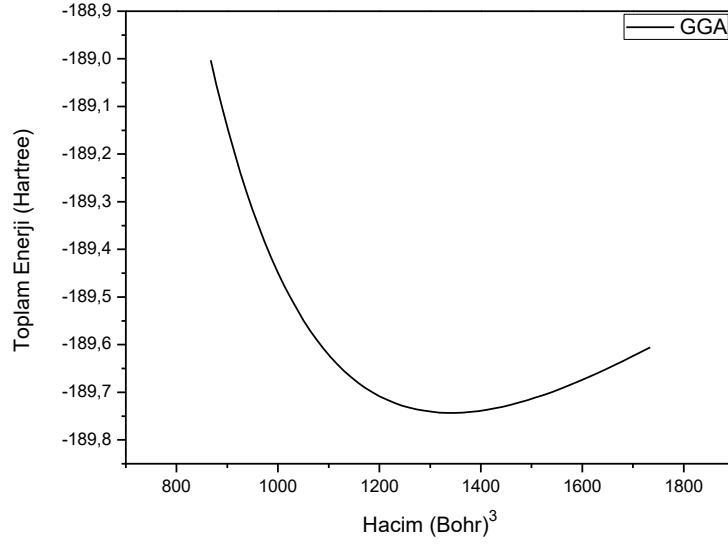
MonkhorstPack	$NiAs_2$ (Pa3)		k-noktalarının sayısı
	GGA	$12 \times 12 \times 12$	76
LDA	$12 \times 12 \times 12$	76	

Yukarıdaki şekillerden de görüldüğü gibi, k noktaları sayısı yaklaşık $10 \times 10 \times 10$ değerine karşılık geldiğinde toplam enerji sabit değerini almaktadır. Ancak yapacağımız hesapların daha hatasız ve hassas olması için k noktaları sayısını $12 \times 12 \times 12$ olarak seçildi ve bundan sonraki tüm hesaplamalarda kullanıldı.

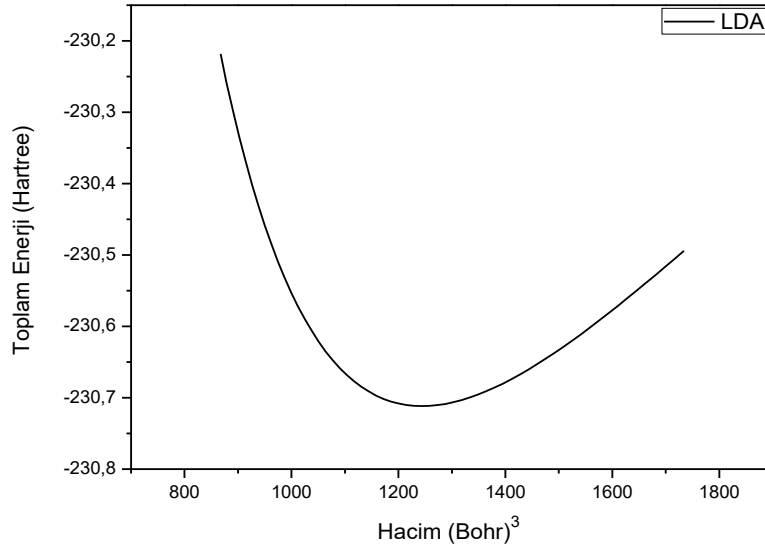
6.2.3. Hacim Optimizasyonu

Hacim optimizasyonundaki amaç, $NiAs_2$ kristalin mevcut deneysel örgü sabitlerini kullanarak teorik örgü sabitlerini bulmaktır. Daha sonra toplam enerji-hacim,

toplam enerji-basınç ifadeleri ve aralarındaki ilişkileri hem GGA hem de LDA yaklaşımları altında inceledik. Hacim optimizasyonu için daha önce hesaplanan kesme enerjisi ve k noktaları sayısının değerleri kullanıldı. Böylece bu toplam enerjiye denk gelen basınç ve hacim grafikleri çizildi. Ayrıca bu aşamada ABINIT programı kullanıldı ve bu hesaplamalar GGA ve LDA yaklaşımları altında yapıldı.

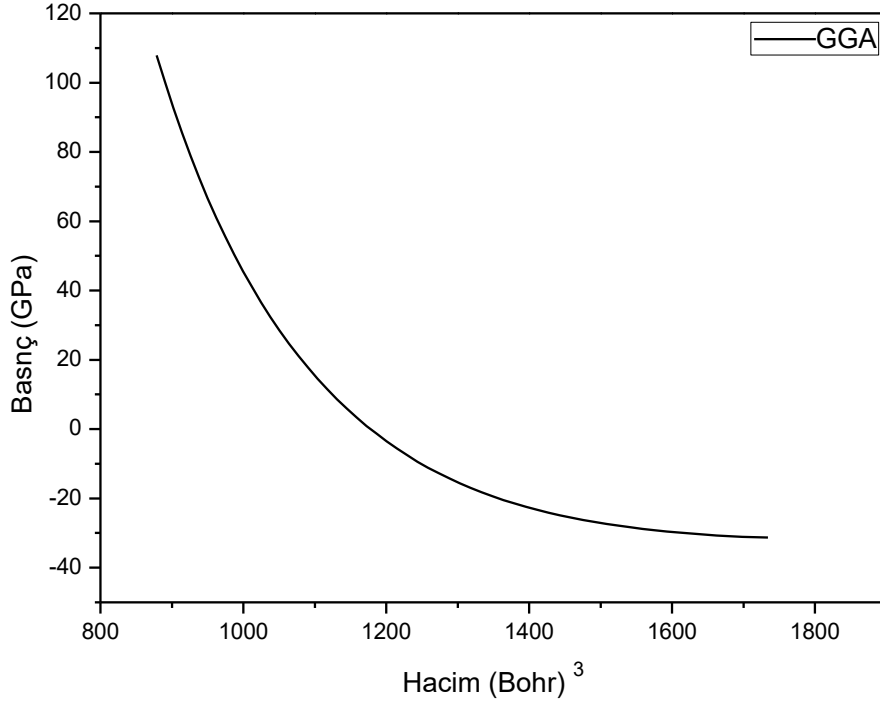


Şekil 6.5. $NiAs_2$ kristalinin GGA yaklaşımı için Toplam Enerji-Hacim grafiği.

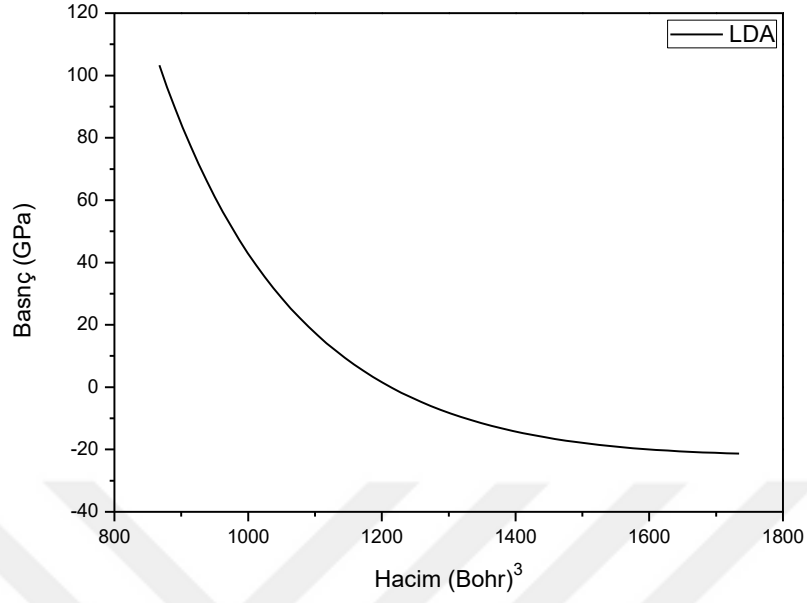


Şekil 6.6. $NiAs_2$ kristalinin LDA yaklaşımı için Toplam Enerji-Hacim grafiği.

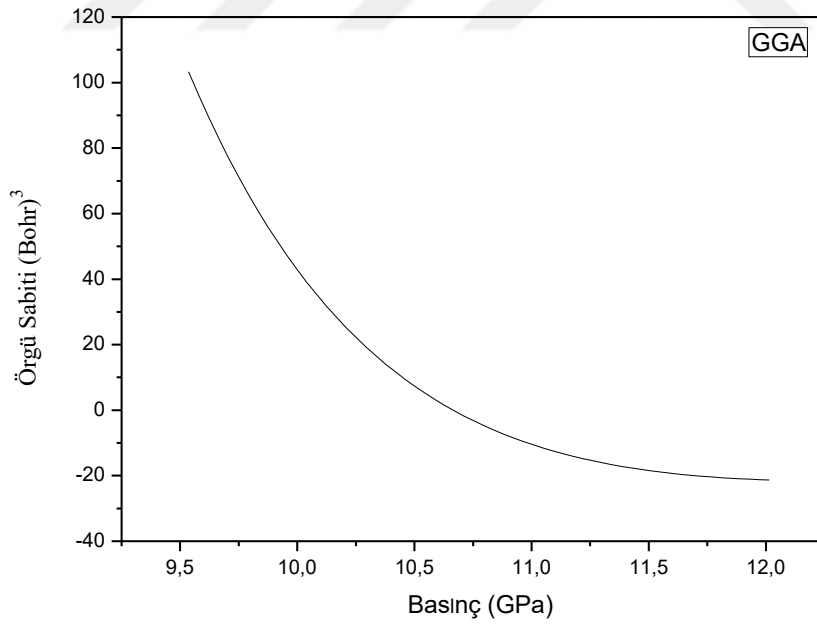
Yukarıdaki şekillerden Şekil 6.5. de GGA yaklaşımı için, Şekil 6.6. de ise LDA yaklaşımı için toplam enerji- hacim grafikleri verilmiştir. Bu grafiklerde görülen eğrinin minimum noktası NiAs_2 kristalinin temel durumuna karşılık gelmektedir. Bu minimum noktalarındaki değerler bize temel durumdaki hacimleri verir. İncelediğimiz kristal kübik yapıda olduğundan bu hacim değerlerinden örgü parametrelerini bulabiliriz. Bizim GGA ve LDA için bulmuş olduğumuz bu değerler çizelge 6.3' de literatürden elde ettiğimiz değerlerle karşılaştırılarak verilmiştir.



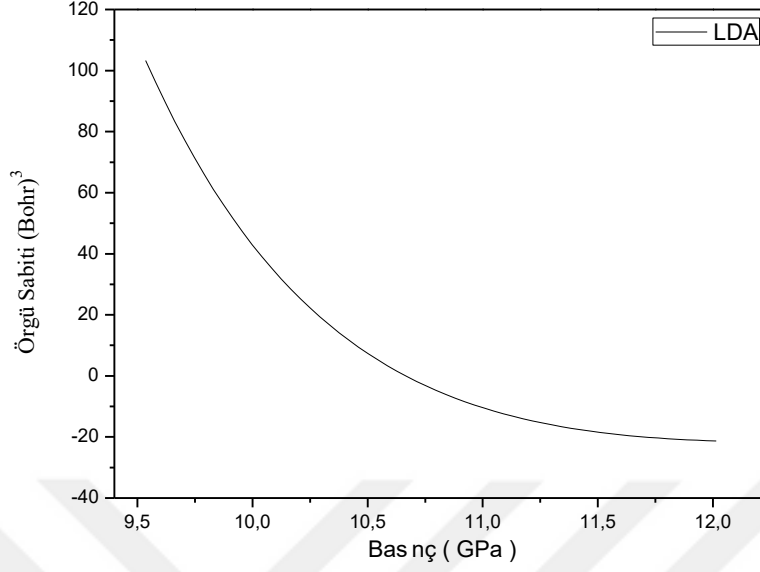
Şekil 6.7. NiAs_2 kristalinin GGA yaklaşımı için Basınç-Hacim grafiği.



Şekil 6.8. $NiAs_2$ kristalinin LDA yaklaşımı için Basınç-Hacim grafiği.



Şekil 6.9. $NiAs_2$ kristalinin GGA yaklaşımı için Örgü Sabiti - Basınç grafiği.



Şekil 6.10. $NiAs_2$ kristalinin LDA yaklaşımı için Örgü Sabiti - Basınç grafiği.

Çizelge.6.4. $NiAs_2$ kristalinin teorik değerler ile örgü sabitlerinin karşılaştırılması

$NiAs_2$ (Pa3)	Temel Durumda	Teorik Değerden Sapma
GGA	11.0165 (Bor)	% 0.72
LDA	10.7520 (Bor)	% 1.71
Teorik Değer	10.9363 (Bor)	

Hacim optimizasyonu hesaplamalarında son olarak her iki yaklaşım için de Basınç- hacim grafiklerini elde ettik. Bu grafikler de beklediğimiz gibi basınç ile hacim ters orantılı olacak şekilde elde edilmiş oldu.

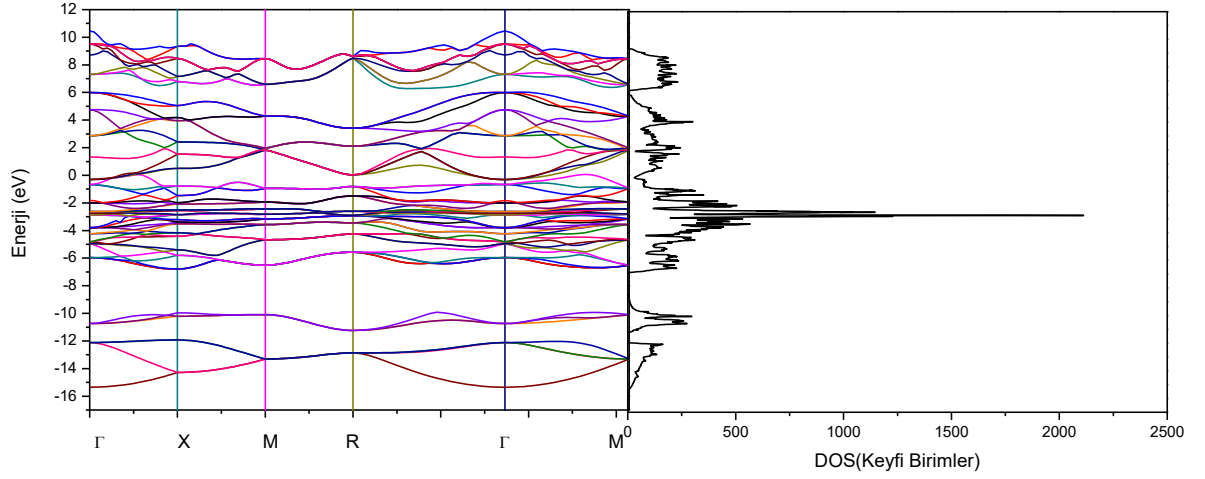
6.3. Elektronik Bant Yapısı

$NiAs_2$ kristalinin elektronik bant yapısı hesaplandı. Bu kristalin elektronik bant yapısı grafikleri GGA ve LDA yaklaşımları için hesaplandı. Bu grafiklerden de görüldüğü gibi temel durumda valans bandının en üst seviyesi ile iletim bandının en alt

seviyesi NiAs_2 kristalinin temel durumda bant aralığına sahip olmadığı ve bu sebeple bu kristalin metalik özellik gösterdiği bulunmuştur.

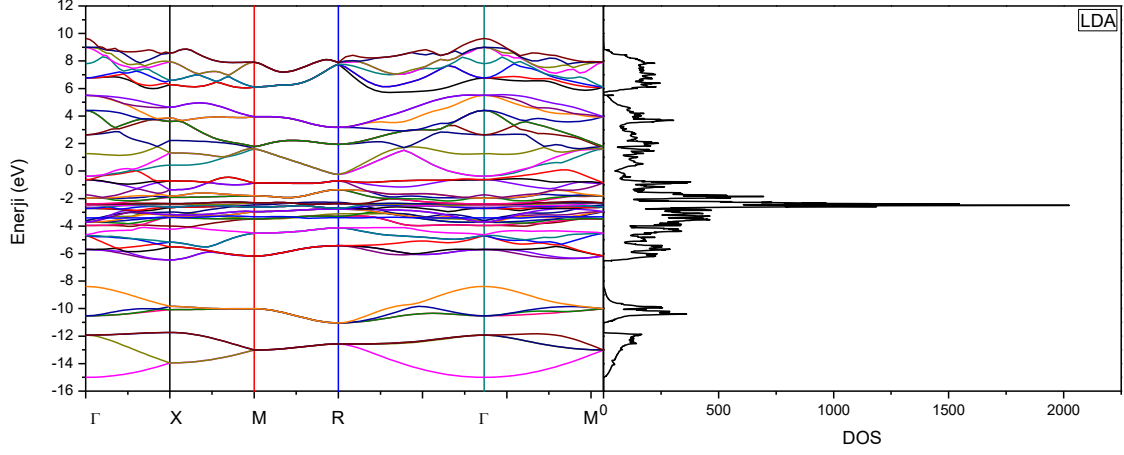
Çizelge 6.5. Pa3 uzay grubu için yüksek simetri noktaları

Pa3			
k_x	k_y	k_z	
0	0	0	Γ
0	0,5	0	X
0,5	0,5	0	M
0,5	0,5	0,5	R
0	0	0	Γ
0,5	0,5	0	M



Şekil 6.11. NiAs_2 kristalinin GGA yaklaşımı altında temel durumdaki durum yoğunluğu ve elektronik bant yapısı.

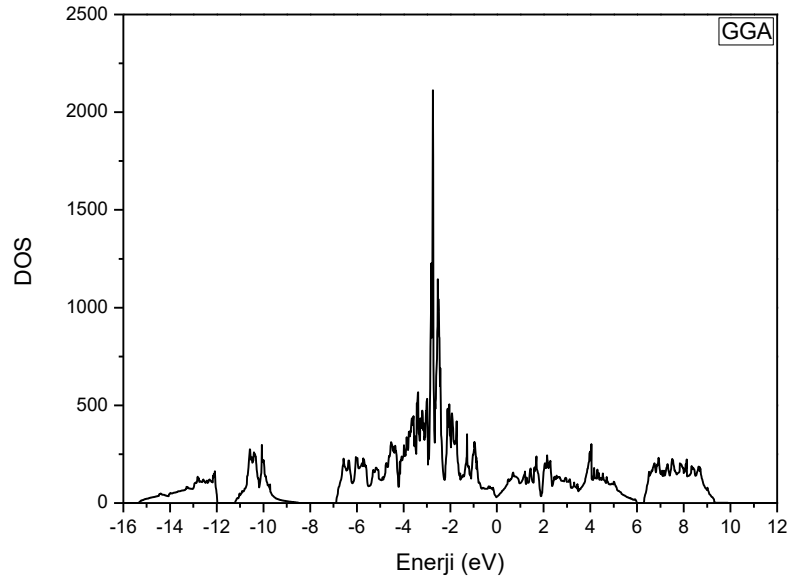
Şekil 6.11.'de $NiAs_2$ kristalinin farklı simetri yönlerinde iletim ve valans bandı çakışık olduğu için kristalimiz metalik özellik göstermektedir.



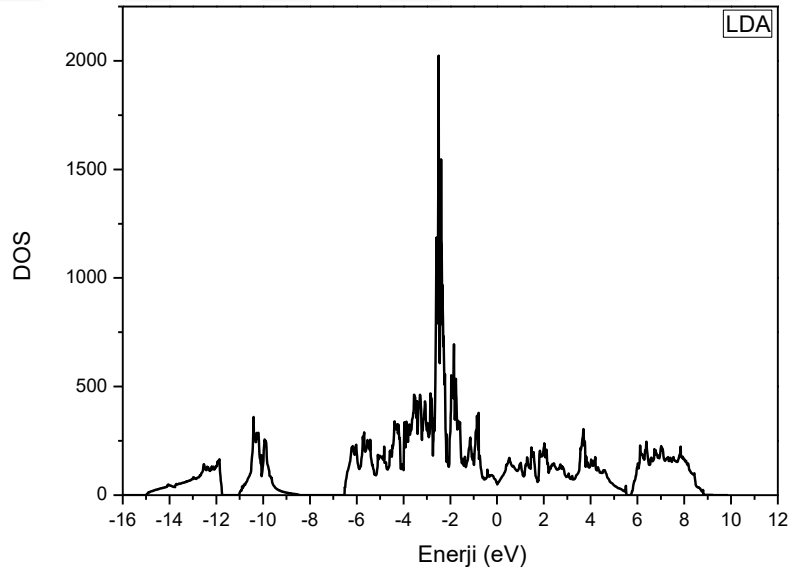
Şekil 6.12. $NiAs_2$ kristalinin LDA yaklaşımı altında temel durumdaki durum yoğunluğu ve elektronik bant yapısı.

6.4. Durum Yoğunluğu

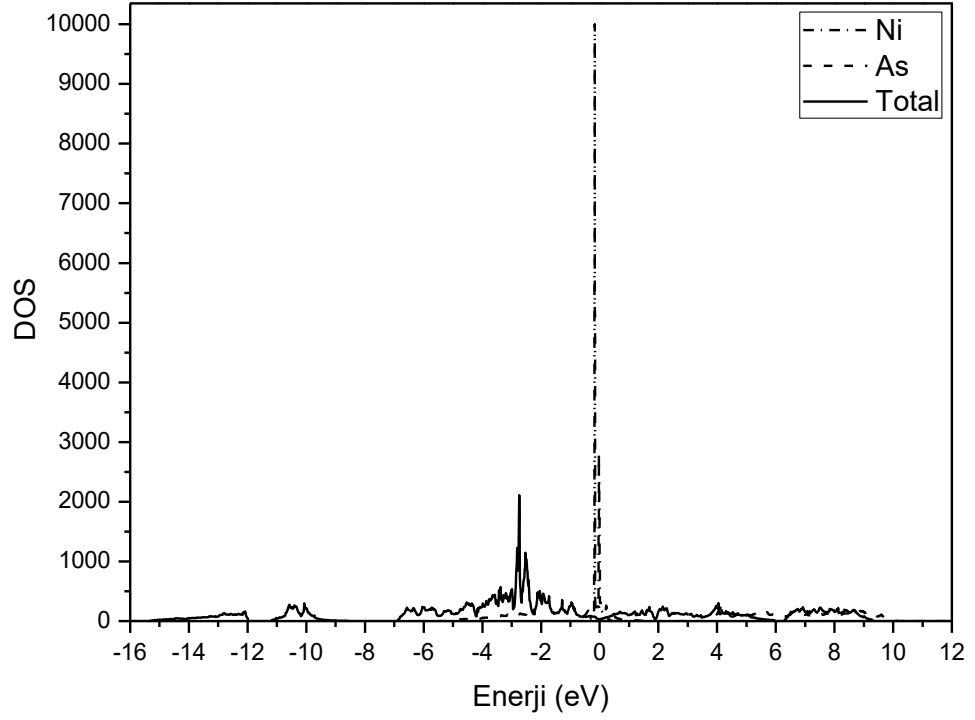
$NiAs_2$ kristalinin durum yoğunluğu GGA yaklaşımı altında, ABINIT programında incelendi. GGA yaklaşımında söz konusu kristalin toplam durum yoğunluğu hesaplanarak grafiği çizildi.



Şekil 6.13. $NiAs_2$ kristalinin GGA yaklaşımı altında temel durumdaki toplam durum yoğunluğu.

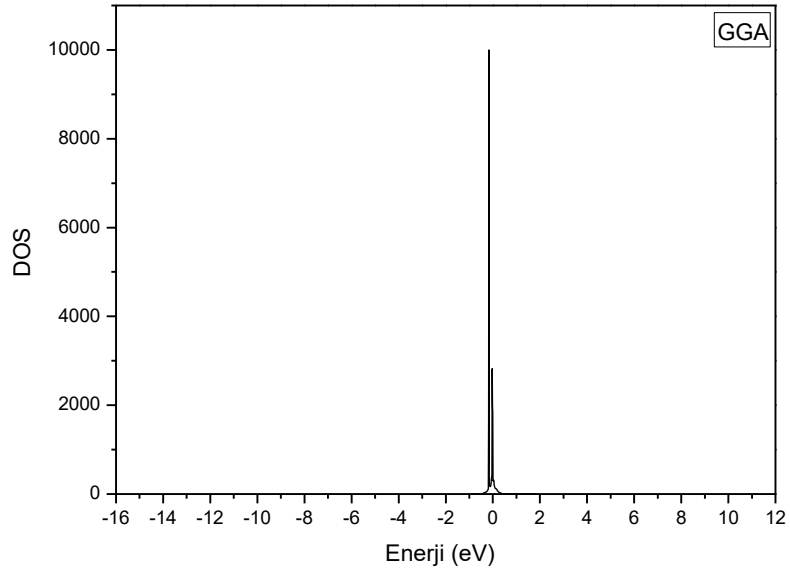


Şekil 6.14. $NiAs_2$ kristalinin LDA yaklaşımı altında temel durumdaki toplam durum yoğunluğu.

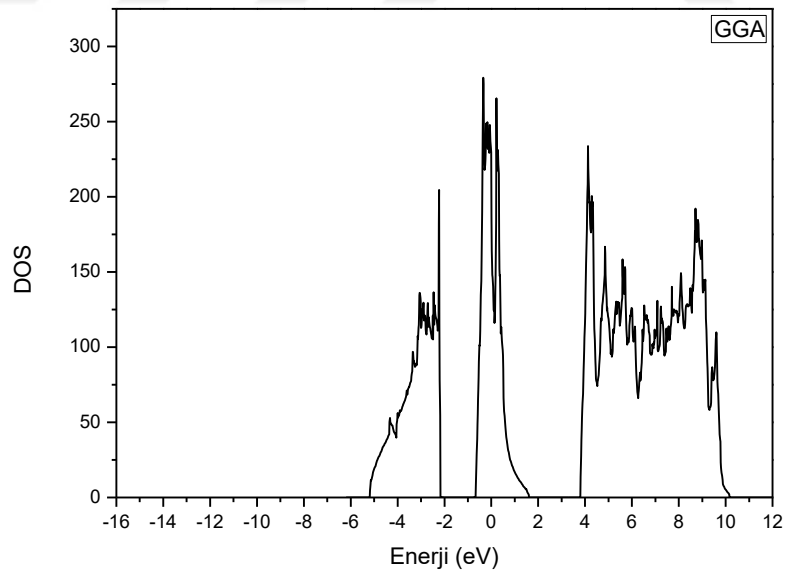


Şekil 6.15. $NiAs_2$ kristalini oluşturan elementlerinin durum yoğunluğuna katkılarının GGA yaklaşımı altındaki grafiği.

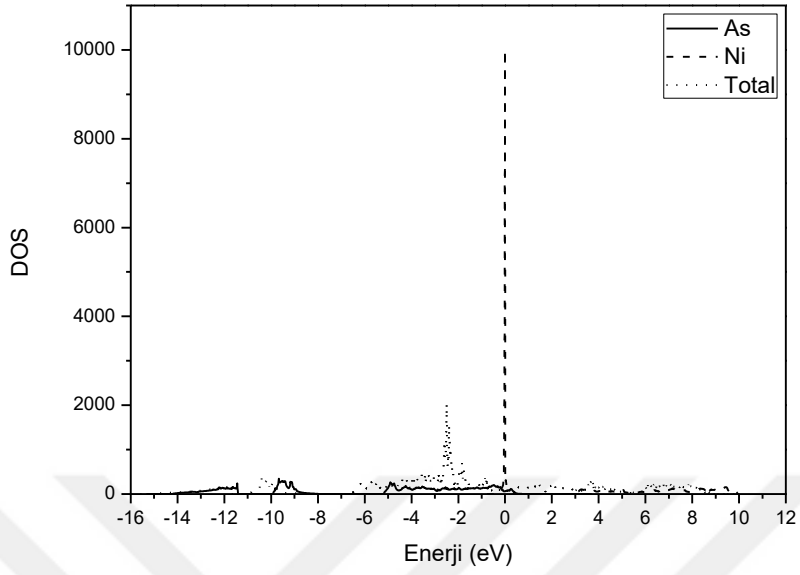
Şekil 6.13.'de verilen grafikte $NiAs_2$ kristalin durum yoğunluğu $-5 eV$ ile $10 eV$ aralığındadır. Grafik incelendiğinde -5 'den $0 eV$ enerji değerine kadar durum yoğunluğuna valans elektronların katkısı oldukça yüksektir. Dolayısı ile 0 ve 10 arasında iletkenlik elektronların durum yoğunluğuna etkisi yok denecek kadar azdır. Yani grafiklerdeki değerlerden yola çıkarak malzemenin yasak bant aralığının olmadığını gözlemledik. Yasak bant aralığının olmayışı ise malzemenin metal olduğunu ispatladı.



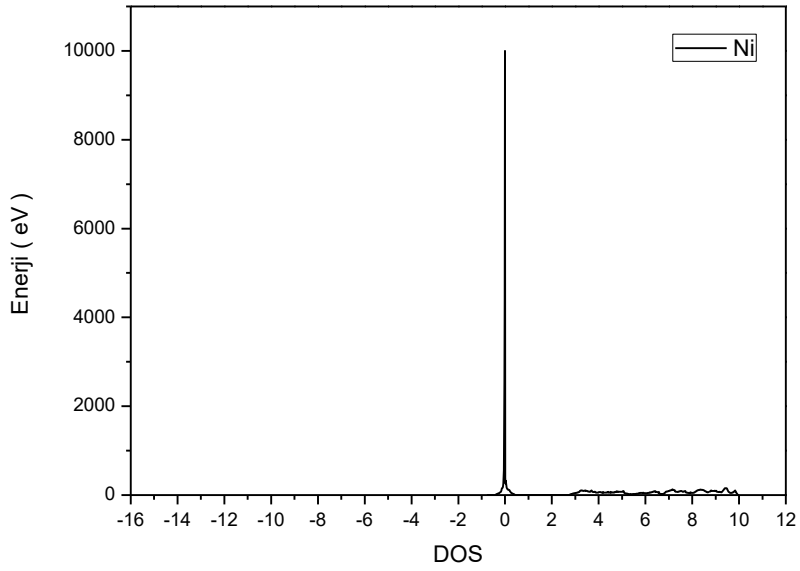
Şekil 6.16. GGA yaklaşımına göre Ni elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği.



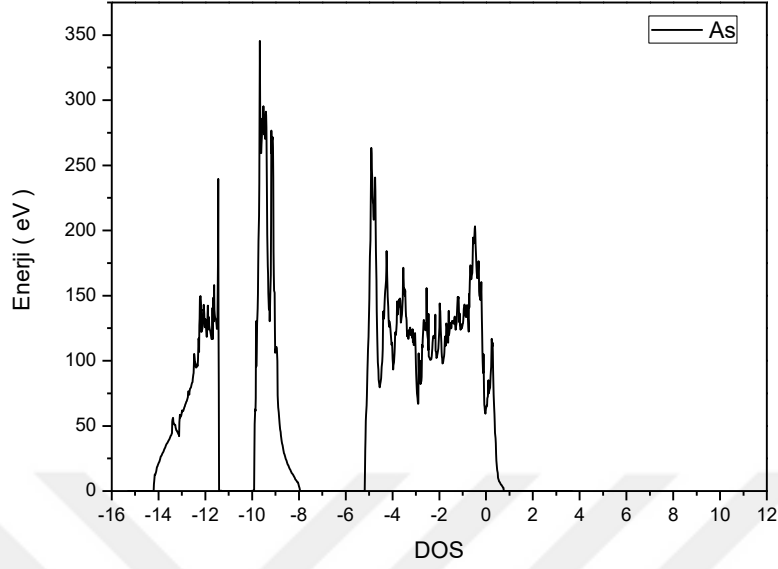
Şekil 6.17. GGA yaklaşımına göre As elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği.



Şekil.6.18. NiAs₂ kristalini oluşturan elementlerinin durum yoğunluğuna katkılarının LDA yaklaşımı altındaki grafiği.



Şekil 6.19. LDA yaklaşımına göre Ni elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği.



Şekil.6.20. LDA yaklaşımına göre As elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği.

Genel DOS grafiklerini elde ettikten sonra, $NiAs_2$ kristalini oluşturan elementlerin durum yoğunluğuna katkılarını GGA Şekil 6.15. ve LDA Şekil 6.18. yaklaşımları altında inceledik. Son olarak da Ni ve As elementlerinin toplam durum yoğunlukları grafiklerini ayrı ayrı GGA Ni elementi için Şekil 6.16. As elementi için ise Şekil 6.17. ve LDA Ni elementi için Şekil 6.19, As elementi için ise Şekil 6.20. için çizildi.

6.5. Elastik Özellikler

Bir kristalin elastik sabiti, uygulanan kuvvete karşı, kristalin verdiği tepkinin bir ölçüsü olarak tanımlanır. Bu kuvvete maruz kalan cisim şekil değiştirir. Bu kuvvet ortadan kaldırıldığında cisim eski haline geri döner. Kısacası gerilme (stress), birim alana uygulanan kuvvettir. Gerinim ise gerilim uygulanan yönde birim uzunlukta meydana gelen değişimdir. Ayrıca Hooke Yasası, yeterince küçük gerilmeler için gerilme miktarının uygulanan kuvvetin büyüklüğü ile orantılı olduğunu söyler. Burada gerilme ve gerinim iki ranklı, 9 bileşene sahip tensörlerdir. Fiziksel nicelikleri

tanımlayan iki ranklı tensörlerin hepsi termodinamik yasalardan dolayı simetriktir. Dolayısı ile 9 bileşenden sadece 6 bileşen bağımsızdır (Erzen, 2017).

Hooke Yasası şunu belirtir;

$$\varepsilon_{ij} = s_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (6.3)$$

Burada ε gerinim, σ gerilim ve s, gerilme ile gerinim yönlerinin bu özel düzeni için elastik uyum sabiti (compliance) veya kısaca uyumluluk denir. Alternatif olarak,

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad , \quad c = \frac{1}{s} \quad (6.4)$$

Olarak yazılabilir. Burada c elastik sertlik (stiffness) sabitidir. c ve s indirgenmiş olarak 6×6 'lık simetrik matris oluştururlar. Tensör notasyonu ile matris notasyonu arasındaki ilişkiler aşağıda verilmiştir. (J.F.NYE)

Tensör notasyonu 11 22 33 23,32 13,31 12,21

Matris notasyonu 1 2 3 4 5 6

s_{ij} ve c_{ij} katsayıları matris formunda yazılırsa,

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

şeklinde olur. Bu matrislerin bileşenleri arasında belli başlı ilişkiler vardır.

Bu sabitler sayesinde bir kristale ait Young modülü, Bulk modülü, Shear modülü, Poisson oranı, Esneklik katsayısı gibi fiziksel özellikler elde edilebilir. Bulk modülü (B), bir kristalin düzgün bir basınç altında sıkıştırılması sırasında hacimde oluşacak değişime karşı göstermiş olduğu direncin bir ölçüsü olarak bilinir. Bulk modülü, Voigt ve Reuss teorileri ise elastik sabitler (s ve c) cinsinden hesaplanabilir. Bu

teorilerde Voigt yöntemi ile elde edilen değerler Reuss yöntemiyle elde edilen değerlerden 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. Kayma modülü, kayma gerilimin kayma gerinime oranı olarak bilinir. Kristallerin sertlik derecesini belirleyen önemli niceliklerdendir. Bulk modülü ve Kayma modülü için kullanılan metotlar genel olarak aşağıdaki gibi elde edilmektedir.

$$9B_v = (c_{11} + c_{22} + c_{33}) + 2(c_{12} + c_{23} + c_{31}) \quad (6.5)$$

$$\frac{1}{B_R} = (s_{11} + s_{22} + s_{33}) + 2(s_{12} + s_{23} + s_{31}) \quad (6.6)$$

$$15G_V = (c_{11} + c_{22} + c_{33}) - (c_{12} + c_{23} + c_{31}) + 3(c_{44} + c_{55} + c_{66}) \quad (6.7)$$

$$\frac{15}{G_R} = 4(s_{11} + s_{22} + s_{33}) - 4(s_{12} + s_{23} + s_{31}) + 3(s_{44} + s_{55} + s_{66}) \quad (6.8)$$

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

Kübik kristaller için Şekil 6.5.1.'de görüldüğü gibi $c_{11} = c_{22} = c_{33}$, $c_{12} = c_{13} = c_{23}$ ve $c_{44} = c_{55} = c_{66}$ eşitlikleri yazılabilir. Bu eşitlikler s_{ij} için de aynıdır. Böylece kübik kristaller için Bulk ve Kayma modülleri aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$B_R = B_V = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12}) \quad (6.9)$$

$$5G_V = (c_{11} - c_{12}) + 3c_{44} \quad , \quad \frac{5}{G_R} = 4(s_{11} - s_{12}) + 3s_{44} \quad (6.10)$$

Diğer kristal sistemleri için s_{ij} ve c_{ij} matrislerinin bileşenleri arasındaki ilişki kullanılarak benzer şekilde elde edilebilir.

Young modülü (E), bir cisim üzerinde boyuna gerilmenin boyuna deformasyona oranı olarak ve aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$E = \frac{9G_{VRH}B_{VRH}}{G_{VRH}+3B_{VRH}} \quad (6.11)$$

Poisson oranı (ν), bir cisim üzerinde enine daralmanın boyuna uzamaya oranı olarak tanımlanır. Poisson oranı, 0 - 0.5 arasında değişir ve aşağıdaki denklemle elde edilir.

$$\nu = \frac{3B_{VRH}-E}{6B_{VRH}} \quad (6.12)$$

Esneklik katsayısı ise (K), Bulk modülünün Kayma modülüne bölünmesidir ve aşağıdaki gibi yazılır.

$$K = \frac{B_{VRH}}{G_{VRH}} \quad (6.13)$$

Debye sıcaklığı (θ_D), kristalin en yüksek titreşim modunun sıcaklığıdır. Ayrıca elastik sabitler ve erime sıcaklığı ile ilgili önemli bir temel fiziksel özelliktir. Katıları yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerine göre sınıflandırmada 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 gösterir. Buradan Debye sıcaklığının üzerinde fonon titreşimlerinin dalga boyları küçük, altında ise büyüktür sonucuna varılır. Akustik titreşimlerden dolayı düşük sıcaklıklarda titreşimsel uyarılma olur ve bu sayede düşük sıcaklıklarda Debye sıcaklığı elastik sabitlerden elde edilebilir. Yani düşük sıcaklıklarda fonon eğrisinde akustik titreşimlerin eğimi ses hızını verir. Buradan da elastik sabitler elde edilerek Debye sıcaklığı hesaplanır (N.Körözlü).

Dolayısı ile Debye sıcaklığı;

$$\theta_D = \frac{h}{2\pi k_B} \left[\frac{6\pi^2 n \rho}{M} \right]^{1/3} v_m \quad (6.14)$$

Şeklinde yazılır. k_B Boltzman Sabiti, h Planck Sabiti, n birim hücredeki molekül sayısı, M moleküle ağırlık, ρ yoğunluk ve v_m ise ortalama ses hızıdır. Ortalama ses hızı da şu şekilde ifade edilir;

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

şeklinde ifade edilir. Burada v_t enine ses dalgası, v_l ise boyuna ses dalgasıdır.

6.6. $NiAs_2$: Elastik Özellikler

$NiAs_2$ kristali için elastik özellikler önceki hesaplamalar göz önüne alınarak incelenmiştir. Bu bölümde yapılan hesaplamalar LDA yaklaşımı altında gerçekleştirilmiştir. $NiAs_2$ kristalini için elastik rijitlik sabitleri, elastik uyum sabitleri, Bulk modülü, Shear Modülü, Young modülü, Poisson oranı, esneklik katsayısı, Debye sıcaklığı elde edilmiştir. Temel durumda $NiAs_2$ kristali için c_{ij} ve s_{ij} bileşenleri aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 6.6. $NiAs_2$ kristalinin temel durumda c_{ij} (GPa) katsayıları

Pa3						
c_{ij}	1	2	3	4	5	6
1	479.3421	78.9774	78.9774	0	0	0
2	78.9774	479.3418	78.9773	0	0	0
3	78.9774	78.9773	479.3416	0	0	0
4	0	0	0	117.8501	0	0
5	0	0	0	0	117.8502	0
6	0	0	0	0	0	117.8502

Çizelge 6.7. $NiAs_2$ kristalinin temel durumda s_{ij} (GPa) katsayıları

Pa3						
Sij	1	2	3	4	5	6
1	0.0021	0.0127	0.0127	0	0	0
2	0.0127	0.0021	0.0126	0	0	0
3	0.0127	0.0126	0.0021	0	0	0
4	0	0	0	0.0084	0	0
5	0	0	0	0	0.0084	0
6	0	0	0	0	0	0.0084

Bu değerleri kullanarak $NiAs_2$ kristalinin bir önceki aşamada ele alınan elastik sabitleri elde edildi. Kübik yapı için A.Lebedev tarafından c_{11}, c_{12}, c_{44} değerleri ve bulk modülü temel durum için elde edilmiş. Bu değerler sırası ile 479.342, 78.977, 117.850 GPa ve bulk modülü ise 212.432 GPa olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 6.8. $NiAs_2$ kristalinin temel durumdaki Bulk modülü

Pa3	Bullk Modülü
Basınç(GPa)	B_{VRH} (GPa)
0	212.432

Çizelge 6.9. $NiAs_2$ kristalinin temel durumdaki Shear modülü

Pa3	Shear Modülü
Basınç(GPa)	G_{VRH} (GPa)
0	145.919

Çizelge 6.10. $NiAs_2$ kristalinin temel durumdaki Young modülü

Pa3	Young Modülü
Basınç(GPa)	E
0	356.200

Çizelge 6.11. $NiAs_2$ kristalinin temel durumdaki Poisson oranı

Pa3	Poisson Oranı
Basınç(GPa)	V (-)
0	0.221

Çizelge 6.12. $NiAs_2$ kristalinin temel durumdaki esneklik katsayısı

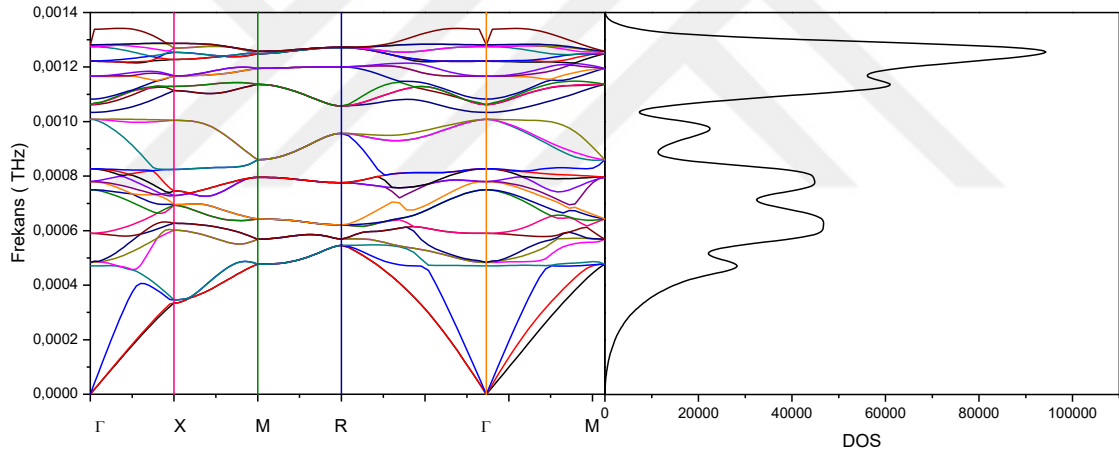
Pa3	Esneklik katsayısı
Basınç(GPa)	K
0	1.456

Çizelge 6.13. $NiAs_2$ kristalinin temel durumdaki Debye sıcaklığı

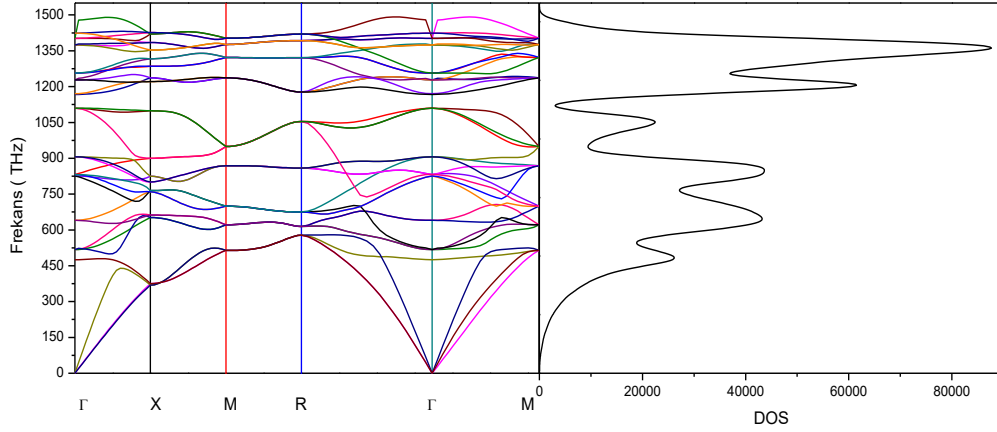
Pa3	Debye sıcaklığı
Basınç(GPa)	θ_D
0	0.027

6.7. Dinamik Özellikler

$NiAs_2$ kristali için $12 \times 12 \times 12$ Monkhorst-Pack modellemesi kullanılarak, 50 Hartree kesme enerjisi altında fonon hesabı yapılmıştır. Kristalin fonon dispersiyon eğrileri ve fonon durum yoğunluğu Şekil 6.7.1'de GGA için, Şekil 6.7.2'de ise LDA için verilmiştir. Birim hücrede 4 molekül ve her molekülde 3 atom olmak üzere; toplamda 12 atom bulunur. Her bir atom için üç serbestlik derecesi olduğundan toplam 36 fonon dalı görülmektedir. Bunlardan 3 tanesi akustik, diğer 33 tanesi ise optik dallara ait eğrilerdir. Dalların negatif değerlere inmemesi kristalin dinamik olarak kararlı bir yapıda olduğunu gösterir. Akustik dallar ile optik dallar arasında bir bant aralığı görülmemektedir. Optik-optik dallar arasında belirgin bir bant aralığı görülmektedir. Bu da bileşiği oluşturan atomların kütlelerinin farkından kaynaklanır.



Şekil 6.21. $NiAs_2$ kristalinin GGA yaklaşımındaki fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu.



Şekil 6.22. $NiAs_2$ kristalinin LDA yaklaşımındaki fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu.

6.8. Termodinamik Özellikler

Fonon bant yapısını hesapladıktan sonra, bu fonon bant yapısı hesaplamalarını kullanarak $NiAs_2$ termodinamik özelliklerini araştırdık. Termodinamik özellikleri incelerken, $NiAs_2$ kristalinin entropisine, sabit hacim altındaki ısı sığasına, Serbest iç enerjisine (Helmholtz) fonon katkılarını hesaplayarak ilgili grafikleri sıcaklığın fonksiyonu olarak çizdirdik. Serbest (Helmholtz) iç enerjiye, sabit hacim altındaki ısı sığasına ve entropiye, fonon katkılarının harmonik yaklaşım altındaki matematiksel ifadeleri;

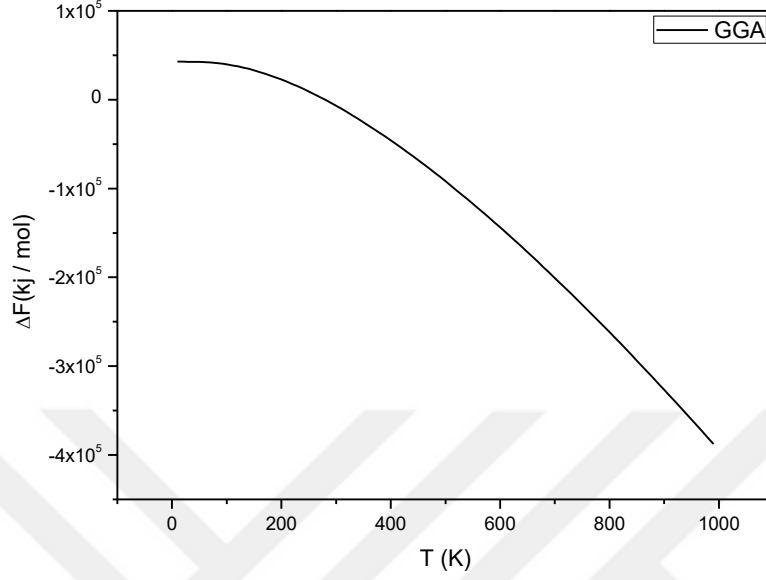
$$\Delta F = 3nNk_B T \int_0^{\omega_L} \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega, \quad (6.15)$$

$$\Delta E = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_L} \omega \cot \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega, \quad (6.16)$$

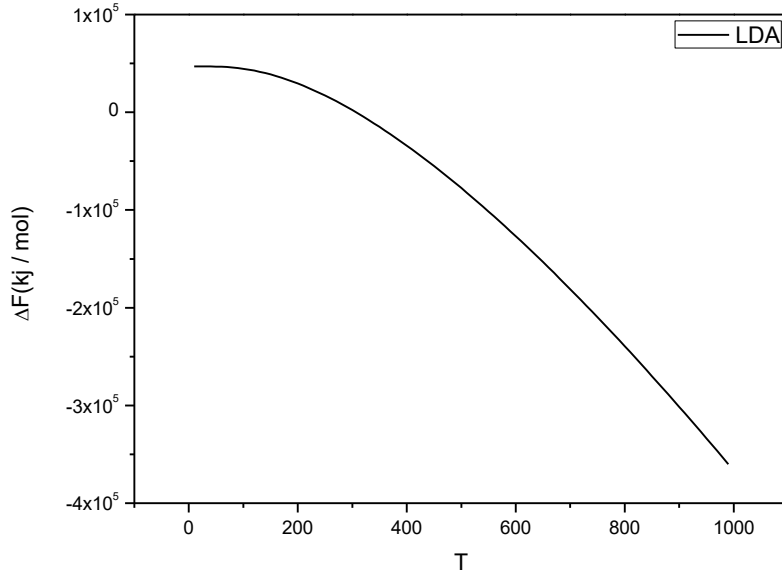
$$C_V = 3nNk_B \int_0^{\omega_L} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \text{sc}^2 h^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega, \quad (6.17)$$

$$S = 3nNk_B \int_{\times}^{\omega_L} g(\omega) d\omega \left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \cot \frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right] \quad (6.18)$$

şeklindedir. Burada k_B Boltzmann sabitidir.

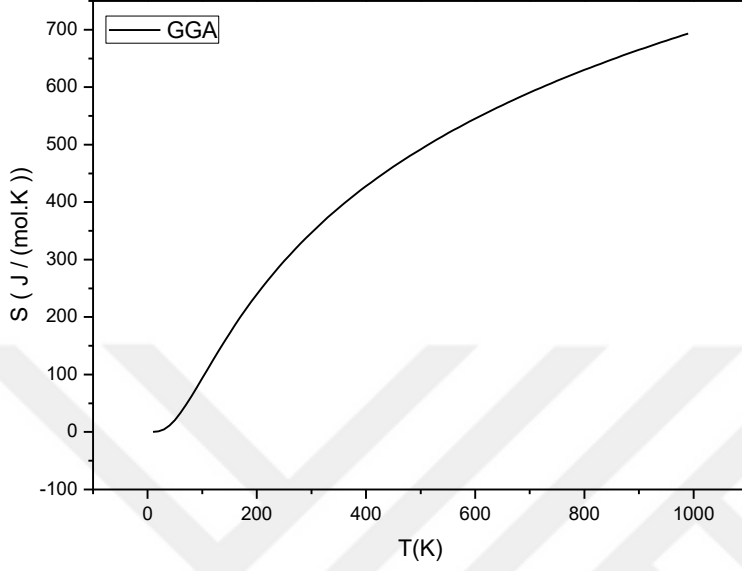


Şekil 6.23. $NiAs_2$ kristalinin GGA yaklaşımında helmholtz serbest enerji- sıcaklık grafiği.

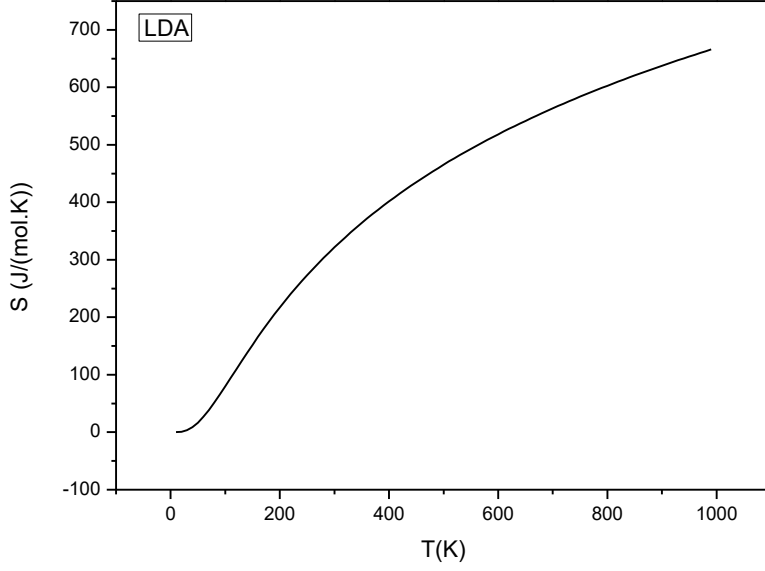


Şekil 6.24. $NiAs_2$ kristalinin LDA yaklaşımında helmholtz serbest enerji- sıcaklık grafiği.

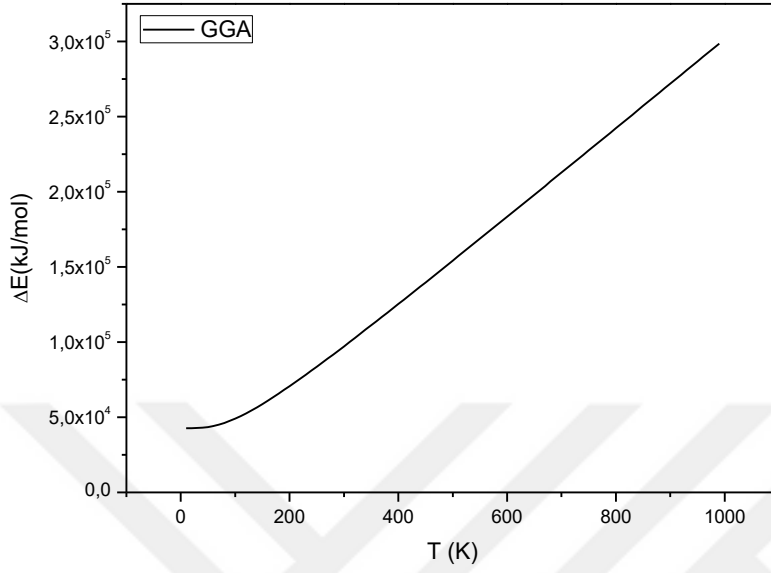
Entropinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişim grafikleri Şekil 6.25’ de GGA için Şekil 6.26 ise LDA için görölmektedir.



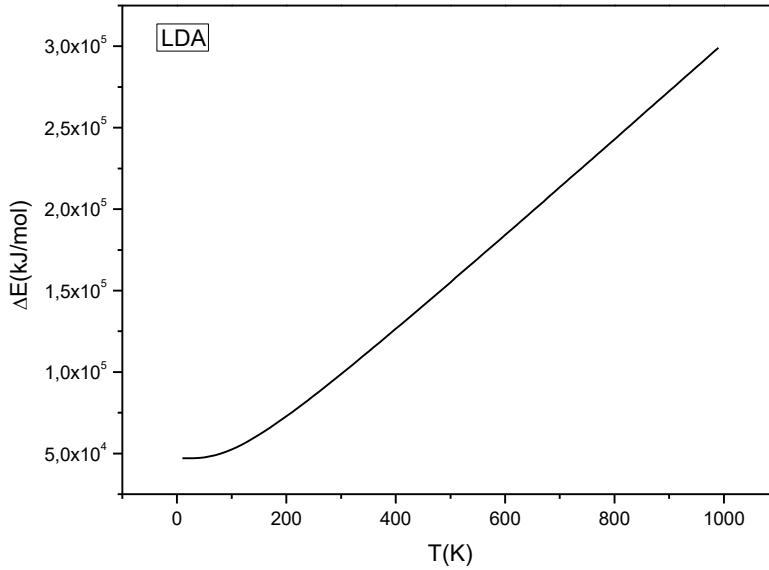
Şekil 6.25. $NiAs_2$ kristalinin GGA yaklaşımında entropisinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 6.26. $NiAs_2$ kristalinin LDA yaklaşımında entropisinin sıcaklıkla değişimi.

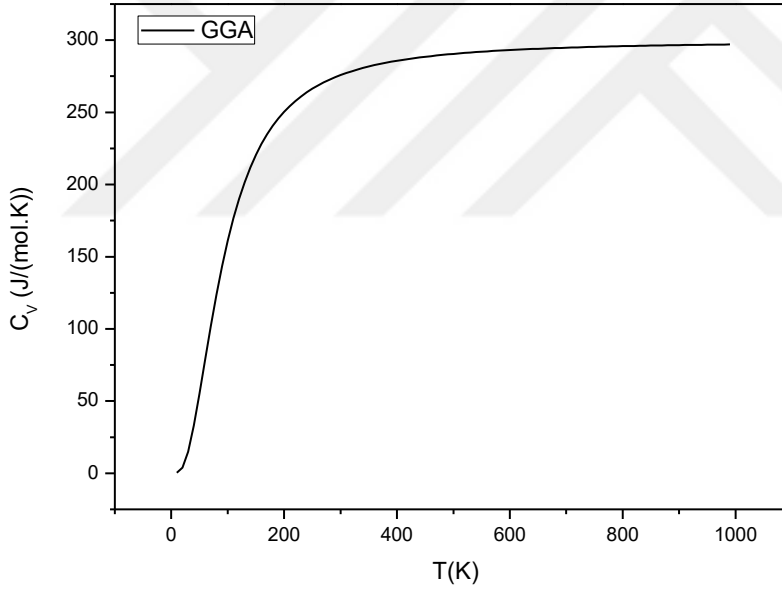


Şekil 6.27. $NiAs_2$ kristalinin GGA yaklaşımında iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi.

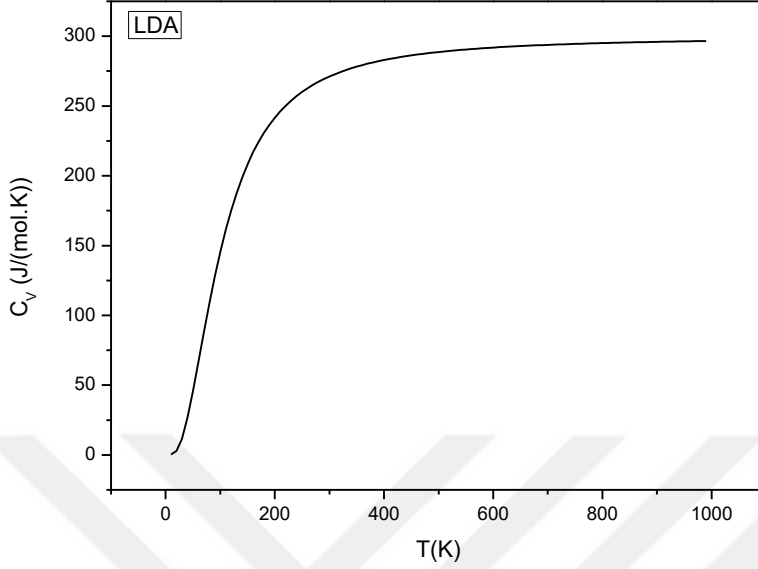


Şekil 6.28. $NiAs_2$ kristalinin LDA yaklaşımında iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi.

Sıcaklığın 0K değeri için, ΔF ve ΔE değerlerini sıfırdan farklı olduğu ilgili grafiklerde görülmektedir. Bu durum sıfır noktasında titreşim olduğu göstermektedir. Fononların iç enerjiye katkısı olan ΔE_0 değeri ve serbest enerjiye katkısı olan ΔF_0 değerinin sıfır noktasındaki değerleri GGA ve LDA yaklaşımları için beklenildiği gibi birbirlerine oldukça yakın bulunmuştur. GGA yaklaşımı altında fononların sıfır noktasında iç enerjiye katkı değeri 42256,4 kJ/mol serbest enerjiye katkı değeri ise 41926,4 kJ/mol olarak bulunmuş ve birbirlerine oldukça yakın oldukları görülmüştür. LDA yaklaşımı altında ise fononların sıfır noktasında iç enerjiye katkı değeri 47072,5 kJ/mol serbest enerjiye katkı değeri ise 47627,1 kJ/mol olarak bulunmuş ve yine birbirlerine oldukça yakın oldukları görülmüştür.



Şekil 6.29. $NiAs_2$ kristalinin GGA yaklaşımında ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 6.30. $NiAs_2$ kristalinin LDA yaklaşımında ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.

Bir malzemenin ısı kapasitesi, birim kütesinin sıcaklığını birim derece arttırmak için gerekli olan ısı enerjisi miktarıdır. Özgül ısı kapasitesi maddenin ayırt edici özelliklerinden biridir. Özgül ısı maddenin bulunduğu fiziksel hal, basınç ve sıcaklığa göre değişebilir. $NiAs_2$ sabit hacimdeki özgül ısı kapasitesi, şekil 6.23 'de sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Yüksek sıcaklıktaki $NiAs_2$ metali için hesaplanan özgül ısı kapasitesi, 250 K'in üzerindeki sıcaklıklarda doyum değerine ulaşmıştır. Bu nedenle; hesaplanan $NiAs_2$ kristalinin özgül ısı kapasitesi, Dulong-Petit limiti (Petit ve Dulong, 1819) ile oldukça uyumludur.

Şekil 6.29. GGA için ve Şekil 6.30. LDA için görüldüğü gibi $NiAs_2$ kristalinin ısı kapasite değeri 974,4 K de 296,9 J/mol.K değerine GGA için, 980,9 K de 296,8 J/mol.K değerine de LDA için ulaşmıştır.

7. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında $NiAs_2$ kristalinin fiziksel özellikleri incelendi. Kristalin fiziksel özellikleri DFT yardımıyla, LDA ve GGA yaklaşımları kullanılarak incelendi. İlk olarak $NiAs_2$ kristalinin yapısal optimizasyonu yapıldı. Daha sonra enerji bant dağılımı, kısmi ve toplam durum yoğunlukları incelendi. $NiAs_2$ kristalinin elastik özellikleri incelendi. Bu özellikler için GGA ve LDA yaklaşımı kullanılarak ABINIT paket programı ile hesaplamalar yapıldı. Öncelikle kristalin en kararlı olduğu durumdaki tüm hesaplamaları yapıldı. Yapılan bu hesaplamalar ile $NiAs_2$ kristalin bant yapısı elde edildi. Ve hesaplamalar sonucu $NiAs_2$ kristalinin metal olduğu tespit edildi. Bu yüzden de optik özellikleri inceleyemedik. $NiAs_2$ kristali için toplam durum yoğunluğunu ve her kristali oluşturan her bir atomun toplam durum yoğunluğuna katkıları incelendi. Aynı zamanda $NiAs_2$ kristali için elastik sertlik sabiti, bulk modülü, young modülü, shear modülü, esneklik katsayısı, poisson oranı, debye sıcaklığı ve dinamik ve termodinamik özellikler de incelendi. İncelenen bu özellikler sonucunda $NiAs_2$ kristaline ait bu çalışmalar gelecekte yapılacak araştırmalar için güvenilebilir bir kaynak olacağını umut ediyorum.



KAYNAKLAR

- Akkuş, H., 2007. *SbSI Kristalinin Elektronik ve Optik Özellikleri: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Uygulanması* (doktora tezi). ÇÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Born, M., Oppenheimer, R., 1927. Zur quantentheorie der molekeln. *Ann. Physik*, **84**: 457-484.
- Dayah, M., 1997. Ptable: The Interactive Periodic Table. Retrieved from ptable. <https://www.ptable.com/?lang=tr>. Erişim tarihi: 31. 07. 2018.
- Dede, M., 2015. *Perovskite RbCdBr3 Kristalinin Fiziksel Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi İle İncelenmesi* (yüksek lisans tezi). YYU, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Erzen, M., 2017. *Farklı Fazlarda Perovskit RbNbO3 Kristalinin Fiziksel Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi İle İncelenmesi* (yüksek lisans tezi). YYU, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Fermi, E., 1928. A Statistical method for the determination of some properties of atoms II. application to the periodic system of the elements, *Z. Phys.*, **48**: 73-79.
- Fock, V., 1930. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems, *Z.Phys.*, **61**: 126 -148.
- Hartree, D. R., 1928. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field . theory and methods. *Proc. Camb. Phil. Soc*, **24**: 89-111.
- Hratchian,H.P., Millam, J., Frisch, A., 1997. Moleküler sistemleri modellemek için tasarlanmış 3D görselleştirme programı. <http://gaussian.com/>. Erişim Tarihi: 29.06.2018.
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1924. Inhomogeneous electron gas. *Phys.Rev.*, **136**: B864 B871.
- Kittel,C., 1996. *Introduction to Solid State Physics*. 6. Güven, Yay. New York. 434.
- Kohn, W., Sham, L.J., 1965. Self- consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, **140**: A1133–1138.
- Monkhorst, H.J., Pack, J. D., 1976. Special points for brillouin-zone integrations. *Pyhs. 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., 1979. Spin-density gradient expansion for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, **64**: 1045-1097.
- Slater, C. J., 1951. A Simplification of the Hartree- Fock Method. *Phys .Rev.*, **81**: 385-390.
- Taşkan, M., 2013. Katıhal Fiziği-1 <http://www.fizikevreni.com/katihalfizigi1.pdf> Erişim Tarihi: 25.12.2018.
- Örnek, O., 2017. B2 fazda intermetalik RuTi alaşımının elektronik, elastik ve fonon özelliklerinin incelenmesi. *Mühendislik Dergisi* , (cilt:8 no: 4), 845-851



ÖZ GEÇMİŞ

1991 yılında Siverek'te doğdu. İlkokul eğitimini Şanlıurfa'nın Siverek ilçesinde tamamladı. Lise eğitimine Siverek'te devam etti. 2011 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Bölümüne kaydoldu. 2016 yılında bu bölümden mezun oldu. 2016 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: 02/01/2019

Tez Başlığı / Konusu: NiAs₂ Kristalinin Yapısal, Elektronik, Elastik, Dinamik ve Termodinamik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi İle İncelenmesi

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 67 sayfalık kısmına ilişkin, 02/01/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 12 (On İki) dir.

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 inatch 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.

02/01/2019

Adı Soyadı: Saniye İlgin

Öğrenci No: 169102004

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. Suat Sensoy