



Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü
Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi Anabilim Dalı
Fizik Eğitimi Bilim Dalı

**YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE $CsXCl_3$ ($X= Ca, Cd,$
 Pb) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELASTİK, ELEKTRONİK,
DİNAMİK VE TERMODİNAMİK ÖZELİKLERİNİN TEORİK
OLARAK İNCELENMESİ**

Metin KILIÇ

Yüksek Lisans Tezi

Van, 2019

YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE $CsXCl_3$ ($X= Ca, Cd, Pb$) BİLEŞİKLERİNİN
YAPISAL, ELASTİK, ELEKTRONİK, DİNAMİK VE TERMODİNAMİK ÖZELİKLERİNİN
TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Metin KILIÇ

Danışman:
Prof. Dr. Fethi SOYALP

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü
Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi Anabilim Dalı
Fizik Eğitimi Bilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Van, 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Metin KILIÇ tarafından hazırlanan "Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile $CsXCl_3$ ($X=Ca, Cd, Pb$) Bileşiklerinin Yapısal, Elastik, Elektronik, Dinamik ve Termodinamik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 16/07/2019 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

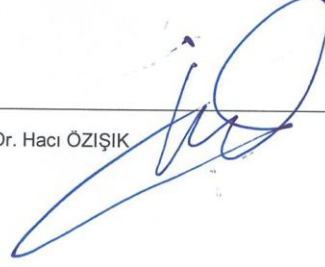


Prof. Dr. Fethi SOYALP (Başkan, Danışman)



Prof. Dr. Serhat KOCAKAYA

Doç. Dr. Hacı ÖZİŞİK



Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım.

Doç. Dr. Fuat TANHAN

Enstitü Müdürü

BİLDİRİM

Hazırladığım tezin tamamen kendi çalışmam olduğunu ve her alıntıya kaynak gösterdiğimi taahhüt eder, tezimin kâğıt ve elektronik kopyalarının Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü arşivlerinde aşağıda belirttiğim koşullarda saklanmasına izin verdiğimi onaylarım:

- Tezimin tamamı her yerden erişime açılabilir.
- Tezim sadece Yüzüncü Yıl Üniversitesi yerleşkesinden erişime açılabilir.
- Tezimin 2 Yıl süreyle erişime açılmasını istemiyorum. Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin tamamı her yerden erişime açılabilir.

16/07/2019

Metin KILIÇ

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresi boyunca mükemmel bilgisiyle, engin tecrübesiyle bana yol gösteren, yardımlarıyla ve en önemlisi sıkılmadan sabırla yanımda olan, tezimin sonuçlandırılmasında büyük emeği geçen değerli hocam sayın Prof. Dr. Fethi SOYALP'a teşekkür ederim.

Tezime olan katkılarından dolayı tez jürimdeki değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca akademik hayat tarzıma tahammüllerinden ve desteklerinden dolayı sevgili eşim Tuba'ya, çocuklarım Tuğçe Melis ve Muhammed Talha'ya teşekkür ederim.

Ayrıca hayatım boyunca bana maddi ve manevi desteklerinden dolayı Annem ve Babama sonsuz teşekkür ederim.

2019

Metin KILIÇ

ÖZET

KILIÇ, Metin. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile $CsXCl_3$ ($X=Ca, Cd$ ve Pb) Bileşiklerinin Yapısal, Elastik, Elektronik, Dinamik ve Termodinamik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Van, 2019.

Bu tez çalışmasında $E2_1$ yapıdaki $CsXCl_3$ ($X= Ca, Cd$ ve Pb) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, dinamik ve termodinamik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile pseudo-potansiyel (PP) yaklaşımı çerçevesinde, yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) kullanılarak hesaplandı. $CsXCl_3$ ($X= Ca, Cd$ ve Pb) yapısı için optimize edilmiş örgü sabitleri, bağımsız elastik sabitleri, hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre birinci dereceden türevleri rapor edilmiş ve daha önceki mevcut deneysel ve teorik hesaplamalar ile karşılaştırılmıştır. Bu bileşiklerin elektronik bant yapıları ve elektronik durum yoğunlukları hesaplandı. Yoğunluk fonksiyoneli teorisine (YFT) dayalı doğrusal-tepki yaklaşımı kullanılarak fonon dispersiyon eğrileri, parçalı ve toplam fonon durum yoğunluğu eğrileri elde edildi. Her üç bileşik için sabit hacim ve sabit basınçtaki öz ısıları sıcaklığa bağlı değişimleri hesaplandı.

Anahtar kelimeler

$CsCaCl_3$, $CsCdCl_3$, $CsPbCl_3$ yapısal, elastik, elektronik, dinamik, termodinamik, fononlar.

ABSTRACT

KILIÇ, Metin. Theoretical Analysis of Structural, Electronic, Elastic, Dynamic And Thermodynamic Properties of Some $CsXCl_3$ ($X=Ca, Cd$ and Pb) Compounds With Density Functional Theory, Msc Thesis, Van, 2019.

In this thesis study, first-principles calculations of structural, electronic, elastic, dynamic and thermodynamic properties of the $CsXCl_3$ ($X= Ca, Cd$ and Pb) compounds in $E2_1$ structure are presented, using the pseudo potential plane-wave approach based on density functional theory, within the local density functional approximation. The optimized lattice constants, independent elastic constants, bulk modules, and first-order pressure derivative of the bulk modules are reported for the $CsXCl_3$ ($X= Ca, Cd$ and Pb) structure and compared with earlier experimental and theoretical calculations. The electronic band structures, total and partial density of states have been calculated. A linear-response approach to Density Functional Theory (DFT) is used to derive the phonon dispersion curves, and the vibrational total complete and partial density of states. Thermodynamics properties such as temperature dependence of heat capacities, have been successfully calculated.

Key Words

$CsCaCl_3, CsCdCl_3, CsPbCl_3$ structural, elastic, electronic, dynamic, thermodynamic, phonons.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
BİLDİRİM	i
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
1. BÖLÜM: GİRİŞ	1
1.1. CsXCl₃ (X= Ca, Cd ve Pb) Bileşikleri	3
2. BÖLÜM: MATERYAL ve METOD	6
2.1. Kristal Yapılar	6
2.2. Örgü Çeşitleri	8
2.2.1. İki Boyutlu Örgü Türleri	9
2.2.2. Üç Boyutlu Örgü Türleri	11
2.2.3. Ters Örgü Vektörleri	12
2.2.4. Basit Kübik Örgü ve Doluluk Oranı	14
2.2.5. Birinci Brillouin Bölgesi ve Yüksek Simetri Noktaları	14
2.2.6. Miller İndisleri.....	15
2.2.7. Kübik Kristal Sistemlerde Örgü Vektörleri ve Hacim Hesaplaması.....	16
2.3. Bazı Basit Kristal Yapılar	17
2.3.1. Sodyum Klorür Yapısı	18
2.3.2. Sezyum Klorür Yapısı	18
2.3.3. Elmas Yapısı	19
2.3.4. Kübik Çinko Sülfür Yapısı.....	20
2.4. Kristallerin Elektronik Bant Yapısı	21
3. BÖLÜM: KURAMSAL ÇERÇEVE	23
3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)	23
3.2. Schrödinger Denklemi	23
3.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	25
3.4. Hartree -Fock Yaklaşımı	26

3.5. Thomas-Fermi Teorisi	27
3.6. Hohenberg - Kohn Teoremleri	28
3.7. Yoğunluk Fonksiyonel Teori	30
3.8. Kohn-Sham Denklemleri	31
3.9. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı ve Ötesi.....	33
3.10. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA).....	35
3.11. Pseudo Potansiyel Metod (PP).....	35
4. BÖLÜM: ELASTİK VE TERMODİNAMİK TEORİ	38
4.1. Elastik Özellikler	38
4.2. Yöntem	38
4.3. İkinci Dereceden Elastik Sabitlerin Hesaplanması	41
4.4. Termodinamik Özellikler	46
4.5. Fonon Kavramı.....	47
4.5.1. Tek Atomlu Örgü Titreşimleri	47
4.5.2. İki Atomlu Örgü Titreşimleri	49
4.5.3. Üç Boyutta Kristallerin Örgü Titreşimleri	50
4.5.4. Fonon Frekanslarının Durum Yoğunluğu	51
4.5.5. Durum Yoğunluğu İçin Einstein Modeli.....	52
5. BÖLÜM: BULGULAR.....	54
5.1. Giriş	54
5.2. $CsXCl_3$ ($X = Ca, Cd$ ve Pb) Bileşiklerinin Yapısal ve Elastik Özellikleri	54
5.3. $CsCaCl_3$, $CsCdCl_3$ ve $CsPbCl_3$ Bileşiklerinin Elektronik Özellikleri.....	59
5.4. $CsCaCl_3$, $CsCdCl_3$ ve $CsPbCl_3$ Bileşiklerinin Dinamik Özelliklerinin Hesaplanması.....	62
5.5. $CsCaCl_3$, $CsCdCl_3$ ve $CsPbCl_3$ Bileşiklerinin Termodinamik Özelliklerinin Hesaplanması.....	64
6. BÖLÜM: SONUÇ	66
KAYNAKÇA	68

SİMGELER DİZİNİ

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

Simgeler	Açıklama
\vec{a}	Baz vektörü
\vec{G}	Ters örgü vektörü
\vec{T}	Öteleme vektörü
V_c	İlkel hücrenin hacmi
H_{kl}	Miller indisleri
\vec{r}	Yer değiştirme vektörü
v_b	Brillouin bölgesinin hacmi
$\Gamma(\vec{q})$	Dalga vektörü değerlerinin durum yoğunluğu
λ	Dinamik matrisin öz değeri
\vec{g}_j	Modların sayısı
$\vec{V}_{gj}(\omega_j)$	Modların grup hızı
ω	Frekans
ω_D	Deby frekansı
$\tilde{\omega}_E$	Optik frekans
c_V	Özgül ısı
c_E	Einstein özgül ısısı
c_D	Deby özgül ısısı
\vec{q}	Dalga vektörü
$C_{\alpha\beta}$	Elastik modülü
C	Elastik Tensör
$\Psi_n(\mathbf{r}_n)$	Elektronun dalga fonksiyonunu
$F(V, T)$	Helmholtz serbest enerjisi
G	Gibbs serbest enerjisi
U	İç enerji
B_S	İzotermal hacim modülü

C_P	Adyabatik hacim modülü
C_V	Sabit basınçtaki ısı kapasitesi
B	Bulk modülü
E	Young modülü
\vec{k}	Fonon dalga vektörü
$\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$	Ters örgü ilkel vektörleri
σ_{ij}	Zor tensörü
ε_{ij}	Zorlanma tensörü
Z_A, Z_B	Çekirdeklerin atom numaraları
\vec{r}_i, \vec{r}_j	Elektronların koordinatları
\vec{R}_A, \vec{R}_B	Çekirdeğin koordinatları
E_{tot}	Toplam enerji
$E_{\text{nük}}$	Çekirdeklerin itme enerjisi
E_{kor}	Korelasyon enerjisi
Φ_{SD}	Slater determinantı
\hat{T}	Elektron-çekirdek etkileşiminin kinetik enerjisi
\hat{V}_{ee}	Elektron-elektron itme potansiyeli
\hat{V}_{ei}	Elektron üzerindeki çekirdeğe uygulanan çekici potansiyel
$\chi(\{\vec{R}_I\})$	Nükleer dalga fonksiyonu
$\mathbf{v}(\mathbf{r})$	Elektron yük yoğunluğu
$V_{\text{scf}}(\mathbf{r})$	Öz-uyum yoğunluk fonksiyonun potansiyeli
ϵ_x	Değiş-tokuş enerjisi
ϵ_c	Korelasyon enerjisi
V_R	İtici potansiyel operatörü
E_i	Enerji öz değerleri
Ψ_i	Dalga fonksiyonu
\vec{G}	Ters örgü vektörü

Kısaltmalar**YFT****GGA****KS****YYY****PP****HF****LO****LA****TO****TA****QE****HM****DFT****PDOS****SC****FC****BCC****Açıklama**

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı

Khon-Sham

Yerel yoğunluk yaklaşımı

Pseudo-potansiyel

Hartree-Fock

Boyuna optik mod

Boyuna akustik mod

Enine optik mod

Enine akustik mod

Quantum Espresso

Hacim modülü

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi

Parçalı durum yoğunluğu

Basit kübik

Yüzey merkezli kübik

Hacim merkezli kübik

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1. Üç boyutta 14 örgü türü	9
Tablo 2. Basit kübik, basit hekzagonal, yüzey merkezli kübik ve cisim merkezli kübik örgülerin, a birimlerinde, ilkel vektörleri.....	13
Tablo 3. Basit kübik, basit hekzagonal, yüzey merkezli kübik ve cisim merkezli kübik örgülerin $2\pi/a$ birimi ile ilkel ters örgü vektörleri	13
Tablo 4. $C_{\alpha\beta}$ ve C_{ijkl} 'nin indisleri arasındaki voight bağıntıları.....	40
Tablo 5. Farklı kristal yapılara karşılık gelen kristal tipi, uzay grup numarası, bağımsız elastik sabitlerin sayısı ve bazı prototip malzemeler.....	43
Tablo 6. Voigt notasyonunda genel ifade edilen ve elastik tarafından enerji yaklaşımında kullanılan deformasyon tipleri (i: gerilme tensörü bir vektör) ..	44
Tablo 7. Stres (baskı) yaklaşımı için seçilmiş bazı deformasyon tipleri.....	44
Tablo 8. CsCaCl_3 bileşiklerin hesaplanan örgü sabitleri $a(\text{Å})$, hacim modülleri $B(\text{GPa})$, hacim modülünün basınca göre birinci dereceden türevleri B' ikinci mertebeden elastik sabitleri C_{11} , C_{12} ve C_{44} (GPa).	55
Tablo 9. CsCdCl_3 bileşiklerin hesaplanan örgü sabitleri a (Å), hacim modülleri $B(\text{GPa})$, hacim modülünün basınca göre birinci dereceden türevleri B' , deneysel (Dny.) ve ikinci mertebeden elastik sabitleri C_{11} , C_{12} ve C_{44} (GPa).	55
Tablo 10. CsPbCl_3 bileşiklerin hesaplanan örgü sabitleri a (Å), hacim modülleri $B(\text{GPa})$, hacim modülünün basınca göre birinci dereceden türevleri B' , deneysel (Dny.) ve ikinci mertebeden elastik sabitleri C_{11} , C_{12} ve C_{44} (GPa).....	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. CsCaCl ₃ bileşiğinin kübik yapısı	4
Şekil 2. İdeal bir kübik perovskite yapısı.....	4
Şekil 3. CsPbCl ₃ yapısı	5
Şekil 4. Kristal örgü, birim hücre ve üç boyutlu ilkel kristal örgü	7
Şekil 5. Wigner-Seitz ilkel hücre	7
Şekil 6. (a) FCC(üç boyutta wigner-Seitz hücresi), (b) BCC(üç boyutta wigner-Seitz hücresi).....	8
Şekil 7. İki boyutta örgü türleri.....	10
Şekil 8. Yedi kristal sistemine ait toplam 14 farklı kristal örgü geometrisi	11
Şekil 9. Bir kristalin; (a) Gerçek örgüsü, (b) Ters örgüsü (Dildar, 2013).....	13
Şekil 10. Basit kübik örgü ve hücre vektörleri	14
Şekil 11. Basit kübik yapının brillouin bölgesi.....	15
Şekil 12. Yüzey merkezli kübik örgünün brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları.....	15
Şekil 13. Kübik yapıda bazı düzlemler ve miller indisleri.....	16
Şekil 14. Sodyum klorür NaCl yapısı	18
Şekil 15. Sezyum klorür (CsCl).....	19
Şekil 16. Elmas yapının kübik hücresindeki atom konumlarının küpün bir yüzündeki izdüşümü.....	19
Şekil 17. Elmasın kristal yapısı. Bu şekilde elmasın dört yüzlü bağ yapısı görülmektedir	20
Şekil 18. Kübik çinko sülfürün kristal yapısı.....	20
Şekil 19. Katılarda band oluşumu.....	21
Şekil 20. Enerji bantlarına göre katıların sınıflandırılması (a:iletken, b:yarı iletken ve c: yalıtkan).....	22
Şekil 21. Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış grafiği	33

Şekil 22. Çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom	36
Şekil 23. Pseudo-potansiyel ve dalga fonksiyonu.....	37
Şekil 24. Sırasıyla, (a) boyuna sıkıştırma, (b) enine genişletme, (c) kayma modülü'nün iki boyutlu gösterimi (Tsymbal, 2011).....	40
Şekil 25. İkinci dereceden elastik sabitlerinin hesaplama akış şeması	42
Şekil 26. Kütleleri özdeş kuvvet sabiti C olan tek atomlu kristal yapı	48
Şekil 27. Frekansın dalga vektörüne göre değişim grafiği	48
Şekil 28. İki atomlu frekansın dalga vektörüne göre değişim grafiği.....	50
Şekil 29. Üç boyutta tek atomlu örgüde akustik mod.....	51
Şekil 30. Üç boyutta iki atomlu örgüde optik ve akustik mod.....	51
Şekil 31. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Einstein ve Deby özgül ısısı.....	52
Şekil 32. $E2_1$ kübik yapıdaki CsCaCl ₃ için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerji eğrisi.....	57
Şekil 33. $E2_1$ kübik yapıdaki CsCdCl ₃ için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerji eğrisi.....	57
Şekil 34. $E2_1$ kübik yapıdaki CsPbCl ₃ için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerji eğrisi.....	58
Şekil 35. Yüksek simetri yönleri boyunca $E2_1$ kübik yapıdaki CsCaCl ₃ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri	60
Şekil 36. Yüksek simetri yönleri boyunca $E2_1$ kübik yapıdaki CsCdCl ₃ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri	61
Şekil 37. Yüksek simetri yönleri boyunca $E2_1$ kübik yapıdaki CsPbCl ₃ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri	62
Şekil 38. $E2_1$ kübik yapıdaki CsCaCl ₃ bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluğu eğrileri	63
Şekil 39. $E2_1$ kübik yapıdaki CsCdCl ₃ bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluğu eğrileri.....	63
Şekil 40. $E2_1$ kübik yapıdaki CsPbCl ₃ bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluğu eğrileri.....	64
Şekil 41. CsXCl ₃ (X: Ca, Cd ve Pb) bileşiklerinin sıcaklığa bağlı serbest enerji değişimleri.....	65

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Perovskit bileşikler katı hal fiziğinde çok karşılaşılan yapılardır. Perovskit bileşikler araştırmacılar tarafından oldukça ilgi görmüş ve birçok uygulama alanı bulmuştur. Klorlu kompleks bileşikler önemli ve ilginç fiziksel özelliklerinden dolayı yapısal, elektronik, optik ve termodinamik özellikler son zamanlarda birçok araştırmacı ve bilim insanının dikkatini çekmiştir. Bu da fizikçilerin yoğun ilgi gösterdikleri alanlardan biri haline gelmiştir.

Perovskit bileşikler hem teorik hem de deneysel açıdan çok ilginç özelliklere sahiptirler. Yüksek termoelektrik güç, ferroelektrik, süper iletkenlik, spin bağımlı taşıma ve muazzam manyeto-direnç gösterirler. Bu perovskit yapılar sensör, substrat ve katalitik elektrotlar olarak kullanılır. Yapılan araştırmalar bu kristallerin yakıt pilleri ve optoelektronik için çok iyi bir gelecek vadedtiğini göstermektedir (G. Murtaza, Iftikhar Ahmad. 2011).

Perovskit bileşikler yakıt hücreleri ve hidrojen sensörlerinde de kullanılmaktadır. Kristal büyütme işlemleri ve polikristal silikonlu güneş pillerinin katılaştırılması süreçlerinde önemli bir iş görür. (Hayatullah ve ark., 2013).

Kübik perovskit olan $CsCaCl_3$ bileşiğinin yapısal, elastik, elektronik ve optik özellikleri ab-initio metoduyla incelendi. Değişim-korelasyon fonksiyoneli, yerel yoğunluk yaklaşımı ve genel gradyant yaklaşımı kullanılarak araştırılmıştır (Ephman Babu, K., Muralı, N. ve ark., 2013).

Bahaa. M. Ilyas ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada perovskit yapısına sahip olan üçlü klorürler, geniş bant boşluklarına sahip oldukları için büyük uygulama alanlarına sahiptir. $CsXCl_3$ ($X = Pb, Cd$) kübik perovskit bileşikler, belirli basınç (sırasıyla $CsCdCl_3$ ve $CsPbCl_3$ için 0-20 GPa ve 0-40 GPa) ve belirli sıcaklık (sırasıyla $CsCdCl_3$ ve $CsPbCl_3$ için 161-283 K ve 107-188 K) sınırları altında herhangi bir faz geçişi göstermez. Yarı iletken kübik perovskite $CsPbCl_3$ ve $CsCdCl_3$ birim hücrelerinin yapısal, elastik, elektronik, optik ve termodinamik özellikleri ultra soft pseudo-potansiyel düzlem dalgalar (Trouiller-Martins) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu araştırmacıların yaptığı çalışmada hem yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) hem de

genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) kullanılmıştır. Her iki bileşik (CsCdCl_3 ve CsPbCl_3) için hesaplanan GGA / LDA örgü parametresi deneysel ve teorik verilerle mükemmel bir uyum içinde olduğunu belirtmişlerdir.

CsCdCl_3 'ün enerji band yapısının Γ -R dolaylı bant aralıklı olduğunu, CsPbCl_3 'ün doğrudan bant aralıklı R-R'nin değerlik bantlarını iletim bantlarından ayırdığı Bahaa. M. Ilyas ve arkadaşları tarafından görülmüştür. Kübik perovskit bileşiğinin CsXCl_3 ($X=\text{Pb}$, Cd) elastik sabitlerinin basınç bağımlılığı, Young, bulk, shear modülü, Kleinman parametresi, elastik anizotropi faktörü, elastik dalga hızı, Debye sıcaklığı ve fonon durumlarının yoğunluğu teorik olarak birçok araştırmacı tarafından hesaplanmıştır (Bahaa. M. Ilyas, Badal. H. Elias, 2016).

Madan Lal ve Shikha Kapila'nın 2017 de Kübik perovskit bileşik olan CsCaCl_3 ve KCdF_3 'ün Ab-initio çalışmaları yapısal, elektronik, optik ve mekanik özellikleri FP-LAPW yöntemi kullanarak hesaplandı. Değiş-tokuş korelasyon etkileri yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA), genelleştirilmiş gradient yaklaşımı (GGA) ve Becke-Johnson (mBJ) değişim potansiyeli ile kafes sabiti hesaplandı. Deney sonucu elektronik bant yapısı ve elektronik durum yoğunluğu hesaplandı. Bu bileşiklerin dolaylı enerji band aralığına (M- Γ) sahip oldukları belirtildi (Madan Lal ve Shikha Kapila, 2017).

Perovskit bileşikler elektronik, manyetik, piezoelektrik, optik, katalitik ve manyetorezistif özelliklerinden dolayı malzeme bilimi tarafından ilgi odağı haline gelmiştir. Bu kristaller, elektrik seramikleri, jeofizik, astrofizik, parçacık hızlandırıcıları, fisyon ve füzyon reaktörleri için çok önemlidir. Yarı iletken perovskite olan CsCdCl_3 'ün yapısal, elastik elektronik, optik ve termodinamik özelliklerini GGA ve LDA içerisinde düzlem dalga (PP-PW) yöntemi kullanarak B.Ghebouli ve arkadaşları tarafından incelendi.

CsPbCl_3 nano kristallerinde birkaç optik fonon modunun bulunması, geometrik olarak sınırlı fononlara sahip olması bu kristalin incelenmesini önemli kılmaktadır. (P.Nemec ve P.Maly, 2005).

Y. Vaills, J. Y. Buzaré tarafından CsCaCl_3 perovskiti ile bazı kübik ve tetragonal

kristallerin $T_c = 95$ K sıcaklığında X ışını incelemeleri ve faz geçişleri incelendi. Dovgii, Ya. O. ve arkadaşları klorlu perovskit olan $CsCdCl_3$ ve bazı tekli kristallerin elektronik yapısını araştırmışlar. Araştırmada $CsCdCl_3$ bileşiğinin geniş bant aralığına sahip yarı iletken olduğu ve radyasyon için iyi bir sintilatör olarak kullanılabileceği sonucuna varmışlar (Dovgii, Ya. O. ve ark., 1990).

Tüm bu araştırmalar gösteriyor ki ortaya çıkan bu sonuçlar detaylı incelenmelidir. Bu nedenle çalışmamız yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile $CsXCl_3$ ($X= Ca, Cd$ ve Pb) bileşiklerinin yapısal, elastik, elektronik, dinamik ve termodinamik özellikler teorik olarak incelendi. Örgü sabitleri, elektronik bant yapısı, durum yoğunlukları eğrileri, fonon dispersiyon, fonon durum yoğunluğu eğrileri ve termodinamik özellikler hesaplandı. Literatürdeki mevcut verilerle karşılaştırıldı.

1.1. $CsXCl_3$ ($X= Ca, Cd$ ve Pb) Bileşikleri

Klorlu perovskitler grubuna ait bileşiklerin genel kimyasal formülü $CsXCl_3$ 'tür. Burada X ($X= Ca, Cd$ ve Pb) sırasıyla toprak alkali metali, geçiş metali ve ana grup metalleri anlamına gelir. Perovskitlerin, gezegenimizin toplam kütesinin yarısını oluşturduğu tahmin ediliyor. Perovskite; magnezyum, silikon ve oksijenden oluşan bir mineraldir. Perovskitler, ismini Rus mineralog Count Lev Perovski'den alan bir mineral ailesidir.

İncelediğimiz bu bileşiklerin ($CsCaCl_3, CsCdCl_3$ ve $CsPbCl_3$) yapısında bulunan elementler hakkında kısaca değinmek istersek;

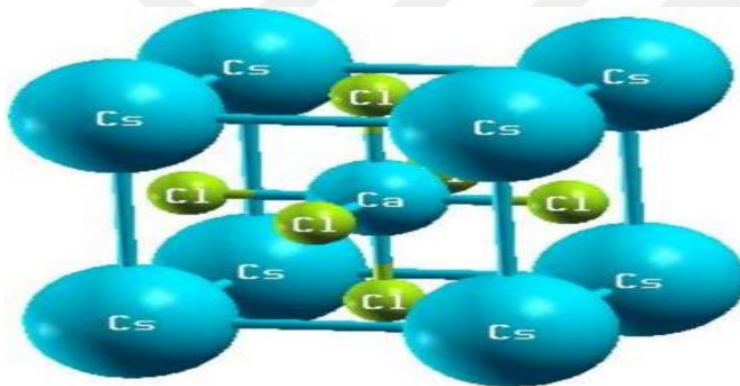
Sezyum (Cs) atomu, bir alkali metaldir. Atom numarası 55, atom ağırlığı 132,905 g/mol yarılanma süresi yaklaşık otuz yıldır. Yoğunluğu 1,90 gr/cm³ tür. 28 °C eriyen 705 °C de kaynar. Doğada ender rastlanan bir elementtir.

Kalsiyum (Ca) atomu, bir toprak alkali metaldir. Latince 'calx' yani 'kireç' anlamına gelir. Atom kütlesi 40,078 g/mol, atom numarası 20 °C erime noktası 842 °C dir. Kireçtaşı, mermer ve tebeşir kayaçların da ana bileşenidir. Toryum, uranyum ve zirkonyum gibi metallerin hazırlanmasında ve çeşitli alaşımları elde etmede kullanılır.

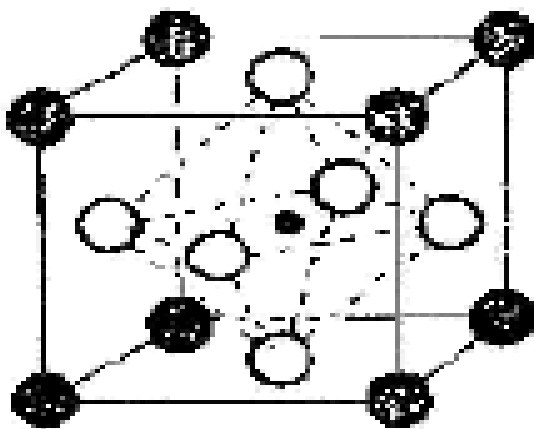
Kadmiyum (Cd), elektrik, seramik, pil ve akü gibi birçok üründe kullanılan bir metaldir. En tehlikeli ağır metaller arasında yer alır. Kütlesi 112,411 g/mol, erime noktası 321,1 °C ve kaynama noktası 767 °C'dir. Kadmiyum, endüstride oksidasyona direnci ve kolay kaplaması sebebi ile en çok çelik kaplamıcılığında kullanılır.

Kurşun (Pb), periyodik cetvelde 4A grubunda yer alır. Doğada serbest halde ender olarak bulunur. Daha çok başka minerallerle bileşik halde bulunur. Atom numarası 82 ve atom kütlesi 207,19 g/mol olan bir elementtir. Erime sıcaklığı 327,5 °C ve kaynama sıcaklığı 1740 °C'dir. Doğada kütle numaraları 204, 206, 207 ve 208 olmak üzere dört izotopu vardır. Genelde başka minarellerle bileşik oluştururlar. Daha çok sanayide kullanılır ve işlenmesi kolay olan bir elementtir.

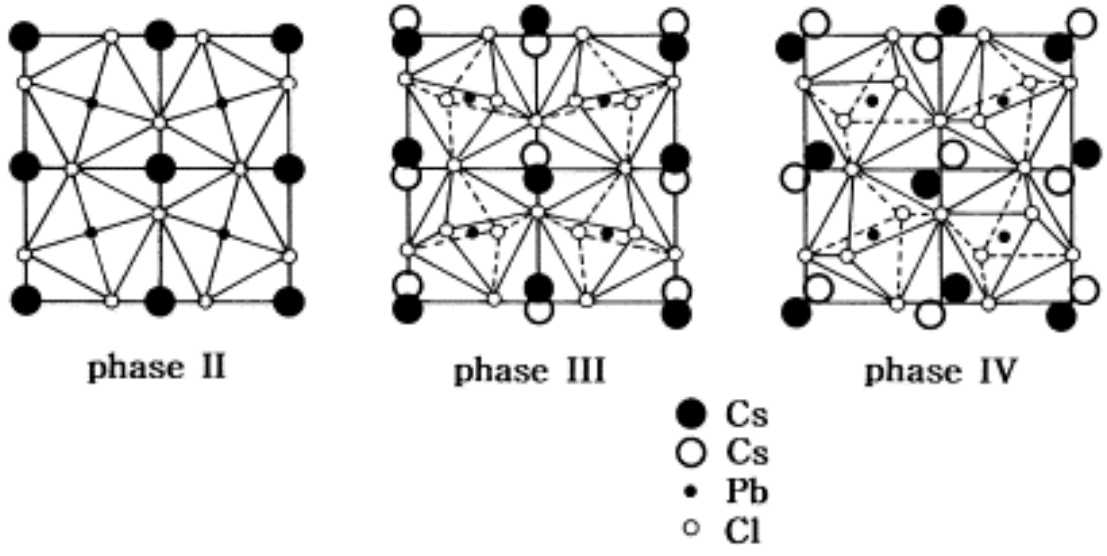
Klor (Cl), periyodik tabloda 7A grubunda bulunur. Zehirleyici ve tahriş edici bir gazdır. Klor karbon hariç ametallerle de etkileşir. Kütlesi 35,45 g/moldür.



Şekil 1. CsCaCl₃ bileşiğinin kübik yapısı



Şekil 2. İdeal bir kübik perovskite yapısı



Şekil 3. CsPbCl_3 yapısı

2. BÖLÜM

MATERYAL ve METOD

2.1. Kristal Yapılar

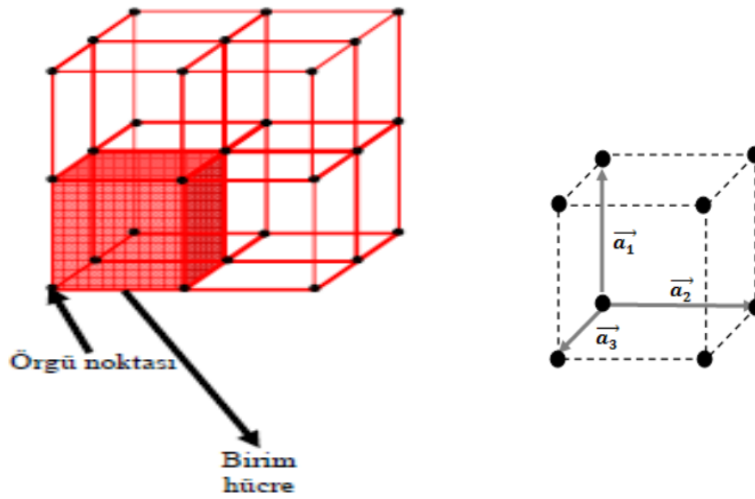
Kristal yapılar, belirli bir düzen içinde bir araya gelen atomların oluşturdukları yapılara kristal yapılar denir. Kristallerde gözlenen en önemli özelliklerden biri de simetrik yapıda olmalarıdır. İdeal bir kristal sonsuz sayıdaki atomların tekrarı ile oluşmuş yapılardır. Üç boyutlu kristaller \vec{a}_1 , \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 öteleme vektörleri ile tanımlanır.

$$\vec{r} = \vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.1)$$

Buradan şunu anlamamız gerekir \vec{r} konumlu bir yerde baktığımızda kristalin görünümü nasıl ise \vec{r}' konumda da aynı yapıyı görürüz. Yukarıda ifade edilen n_1, n_2 ve n_3 tam sayılardır. \vec{a}_1, \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 vektörlerine ilkel öteleme vektörleri denir. Bir kristal yapı aşağıdaki gibi formüle edilebilir.

Kristal Yapı = Örgü + Baz

İlkel hücre kristal öteleme durumunu tekrarlayarak var olan örnek uzayı doldurur. İlkel hücre bir minimum-hacim hücresidir. Her ilkel hücre için daima bir örgü noktası ya da örgü noktaları vardır. Bunu aşağıdaki Şekil 4'te açık bir şekilde görebiliriz.

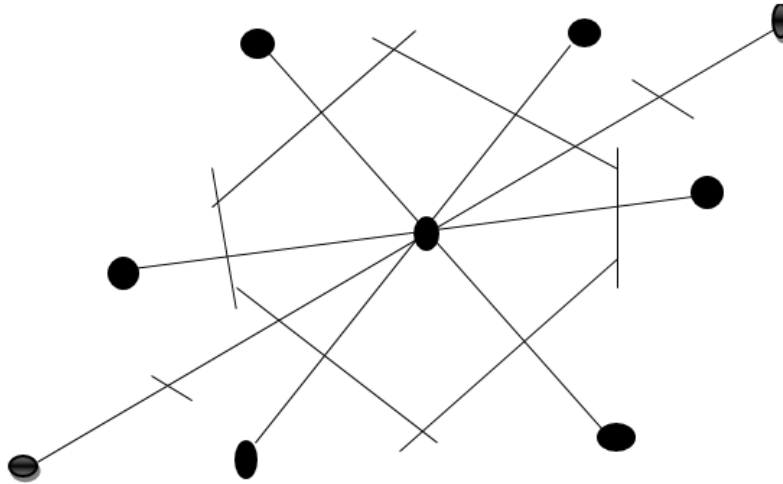


Şekil 4. Kristal örgü, birim hücre ve üç boyutlu ilkel kristal örgü (Erkişi, 2007)

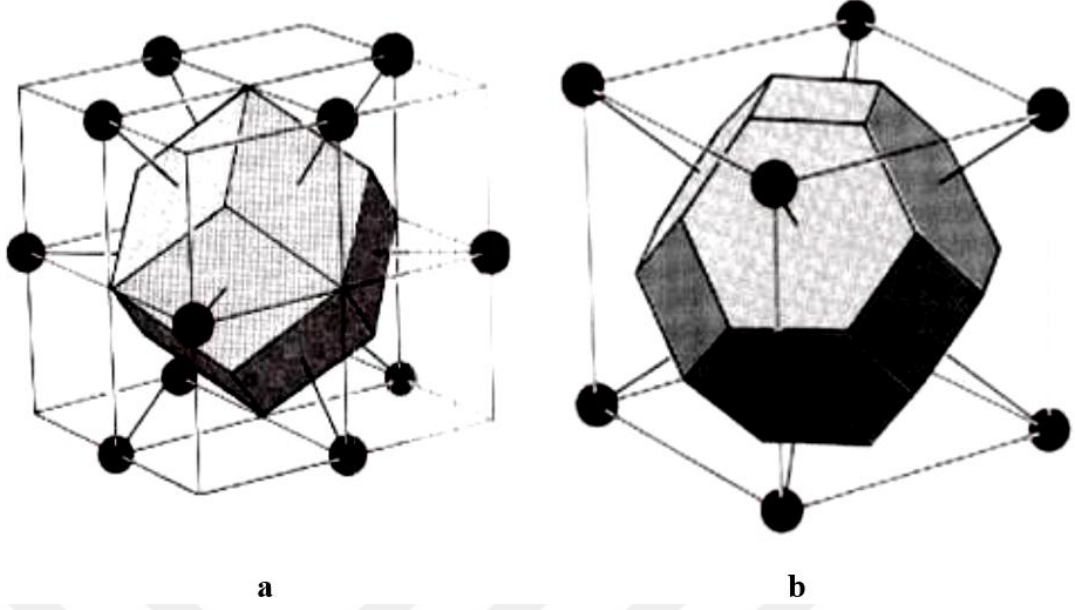
Eksenleri \vec{a}_1 , \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 olan paralel kenarlı prizmanın hacmi şu şekildedir;

$$V_c = | \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 | \quad (2.2)$$

İlkel hücrenin önemli tiplerinden biri de Wigner-Seitz hücresidir. Bu hücre orjine göre simetriktir. Wigner-Seitz hücresine göre orjinde bir örgü seçilir ve bu orjinden eşit uzaklıkta iki noktaya doğru doğrular çizilir. Çizilen bu doğruların hacmi en küçük hacimli hücreler oluştururlar. Bu tür hücrelere Wigner-Seitz ilkel hücreleri denir.



Şekil 5. Wigner-Seitz ilkel hücre



Şekil 6. (a) FCC (üç boyutta wigner-Seitz hücresi), (b) BCC (üç boyutta wigner-Seitz hücresi)

Merkezi noktadan itibaren çizilen öteleme vektörlerinin orta dikme düzlemlerinin kapattığı bölgeye üç boyutta Wigner-Seitz hücresi denir. Şekil 6 (a) ve (b) de üç boyutta yüzey merkezli ve hacim merkezli kübik yapının Wigner-Seitz hücreleri gösterilmiştir.

2.2. Örgü Çeşitleri

Örgüler öteleme vektörleri uzunlukları ve aradaki açıları sınırlı olmadığı sürece sınırsız sayıda örgü çeşidi üretebilir. Genelde belli bir kurala göre sınırlı tutulan örgü çeşitlerine Bravis örgü çeşitleri denir. Hücrelerin kenar uzunluğu \vec{a}_1 , \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 aralarındaki açılar α , β ve γ olsun işte bu parametrelere örgü parametreleri denir. Örgü parametrelerinin farklı seçimleri farklı Bravis örgü çeşidini oluşturur. Yedi kristal sistemde on dört farklı Bravis sistemi bulunmaktadır. Bunlar aşağıda Tablo 1'de gösterilmiştir (Koç, 2010).

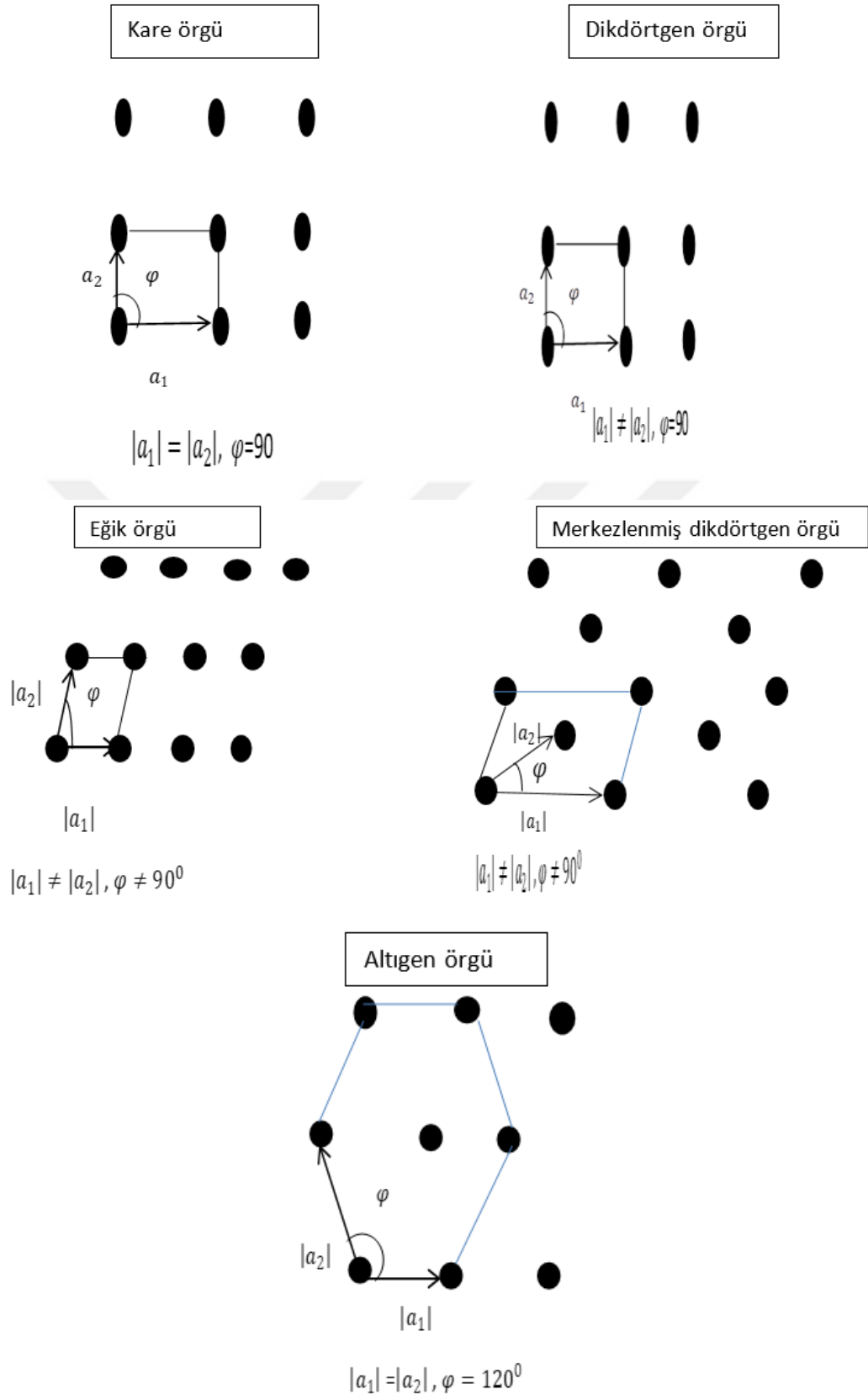
Tablo 1. Üç boyutta 14 örgü türü (Kittel, 1996)

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

Kristallerde örgü kavramını ilk ortaya atan Bravis olduğundan bunlara Bravis örgü türleri denilmiştir. İki boyutlu ve üç boyutlu örgü türleri mevcuttur. İki boyutta beş ve üç boyutta on dört Bravis örgü sabiti mevcuttur.

2.2.1. İki Boyutlu Örgü Türleri

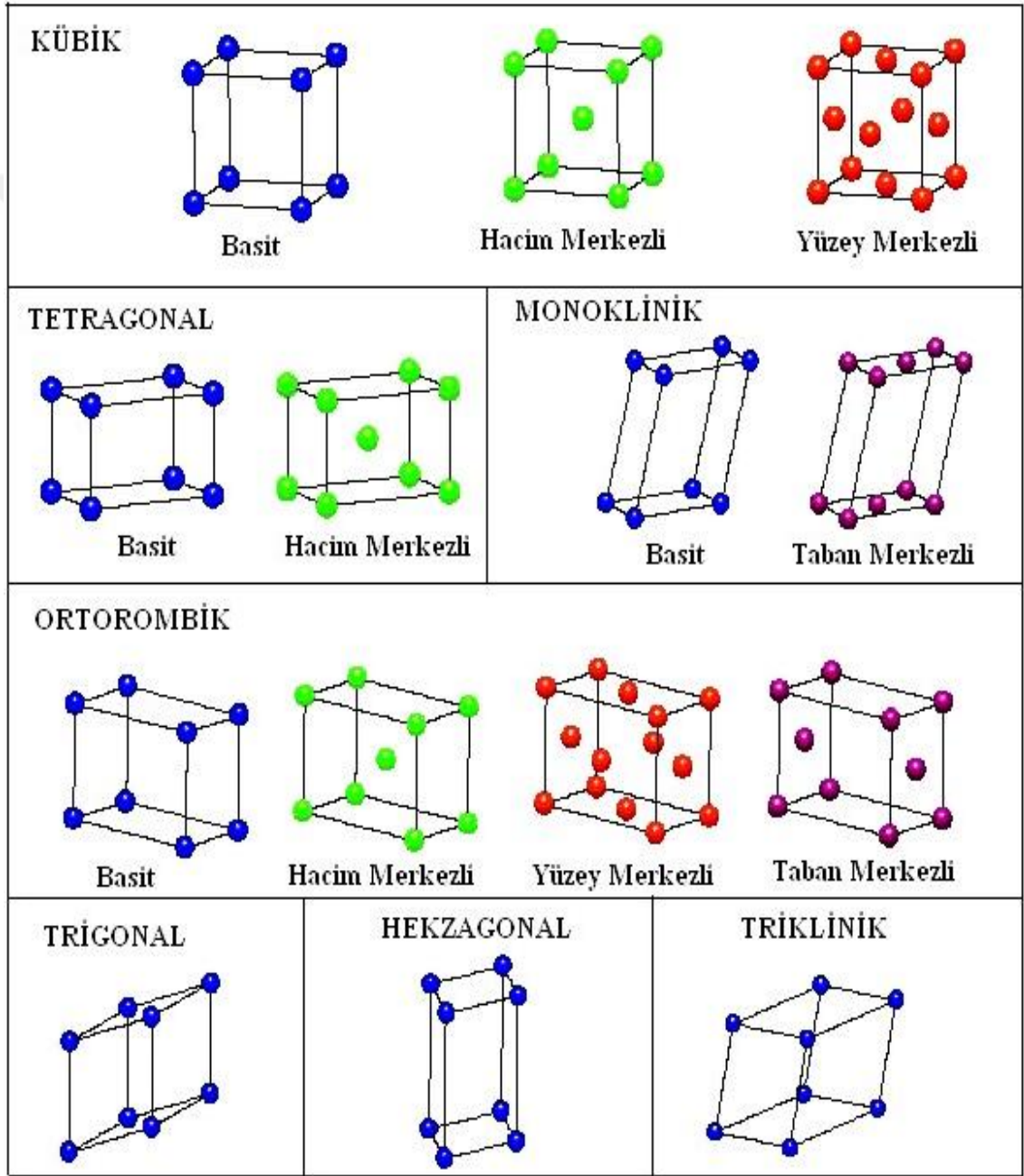
İki boyutlu Bravis örgüler kare örgü, dikdörtgen örgü, eğik örgü, merkezlenmiş dikdörtgen örgü ve altıgen örgü olmak üzere beş çeşit iki boyutlu Bravis ilkel örgü çeşidi mevcuttur. Bu iki boyutlu ilkel kristal örgüler iki vektör ve aralarındaki φ açısına göre sınıflandırılır. Bunlar Şekil 7’de verildiği gibidir.



Şekil 7. İki boyutta örgü türleri

2.2.2. Üç Boyutlu Örgü Türleri

Üç boyutlu uzayda toplam on dört tane bravis örgü vardır. Bunlardan yedi tanesi ilkel yedi tanesi ise ilkel olmayan hücreler içerir. Bir kafes sistemi için birden fazla kafes çeşidi mevcut olabilir. Örneğin kübik sistemde üç örgü vardır. Basit kübik, yüzey merkezli kübik ve hacim merkezli kafes mevcuttur.



Şekil 8. Yedi kristal sistemine ait toplam 14 farklı kristal örgü geometrisi (Koç, 2010)

2.2.3. Ters Örgü Vektörleri

Kristalde oluşan x ışını kırınım saçakları, kristal ters örgünün bir yansımasıdır. Mikroskopik görüntüde kristal yapının gerçek görüntüsünü görürüz. Periyodik yapıların analitik incelenmesinde ters örgü önemli rol üstlenmektedir. Örgü vektörleri \vec{a}_1 , \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 olarak belirlenmiş bir kristal düşünelim. Bu kristalin gerçek örgü boyutu a ise ters örgü boyutu $\frac{1}{a}$ dır. Ters örgü bir kristalin elektronik ve titreşim özelliklerini ortaya çıkartır. Bunun içinde gerekli olan dalga vektörlerinin bulunmasını sağlar. Ters örgü vektörü \vec{G} ile gösterilir.

$$\vec{G} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3 \quad (2.3)$$

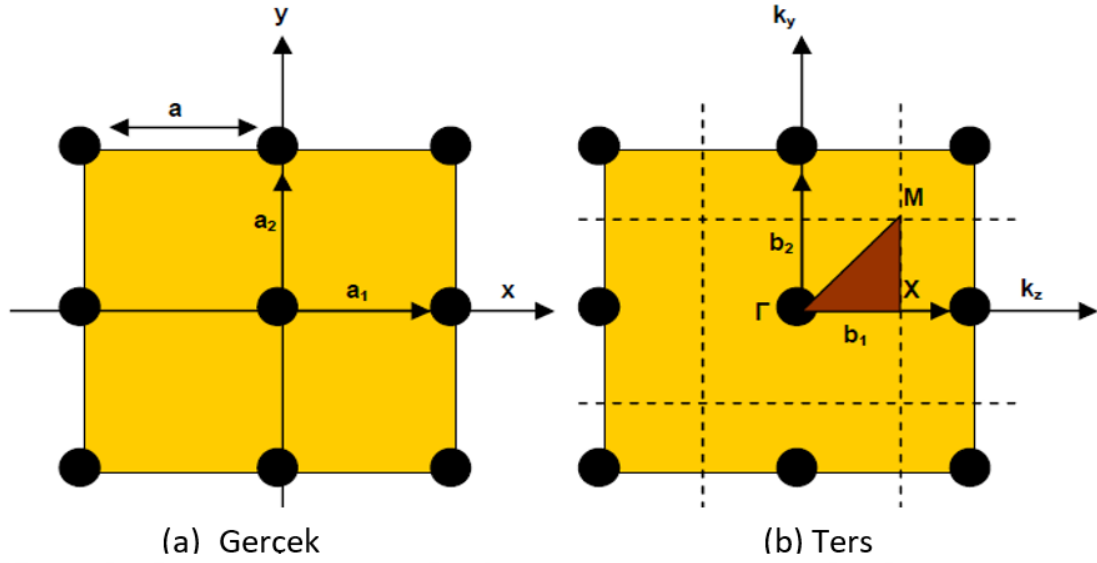
Burada m_1 , m_2 ve m_3 tam sayılardır ve bunlara miller indisleri denir. \vec{b}_1 , \vec{b}_2 ve \vec{b}_3 ters örgü eksen vektörleridir. Birim hücrelerin gerçek hacmi ve ters hacmi şu şekilde hesaplanır;

$$V_c = | \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) | \quad V'_c = | \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) | \quad (2.4)$$

Temel örgü vektörleri kullanılarak ters örgü vektörlerini elde ederiz.

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_c} \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_c} \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_c} \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (2.5)$$

Ters örgü vektörlerini oluşturduğu eksenler üzerine kurulan örgülere ters örgüler denir. Ters örgüdeki her bir ters örgü vektörü gerçek örgü düzlemine diktir. Eğer \vec{a}_1 , \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 ortogonal ise \vec{b}_1 , \vec{b}_2 ve \vec{b}_3 'te ortogonaldır. Şekil 8'de gerçek örgü ve ters örgü gösterilmiştir.



Şekil 9. Bir kristalin; (a) Gerçek örgüsü, (b) Ters örgüsü (Dildar, 2013)

Tablo 2. Basit kübik, basit hekzagonal, yüzey merkezli kübik ve cisim merkezli kübik örgülerin, a birimlerinde, ilkel vektörleri

	Basit kübik	Basit hek.	Fcc	Bcc
\vec{a}_1	(1 0 0)	(1 0 0)	$(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} -\frac{1}{2})$
\vec{a}_2	(0 1 0)	$(\frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2} 0)$	$(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$	$(-\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$
\vec{a}_3	(0 0 1)	$(0 0 \frac{c}{a})$	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$	$(\frac{1}{2} -\frac{1}{2} \frac{1}{2})$

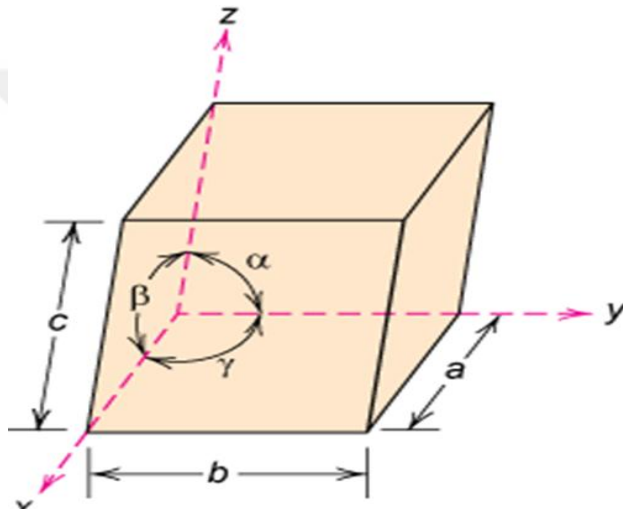
Yukarıda verilen üç boyutlu örgülerin her biri için ters örgülerin ilkel vektörleri $\frac{2\pi}{a}$ birimi ile Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Basit kübik, basit hekzagonal, yüzey merkezli kübik ve cisim merkezli kübik örgülerin $\frac{2\pi}{a}$ birimi ile ilkel ters örgü vektörleri

	Basit kübik	Basit hek.	Fcc	Bcc
\vec{b}_1	(1 0 0)	$(1 -\frac{1}{\sqrt{3}} 0)$	$(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} -\frac{1}{2})$
\vec{b}_2	(0 1 0)	$(0 \frac{2}{\sqrt{3}} 0)$	(-1 -1 -1)	(1 0 1)
\vec{b}_3	(0 0 1)	$(0 0 \frac{a}{c})$	(1 -1 1)	(1 1 0)

2.2.4. Basit Kübik Örgü ve Doluluk Oranı

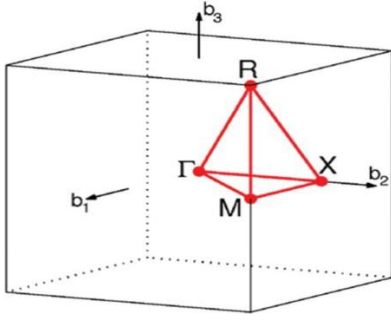
Kenar uzunluğu a birim olan simple (basit) kübik yapıdaki bir birim hücrede atom küreler sadece küpün köşelerinde bulunurlar. Her köşe bir atomun sekizde birinden oluşur. Dolayısıyla küp köşesinde her bir atomun küreye katkısı $\frac{1}{8}$ olur. Birim hücre başına küre sayısı $8 \times \frac{1}{8} = 1$ atomdur. Basit kübik örgüde doluluk oranı $\frac{\pi}{6} = 0.524$ dır. Basit veya ilkel kübik kafes (sc), birim hücrenin her bir köşesinde bir kafes noktasına sahiptir. Birim hücre vektörleri $a = b = c$ ve iç içe açıları $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ dir. Şekil 10'da basit kübik örgü ve hücre vektörleri gösterilmiştir.



Şekil 10. Basit kübik örgü ve hücre vektörleri (Kittel, 1996).

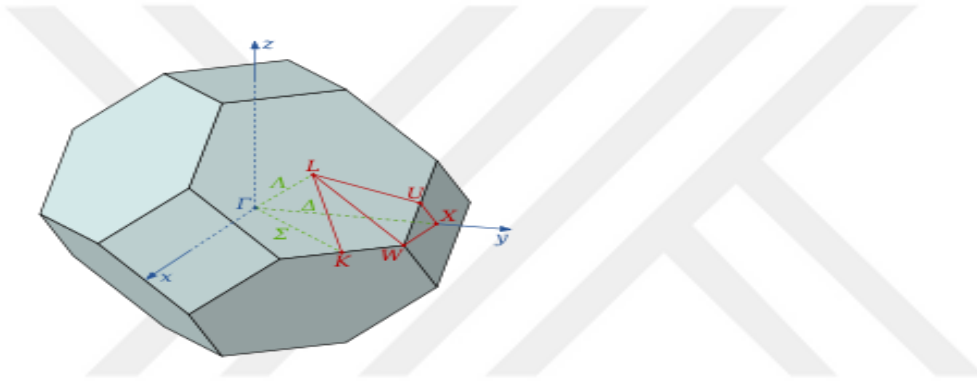
2.2.5. Birinci Brillouin Bölgesi ve Yüksek Simetri Noktaları

Birinci Brillouin bölgesi, ters örgünün orjininden çizilen ve ters örgü vektörlerini ortadan ayıran düzlemlerin oluşturduğu en küçük hacimlerdir. Bu ters örgüde Wigner-Seitz ilkel hücresi bir örgü noktası ile en yakın komşuyu birleştiren ve birbirine dik olarak ortada ayıran yalnızca merkezinde bir örgü noktası olarak içeren yapıdır (Ekiz, 2012). Basit kübik yapının birilouin bölgesi Şekil11'de gösterilmiştir.



Şekil 11. Basit kübik yapının brillouin bölgesi

Burada M: kenar merkezi, R: köşe noktası ve X: yüzey merkezidir. Aşağıda Şekil 12’de yüzey merkezli kübik örgünün brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları gösterilmiştir.



Şekil 12. Yüzey merkezli kübik örgünün brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları

Γ , L, X, W, K, U noktaları temel simetri noktaları olarak adlandırılır. Bu noktaların koordinatları ters örgüde Γ (0,0,0), L(1/2,1/2,1/2), K(3/8,3/8,3/4), X(1/2,0,1/2), W(1/4,1/2, 3/4) ve U(1/4, 5/8,5/8) şeklindedir.

İndirgenmiş Brillouin bölgesindeki temel simetri yönlerinin gösterilişi;

$$\Delta = \Gamma(0,0,0) - X(0, \frac{2\pi}{a}, 0)$$

$$\Sigma = \Gamma(0,0,0) - K(\frac{3\pi}{2a}, \frac{3\pi}{2a}, 0)$$

$$\Lambda = \Gamma(0,0,0) - L(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$$

şeklindedir.

2.2.6. Miller İndisleri

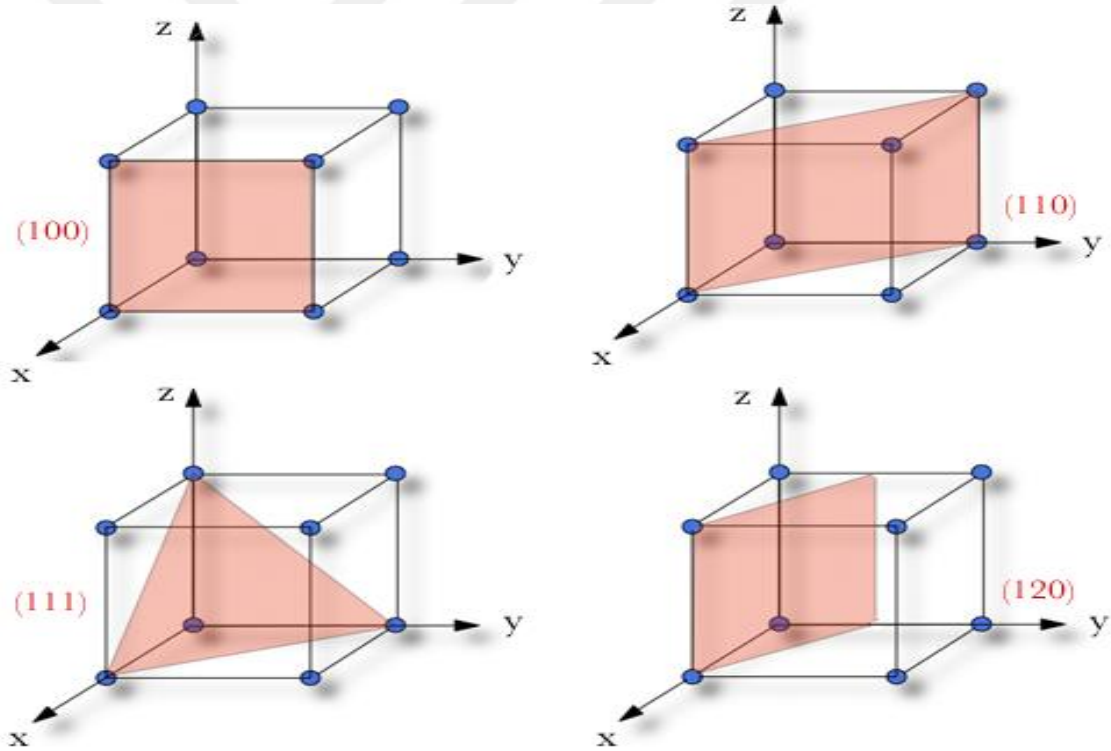
Örgü sistemlerinde birim hücrelerinin çeşitli yüzeylerini ve yönlerinin anlatımı için çizilen Miller indisleri denilen koordinasyon sayıları kullanılır. Bu nedenle kristal

yapıların analizleri için her bir düzlem miller indisleri ile anlatılmaktadır. Miller indisleri h, k, l (üç boyutta x, y, z koordinatları) ile gösterilir. Miller indisleri kullanılarak ters örgü uzayındaki bir \vec{G} vektörü aşağıdaki gibi ifade edilir

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (2.6)$$

şeklinde yazılır.

Miller indisleme yapılabilmek için önce kristal eksenin kestiği noktalar örgü sabitleri $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ belirlenir. Belirlenen örgü sabitlerin tersleri alınır. En küçük üç indirgenmiş sayı elde edilecek şekilde indirgenir. Elde edilmiş bu üç sayı kümesi o düzlemin miller indisleridir. Aşağıda bazı kübik kristallerin miller indisleri gösterilmektedir.



Şekil 13. Kübik yapıda bazı düzlemler ve miller indisleri

2.2.7. Kübik Kristal Sistemlerde Örgü Vektörleri ve Hacim Hesaplaması

Basit kübik, yüzey merkezli kübik ve hacim merkezli kübik örgüler için ilkel vektörler a birim kadardır. Aşağıda bu kübik örgüler için tanımlanan öteleme vektörleri ve hacim hesaplaması gösterilmektedir.

Basit kübik	fcc(yüzey merkezli kübik)	bcc(hacim merkezli kübik)
$\vec{a}_1 = (1, 0, 0)$	$(0, 1/2, 1/2)$	$(-1/2, 1/2, 1/2)$
$\vec{a}_2 = (0, 1, 0)$	$(1/2, 0, 1/2)$	$(1/2, -1/2, 1/2)$
$\vec{a}_3 = (0, 0, 1)$	$(1/2, 1/2, 0)$	$(1/2, 1/2, -1/2)$

$$V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| = a^3 \quad V_{fcc} = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| = a^3/4,$$

$$V_{bcc} = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| = a^3/2$$

şeklinde verilir.

Yukarıda verilen üç boyutlu örgülerin her biri için ters örgülerin ilkel vektörleri $2\pi/a$ birimi ile ters örgülerin hacim hesaplaması aşağıda gösterilmektedir.

Basit kübik	fcc(yüzey merkezli kübik)	bcc(hacim merkezli kübik)
$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (1, 0, 0)$	$\frac{2\pi}{a} (1, 1, -1)$	$\frac{2\pi}{a} (0, 1, 1)$
$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (0, 1, 0)$	$\frac{2\pi}{a} (1, -1, 1)$	$\frac{2\pi}{a} (1, 0, 1)$
$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (0, 0, 1)$	$\frac{2\pi}{a} (-1, 1, 1)$	$\frac{2\pi}{a} (1, 1, 0)$
$V' = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$	$V'_{fcc} = 4\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$	$V'_{bcc} = 2\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$

şeklinde verilir (Koç, 2010 ve Aydın, 2015).

2.3. Bazı Basit Kristal Yapılar

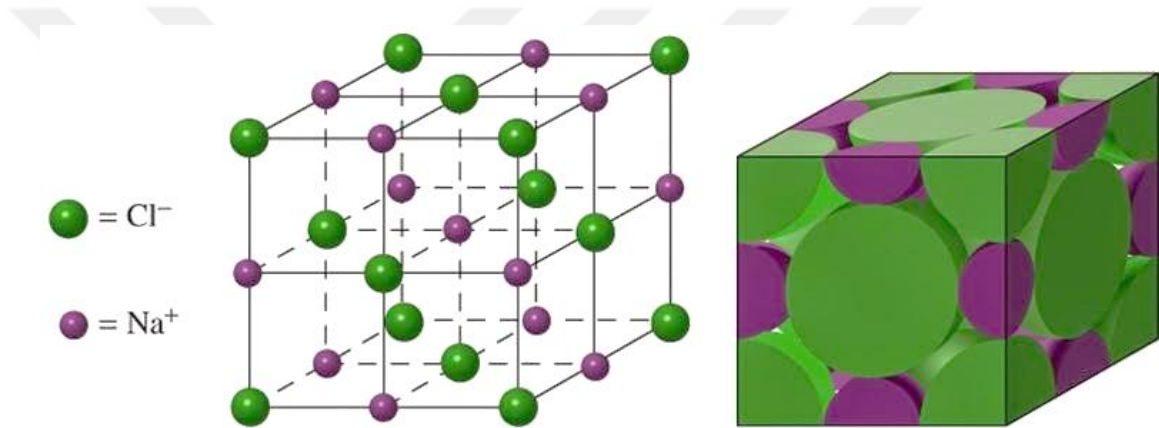
Bu bölümde biz daha çok üzerinde durulan ve ilgi konusu olan bazı kristal yapıları ele alacağız; sodyum klorür, sezyum klorür, altıgensel elmas yapısı ve kübik

çinko sülfür yapılar.

2.3.1. Sodyum Klorür Yapısı

Sodyum klorür NaCl yapısı aşağıdaki Şekil 14'te gösterildiği gibidir. Örgü, yüzey merkezli kübik olup baz, birim küpün hacim köşegenin yarısı kadar birbirinden ayrılmış olan Na^+ ve Cl^- iyonundan yapılmıştır. Her birim küpte atomların konumlarında bulunan dört birim NaCl vardır.

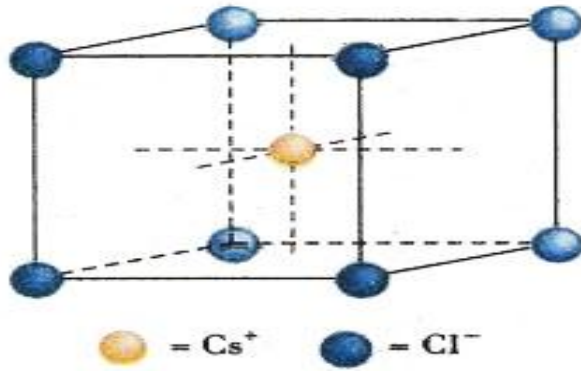
$$\begin{array}{l} \text{Cl:} \quad 0\ 0\ 0; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \\ \text{Na:} \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \quad 0, 0, \frac{1}{2}; \quad 0, \frac{1}{2}, 0; \quad \frac{1}{2}, 0, 0 \end{array}$$



Şekil 14. Sodyum klorür NaCl yapısı

2.3.2. Sezyum Klorür Yapısı

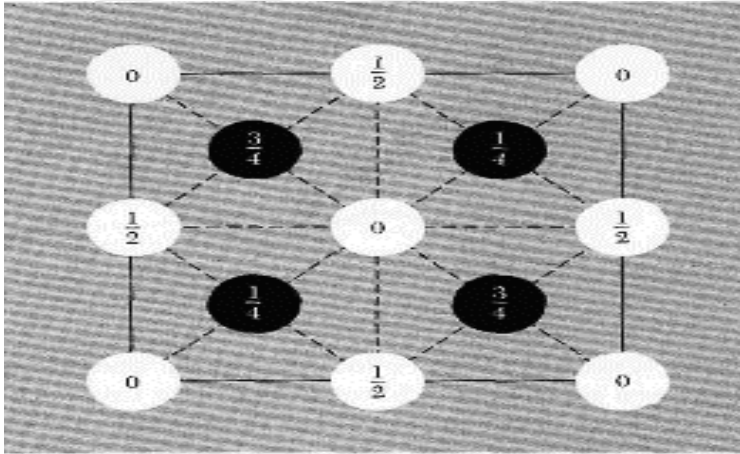
Sezyum klorür (CsCl) aşağıda Şekil 15'teki gibidir. Atomlar basit kübik uzay örgüsünün $0, 0, 0$ köşelerinde ve $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ hacim merkezi konumlarda olmak üzere her bir hücrede bir molekül bulunur.



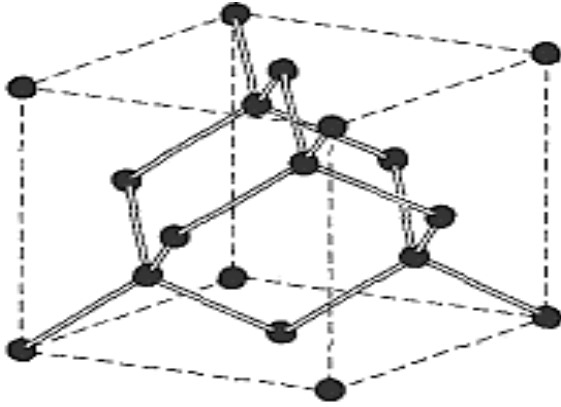
Şekil 15. Sezyum klorür (CsCl)

2.3.3. Elmas Yapısı

Bir yarı iletken olan silisyum ve germanyum elmasın yapısında mevcuttur. Elmasın yapısının uzay örgüsü yüzey merkezli kübiktir. Elmas karbon atomların oluşturduğu baz atomları $0, 0, 0$ ve $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ koordinatlarda bulunan iki özdeş atoma sahip bir kristaldir. Birim hücre sekiz atom içerir. Atomlar arası bağ kovalent bağlıdır.



Şekil 16. Elmas yapının kübik hücresindeki atom konumlarının küpün bir yüzündeki izdüşümü (Kittel, 2014)



Şekil 17. Elmasın kristal yapısı. Bu şekilde elmasın dört yüzlü bağ yapısı görülmektedir (Kittel, 2014).

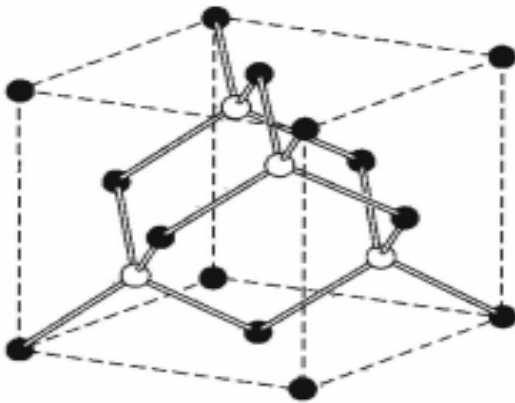
2.3.4. Kübik Çinko Sülfür Yapısı

Çinko sülfür ZnS molekülünden oluşur. Zn ve S atomlarının koordinatları aşağıdaki gibidir;

$$\text{Zn: } 0, 0, 0; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$$

$$\text{S: } \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \quad \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}; \quad \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}; \quad \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$$

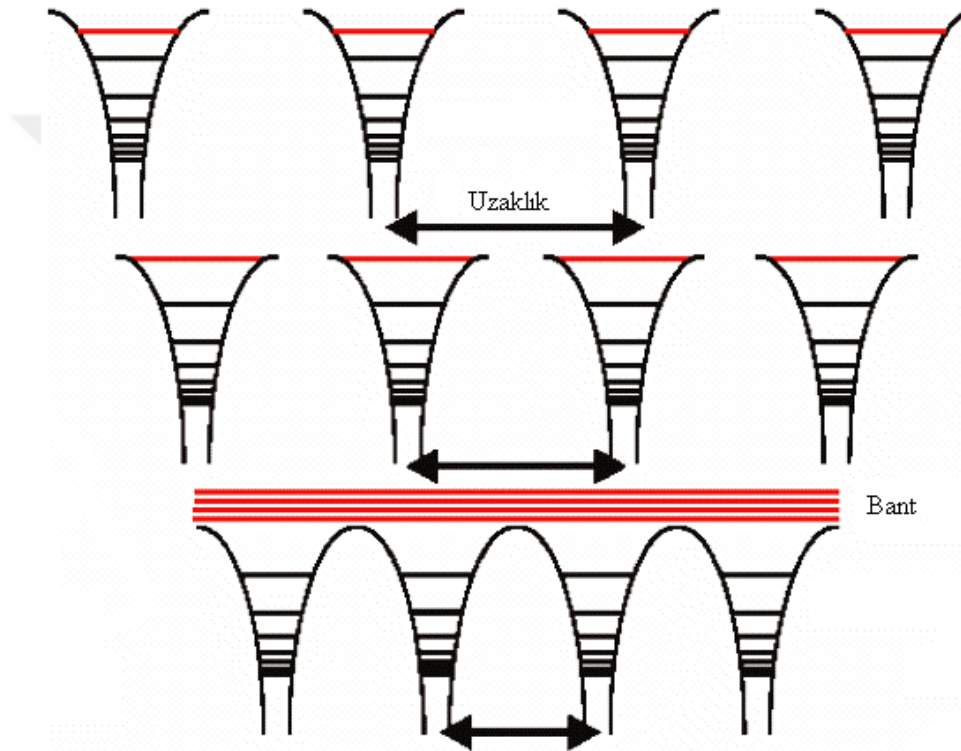
Örgü yüzey merkezli kübiktir. Her atomun etrafında düzgün bir tetrahedral eşit uzaklıkta bulunan köşelerine yerleştirilmiş öteki cinsten dört atom bulunur.



Şekil 18. Kübik çinko sülfürün kristal yapısı (Kittel, 2014)

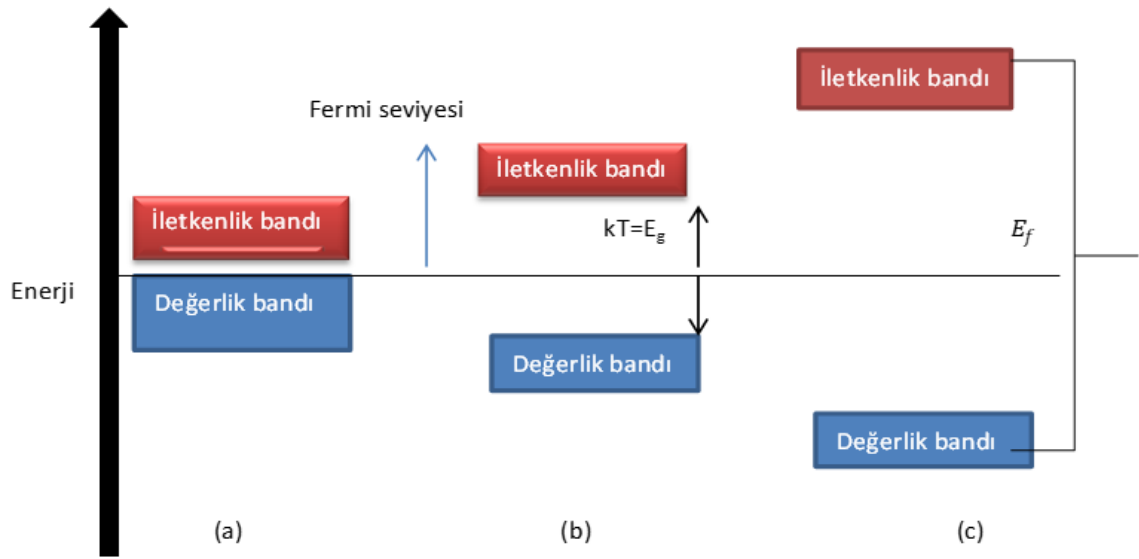
2.4. Kristallerin Elektronik Bant Yapısı

Bir kristaldeki bant yapısı ve bant elektronları periyodik iyon potansiyelleri elektronları arasındaki etkileşimle açıklanır. Bir katının elektronik bant yapısı, onun elektrik, manyetik ve optik özelliklerini tanımlar. Atomlar birbirinden uzakta olduklarında birbirleri ile etkileşmezler. Kristallerde elektronlar enerji bandlarında bulunurlar. Bu bandlarda elektron bulunmadığı bölgelerde birbirinden ayrılır ve bu bölgeler band aralığı olarak adlandırılır. Aşağıda kristallerde band aralığı gösterilmiştir.



Şekil 19. Katılarda band oluşumu (Soyalp, 2006)

Şimdi birbirinden uzak üç atom ele alalım. Bu durumda her atomik düzey üç katlı yani elektronun üç farklı atoma ait oluşumu temsil eden enerji dalga fonksiyonu olur. Atomlar birbirine yaklaştırıldığında bu üç katlı düzeyler ayrışır ve enerjileri farklı üç durum elde edilir. Bunu genelleştirirsek birbirinden uzakta N atomlu sistemin her bir elektron düzeyi N kez katlı olsun, atomlar birbirine yaklaştırıldığında katlı enerjiler birbirinden ayrılarak sonlu bir enerji aralığına yayılırlar. Atomlar arası mesafe büyük iken N kez katlı olan kristallerin enerji band aralığı da farklı N sayıda ayrışacaktır. N sayıdaki enerji düzey kümelerine enerji band aralığı denir (Soyalp, 2006).



Şekil 20. Enerji bantlarına göre katıların sınıflandırılması (a:iletken, b:yarı iletken ve c: yalıtkan)

Şekil 20’de görüldüğü gibi iletkenlerde fermi enerjisi (E_f) izinli bir bant aralığında bulunur. Yarıiletkenlerde iletkenlik ve değerlik band aralığı iletkenlere göre belirli bir fermi enerji aralığı vardır. Yalıtkanlarda ise iletkenlik ve değerlik band aralığı belirgin bir şekilde farklılaşmıştır. İletkenlik bandı ile değerlik bandı arasındaki aralığa yasak enerji aralığı denir. E_f bu yasak enerji aralığında bulunur.

3. BÖLÜM

KURAMSAL ÇERÇEVE

3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Modern katıhal fiziği son yıllarda katıların titreşimsel özelliklerini açıklamada çok önemli başarılar elde etmiştir. Katıların çeşitli fiziksel özelliklerinin (kızılötesi, raman, nötron kırınım spektrumu, termal genişleme ve ısı iletimi gibi) belirlenmesi örgü dinamiği davranışlarına bağlıdır.

Örgü titreşimlerin temeli 1920'lerde Thomas ve Fermi'nin çalışmalarını temel alan Hohenberg ve Kohn teoremleri ve onun devamı olan Kohn-Sham teoremleri yoğunluk fonksiyonunun temelini oluşturur. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), atomların ve moleküllerin kuantum davranışlarını tanımlar. Temel denklemi yani Schrödinger denkleminin çözümlerini bulmak için başarılı bir yaklaşımdır.

Örgü titreşimlerinin simetri veya analitik özelliklerini belirleyen elektronik özelliklerle olan bağlantılarını göz önüne alan bu bağlantıların sistematik çalışması 1970'li yıllara kadar gerçekleştirilmedi (De Cicco and Johnson, 1969; Pick, Cohen ve Martin, 1970). Elektronik ve örgü dinamik özellikleri arasındaki ilişkiyi sadece prensip olarak değil, aynı zamanda bu ilişkilerden istifade ederek belirli sistemlerin örgü-dinamik özelliklerini hesaplamak mümkündür. Dolayısıyla DFT hesaplamaları Schrödinger denklemi için kesin bir çözüm sunmaz. Bundan dolayı bu tür problemlerin çözülebilmesi için bazı yaklaşımlarda bulunma zorunluluğu doğmuştur.

Bu bölümde bileşiklerin özelliklerinin hesaplanmasında kullanılan çok parçacıklı bir sistem tanımlanıp çözümlenmesi esasına dayanan temel teoremlerden bahsedilecektir.

3.2. Schrödinger Denklemi

Bir kuantum sisteminin özelliklerini araştırmak için zamandan bağımsız rölativistik olmayan Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümüne ihtiyaç vardır.

$$H\Psi_1(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$$

$$= E_i \Psi_i (\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (3.1)$$

Burada H, sisteminin hamiltoniyeni, manyetik ve elektrik alanların yokluğunda M tane çekirdek ve N tane elektrondan oluşan mleküler sistem için Hamilton operatörüdür. E_i enerji öz değerleri ve Ψ_i dalga fonksiyonudur.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (3.2)$$

Burada M_A , A çekirdeğinin kütlesi, Z_A ve Z_B çekirdeklerin atom numaraları, \vec{r}_i ve \vec{r}_j elektronların koordinatları, \vec{R}_A ve \vec{R}_B çekirdeğin koordinatlarıdır. Burada ilk iki terim ∇_q^2 Laplace operatörünün diferansiyel operatörlerin toplamı olarak tanımlandığı durumda sırası ile elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerjilerini ifade eder. Üçüncü terim, çekirdek ve elektronlar arasındaki coulomb itme etkileşimi, dördüncü terim elektronlar arası coulomb etkileşimi ve beşinci terim ise çekirdekler arasındaki coulomb itme etkileşimidir. r_{ij} (benzer şekilde R_{ij}), bir diğer değişle $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ i. ve j. parçacıkları arasındaki uzaklıktır. Sistemin i'nci durumu için açılımı

$\psi_i (\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ olan dalga fonksiyonu, $3N$ tane uzaysal $\{\vec{r}_i\}$ koordinatlarına ve toplu bir şekilde $\{\vec{x}_i\}$ olarak elektronların N tane $\{s_i\}$ yörünge koordinatına ve çekirdeğin $3M$ tane uzaysal $\{\vec{R}_A\}$ koordinatına bağlıdır. Dalga fonksiyonu ψ_i eldeki kuantum sistemi hakkında muhtemelen bilinebilecek tüm bilgileri içerir (Koch, ve ark., 2001).

Çekirdek ve elektron kütleleri arasındaki önemli avantajlardan yararlanırsak schrödinger denklemi daha da basitleştirilebilir. Eğer çekirdekler uzayda sabit ve hareket etmiyorlarsa, kinetik enerjileri sıfırdır ve potansiyel enerjileri çekirdeğin çekirdeği itmesi nedeniyle sadece bir sabit değerdir. Böylece (1-2) denklemde verilen tam hamiltonyen, elektronik hamiltoniyene indirgenir. Bu da ünlü Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinir. Bu yaklaşımda elektron ve çekirdeklerin hareketi ayrı ayrı incelenir.

3.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Moleküler hamiltoniyen olan (3.2) eşitliğini çözmek çok zor ve zahmetli bir yoldur. Bu zorluktan kurtulmak için farklı yöntemlere ihtiyaç duyulmuştur. Bu yaklaşımlardan biri de Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Bu yaklaşımda çekirdek elektrondan daha çok ağır olduğu için ($M_{\text{çekirdek}} \gg M_{\text{elektron}}$) çekirdeğin hareketi, elektronun hareketinden daha yavaştır. Bu yaklaşımda N_e tane elektronun, sabit tutulan N_i tane çekirdeğin alanında hareket ettiği düşünülür. Bu nedenle eşitlik (3.2) de ikinci terim ihmal edilebilir ve son terim de sabit alınır. Born-Oppenheimer yaklaşımında dalga fonksiyonu;

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}, \dots) = \psi_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\}) \chi(\{\vec{R}_I\}) \quad (3.3)$$

Şeklinde yazılı $\psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$ elektronik dalga fonksiyonu ve $\chi(\{\vec{R}_I\})$ nükleer dalga fonksiyonudur. $\psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$ parametrik bağımlılığı çekirdeklerin tek düzen içinde sabitlenmiş ve taban durumda olan elektronların bu durağan potansiyel içinde hareket ettiğini ifade eder. Böylece hamiltoniyen;

$$H_e = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{r_i - \vec{r}_I} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{1}{r_i - \vec{r}_j} \quad (3.4)$$

olur. Burada hamiltoniyen N_e tane elektronun N_i tane çekirdek alanındaki hareketini tanımlar. Burada elektronik hamiltoniyeni de içine alan Schrödinger denkleminin çözümü;

$$H_e \psi_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\}) = E_e(\{\vec{R}_I\}) \psi_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\}) \quad (3.5)$$

olur. $\psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$, elektronik dalga fonksiyonudur. Ortalama bir elektron alanında hareket eden bir çekirdeğin hamiltoniyeni;

$$\begin{aligned} H_{\text{nük}} &= -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2M_I} \nabla_i^2 + \left\langle \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\rangle \\ &\quad + \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J>1}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} = -\sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_e(\{\vec{R}_I\}) + \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J>1}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \\ &= -\sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_{\text{tot}}(\vec{R}) \end{aligned} \quad (3.6)$$

Toplam enerjiyi $E_{\text{tot}}(\{\vec{R}_I\})$ içine alan nükleer itmeyi de içine alan

$$E_{tot}(\{\vec{R}_I\}) = E_e(\vec{R}_I) + \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J>1}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (3.7)$$

Bir ifade elde edilir. Nükleer schrödinger denkleminin çözümleri, çekirdeğin titreşimsel, dönme ve öteleme durumlarını açıklayan çekirdek hareketleri için kullanılır. Nükleer schrödinger denklemi;

$$H_{nük} \chi(\{\vec{R}_I\}) = E \chi(\{\vec{R}_I\}) \quad (3.8)$$

ile verilir. Burada E elektronik, dinamik, dönme ve geçiş enerjilerini içerir. Yarı iletkenlerde Born-Oppenheimer yaklaşımı iyonik titreşim frekanslarını 10^{13} s^{-1} den az olduğu varsayılarak hesaplanır. Kısacası Born-Oppenheimer yaklaşımı çok yaygın olarak kullanılsa da bazı durumlarda geçerli sonuçlar ortaya çıkartmaz. Yani uyarılmış molekülerde çekirdek o kadar hızlı hareket eder ki, elektron bu hareketi aynı anda fark etmez. Bu durumda farklı bir yaklaşım olan Hartree-Fock yaklaşımı kullanılır.

3.4. Hartree -Fock Yaklaşımı

Temeli zamandan bağımsız parçacık modeline dayanan öz uyumlu alan metodu olarak da bilinen Hartree-Fock (HF) yaklaşımı 1928'de HF tarafından öne sürülmüştür. HF yaklaşımı, karmaşık çok elektronlu dalga fonksiyonuna en basit fakat fiziksel olarak en sağlam yaklaşım olarak kullanılır. N elektron dalga fonksiyonu ile çözmek mümkün değildir. Bu yaklaşımda N elektronik dalga fonksiyonu, $\Psi_i(\vec{x}_i)$ elektronik orbitallerin antisimetrik çarpımı olarak yazılır. Bu çarpım genel olarak Slater Determinantı Φ_{SD} ile verilir.

$$\Psi_0 \approx \Phi_{SD} \approx \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(r_1) & \dots & \Psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(r_n) & \dots & \Psi_N(r_n) \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

veya sadece diyagonal elemanların verildiği uygun gösterimi kullanarak:

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \text{Det} \{\Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_n)\} \quad (3.10)$$

şeklindedir. Tek elektron fonksiyonlarına $\Psi_i(\vec{x}_i)$ spin orbitaller olarak adlandırılır ve bir $\Phi_i(\vec{r})$ mekansal uzayı iki spin fonksiyonundan; $\alpha(s)$ veya $\beta(s)$ den oluşur.

$$\Psi(\vec{x}) = \Phi(\vec{r}) \sigma(s), \quad \sigma(s) \in \alpha, \beta \quad (3.11)$$

Spin orbitallerinin önemli bir özeliği de ortonormal olmalarıdır.

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \text{ ve } \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (3.12)$$

Hesaplamalarda kolaylık olması için spin orbitalleri de genellikle ortonormal seçilir:

$$\int \Psi_i(r_i) \Psi_j^*(r_j) dx = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.13)$$

Kronecker delta olup sembolünü kullandığımız δ_{ij} , $i = j$ için 1'e eşittir.

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_l \frac{Z_l}{|r_i - R_l|} + \sum_j \int \Psi_j^*(r_j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \Psi_j(r_j) dr_j \right] \Psi_i(r_i) - \sum_j \left[\int \Psi_j^*(r_j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \Psi_i(r_j) dr_j \right] \Psi_j(r_i) = \epsilon \Psi_i(r_i) \quad (3.14)$$

Bu denkleme Hartree-Fock denklemi denir. Hartree-Fock denkleminde, Hartree denkleminden farklı olarak bulunan son terimdeki değiş-tokuş potansiyelidir. Tek elektron dalga fonksiyonunu kullanan Slater determinantının toplam enerjiyi minimum yapan bir deneme fonksiyonu kullanması ve varyasyonel olması bu yöntemin avantajlarından. Hartree-Fock metodu elektronlar arasındaki korelasyonu göz önüne almaz. Değiş-tokuş yerel olmadığından denklemin çözümü oldukça zordur.

Bu yöntemin en önemli dezavantajı anlık elektron-elektron etkileşmesini gözardı etmesidir. Bu nedenle Hartree-Fock teorisi anlık elektron-elektron etkileşmelerinin çok önemli olduğu durumlarda yetersiz kalmaktadır (Haung, 1972).

3.5. Thomas-Fermi Teorisi

Thomas ve Fermi (TF) tarafından 1927 ve 1928 yılında çok parçacıklı sistemi incelemek için geliştirmişlerdir. HF(Hartree-Fock) metodunda N tane dalga fonksiyonu üzerinden çözüm yapılırken TF (Thomas-Fermi) yaklaşımında yalnızca elektron yoğunluğu üzerinden hesap yapılabilir. Thomas ve Fermi tarafından ele alınan yaklaşımın merkezinde, orijinal formülasyonunda sadece kinetik enerjiyi dikkate alan kuantum istatistiksel bir elektron modeli vardır. Nükleer-elektron ve elektron-elektron katkılarını tamamen klasik olarak ele alırken Thomas ve Fermi modellerinde aşağıdaki homojen elektron gazına dayalı kinetik enerji için çok basit bir ifadeye ulaşırlar: sabit elektron yoğunluğuna sahip hayali bir model sistemi

$$T_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.15)$$

Bu, nükleer elektron çekici potansiyeli ve elektron-elektron itme potansiyeli için klasik ifadeyle birleştirilirse, bir atomun enerjisi için ünlü Thomas-Fermi ifadesine sahip oluruz.

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.16)$$

Bu denklemin önemi, bir atomun enerjisini gerçekten ne kadar iyi tanımlayabildiğinden çok daha fazla değildir. Etkileri tamamen ihmal edilmektedir, ancak enerji tamamen elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ cinsinden verilmiştir.

Thomas-Fermi teorisinin eksik tarafı değiş-tokuş ve korelasyon terimlerinin dikkate alınmamasıdır. Bu eksikliği Dirac gidermiş ve sistemin toplam enerji fonksiyoneli,

$$E_x[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (3.17)$$

şeklinde düzeltmiştir. Bu teoremin gelişmesi için yıllar içerisinde birçok düzeltme ve eklemeler yapılmıştır.

3.6. Hohenberg - Kohn Teoremleri

Hohenberg ve Kohn, Thomas-Fermi teorisini araştırırken elektron yoğunluğunu değişken fonksiyon olarak bir yaklaşım kullandılar. Bu yaklaşımda, dış potansiyel ne olursa olsun temel durumdaki tüm elektronik sistemlere uygulanan bir evrensel fonksiyonel vardır. Önemli olan da bu fonksiyoneli $F[n(\vec{r})]$ tanımlamaktır. Bu fonksiyonel bilindiğinde verilen bir dış potansiyelde temel durum enerjileri bulmak ve hesaplamak daha kolay olur.

1. Teorem:

Bir $v(\vec{r})$ dış potansiyeli altında etkileşen elektronlar sistemi için bu dış potansiyel bir sabit ile $n(\vec{r})$ temel durum elektron yoğunluğu tarafından tanımlanır.

1. Teoremin sonucu:

Sistemin Hamiltoniyeni, enerjiyi sadece kaydıracak bir sabit dışında tamamen belirlenmiş olacağından, sistemin tüm özellikleri verilen taban durum yoğunluğu ile tamamen belirlenebilir.

2. teorem: Tüm elektron sistemleri için $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun fonksiyoneli

olan bir $E[n(\vec{r})]$ evrensel bir enerji fonksiyoneli tanımlanabilir. Temel durum enerjisi, verilen bir $v(\vec{r})$ dış potansiyeli için minimumdur. Enerji fonksiyoneli minimum yapan $n(\vec{r})$ yoğunluğu temel durum yoğunluğudur.

2. Teoremin sonucu:

$E[n(\vec{r})]$ fonksiyoneli tek başına temel durum enerjisini ve yoğunluğunu belirlemek için yeterlidir.

Kapalı bir alan içinde $v(\vec{r})$ dış potansiyel alanın ve karşılıklı coulomb itme kuvvetlerinin etkisinde hareket eden sınırsız sayıdaki elektronların hepsi ele alınır. Temel durumda bozulma olmadığı var sayılırsa sistemin Hamiltoniyeni

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ei} \quad (3.18)$$

Denklemdaki gibi olacaktır. Burada her bir atomik kütle için eşitlikleri yazmak istersek şöyle;

$$\hat{T}_e \equiv \frac{1}{2} \int \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.19)$$

$$\hat{V}_{ei} \equiv \int v(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.20)$$

$$\hat{V}_{ee} \equiv \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi^*(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}') \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.21)$$

bir hal alır.

Ψ 'nin temel durumdaki elektronik yoğunluğu;

$$n(\vec{r}) \equiv (\Psi, \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \Psi) \quad (3.22)$$

ile ifade edilir. Bu $v(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyoneli olacağı apaçık görülüyor.

Ψ , $n(\vec{r})$ 'nin fonksiyoneli olduğundan kinetik enerjisi ve etkileşim enerjisi de $n(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyoneli.

$$F[n(\vec{r})] \equiv (\Psi, (T+V_{ee}) \Psi) \quad (3.23)$$

Burada $F[n(\vec{r})]$ sınırsız sayıdaki parçacık ve herhangi bir dış potansiyel için geçerli olan evrensel bir fonksiyoneldir. Bu fonksiyonel sayesinde $v(\vec{r})$ enerji fonksiyoneli tanımlanabilir:

$$E[n(\vec{r})] \equiv \int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + F[n(\vec{r})] \quad (3.24)$$

Denklemden açıkça görüldüğü gibi $n(\vec{r})$ için $E[n(\vec{r})]$ temel durum enerjisi E 'ye eşittir. Eğer $F[n(\vec{r})]$ bilinirse ve n 'in basit bir fonksiyonu ise temel durum enerjisini ve yoğunluğunu hesaplamak kolay olur. Çünkü yapılacak tek şey 3 boyutlu yoğunluk fonksiyonunun minimum hali olur. Dolayısıyla çok elektron problemlerinin karmaşıklığından kurtulmuş oluruz (Akkuş, 2007).

3.7. Yoğunluk Fonksiyonel Teori

Yoğunluk fonksiyonel teorisi önceki tartışmalara göre Born-Oppenheimer enerji yüzeyinin türevlerinin nükleer koordinatlara göre hesaplanması yalnızca elektronik yük yoğunluğu dağılımına ilişkin bir bilgiyi gerektirir. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin (YFT) temelleri 1964'larda çok elektronlu sistemlerin temel durum özelliklerini açıklamak için faydalı bir metod olarak ortaya atılmıştır. Bu teoriye göre belirli bir sistemin elektronlarına etki eden iki farklı potansiyel aynı elektronik yük yoğunluğuna neden olamaz. Bu özellik kuantum mekaniğinin standart Rayleigh-Ritz değişimi ilkesi ile birlikte kullanılabilir. Elektron yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olan $F[n(r)]$,

$$E[n] = F[n] + \int n(r)V(r)dr \quad (3.25)$$

$n(r)$ taban durum elektron yoğunluğu sayısını belirler. $F[n]$ dış potansiyel $V(r)$ den bağımsız olarak tanımlanır. Dış potansiyel $v(r)$ elektron yük yoğunluğu ile minimize edilir. Dahası minimumun değeri taban-durum enerjisiyle çakışmaktadır. Bu teori şu anda yoğunluk fonksiyonel teorisi olarak bilinen şeyin temelini oluşturmaktadır (DFT; Parr ve Yang, 1989; Dreizler ve Gross, 1990). Etkileşen elektronların taban-durum özelliklerini araştıran kuantum mekanik problemin muazzam bir kavramsal basitleştirmesine olanak tanır. Hamiltoniyen bu basit haline rağmen Schrödinger denklemi hala çözülemeyecek kadar karmaşıktır. Çünkü çok elektron dalga fonksiyonları ($N \approx 10^{26}$ olmak üzere $3N$ bağımsız değişken) geleneksel açıklamanın yerini alır. Sadece üç değişkene bağlı olan yük yoğunluğu daha çekici bir tanımlama ile iki büyük problem, sonucun uygulamasını engellemektedir:

i. F fonksiyonel formunun bilinmemesi,

ii. $n(r)$ fonksiyonunun kabul edilebilir bir taban-durum yükü olarak kabul edilmesi için koşullar zayıf karakterize edilmiş olmasıdır.

İkinci problem hiç konuşulmamıştır. Yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımlarında çok elektron problemlerinin karmaşıklığının büyük bir kısmı evrensel fonksiyonelin belirlenmesi ile ilişkilidir (Kohn ve Sham, 1965).

3.8. Kohn-Sham Denklemleri

Hohenberg ve Kohn teoremi, etkileşen elektronların bir sisteminin tüm fiziksel özelliklerinin taban durumu yük yoğunluğu dağılımı ile çok doğru bir şekilde hesaplanacağını gösterdiler. Bu özellik elektron-elektron etkileşiminin kesin formundan bağımsız olarak geçerlidir. Özellikle elektron-elektron etkileşiminin kuvveti ortadan kalktığında $F[n]$, $V(r)$ potansiyelinden bağımsız genel bir fonksiyondur. $n(r)$ yoğunluklu etkileşmeyen elektron sisteminin kinetik enerjisi $T_0[n]$ terimi cinsinden $F[n]$ 'i ifade ederiz. Bu gerçek Kohn ve Sham (1965) tarafından çok doğru bir şekilde kullanılmıştır. Bu amaçla bilinmeyen işlevsel $F[n]$ formu

$$F[n] = T_0[n] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}[n] \quad (3.26)$$

Burada birinci terim elektronların kinetik enerjisidir. İkinci terim, elektron yük yoğunluğu dağılımının klasik elektrostatik itme terimidir. Üçüncü terim ise değiş-tokuş korelasyon bağlanma enerjisidir. E_{xc} Denk. (3.26)'da belirtilmiştir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli ϑ_{xc} değiş-tokuş korelasyon bağlanma enerjisi E_{xc} 'nin fonksiyonel türevidir. Dış potansiyel içinde hareket eden iyonların sistemi için potansiyel alan formu (SCF)

$$V_{SCF}(r) = V(r) + e^2 \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (3.27)$$

şeklinde verilir. $v_{xc}(r)$ açık ifadesi, eşitlik (3.28)'de verilmiş olup kohn-sham öz-uyum denklemleri olarak bilinir.

$$\vartheta_{xc}(r) \equiv \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \quad (3.28)$$

Öz-uyum yoğunluk fonksiyonun potansiyeli olan $V_{SCF}(r)$ bilinse etkileşmeyen elektronlar için, etkileşmeyen kinetik-enerji fonksiyoneli T_0 formunu bilmeden de makul bir şekilde çözülebilir. Bu amaçla tek elektron schrödinger denklemini basitçe çözmelidir:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{SCF}(r) \right) \psi_n(r) = \epsilon_n \psi_n(r) . \quad (3.29)$$

Taban-durum yük yoğunluğu dağılımı ve etkileşmeyen kinetik enerji fonksiyonelliği yardımcı Kohn-Sham orbitalleri $\psi_n(r)$ açısından verilebilir:

$$n(r) = 2 \sum_{n=1}^{N/2} |\psi_n(r)|^2 \quad (3.30)$$

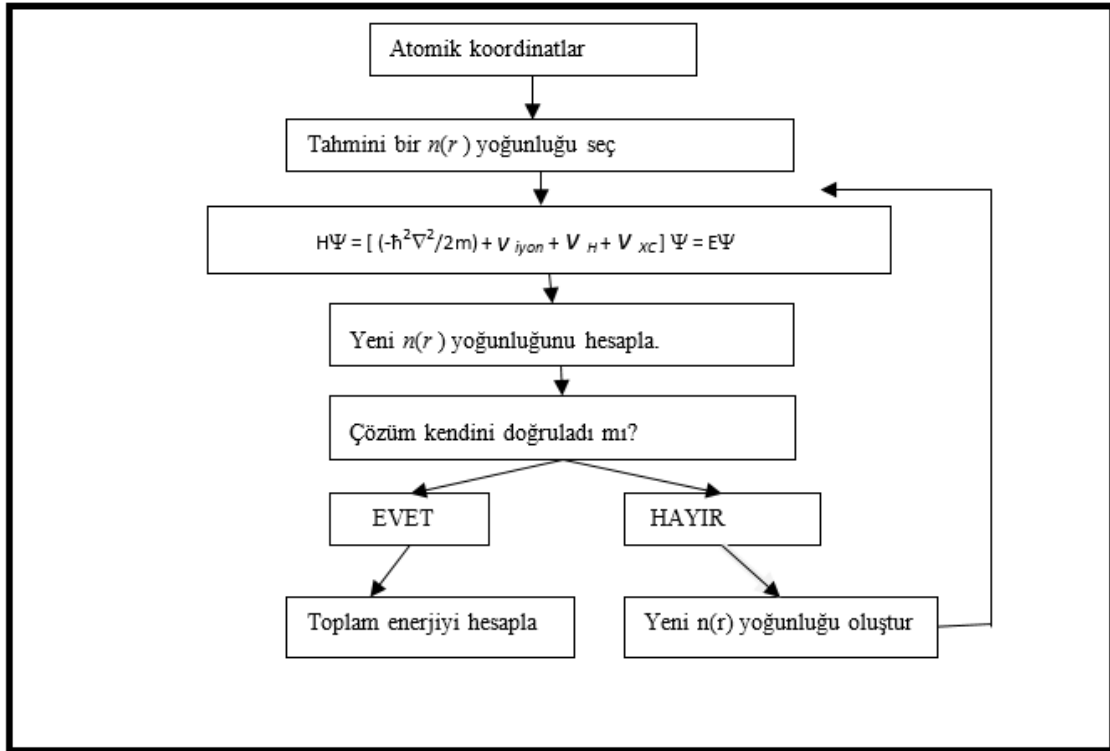
$$T_0[n] = -2 \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{n=1}^{N/2} \int \psi_n^*(r) \frac{\partial^2 \psi_n(r)}{\partial r^2} dr \quad (3.31)$$

Değişim-korelasyon enerjisinin aksine hesaplama yöntemini bilmediğimiz enerjinin işlevine verdiğimiz addır. Bu enerji Feynman (1972) tarafından seçilmiştir. Bunun faydalı bir konsept olup olmaması enerjinin büyüklüğüne bağlıdır. Burada N elektronların sayısıdır.

$n=\{v, k\}$ burada v değerlik bantlarının kümesini gösterir. k ise birinci Brillouin bölgesine ait bir dalga vektörüdür. Taban-durum enerjisi verilen denklemde (3.25) ve (3.26) eşdeğer Kohn-Sham öz değerleri cinsinden ifade edilebilir. Bundan sonra toplam enerji aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$E[n] = 2 \sum_{n=1}^{N/2} \epsilon_n - \frac{e^2}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}[n] - \int n(r) v_{xc}(r) dr. \quad (3.32)$$

Denklem (3.29) elektron yük yoğunluğu dağılımı yoluyla kendi öz fonksiyonlarına bağlı olan doğrusal olmayan bir Schrödinger denkleminin formuna sahiptir. Denklem (3.27)'de $v_{XC}(r)$ belli bir yaklaşımla tanımlanmadıkça değiş-tokuş bağlanma potansiyel enerjisi bilinemez. Dolayısı ile Kohn-Sham denklemi pratik bir yaklaşım olmaz. Bu denklem çeşitli yöntemlerle geliştirerek daha tutarlı bir şekilde çözülebilir. Aşağıda Kohn-Sham hamiltonyeni kendini doğrulamaktadır. Kohn-Sham metodunu kullanılarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış diyagramı gösterilmektedir.



Şekil 21. Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış grafiği

3.9. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı ve Ötesi

Kohn-Sham programının doğru ve makul derecede kolay kullanımlı bir yaklaşımın mevcut olması yoğunluk fonksiyonel teorisini uygulamak için pratik bir yol teşkil eder. Düzlem dalga DFT hesaplamalarında sıkça kullanılan bir fonksiyonel olan yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) en basit ve kullanışlı yaklaşımlardan biridir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi E_{XC} uzayda homojen olarak dağılmış elektron gazının değiş-tokuş potansiyeli olarak ifade edilir. LDA'da değiş-tokuş-korelasyon enerjisi bütün hacim elemanları üzerinde alınacak katkıların integrali ile hesaplanır. Bu varsayım ile değişim-korelasyon enerjisi fonksiyonel ve potansiyel hazır bulundurulur.

$$E_{XC}[n] = \int \epsilon_{XC}(n) |_{n=n(r)} n(r) dr, \quad (3.33)$$

$$V_{xc}[n](r) = \left(\epsilon_{XC}(n) + n \frac{d\epsilon_{XC}(n)}{dn} \right)_{n=n(r)} \quad (3.34)$$

Burada $\epsilon_{xc}(n)$, homojen bir elektron gazı yoğunluğunda n tane parçacık başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. ϵ_{xc} , terimi iki kısımdan oluşur. Değiş-tokuş enerjisi ϵ_x , korelasyon enerjisi ϵ_c 'dir. Bu yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımı olarak bilinir (YYY). $\epsilon_{xc}(n)$ 'nin korelasyon kısmı için tam değerler mevcuttur. ϵ_{xc} 'yi hesaplamak için farklı yöntemler mevcuttur. Bunlardan en çok kullanılan Ceperley-Alder yaklaşımıdır. Tam homojen için Monte Carlo hesaplamalarının sayısal sonuçları Ceperley ve Alder (1980) tarafından verilmiştir. En yaygın kullanılan Perdew ve Zunger (1981) tarafından basit bir analitik form ile parametrelendirildi. Ortiz ve Ballone (1994) tarafından daha doğru parametrizasyonlar önerilmiştir.

YYY, yüksek yoğunluk sınırında veya yavaşça değişen bir yük yoğunluğu dağılımında tam sonuçlar çıkartır. (Kohn ve Sham, 1965). Bu yaklaşım, olağanüstü sadeliğine rağmen beklenen orandan daha çok başarılı olmuştur (Jones ve Gunnarsson, 1989). YYY'da bağ enerji değerleri deneysel değerlerden büyük, örgü sabiti değerleri ise küçük sonuçlar vermektedir. YYY yaklaşımı homojen sistemlerde iyi sonuç vermesinin yanı sıra kimyasal eğilimler hakkında da doğru sonuç verirken yoğunluğun büyük değişimler gösterdiği ve öz uyumlu alanın önemli olduğu atomik sistemlerde başarısız olmaktadır (Verma ve Jindal, 2009). YYY'nin bazı bilinen dezavantajları da vardır. Bu yaklaşımın en kötü başarısızlığı geçiş metali oksitleri gibi kuvvetle bağıntılı sistemleri düzgün bir şekilde tanımlayamamasıdır. Ayrıca, uyarılmış enerji durumları, yarı iletkenlerde ve yalıtkanlarda yasak band aralıkları gerçek değerinin altında bir değer alır. YYY'dan daha iyi işlevsellik elde etmek için çok çaba sarf edilmiştir (Perdew ve ark., 1999). Geçiş düzeltmelerinin olması YYY kullanımını son yıllarda daha da yaygınlaştırmıştır (Becke, 1988; Perdew ve ark., 1996). YYY sonsuz katılarda daha az yardımcı olur. Bu şekilde elde edilen katılardaki düşük enerjili bantların özellikleri, YYY'nin yalıtkanlardaki optik boşlukları önemli derecede kestirdiği bilinmesine rağmen, bunlar sadece teorik olarak doğru düşünülür.

3.10. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı homojen olmayan elektron gazı göz önüne alınarak hesaplanan bir yaklaşımdır. Bundan dolayı durum yoğunluğu her yerde aynı değerde değildir. Yani ele alınan durum homojen bir dağılım değildir. İşte bu durumu ortadan kaldırmak için yük yoğunluğunun gradyenti alınır. LDA daha çok yavaş değişen sistemlerde etkili iken, hızlı değişen durum yoğunluklarında ise GGA daha etkilidir. GGA değiş-tokuş korelasyon enerjisi eşitliği:

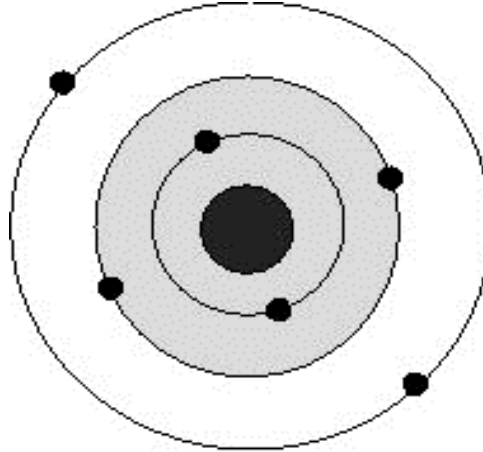
$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int d^3r f(n(r), \nabla n(r)) \quad (3.35)$$

şeklinde verilir.

GGA yaklaşımı özellikle hidrojen bağlarının tanımlanmasında iyi sonuçlar vermektedir. GGA bağ uzunlukları ve toplam enerjiiyi iyi hesapladıkları görülmüştür. Katılarda ve moleküllerde GGA hesaplarında bağ uzunlukları ve örgü sabitleri deneysel sonuçlardan büyük çıkmaktadır. Yüzey enerji hesaplamalarında LDA'dan daha düşük sonuçlar vermektedir. Basit metallerde bant yapıları deneylerin sonuçlarına yakın olmasına rağmen, yarı iletkenlerde bant aralığı hem GGA hem de LDA daha düşük sonuçlar vermektedir. Bu eksikleri gidermek için bunların daha gelişmiş olan Meta-GGA veya hibrid fonksiyoneli kullanılarak iyileştirilebilir (Deligöz, 2007).

3.11. Pseudo Potansiyel Metod (PP)

Bu kısımda pseudo potansiyel metottan bahsedilecektir. Bir atom düşünelim ve bu atom çekirdek, kor ve değerlik elektronlarından oluşan bir sistem olarak ele alalım. Bu sistemde kor elektronlar dolu orbitalleri ifade etmektedir. Pseudo potansiyel metod'ta bizim için önemli olan değerlik elektronlardır. Örneğin periyodik tablodaki Cl atomunu düşünelim bu atom $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ şeklindeki elektron dizilimine sahiptir. Bu sistemde $1s^2 2s^2$ ve $2p^6$ daki elektronlara kor elektronlar denir. Bu elektronlar çekirdeğe yakın bir bölgeye yerleşirler. $3s^2 3p^5$ elektronlarına ise değerlik elektronları denir. Çekirdek ve kor elektronlarından oluşan kısma iyon koru denir. Pseudo potansiyel yaklaşımına göre bir kristalin elektronik özelliklerini belirleyen değerlik elektronlarıdır.



Şekil 22. Çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom

Şekil 22, Çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atomdur. Şekil 22’de taralı bölge kor bölgesini göstermektedir. Böyle bir sistemin elektronik özelliklerini belirlemek için Schrodinger denkleminde yararlanabiliriz.

$$H\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \quad (3.36)$$

Bu eşitlikte Ψ dalga fonksiyonu

$$\Psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (3.37)$$

şeklinde yazılabilir. Burada ϕ değerlik elektrondan gelen bir fonksiyondur. ϕ_c iyon korlarından gelen fonksiyon ve b_c ise normalizasyon sabitleridir.

$$H\phi = \sum_c (\epsilon - E_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c| \phi = \epsilon \phi \quad (3.38)$$

Eşitlikte E_c kor bölgesindeki öz değerlerden biridir. Buradan yola çıkarak;

$$(H + V_R) \phi = \epsilon \phi \quad (3.39)$$

$$(T + V_{ps}) \phi = \epsilon \phi \quad (3.40)$$

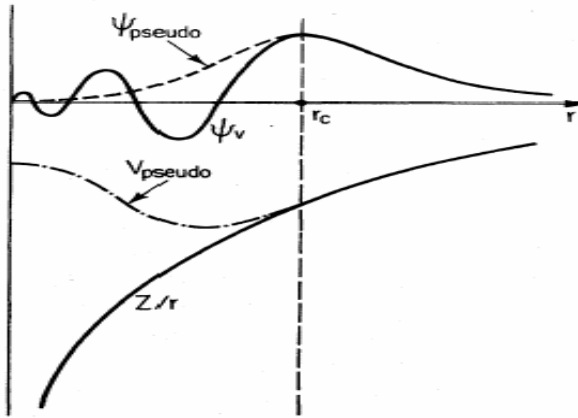
şeklinde iki eşitlik yazılabilir. V_R itici potansiyel operatörüdür. Pseudo potansiyel operatörü,

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (3.41)$$

(3.41) eşitliğinde gösterilmiştir (Phillips ve Kleinman, 1959).

Burada V_{ps} , itici potansiyel olan V_R ile etkin bir potansiyel olan V_A 'nın birleşmesi zayıf etkili olan bir potansiyeldir. Bu potansiyele pseudo-potansiyel denir. Φ 'ye de pseudo dalga fonksiyonu denir. Bir element için tek bir pseudo-potansiyel yoktur. Sonsuz sayıda potansiyel vardır.

Şekil 23'te görüldüğü gibi r_c kor bölgesinin yarıçapıdır. Kor bölgesi dışında iki potansiyel ve dalga fonksiyonu birbirinin aynısıdır.



Şekil 23. Pseudo-potansiyel ve dalga fonksiyonu

Gerçek pseudo-potansiyel ve yansıtılmış pseudo-potansiyel V , referans durumlar üzerinde aynı öz değer ve öz vektörlere sahiptir. Ayrıldıkları nokta, sahte hayalet durumlarının ortaya çıkması nedeniyle bazı durumlarda başarısız olabilir. Böyle bir sorundan kaçınmak için çözümler geliştirilmiştir (Gonze ve ark.,1990, 1991).

4. BÖLÜM

ELASTİK VE TERMODİNAMİK TEORİ

4.1. Elastik Özellikler

İkinci dereceden elastik sabitlerin araştırılması katı hal fiziğinin araştırma konularından biridir. Katıların elastik sabitleri onların mekanik ve dinamik özellikleri hakkında bilgi verir. Elastik, uygulanan bir dış zorlamaya karşı kristalin gösterdiği tepkiyi ifade eder. Bu yüzden elastik sabitlerinin doğru bir şekilde hesaplanması o kristal hakkında makroskopik mekaniksel özelliklerinin anlaşılmasında çok önemli rol oynar. Bununla birlikte ikinci dereceden elastik sabitler atomlar arası potansiyel, fonon spektrumları, yapısal kararlılık ve faz geçiş evreleri ile ilgilenmektedir. Ayrıca termal genişleme, debye sıcaklığı ve Grüneisen parametreleri gibi termodinamik özelliklerin hesaplanmasında ikinci dereceden elastik sabitler kullanılmaktadır. Bu tüm literatürde elastik sabitlerin baştan beri olan hesaplamalarda çok sayıda çalışma ile kanıtlanmıştır (H. Yao ve ark., 2007, M. Iuga ve ark. 2007).

Son zamanlarda elastik sabitlerin hesaplamaları için araştırmacılar daha sistematik ve yöntemsel yaklaşımlar kullanılmış (W.F. Perger ve ark., 2009, R. Yu, J. Zhu, H.Q. Ye, 2010).

Esneklik gerilmeye maruz kalmış kristalleri fiziksel baskı ve toplam enerjideki değişimden yararlanarak ikinci dereceden elastik sabitlerin hesaplanmasına izni veren bir araç olarak tanımlandı (P. Hohenberg, W. Kohn, 1964. , W. Kohn, L.J. Sham, 1965).

Bu tez çalışmasında Rostam Golesorktabar ve arkadaşları tarafından geliştirilen elastik kodu kullanıldı. Bu kodun hazırlığı dosya QUANTUM ESPRESSO paket programı tarafından hesaplamalar yapıldı.

4.2. Yöntem

İkinci dereceden elastik sabitlerin özellikleri lagrange teorisi ile tanımlanır (D. Wallace, 1998). Bu teorinin içinde katı bir cisim homojen ve anizotropik cisim olarak incelenebilir. Böylece zorlama ve uygulanan baskı (zor) homojendir. Bu da tensörlerin ikinci dereceden simetrik matris cinsinden temsil edilir. Lagrange zorlama (Π) ve zor (τ) aşağıdaki gibi ifade edilmiştir.

$$\eta = \epsilon + \frac{1}{2} \epsilon^2, \quad (4.1)$$

$$\tau = \det(1 + \epsilon) (1 + \epsilon)^{-1} \cdot \sigma \cdot (1 + \epsilon)^{-1} \quad (4.2)$$

Burada nokta (.) bir matris ürünü olduğunu gösterir. ϵ ise fiziksel zorlama matrisidir. Bir konum vektörü kartezyen koordinat içinde r den $(1+\epsilon).r$ 'ye dönüşür. σ ile tanımlanan fiziksel zor (baskı) tensörüdür. Toplam enerji diferansiyeli E ile aşağıda denklem (4.3)'teki gibi tanımlanır.

$$\sigma = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} \quad (4.3)$$

olur. V kristalin hacmidir. Lineer bir sistem içerisinde lagrange zor ve zorlama altında genelleştirilmiş Hooke yasası ile şöyle bir hal alır;

$$\tau_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 c_{ijkl} \cdot \eta_{kl} \quad (4.4)$$

Burada C_{ijkl} kat sayıları kristalin elastik sertlik sabitleridir. Ve c dördüncü dereceden sertlik matrisinin bileşenlerini temsil eder. Esneklik tensörü (4.4) denklemini ters çevrilebilir.

$$\eta_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 s_{ijkl} \cdot \tau_{kl}, \quad (4.5)$$

s_{ijkl} uygun S matrisinin bileşenidir. Elastik sabitler için alternatif bir yaklaşım olan kuvvet serisini bir kristalin enerji hesabı için kullanılabilir.

$$E(\eta) = E(0) + V_0 \sum_{i,j}^3 \tau_{ij}^{(0)} \eta_{ij} + \frac{V_0}{2!} \sum_{i,j,k,l=1}^3 c_{ijkl} \eta_{ij} \eta_{kl} + \dots, \quad (4.6)$$

Burada $E(0)$ ve V_0 sistemin enerji ve hacmidir. İfadeleri basitleştirmek ve dengelemek için alt indisler bir alınır. İfadeleri basitleştirmek için voigt notasyonu kullanmak daha uygun olur. Kartezyen endekslerinin her bir çiftinin yerine tek bir karakter gösterilebilir. Tablo 4'te $C_{\alpha\beta}$ ve C_{ijkl} 'nin indisleri arasındaki voigt bağıntıları gösterilmiştir.

Tablo 4. $C_{\alpha\beta}$ ve C_{ijkl} 'nin indisleri arasındaki voight bağıntıları

İj (Tensör notasyonu)	11	22	33	23 veya 32	13 veya 31	12 veya 21
α (matris notasyon)	1	2	3	4	5	6

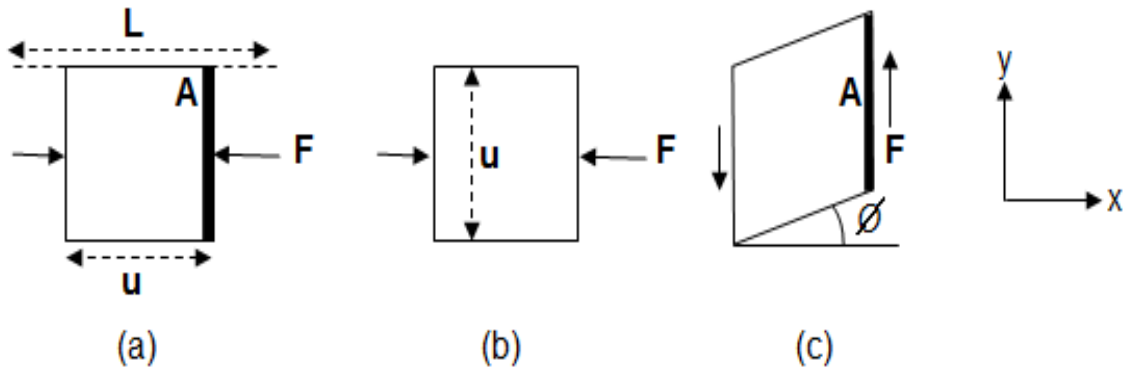
Burada Voigt bileşenleri 1'den 6'ya kadar örtük olarak değerler alır.

$$\tau_{\alpha} = \sum_{\beta} c_{\alpha\beta} \eta_{\beta} \quad (4.7)$$

Benzer şekilde (4.6) denklemi de dönüştürüldüğünde

$$E(\eta) = E(0) + V_0 \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \eta_{\alpha} + \frac{V_0}{2!} \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha\beta} \eta_{\alpha} \eta_{\beta} + \dots, \quad (4.8)$$

olur. Kararlı bir yapı referans olarak seçilirse $\tau_{\alpha}^{(0)}$ ifadesi yok olur. Çünkü kararlı halde olan kristaller gerilme içermez. (4.7) ve (4.8) denkleminde göre elastik sabiti $C_{\alpha\beta}$ iki eşdeğer ifade olarak kullanılıp türetilir. Kübik yapı kristaller için üç tane elastik sabit mevcuttur. C_{11} (young modülü, sıkıştırma), C_{12} (enine genişletme) ve C_{44} (kayma modülü) şeklinde gösterilir. Eğer yapı hegzagonal ise bunlara C_{13} ve C_{33} ilave edilir.



Şekil 24. Sırasıyla, (a) boyuna sıkıştırma, (b) enine genişletme, (c) kayma modülü'nün iki boyutlu gösterimi (Tsymbal, 2011)

$$c_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial \tau_{\alpha}}{\partial \eta_{\beta}} \right|_{\eta=0} \quad (4.9)$$

ve

$$c_{\alpha\beta} = \frac{1}{v_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_\alpha \partial \eta_\beta} \Big|_{\eta=0} \quad (4.10)$$

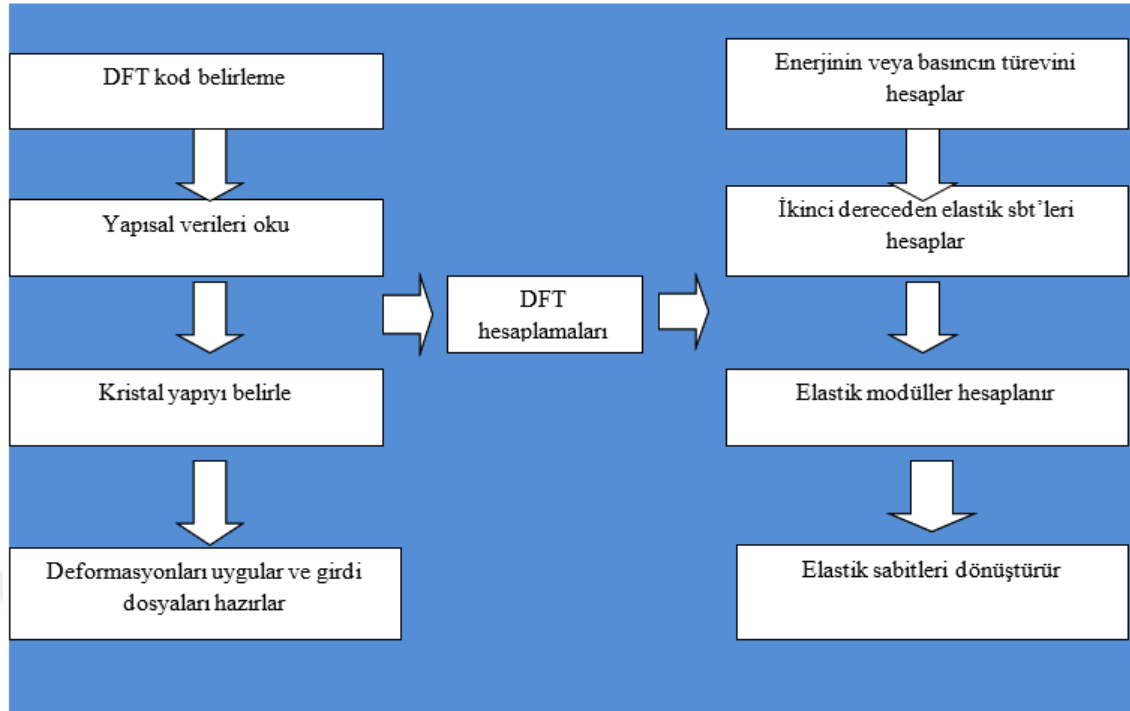
Bu denklemler $\eta=0$ referans değerlerinde hesaplanır. (4.9) denkleminin kullanılması ile ikinci dereceden elastik sabitlerin ab-initio hesaplamasını Nielsen ve Martin tarafından yapılmıştır (O.H. Nielsen, R.M. Martin, 1983, 1985). Bu yaklaşımda sistem basıncının hesaplandığı DFT paket programlarına dahil edilmiştir. Aslında fiziksel gerilme σ (zorlama), Lagrange gerilmesinde ziyade denklem (4.2)'de σ değerini τ değerine çevirmek için kullanılmalıdır. Gerilme yaklaşımı (4.9) denklemine göre elastik sabitler (4.10) denklemindeki enerji yaklaşımı olarak geçiş yapacaktır. Her iki yaklaşımda da önce deformasyon yani uygun zorlama vektörü önceliklidir. Örneğin $\eta=(\eta_1, \eta_2, \eta_3, 0, 0, 0)$ değerler orjin etrafında alınmıştır. Ardından sayısal içindeki türevler elde edilen enerji veya gerilme eğrilerinin parametreleri η bağımlılığı doğrusal bir kombinasyon verir. Tarifî doğru seçilmiş elastik sabit deformasyon tipleri için tek bir elastik sabit değeri elde edilebilir.

4.3. İkinci Dereceden Elastik Sabitlerin Hesaplanması

Keyfi bir kristalin elastik özelliklerinin hesaplanması için standart tam otomatik bir prosedür ile elastik sabitler takip edilmeli. Konumlar denge konfigürasyonu referans olarak kullanılır. Bu durumda enerjiyi temsil eden tüm eğriler gerinim fonksiyonu minimum gerilmeye olmalıdır.

DFT kod belirleme

Mevcut bilgisayar paketlerinden biri olan Quantum-Espresso DFT hesaplamalarını gerçekleştirmek için seçildi. Şekil 25'te ikinci dereceden elastik sabitlerinin hesaplama akış şeması gösterilmiştir.



Şekil 25. İkinci dereceden elastik sabitlerinin hesaplama akış şeması

Yapı dosyasını okuma

Yapı hakkında bilgi içeren bir girdi dosyası (kristal örgü sabiti, atomik koordinatlar) sağlanmalıdır. Bu amaçla elastik girdi dosyası gerektirir. Denge durumundaki bir hesaplama için seçilen DFT koduna göre atomik koordinatlar yapısal veriler girdi dosyasında bulunan elastik kodu tarafından okunur.

Uzay grup numarasını belirle

Sistemi kristalografik olarak tam karakterize etmek için uzay grup numarası (SIGN) belirlenmelidir (B.Z. Yanchitsky, A.N. Timoshevskii, 2001). Ve bu Grup teorisi ile gerçekleştirilir. Tablo 5'te farklı kristal yapılara karşılık gelen kristal tipi, uzay grup numarası, bağımsız elastik sabitlerin sayısı ve bazı prototip malzemeler verilmiştir.

Tablo 5. Farklı kristal yapılara karşılık gelen kristal tipi, uzay grup numarası, bağımsız elastik sabitlerin sayısı ve bazı prototip malzemeler

Kristal sistem	Kristal tip	SGN (uzay grup numarası)	Elastik sabit sayısı	Prototip malzeme
Kübik	P, F, I	207-230 195-206	3	C, Al, CsCl
hekzagonal	P	177-194 168-176	5	Ti, TiB ₂
Trigonal	P, R	149-1167 143-148	6 7	Al ₂ O ₃ CaMg(CO ₃) ₂
Tetragonal	P, I	89-142 75-88	6 7	MgF ₂ CaMoO ₄
Orthorhombik	P, C, F, I	16-74	9	TiSi ₂
Monoklinik	P, C	3-15	13	ZrO ₂
Triklinik	P	1 ve 2	21	TiSi ₂

Kristali bozun ve girdi dosyalarını hazırlayın

Uzay grup numarasından biri dizi deformasyon tipi belirtir. Voigt notasyonunda genel ifade edilen ve elastik tarafından enerji yaklaşımında kullanılan deformasyon tipleri Tablo 6'da gösterilmiştir. Ayrıca bazı stres yaklaşımı için seçilmiş deformasyon tipleri Tablo 7'de verilmiştir.

Maksimum mutlak değer lagrange için iki farklı değer vardır. $-\eta_{\max}$ ve η_{\max} arasındaki gerinim değeri olan yapılar kullanıcı tarafından sağlanmalıdır. Ardından her deforme yapı için seçilen DFT kodu oluşturulur.

Tablo 6. Voigt notasyonunda genel ifade edilen ve elastik tarafından enerji yaklaşımında kullanılan deformasyon tipleri (i : gerilme tensörü bir vektör)

$\eta^{(i)}$	η_1	η_2	η_3	η_4	η_5	η_6
$\eta^{(1)}$	η	η	η	0	0	0
$\eta^{(2)}$	η	0	0	0	0	0
$\eta^{(3)}$	0	η	0	0	0	0
$\eta^{(4)}$	0	0	η	0	0	0
$\eta^{(5)}$	0	0	0	2η	0	0
$\eta^{(6)}$	0	0	0	0	2η	0
$\eta^{(7)}$	0	0	0	0	0	2η
$\eta^{(8)}$	η	η	0	0	0	0
$\eta^{(9)}$	η	0	η	0	0	0
$\eta^{(10)}$	η	0	0	2η	0	0
$\eta^{(11)}$	η	0	0	0	2η	0
$\eta^{(12)}$	η	0	0	0	0	2η
$\eta^{(13)}$	0	η	η	0	0	0
$\eta^{(14)}$	0	η	0	2η	0	0
$\eta^{(15)}$	0	η	0	0	2η	0
$\eta^{(16)}$	0	η	0	0	0	2η
$\eta^{(17)}$	0	0	η	2η	0	0
$\eta^{(18)}$	0	0	η	0	2η	0
$\eta^{(19)}$	0	0	η	0	0	2η
$\eta^{(20)}$	0	0	0	2η	2η	0
$\eta^{(21)}$	0	0	0	2η	0	2η
$\eta^{(22)}$	0	0	0	0	2η	2η
$\eta^{(23)}$	0	0	0	2η	2η	2η
$\eta^{(24)}$	$-\eta$	$\frac{1}{2}\eta$	$\frac{1}{2}\eta$	0	0	0
$\eta^{(25)}$	$\frac{1}{2}\eta$	$-\eta$	$\frac{1}{2}\eta$	0	0	0
$\eta^{(26)}$	$\frac{1}{2}\eta$	$\frac{1}{2}\eta$	$-\eta$	0	0	0
$\eta^{(27)}$	η	$-\eta$	0	0	0	0
$\eta^{(28)}$	η	$-\eta$	0	0	0	2η
$\eta^{(29)}$	0	η	$-\eta$	0	0	2η

Tablo 7. Stres (baskı) yaklaşımı için seçilmiş bazı deformasyon tipleri

$\tilde{\eta}_i$	η_1	η_2	η_3	η_4	η_5	η_6
$\tilde{\eta}^{(1)}$	η	2η	3η	4η	5η	6η
$\tilde{\eta}^{(2)}$	-2η	η	4η	-3η	6η	-5η
$\tilde{\eta}^{(3)}$	3η	-5η	$-\eta$	6η	2η	-4η
$\tilde{\eta}^{(4)}$	-4η	-6η	5η	η	-3η	2η
$\tilde{\eta}^{(5)}$	5η	4η	6η	-2η	$-\eta$	-3η
$\tilde{\eta}^{(6)}$	-6η	3η	-2η	5η	-4η	η

Ab-initio hesaplamalarının yapılması

Oluşturulan karmaşık yapılar için enerji değişimi ya da gerilme daha önce seçilen Quantum Espresso DFT kodu ile hesaplandı. Her deforme olmuş yapı için iç serbestlik dereceleri optimize edilir.

Elastik Modülün Hesaplanması

Bulk, kesme ve young modülü gibi izotropik elastik sabitler uygun bir işlemle belirlenebilir. Homojen zorlamanın var olduğu durumlarda Voigt yaklaşımı kullanılır. Reuss prosedürü ise homojen zor durumları için kullanılır. Voigt ve Reuss modülleri ile C_{ij} elastik sabitler ve S_{ij} elastik modüller elde edilebilir (W. Voigt, ve ark., 1928 ve A. Reuss, ve ark., 1929). Voigt yaklaşımında bulk ve kesme modülü,

$$B_V = \frac{1}{9} [(c_{11} + c_{22} + c_{33}) + 2(c_{12} + c_{13} + c_{23})] \quad (4.11)$$

$$G_V = \frac{1}{15} [(c_{11} + c_{22} + c_{33}) - (c_{12} + c_{13} + c_{23}) + 3(c_{44} + c_{55} + c_{66})] \quad (4.12)$$

Reuss prosedürü için bulk ve kesme modülü ile ilgili ifadeler aşağıdaki denklemlerle ifade edilmiştir;

$$B_R = [(s_{11} + s_{22} + s_{33}) + 2(s_{12} + s_{13} + s_{23})]^{-1} \quad (4.13)$$

$$G_R = 15[4(s_{11} + s_{22} + s_{33}) - (s_{12} + s_{13} + s_{23}) + 3(s_{44} + s_{55} + s_{66})]^{-1} \quad (4.14)$$

Hill (R. Hill, 1952 ve 1963) Voigt ve Reuss elastik modüllerinin sırasıyla alt ve üst sınırları mevcuttur. Böylece Hill'e göre ortalama hacim ve kesme modülünde alt ve üst limitler vardır.

$$G_H = \frac{1}{2} (G_V + G_R), \quad (4.15)$$

$$B_H = \frac{1}{2} (B_V + B_R). \quad (4.16)$$

Burada sunulan ortalama işlemler için young modülü E ve poisson oranı ν bağlantılı olarak elde edilebilir. Bulk modülü B kesme modülü G ile gösterilir.

$$E = \frac{9BG}{3B+G}, \quad (4.17)$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)}. \quad (4.18)$$

Son işlem: Dönüşen (değişen) elastik tensörler

Elde edilen sonuçlar bazı dönüşüm işlemlerini gerçekleştirmek için de kullanılabilir. Örneğin elastik sabitler tensörünü kartezyen koordinatlar x_i şeklinde yazmak istersek; $X_i = \sum_{j=1}^3 \alpha_{ij} x_j$ değerine dönüştürülmüş sistem koordinatları gibi burada α_{ij} , X_i ve x_j arasındaki kosinüs açıdır.

$$C_{ijkl} = \sum_{m,n,p,q=1}^3 \alpha_{im} \alpha_{jn} \alpha_{kp} \alpha_{lq} C_{mnpq}, \quad (4.19)$$

C_{mnpq} (C_{ijkl}) ikinci dereceden kartezyen koordinatların, elastik sabitleridir.

4.4. Termodinamik Özellikler

Yarı-Harmonik yaklaşımda dengede olmayan Helmholtz serbest enerjisi

$$F(V, T) = E_{durgun}(V) + F^*_{titreşim}(V, T) \quad (4.20)$$

ile verilmiştir. Burada birinci terim kristalin statik enerjisi ikinci terim ise dinamik katkılarıdır.

$$F^*_{dinamik}(V, T) = \int_0^\infty \left[\frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}) \right] g(\omega) d\omega \quad (4.21)$$

Burada $g(\omega)$ fononlar veya durumların fonon yoğunluğudur. Termodinamik özelliklerde denge hacmi, durgun enerji ve durumların fonon yoğunluğu kullanılarak belirlenmiştir.

$$F = F^*(V(p, T), T) \quad (4.22)$$

$$S = S(V(p, T), T) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (4.23)$$

$$= \sum_j \left[-k_B \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}) + \frac{\omega}{T} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \right]$$

$$C_V^{vib} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \sum_j C_{Vj} = C_V(V(p, T), T) \quad (4.24)$$

Burada denge entropisi (S), Helmholtz serbest enerjisi (F), Gibbs serbest enerjisi (G), iç enerji (U), sabit hacimli ısı kapasitesi (C_V) ve izotermal hacim modülü (B_T) ile gösterilsin.

$$C_V = \sum k_B \left(\frac{\omega_j}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\omega_j}{k_B T}}}{(e^{\frac{\omega_j}{k_B T}} - 1)^2} \quad (4.25)$$

$$B_T = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = V\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T \quad (4.26)$$

Sabit basınçta ısı kapasitesi (C_P) ve adiyabatik hacim modülü (B_S) termodinamik Grüneisen oranına bağlıdır.

$$\alpha = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\gamma_{th} C_V}{V B_T} \quad (4.27)$$

$$C_P = C_V(1 + \gamma_{th} \alpha T) \quad (4.28)$$

$$B_S = B_T(1 + \gamma_{th} \alpha T) \quad (4.29)$$

Burada α bir hacimsel ısı genleşme katsayısı ve γ_{th} Grüneisen oranıdır.

4.5. Fonon Kavramı

Fononlar bir kristal kafeste bulunan atomların ortak titreşimlerinin kuantumlanmış halidir. Fiziksel olarak bir parçacık olmadığına bunlara ‘quazi’ sanki parçacıklar da deniliyor. Isı sığası, ısı iletimi, ısısal genleşme ve elektron-fonon etkileşimi gibi fiziksel özellikler fononlarla doğrudan ilgilidir. Akustik ve optik fononlar mevcuttur. Fononların enerjileri $\hbar\omega$ 'nin katları şeklindedir. Fononlar Bose-Einstein istatistiğine uyan parçacıklardır. Bunda dolayı aynı enerji seviyesinde sonsuz sayıda fonon bulunabilir. \vec{k} dalga vektörlü bir fonon sanki $\hbar k$ 'lık bir momentuma sahipmiş gibi fotonlarla veya elektronlarla etkileşir. Aslında fononlar fiziksel anlamda momentum taşımaz.

4.5.1. Tek Atomlu Örgü Titreşimleri

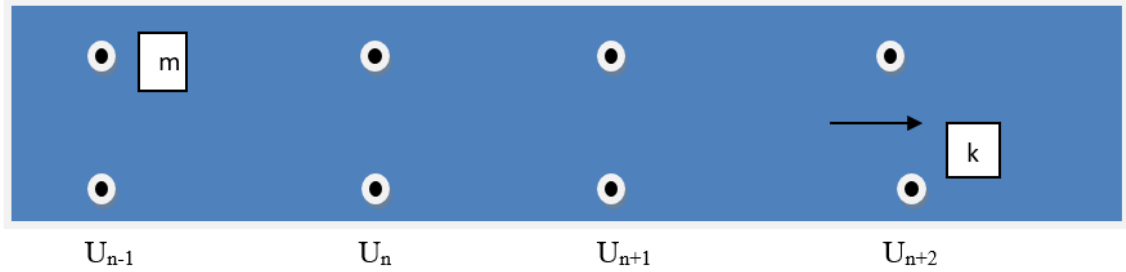
Tek atomlu kristallerde tek bir yayılma doğrultusu ve tek bir polarizasyon olduğu için tek bir ses hızı mevcuttur. Özdeş atomlardan oluşmuş bir kristal yapı düşünelim, kütleleri de özdeş ve kuvvet sabiti C olsun. İşte n tane atomun üzerine etkileyen kuvveti aşağıdaki gibi formülize edebiliriz.

$$F_n = C (U_{n+1} - 2U_n + U_{n-1}) \quad (4.30)$$

Hareket denklemini yazılırsa,

$$m \frac{d^2 U_n}{dt^2} = C (U_{n+1} - 2U_n + U_{n-1}) \quad (4.31)$$

Eşitlik ilerleyen bir dalga denklemdir. Bu eşitliğin zaman göre hareket denklemini kullanarak özdeş atomların fonon bağıntısını elde ederiz. Burda m özdeş atomların kütesidir.



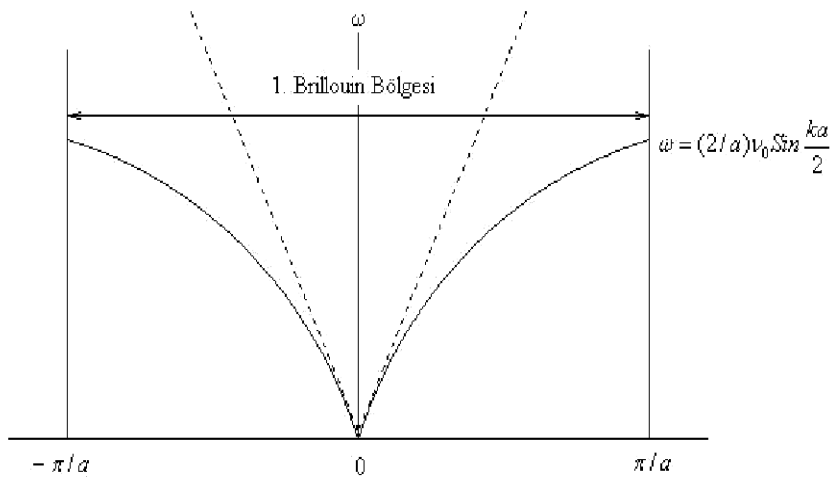
Şekil 26. Kütleleri özdeş kuvvet sabiti C olan tek atomlu kristal yapı

$$\omega = \pm \sqrt{\frac{4c}{m}} \sin \frac{ka}{2} \quad (4.32)$$

Dağınım eğrisi aşağıda Şekil 27'deki gibi olur. Dağınım bağıntısına göre $k = \pm \frac{\pi}{a}$ arasında sınırlı kalan bölgeye 1. Brillouin bölgesi denir.

$$U_n = U_{n_0} \cdot e^{\mp in\pi} = U_{n_0} (-1)^n \quad (4.33)$$

Burada U_n durağan bir dalgadır. Yani sağa-sola titreşimler olmaz. k 'nın sıfıra yakın değerlerde dağınım bağıntısı;



Şekil 27. Frekansın dalga vektörüne göre değişim grafiği (Amir kaffashnia, 2014).

$$\omega = \pm \sqrt{\frac{4c}{m} \frac{ka}{2}} = v_0 k \quad (4.34)$$

Burada v_0 sesin yayılma hızına eşit olan faz hızıdır. Sıfıra giden küçük k değerleri için fonon belirtir. Bunlara akustik fononlar denir (Amir kaffashnia, 2014).

4.5.2. İki Atomlu Örgü Titreşimleri

İki atomlu örgü titreşimleri tek atomlu titreşimlerden farklı olan durumlar, atomların kütlelerinin farklı olması ve birbirini etkileyen iki farklı bağıntının var olmasıdır. Böyle bir sistemde her düzlemin kendisine en yakın iki komşusu ile etkileştiğini ve kuvvet sabitlerini aynı kabul ederek, m ve M kütleli atomların düzlemler üzerinde oluşan kuvvetleri aşağıdaki gibi formülize edebiliriz.

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -C(-2u_n - v_n - u_{n-1}) \quad (4.35)$$

$$m \frac{d^2 v_n}{dt^2} = -C(2v_n - u_{n+1} - u_n) \quad (4.36)$$

Bu iki denklem birbirine bağlıdır. Burada C kuvvet sabiti, u ve v ise atomların konumlarındaki yer değiştirmedir. Yukarıdaki iki eşitliğin birlikte çözülmesi ile iki atomlu örgü için dispersiyon bağıntısını elde ederiz.

$$\omega^2 = C \left(\frac{M+m}{Mm} \right) \pm C \left[\left(\frac{M+m}{Mm} \right) - \frac{k^2 \alpha^2}{2(M+m)} \right] \quad (4.37)$$

Burada \vec{k} dalga vektörü α ise aynı cins atomlar arası mesafedir. Aradaki işaret (-) ise frekans azalan yani akustik mod denir. Aradaki işaretin (+) olması ise frekans artan yani optik mod denir. $k \rightarrow 0$ giderken akustik ve optik dal aşağıdaki gibi formülize edilir.

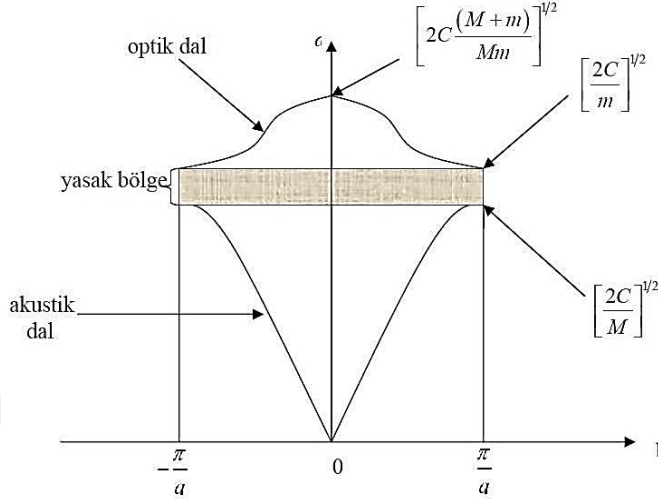
$$\omega^2 \approx \left[\frac{2C(M+m)}{Mm} \right] \text{ (optik dal) } \quad (4.38)$$

$$\omega^2 \approx \left[\frac{Ck^2 \alpha^2}{2(M+m)} \right] \text{ (akustik dal) } \quad (4.39)$$

Optik modlarda atomlar zıt hareket ederken, akustik modlarda ise atomlar aynı yönde hareket etmektedir. Genellikle optik modların enerjileri akustik modların enerjilerinden daha büyüktür. Birinci brillouin bölgesi sınırlarında akustik ve optik haller en son aşağıdaki gibi durum alır.

$$\omega^2 = \frac{2C}{m} \text{ (optik dal)} \quad (4.40)$$

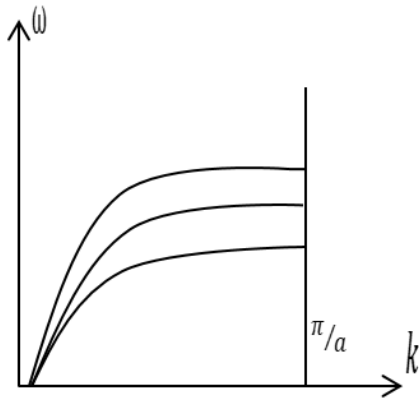
$$\omega^2 = \frac{2C}{M} \text{ (akustik dal)} \quad (4.41)$$



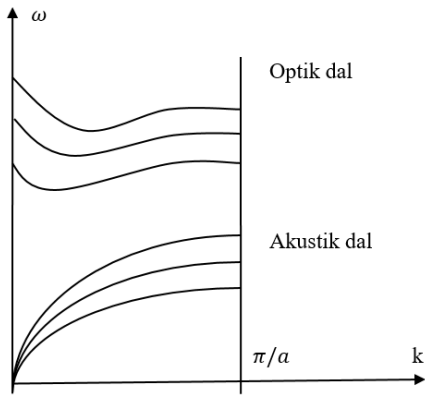
Şekil 28. İki atomlu frekansın dalga vektörüne göre değişim grafiği (Amir kaffashnia, 2014)

4.5.3. Üç Boyutta Kristallerin Örgü Titreşimleri

Tek boyutlu kristalde eğer kristal N atomdan oluşuyorsa N tane titreşim olur. Üç boyutta ise 3N titreşim olur ve oluşan titreşimlerin üçü de akustik tip titreşimdir. Eğer kristal iki atomdan oluşuyorsa ve üç boyutta ise altı tane titreşim olur ve bunların üçü akustik üçü optik titreşimden oluşur. Yani üç boyutta kristaller p tane atom içeriyorsa 3p titreşim olur. 3p-3 tane optik titreşim ve üç tane akustik titreşim olur. Akustik dal; boyuna akustik (LA), enine akustik (TA) ve optik dallarda enine optik (TO) ve boyuna optik (LO) daldan oluşur. Bir boyuna iki enine daldan oluşurlar.



Şekil 29. Üç boyutta tek atomlu örgüde akustik mod



Şekil 30. Üç boyutta iki atomlu örgüde optik ve akustik mod

4.5.4. Fonon Frekanslarının Durum Yoğunluğu

Kristal yapılarda birinci brillouin bölgesinde seçilen k dalga vektörleri içinde frekans değerlerinin ne kadar olduğunu durum yoğunluğu eğrisi (DOS) gösterir. Durum yoğunluğu aşağıdaki eşitlikle elde edilir.

$$g(\omega) = \frac{1}{nd\Delta\omega} \sum_{kj} \delta_{\Delta\omega} (\omega - \omega(k, j)) \quad (4.41)$$

Burada

$$\delta_{\Delta\omega}(x) = \begin{cases} 1, & x < 0, \frac{\Delta\omega}{2} < x \leq \frac{\Delta\omega}{2} \\ 0, & \text{diğerdurumlarda} \end{cases} \quad (4.42)$$

Bu ifade de $\omega(k, j)$, \vec{k} dalga vektörleri için fonon frekans dağılımı, dinamik matrisin boyutu, j fonon modu ve n dalga vektörlerinin sayısını belirtir. Bu işlemler tüm dalga vektörleri üzerinden hesaplanır. Hesaplamalar sonucunda sabit frekans farkları oluşur. Oluşan bu fark birinci brillouin bölgesinde durum yoğunluğunu gösterir.

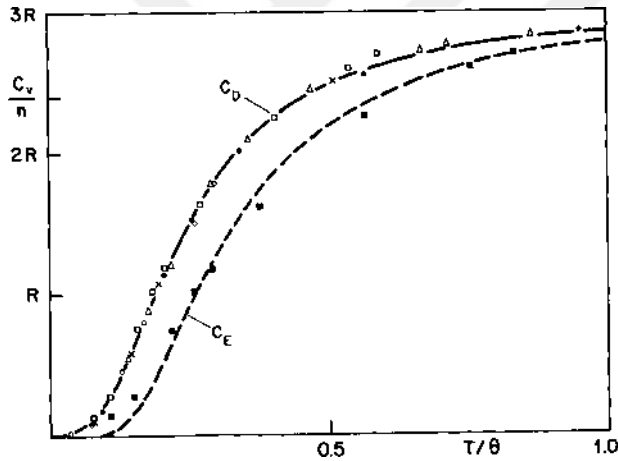
4.5.5. Durum Yoğunluğu İçin Einstein Modeli

Bir boyutta aynı ω_0 frekansına sahip N tane salınıcıyı ele alalım, Einstein durum yoğunluğu;

$$D(\omega) = N \delta(\omega - \omega_0) \text{ 'dir.} \quad (4.43)$$

Bu denklemdeki delta fonksiyonunun merkezi ω_0 'dadır. Sistemin ısısal enerjisi kolaylık olsun diye ω aldığımızda denklem şöyle bir hal alır:

$$U = N \langle n \rangle \hbar \omega = \frac{N \hbar \omega}{e^{\hbar \omega / T} - 1} \quad (4.44)$$



Şekil 31. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Einstein ve Deby özgül ısı

Salınıcıların ısı sığası şekilde gösterildiği gibi şöyle verilir;

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = N k_B \left(\frac{\hbar \omega}{T} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega / T}}{(e^{\hbar \omega / T} - 1)^2} \quad (4.45)$$

Bu ifade N tane özdeş salıncının bir katının ısı sığasına olan katkısı için Einsteinin bulduğu sonuçtur. Üç boyutta her salıncı için 3 kip bulunduğundan bu denklemdaki N yerine $3N$ yazılır. C_V 'nin yüksek sıcaklık limiti $3Nk_B$ olur buna Dulong ve Petit değeri denilir.

Düşük sıcaklıklarda, yazdığımız son denklem, $\exp(-\hbar\omega/T)$ 'ye göre azalır. Oysaki yukarıda anlattığımız debye modelinde açıklanana uygun olarak fonon katkısının deneysel formu T^3 şeklinde olduğu bilinmektedir. (Kittel, palme yayinlari, 2014)



5. BÖLÜM

BULGULAR

5.1. Giriş

Bu tez çalışmasında $E2_1$ yapısındaki $CsXCl_3$ ($X= Ca, Cd$ ve Pb) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, dinamik ve termodinamik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile pseudo potansiyel (PP) yaklaşımı çerçevesinde, yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) kullanılarak hesaplandı. İlk olarak bu bileşiklerin örgü sabitleri a , hacim modülleri B , hacim modüllerinin basınca göre birinci türevleri B' ve elastik sabitleri C_{ij} değerleri hesaplandı. Hesaplanan bu fiziksel büyüklükler daha önce deneysel olarak ölçülen mevcut sonuçlar ve teorik olarak hesaplanmış çalışmalar ile karşılaştırıldı. Yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisine dayalı lineer tepki yaklaşımı içinde hesaplanan örgü sabitleri kullanılarak elektronik bant yapıları, elektronik durum yoğunluğu eğrileri, fonon dispersiyon eğrileri ve fonon durum yoğunluğu eğrileri hesaplandı.

$CsXCl_3$ ($X=Ca, Cd$ ve Pb) bileşiklerinin hesaplamaları Quantum-Espresso (Baroni ve ark., 1987) paket programı kullanılarak ve pseudo-potansiyel bakımından yerel yoğunluk yaklaşımı uygulanarak yapıldı. Khon-Sham tek parçacık dalga fonksiyonları bir düzlem dalga seti içinde genişletildi. Khon-Sham denklemlerinin öz uyumlu çözümü indirgenemez Brillouin bölgesinde özel k - noktaları kullanılarak 50 Ryd'lik kesme enerjisine kadar hesaplandı. Elektronik yük yoğunluğu 500 Ryd olarak alındı. k - uzayında integraller hesaplanırken $12 \times 12 \times 12$ Chadi Cohen tipi (Chadi ve Cohen, 1982) 40 tane k - noktası üzerinde toplama işlemi uygulandı.

5.2. $CsXCl_3$ ($X = Ca, Cd$ ve Pb) Bileşiklerinin Yapısal ve Elastik Özellikleri

$CsCaCl_3$, $CsCdCl_3$ ve $CsPbCl_3$ bileşiklerinin taban durumundaki örgü sabitlerini bulmak için, bu bileşiklerin toplam enerjileri farklı örgü sabitlerinde hesaplandı. Daha sonra bu enerji değerleri Murnaghan denklemine (Murnaghan, 1944) fit edilerek örgü sabiti a , hacim modülü B ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi B' değerleri belirlendi. Şekil 32, şekil 33 ve şekil 34'te her üç bileşiğin 50 Ryd kesme enerjisinde

örgü sabitlerine karşılık toplam enerji grafikleri çizilerek gösterildi. Bu bileşikler için hesaplanan taban durum özellikleri örgü sabitleri a , hacim modülleri B , hacim modüllerinin basınca göre birinci türevleri B' ve ikinci mertebeden elastik sabitleri C_{11} , C_{12} ve C_{44} Tablo 8, Tablo 9 ve Tablo 10'da literatürde mevcut deneysel ve teorik çalışmalarla birlikte karşılaştırmalı olarak verildi.

Tablo 8. $CsCaCl_3$ bileşiğinin hesaplanan örgü sabiti $a(\text{Å})$, hacim modülü $B(\text{GPa})$, hacim modülünün basınca göre birinci dereceden türevi B' ikinci mertebeden elastik sabitleri $C_{11}(\text{GPa})$, $C_{12}(\text{GPa})$ ve $C_{44}(\text{GPa})$.

$CsCaCl_3$	$a(\text{Å})$	B	B'	C_{11}	C_{12}	C_{44}
(Bu tez çalışmasında, 2019)	5,218	35,3	6,41	62.9	11.7	12.5
(Madan Lal ve ark, 2017) LDA	5.25	32	4.72			
(Madan Lal ve ark, 2017) GGA	5.37	23	4.51			
(K.Ephraim Babu ve ark, 2013) LDA	5.248	32.897	4.727	76.879	10.990	11.525
(K.Ephraim Babu ve ark, 2013) GGA-PBE	5.474	23.640	4.513	56.905	9.692	10.233
(K.Ephraim Babu ve ark, 2013) GGA-WC	5.369	25.692	4.804			
(A.S.Verma, A.Kumar, 2012)	5.396	28.2				
(A.S.Verma, V.K.Jindal, 2009)	4.836					
(A.S.Verma, A.Kumar, S.R.Bhardwaj, 2008)	4.989					
(Roberto I. Moreira, Anderson Dias, 2007)	5.396					
(L.Q.Jiang, J.K. Guo, H. B. Liu ve ark, 2006)	5.396					

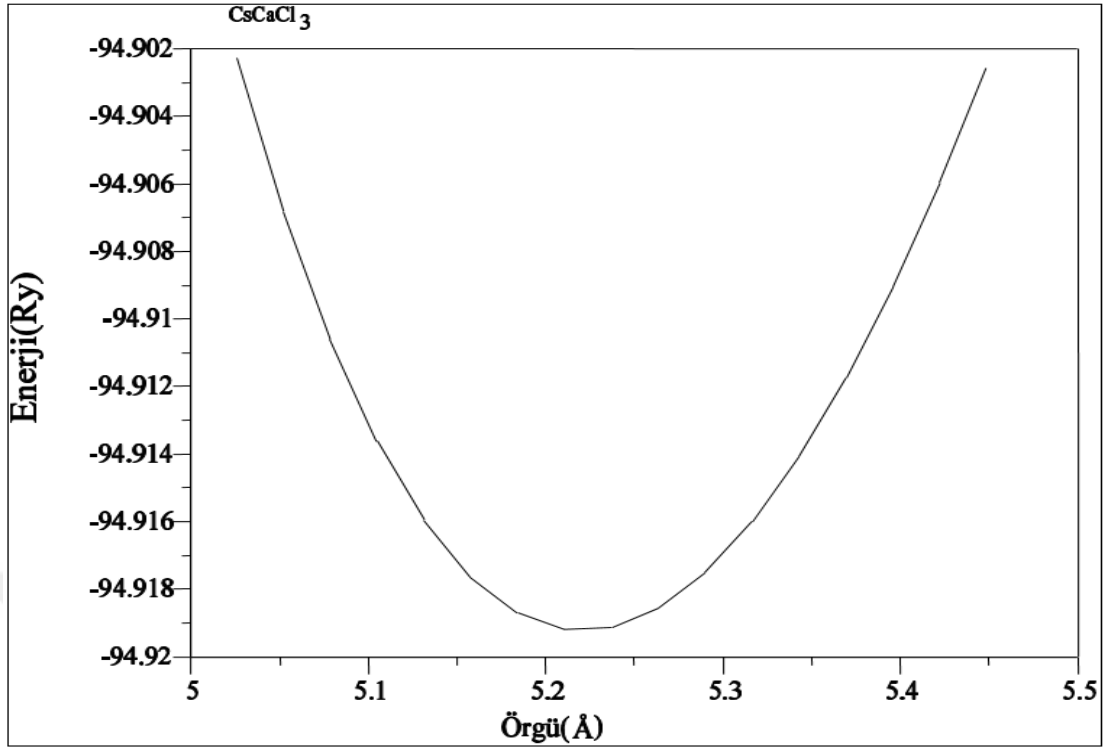
Tablo 9. $CsCdCl_3$ bileşiğinin hesaplanan örgü sabiti $a(\text{Å})$, hacim modülü $B(\text{GPa})$, hacim modülünün basınca göre birinci dereceden türevi B' , deneysel (Dny.) ve ikinci mertebeden elastik sabitleri $C_{11}(\text{GPa})$, $C_{12}(\text{GPa})$ ve $C_{44}(\text{GPa})$.

$CsCdCl_3$	$a(\text{Å})$	B	B'	C_{11}	C_{12}	C_{44}
(Bu Tez çalışmasında, 2019)	5.081	45.1	5.17	63.7	23.7	17.5
(Bahaa. M. Ilyas ve ark. 2016) LDA	5.210	30.360	4.400	65.298	12.891	5.166
(Bahaa. M. Ilyas ve ark. 2016) GGA	5.158	35.933	4.350	68.760	19.520	9.430
(Hayatullah, G. ark. 2013) LDA	5.134	44.49	5			
(Hayatullah, G. ve ark. 2013) GGA	5.218	34.88	5	62.06	23.48	10.14
(A.S.Verma, A.Kumar, 2012)	5.21	31.9				
(B.Ghebouli ve ark, 2010) LDA	5.125	42.94	4.83	79.08	25.38	14.28
(B.Ghebouli ve ark, 2010) GGA	5.3107	30.81	4.71	53.75	19.77	12.52
(A.S.Verma, V.K.Jindal, 2009)	4.785					
(A.S.Verma ve ark. 2008)	4.935					
(Roberto I. Moreira ve ark. 2007)	5.289					
(L..Q..Jiang, ve ark. 2006)	5.321					
(A.S.Verma, V.K.Jindal, 2009) Deneysel	5.21					
(A.S.Verma ve ark. 2008) Deneysel	5.210					
(Roberto I. Moreira ve ark. 2007) Deneysel	5.210					

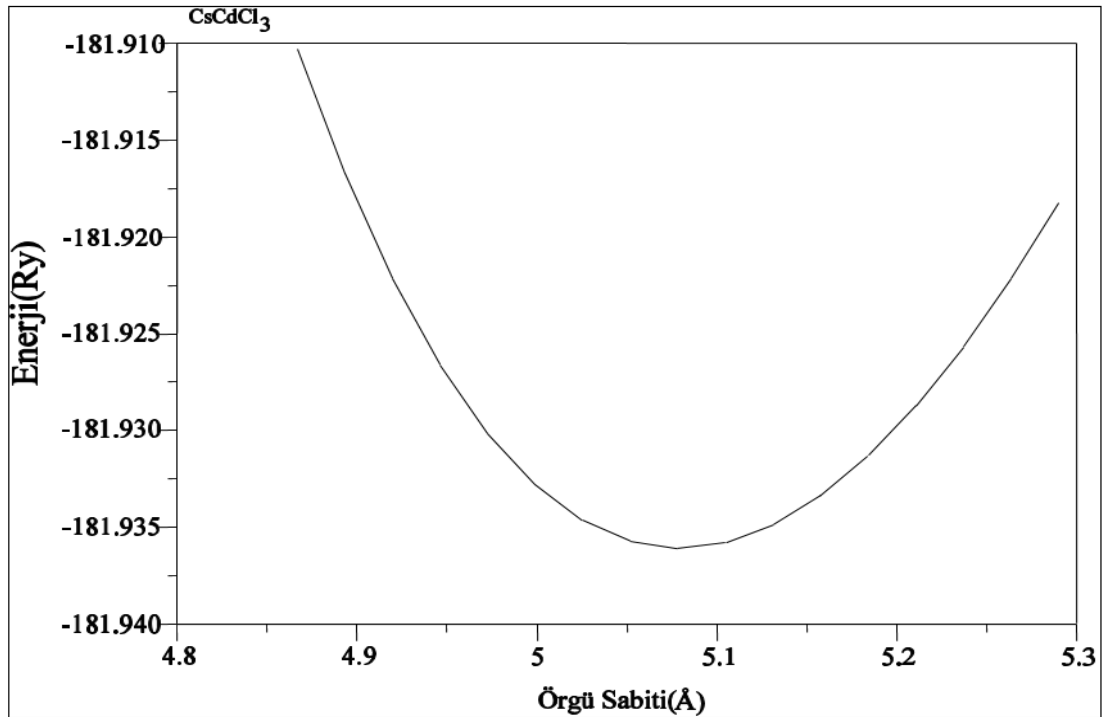
Tablo 10. $CsPbCl_3$ bileşiğinin hesaplanan örgü sabiti a (Å), hacim modülü B (GPa), hacim modülünün basınca göre birinci dereceden türevi B' ve ikinci mertebeden elastik sabitleri C_{11} (GPa), C_{12} (GPa) ve C_{44} (GPa).

$CsPbCl_3$	a (Å)	B	B'	C_{11}	C_{12}	C_{44}
(Bu tez çalışmasında, 2019)	5.716	21.6	5.60	60.2	8.8	7.1
(Bahaa. M. Ilyas ve ark, 2016) LDA	5.627	18.466	4.350	41.416	6.991	4.891
(Bahaa. M. Ilyas ve ark, 2016) GGA	5.618	25.447	4.400	52.941	11.70	4.800
(M.A. Gheboli ve ark, 2011) LDA	5.53	29.89	4.36	60.45	6.80	4.10
(M.A. Gheboli ve ark, 2011) GGA	5.7285	22.59, 19.41	4.3,4.46	46.04	6.10	4.91
(G. Murtaza, Iftikhar Ahmad, 2011)	5.56	$2.58 \cdot 10^{-8}$	5.0			
(A.S.Verma, V.K.Jindal, 2009)	5.033					
(A.S.Verma ve ark. 2008)	5.191					
(Roberto l. Moreira ve ark. 2007)	5.639					
(L.Q.Jiang, J.K. Guo ve ark, 2006)	5.605					
(Y. H.Chang ve C.H. Park, 2004)	5.49	$3.1 \cdot 10^{-8}$				
(A.R.Lim ve S-Y.Jeong, 1999)	5.61					
(Roberto l. Moreira ve ark. 2007)Deneysel	5.605					

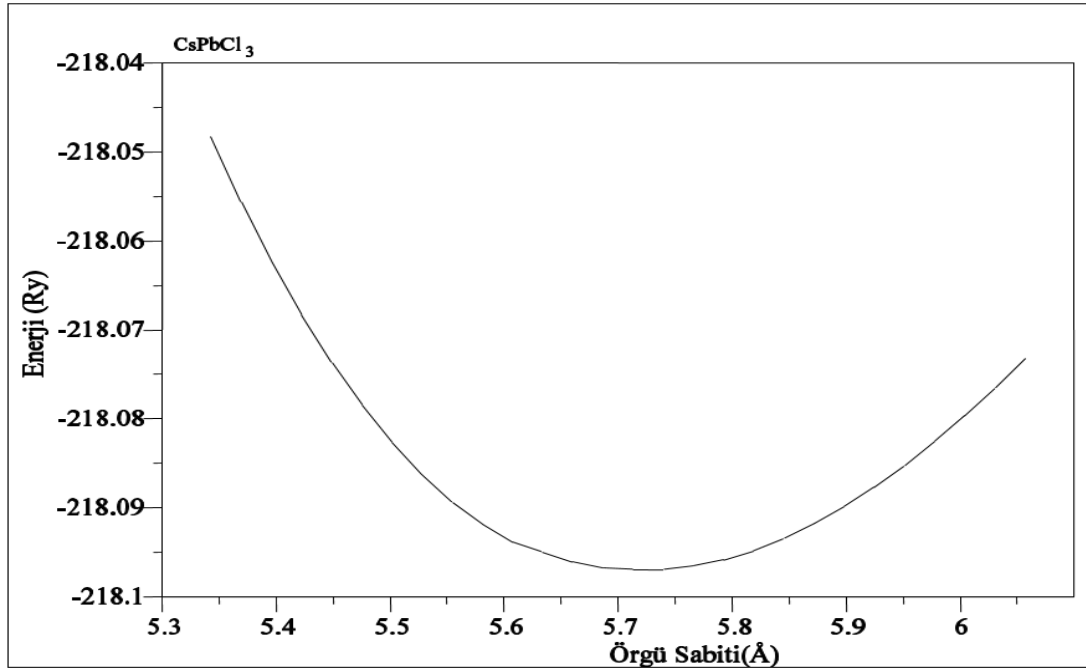
Şekil 32, Şekil 33 ve Şekil 34'te $CsCaCl_3$, $CsCdCl_3$ ve $CsPbCl_3$ kristallerinin 50 Ryd'lik kesme enerjisinde örgü sabitlerine karşılık gelen toplam enerji grafikleri çizilerek gösterildi. $CsCaCl_3$, $CsCdCl_3$ ve $CsPbCl_3$ için hesaplanan örgü sabitleri 5.218 Å, 5.081 Å ve 5.72 Å'dır. $CsCdCl_3$ için hesaplanan örgü sabiti 5.081 Å değeri, deneysel olarak ölçülen 5.21 Å (A.S.Verma, V.K.Jindal, 2009) değeri ile iyi bir uyum göstermektedir. Yine $CsPbCl_3$ için hesaplanan örgü sabiti 5.72 Å değeri, deneysel olarak ölçülen 5.605 Å (Roberto l. Moreira ve ark. 2007) değeri ile çok iyi bir uyum göstermektedir. $CsCaCl_3$ bileşiği için hesaplanan örgü sabiti 5.218 Å değeri (Madan Lal ve ark, 2017) tarafından teorik olarak hesaplanan 5.25 Å değeri ile mükemmel bir uyum göstermiştir. Literatürde $CsCaCl_3$ bileşiği için deneysel sonuçlara rastlanmadı.



Şekil 32. $E2_1$ kübik yapıdaki $CsCaCl_3$ için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerji eğrisi



Şekil 33. $E2_1$ kübik yapıdaki $CsCdCl_3$ için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerji eğrisi



Şekil 34. E₂₁ kübik yapıdaki CsPbCl₃ için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerji eğrisi

CsCaCl₃, CsCdCl₃ ve CsPbCl₃ bileşikleri için hesaplanan hacim modülleri (B) ve hacim modüllerinin basınca göre birinci türevleri (B') değerleri Tablo 8, Tablo 9 ve Tablo 10'da literatürde hesaplanan değerleri ile karşılaştırıldı.

Bu çalışmada CsCaCl₃ bileşiği için C_{11} , C_{12} ve C_{44} elastik sabitleri, 62.9 GPa, 11.7 GPa ve 12.5 GPa olarak hesaplandı. Hesaplanan bu değerler daha önce teorik olarak hesaplanan 76.879 GPa, 10.990 GPa ve 11.525 GPa (K.Ephraim Babu ve ark, 2013) değerlerle uyumludur.

CsCdCl₃ bileşiği için C_{11} , C_{12} ve C_{44} elastik sabitler, 63.7 GPa, 23.7GPa ve 17.5 GPa olarak hesaplandı. Hesaplanan bu değerler 2010'da Ghebouli ve arkadaşları tarafından teorik olarak hesaplanan 79.08 GPa, 25.38 GPa ve 14.28 GPa değerlerle uyumludur.

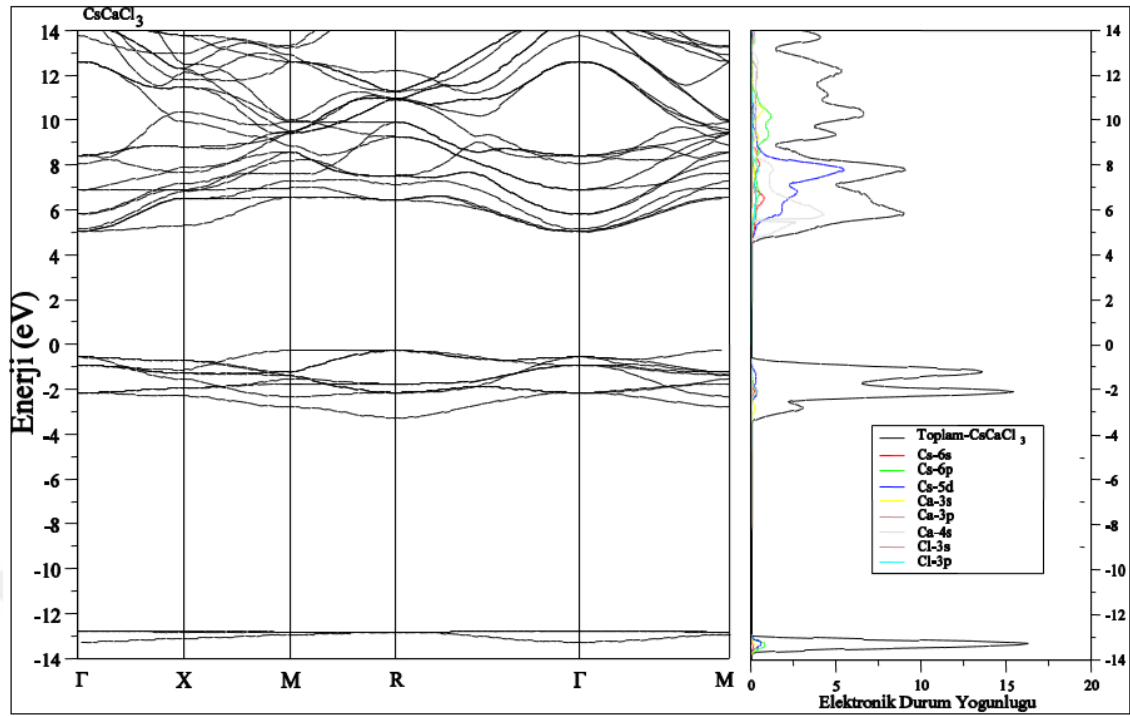
CsPbCl₃ bileşiği için C_{11} , C_{12} ve C_{44} elastik sabitler, 60.2 GPa, 8.8 GPa ve 7.1 GPa olarak hesaplandı. Hesaplanan bu değerler 2011'de Ghebouli ve arkadaşları tarafından teorik olarak hesaplanan 60.45 GPa, 6.80 GPa ve 4.10 GPa değerlerle çok iyi bir uyum göstermektedir.

5.3. CsCaCl₃, CsCdCl₃ Ve CsPbCl₃ Bileşiklerinin Elektronik Özellikleri

CsCaCl₃, CsCdCl₃ ve CsPbCl₃ bileşiklerinin elektronik bant yapıları tam ve parçalı durum yoğunlukları eğrileri yerel yoğunluk yaklaşımı kullanılarak hesaplandı. Bu bileşiklerin elektronik bant yapıları hesaplanırken daha önce taban durumunda hesaplanan örgü sabitleri kullanıldı. Elde edilen sonuçlar hacim merkezli kübik kristallerin Brilluon bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca (G-X, X-M, M-R, R-G ve G-M) aşağıda Şekil 35, Şekil 36 ve Şekil 37’de gösterildi. Bu bileşiklerin valans bandı ile iletkenlik bandı arasında yasak enerji aralığı bulunmaktadır. Kübik kristal yapıdaki CsCaCl₃, CsCdCl₃ ve CsPbCl₃ bileşiklerin elektronik bant yapıları, tam ve parçalı durum yoğunluğu eğrilerinden aşağıdaki değerlendirmeler yapılabilir.

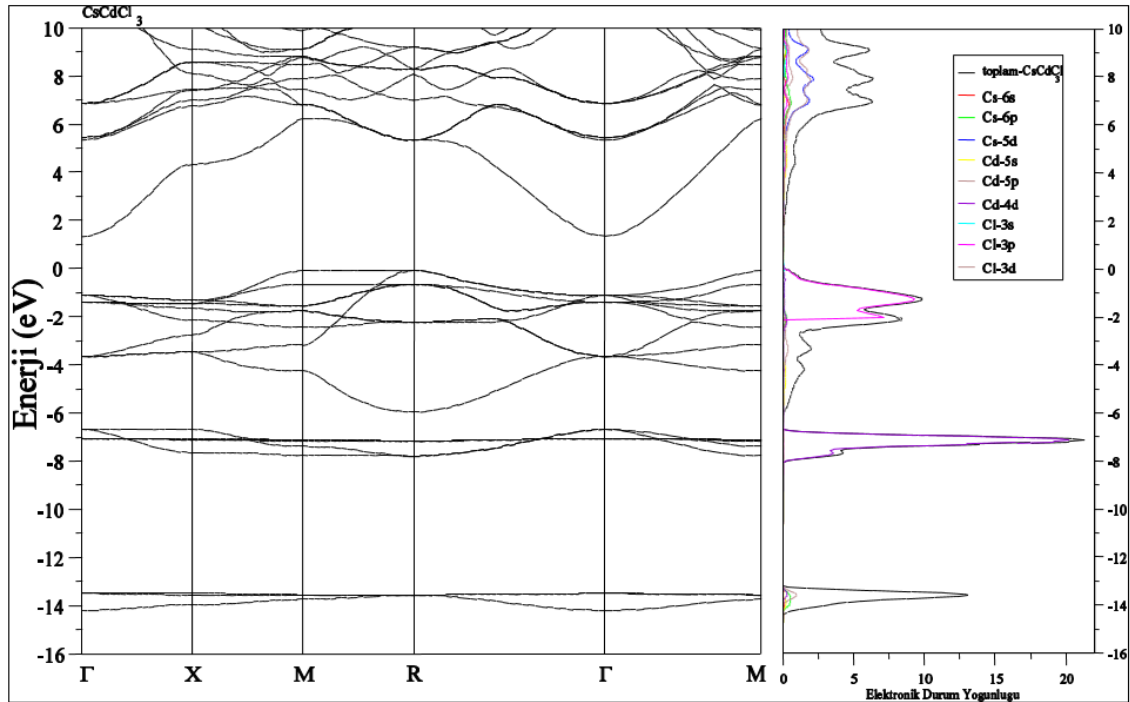
CsCaCl₃ bileşiği için hesaplanan elektronik bant yapısı grafiğinden değerlilik bantlarının en yüksek değerinin *M* ve *R* yüksek simetri noktalarında, iletkenlik bantlarının en düşük değerinin *Γ* simetri noktasında olduğu görüldü. Dolayısıyla CsCaCl₃ kristali dolaylı bant aralıklı bir yarıiletkenidir. CsCaCl₃ bileşiğinin yasak bant aralığı 5.3 eV olarak hesaplandı. Hesaplanan bu değer literatürde hesaplanan 5.29 eV ve 5.30 eV değeri (K. Ephraim Babu ve ark., 2013 ve Madan Lal, Shikha Kapila, 2017) ile çok iyi bir uyum göstermektedir.

CsCaCl₃ kristali için hesaplanan parçalı durum yoğunluğu eğrisi incelendiğinde Fermi enerji seviyesinin altında yaklaşık olarak -13 eV enerji seviyesinde Cs, Ca ve Cl elementlerinin *s* bantlarından kaynaklanan keskin bir pik oluşmuştur. -2 eV enerji seviyesinde ise *Cl-3p*, *Ca-3s* ve *Cl-3p* bantlarının önemli katkısıyla büyük bir pik oluşmuştur. İletkenlik bandı bölgesinde ise *Cs-5d*, *Ca-4s* ve *Cs-6p* bant elektronları en büyük katkıyı sağlamaktadırlar.



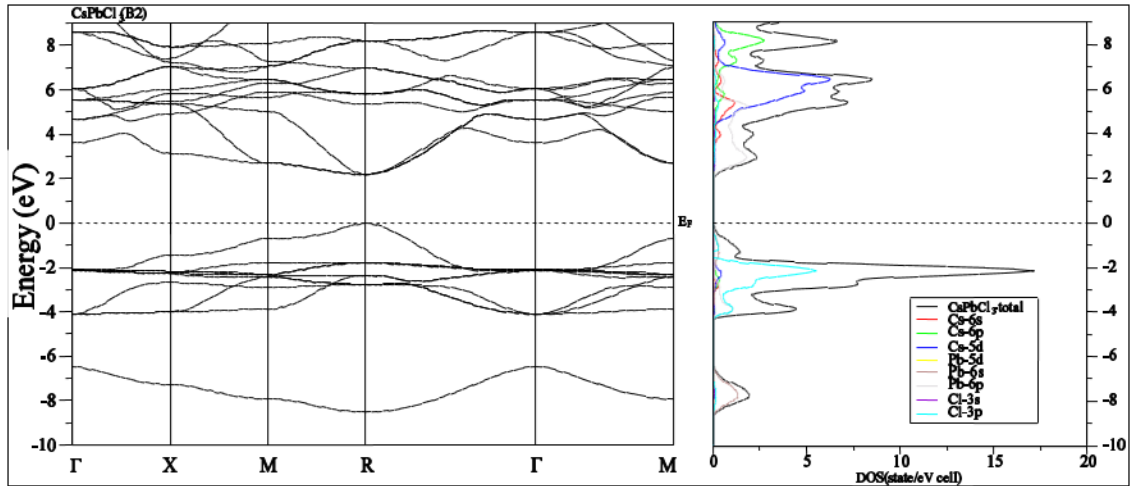
Şekil 35. Yüksek simetri yönleri boyunca E_{21} kübik yapıdaki CsCaCl_3 bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri

CsCdCl_3 bileşiğinin elde edilen elektronik bant yapısı eğrilerinden değerlik bantlarının en yüksek değerinin R ve M noktalarında, iletim bantlarının en düşük değerinin Γ noktasında olduğu görüldü. CsCdCl_3 kristali de dolaylı bir bant aralığına sahip bir yarıiletkenidir. CsCdCl_3 bileşiğinin yasak enerji bant aralığı 1.23 eV olarak hesaplandı. CsCdCl_3 kristalinin parçalı durum yoğunluğu eğrisi incelendiğinde valans bantları bölgesinde -14 eV, -7 eV ve -1 eV enerji değerleri civarında üç ayrı pik olduğu gözlenmiştir. Bu piklerden valans bantının hemen altında bulunan pik Cl-3p bantı elektronları ağırlıklı olarak teşkil etmektedir. İletkenlik bantı bölgesinde ise Cd-5p ve Cs-5d bantı elektronları oransal olarak en yüksek katkıyı sağlamaktadır.



Şekil 36. Yüksek simetri yönleri boyunca $E2_1$ kübik yapıdaki CsCdCl_3 bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri

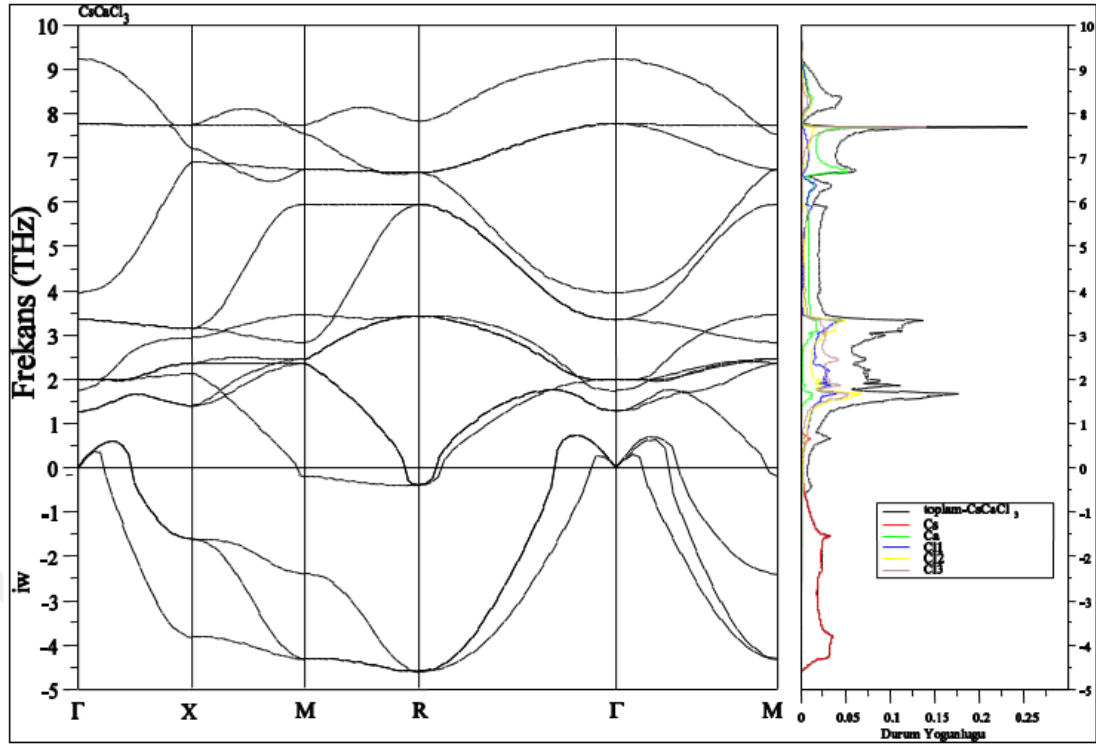
CsPbCl_3 kristalinin elektronik bant yapısı incelendiğinde CsCaCl_3 ve CsCdCl_3 bileşiklerinden farklı olarak doğrudan bant aralıklı bir yarıiletken olduğu görülmektedir. CsPbCl_3 kristalinin hem değerlik bantlarının en yüksek değerinin R , hem de iletim bantlarının en düşük değerinin R noktasında olduğu görüldü. Dolayısıyla CsPbCl_3 kristali doğrudan bant aralıklı bir yarıiletkenidir. Yasak bant aralığı 2.06 eV olarak hesaplandı. Şekil.37'in sağ tarafında CsPbCl_3 kristali için hesaplanan parçalı durum yoğunluğu eğrisi incelendiğinde valans bant bölgesinde -5 eV civarında $Pb-6s$ bant elektronlarının en büyük katkısı ile keskin bir pik oluşmuştur. -2 eV taki keskin pik ise $Cl-3p$ bandından kaynaklanmaktadır. CsPbCl_3 'nin iletkenlik bant bölgesini $Pb-6p$, $Cs-5d$ ve $Cs-6p$ bantları daha çok katkı sağlamaktadır.



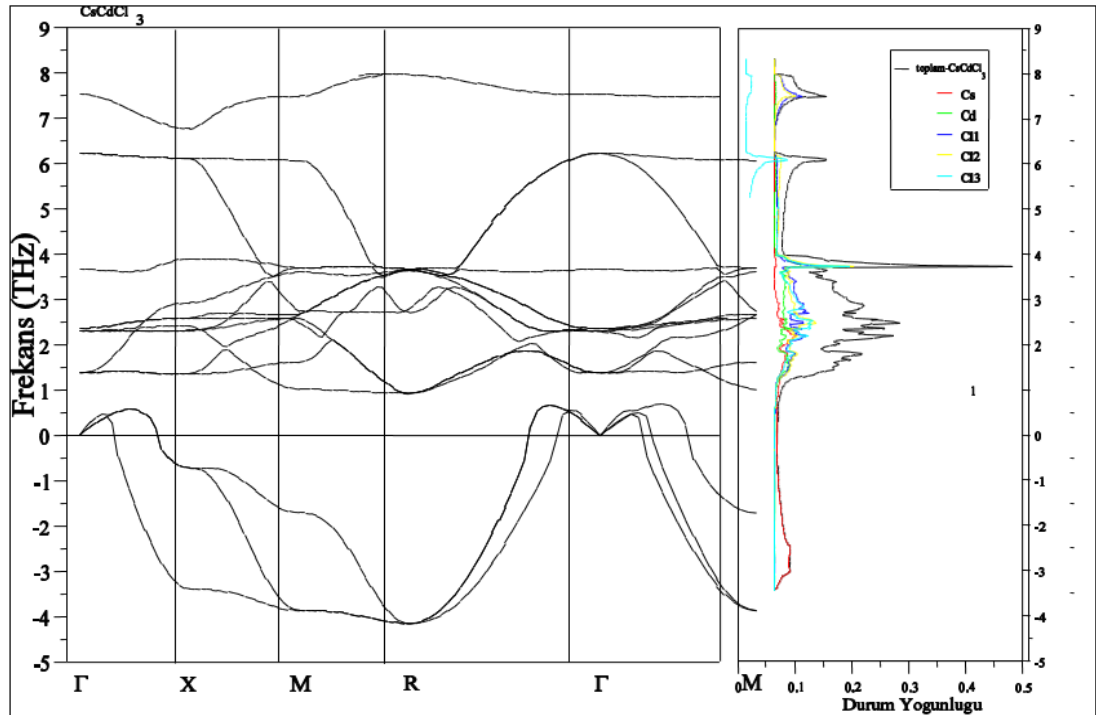
Şekil 37. Yüksek simetri yönleri boyunca $E2_1$ kübik yapıdaki $CsPbCl_3$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri

5.4. $CsCaCl_3$, $CsCdCl_3$ ve $CsPbCl_3$ Bileşiklerinin Dinamik Özelliklerinin Hesaplanması

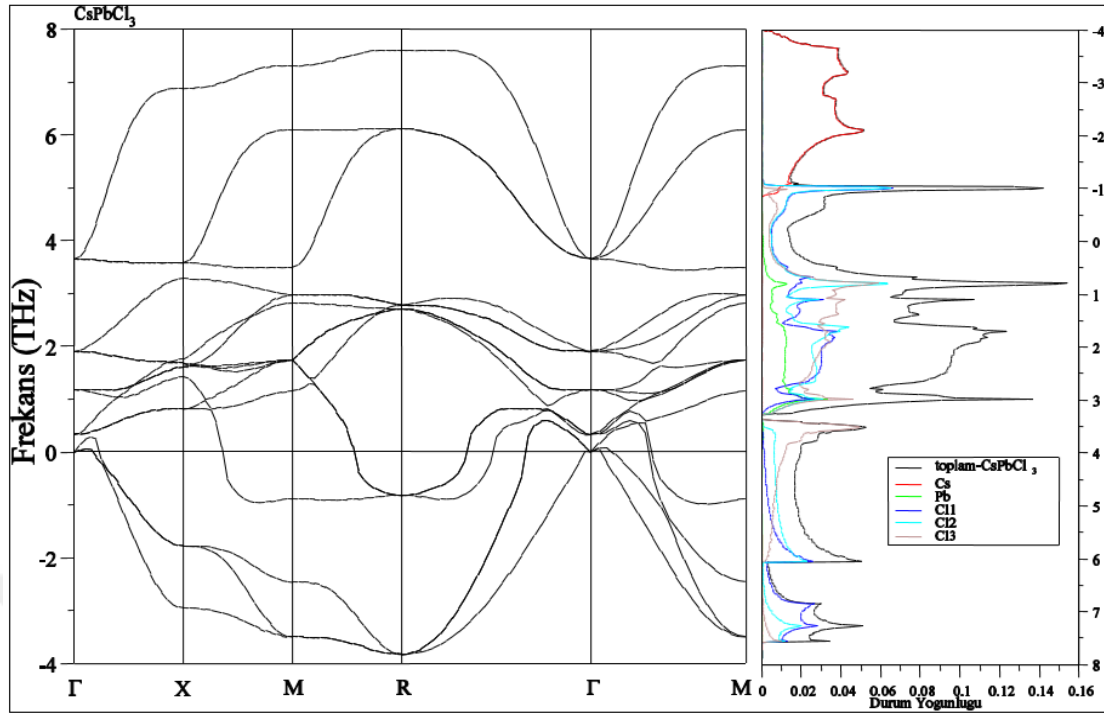
$CsCaCl_3$, $CsCdCl_3$ ve $CsPbCl_3$ kristallerinin ilkel birim hücrelerinde beş tane atom bulunmaktadır. Her atom üç serbestlik derecesine sahip olduğu için üçü akustik, on iki optik olmak üzere herhangi bir \vec{q} dalga vektöründe toplam on beş tane fonon frekans değeri bulunmaktadır. Bu çalışmada $CsCaCl_3$, $CsCdCl_3$ ve $CsPbCl_3$ kristallerinin fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluğu eğrileri hesaplandı. Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri (G-X, X-M, M-R, R-G ve G-M) boyunca Şekil.38, Şekil.39 ve Şekil.40'ta çizildi. Bu şekillerde fonon dağılım eğrilerinin sağ kısmındaki eğriler toplam ve parçalı fonon durum yoğunluklarını göstermektedir. Bu tez çalışmasında $E2_1$ kübik yapıdaki $CsCaCl_3$, $CsCdCl_3$ ve $CsPbCl_3$ kristallerinin hesaplanan fonon dispersiyon eğrilerinde Brillouin bölgesi boyunca imajiner frekanslar olduğu görülmektedir. Her üç bileşik için hesaplanan fonon dispersiyon eğrilerinde akustik fonon modlarının tamamen negatif olduğu görülmektedir. Fonon frekanslarının negatif olması $CsCaCl_3$, $CsCdCl_3$ ve $CsPbCl_3$ bileşiklerinin $E2_1$ kristal yapısında kararsız olabileme ihtimali söz konusudur.



Şekil 38. $E2_1$ kübik yapıdaki CsCaCl_3 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluğu eğrileri



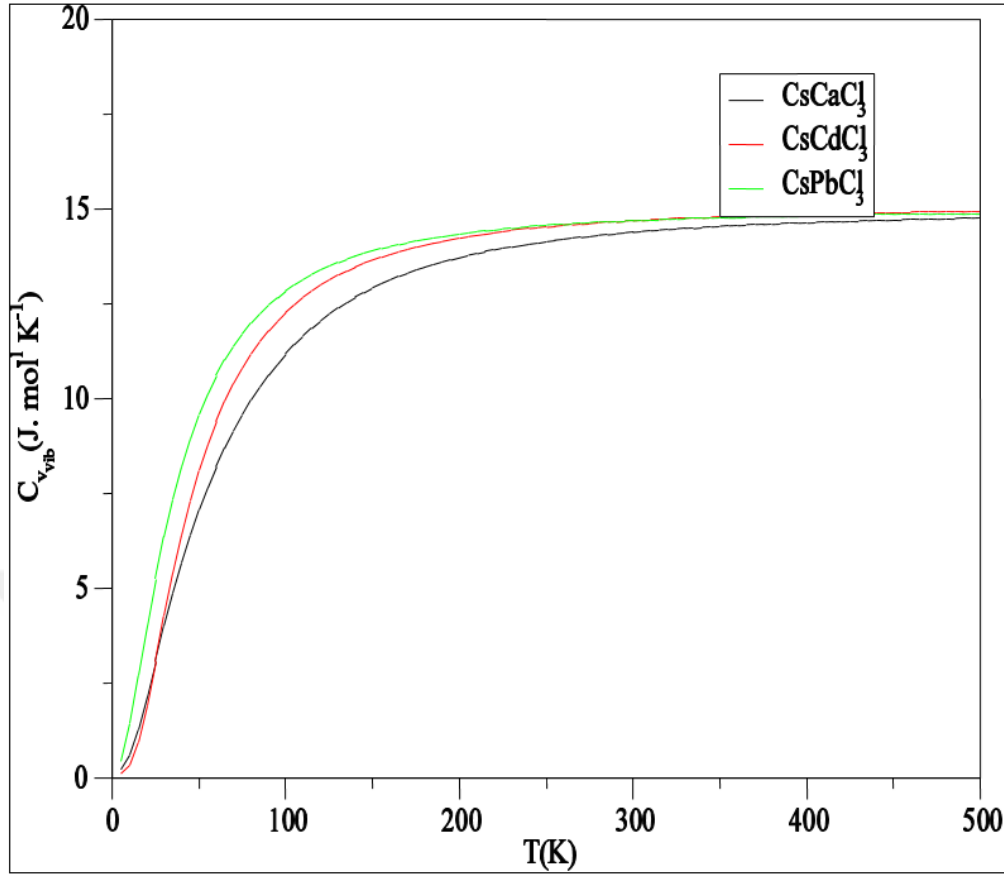
Şekil 39. $E2_1$ kübik yapıdaki CsCdCl_3 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 40. $E2_1$ kübik yapıdaki CsPbCl_3 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluğu eğrileri

5.5. CsCaCl_3 , CsCdCl_3 ve CsPbCl_3 Bileşiklerinin Termodinamik Özelliklerinin Hesaplanması

Şekil 41’de CsCaCl_3 , CsCdCl_3 ve CsPbCl_3 bileşiklerinin sabit hacim altındaki ısı kapasitelerinin sıcaklığa bağlı değişimleri verilmiştir. Şekil 41’de görüldüğü gibi bu bileşiklerin C_v eğrisi 0-500 K sıcaklık aralığında sıcaklığın artışıyla birlikte hızlı bir şekilde artmaktadır. Bunun sebebi düşük sıcaklıklarda sıcaklığın artmasıyla akustik fonon modlarının uyarılmasıdır. Yaklaşık 300 K ile 500 K arasında ise ısı kapasiteleri sıcaklık artışıyla beraber yavaşça Dulong-Petit sınırına yaklaşmaktadır.



Şekil 41. CsXCl_3 (X: Ca, Cd ve Pb) bileşiklerinin sıcaklığa bağlı serbest enerji değişimleri

6. BÖLÜM

SONUÇ

Bu çalışmada CsCl(E_{21}) yapıdaki CsXCl₃(X= Ca, Cd ve Pb) bileşiklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisini temel alan Quantum-ESPRESSO paket programı yardımıyla yapısal, elektronik, elastik, dinamik ve termodinamik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile Puseudo Potansiyel (PP) yaklaşımı ve yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) kullanılarak hesaplandı.

CsCaCl₃, CsCdCl₃ ve CsPbCl₃ kristalleri için hesaplanan örgü sabitleri 5.218 Å, 5.081 Å ve 5.72 Å'dır. Bu değerler literatürde mevcut değerler ile çok iyi uyum gösterdiği tablo 8, tablo 9 ve tablo 10'da görülmektedir. Farklı örgü sabiti değerleri için elde edilen toplam enerjilerden yararlanılarak her bir bileşik için ayrı ayrı örgü sabiti a , hacim modülleri B ve hacim modüllerinin basınca göre birinci türevleri B' (dB/dP), ikinci mertebeden elastik sabitleri C_{11} , C_{12} ve C_{44} (GPa) hesaplandı. Elde edilen bu değerler literatürdeki değerlerle karşılaştırıldı ve iyi bir uyum gösterdiği tablo 8, tablo 9 ve Tablo 10'da açıkça görülmektedir.

Yapısal ve elastik özelliklerinin yanı sıra E_{21} kristal yapıdaki bu bileşiklerin elektronik bant yapısı Brillouin bölgesinin temel simetri yönleri boyunca hesaplanarak şekil 35, şekil 36 ve şekil 37'de çizildi. Hesaplanan bu grafiklerden her üç bileşiğin de yarıiletken olduğu görüldü. CsCaCl₃ ve CsCdCl₃ bileşikleri dolaylı bant aralıklı yarıiletken iken CsPbCl₃ bileşiği doğrudan bant aralıklı yarıiletken özelliği göstermektedir.

E_{21} (CsCl) yapısındaki CsCaCl₃, CsCdCl₃ ve CsPbCl₃ bileşiklerin dinamik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli perturbasyon teorisi kullanılarak hesaplandı. Bu bileşikler için fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluğu eğrileri hesaplanarak şekil 38, şekil 39 ve şekil 40'ta yüksek simetri yönleri boyunca çizilerek gösterildi. Her üç bileşik için de hesaplanan fonon dispersiyon eğrilerinde imajiner fonon frekansları görüldü. Son olarak CsCaCl₃, CsCdCl₃ ve CsPbCl₃ için C_V ısı kapasiteleri sıcaklıkla orantılı olarak arttığı görüldü.

Bu bileşikler için farklı Pseudo-Potansiyeller geliştirilerek dinamik özellikler yeniden hesaplanabilir. Böylece bu bileşiklerin E_{21} kristal yapısında kararlı olup

olmadığı test edilebilir.



KAYNAKÇA

- Akkuş, H. (2007). SbSI Kristalinin elektronik ve optik özellikleri: yoğunluk fonksiyoneli teorisinin uygulaması. Çukurova Üniversitesi. Yayımlanmış doktora tezi.
- Aydın, N. (2015). Yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile bazı ABF_3 (A=Cs, B=Ca, Cd) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, dinamik ve termodinamik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi. Yayımlanmış yüksek lisans tezi.
- Baroni, S., Giannozzi, P., Testa, A. (1987). Green's-function approach to linear response in solids. *Phys. Rev. Lett.*, 58: 1861-1864 .
- Baroni, S., Gironcoli, S.D., Corso, A.D. (2001). Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, Reviews of modern physics, volume 73, april, 2001 516-520.
- Becke, A.D. (1988). “ Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior”, Phys. Rev., A38: 3098-3100 (1988).
- Ceperly, D. M., Alder, B.J. (1980). Phys. Rev. Lett. **45**, 566.
- Chadi, D. J., Cohen, M. L. (1982). Special Points in the Brillouin Zone. *Phys. Rev. B*, 8: 5747-5753.
- Chang, Y.H., Park, C.H. (2004). First-principle study of the structural and the electronic properties of the lead-halide-based inorganic perovskites $(CH_3NH_3)PbX_3$ and $CsPbX_3$ (X=Cl, Br, I). Journal of the Korean physical society, vol. No. 4, april 2004, pp. 889-893.
- De Cicco, P. D., Johnson, F.A. (1969). Proc. R. Soc. London, Ser. A **310**, 111.
- Deligöz, E. (2007). Bazı ikili (CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi, BBi) bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemle incelenmesi. Doktora tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, ANKARA, 155.
- Dildar, Y. (2013). Fotonik kristal dalga kılavuzu temelli küçük optik filtrelerin tasarlanması ve sayısal çözünmesi. Ankara Üniversitesi. Yüksek lisans tezi.

- Dovgii, Ya. O., Kityk, I.V., Pidzyrailo, S.N., Khapko, Z.A. (1990). Electronic structure of CsCdCl single crystals. *Journal of applied spectroscopy* vol.53, no.6pp. 988-991, december, 1990.
- Ephraim Babu, K., Murali, N., Vijaya Babu, K., Paulos, T.S., Veeraiyah, V. (2013). Structural, elastic, elektronik and optical properties of cubik perovskite CsCaCl₃ Compound: An ab initio study. *Acta physica polonica A* 125 (2014).
- Erkişi, A. (2007). Bazı bileşiklerin elektronik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Gazi Üniversitesi. Yayımlanmış doktora tezi.
- Feynman, R. P. (1972). *Statistical Mechanics* (Benjamin, Reading), p. 249.
- Ghebouli, B., Ghebouli, M. A., Fatmi, M., Bouhemadou, A. (2010). First-principles study of the structural, elastic, electronic, optical and thermodynamic properties of the cubic perovskite CsCdCl₃ under high pressure. *Solid State Communications* 150(2010)1896-1901.
- Ghebouli, M.A., Ghebouli, B., Fatmi, M. (2011). First-principles calculations on structural, elastic, optical and thermal properties of CsPbCl₃ perovskite. *Physica B* 406 (2011) 1837-1843.
- Gonze, X., Kackell, P., Scheffler, M. (1990). Ghost States for Separable, Norm Conserving, ab initio Pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 41: 12264-12267.
- Golesorkhtabar, R., Pavone, P., Spitaler, J., Puschnig, P., Draxl, C. (2013). Elastic: A tool for calculating second-order elastic constants from first Principles computer physics communications 184 (2013) 1861-1.
- Haung, A. (1972). **Theoretical Solid State Physics**. Pergamon, New York, 20.
- Hill, R. (1952). The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349.
- Hill, R. (1963). Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles, *J. Mech. Phys. Solids* 11 (1963) 357.
- Hohenberg, P., Kohn, W.(1964). Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (3B) (1964)B864–B871.

- Ilyas, B.M., Elias, B.H. (2016). Theoretical study of the structural, elastic, electronic, optical and thermodynamic properties of CsXCl_3 ($X=\text{Pb, Cd}$) under pressure. *Physica B: Physics of condensed matter* S0921-4526(16)30587-7.
- Iuga, M., Steinle-Neumann, G., Meinhardt, J.(2007). Ab-initio simulation of elastic constants for some ceramic materials, *Eur. Phys. J. B* 58 (2) (2007) 127–133.
- Jiang, L.Q., Guo, J.K., Liu, H.B., Zhu, M., Zhou, X., Wu, P., Li, C.H. (2006). Prediction of lattice constant in cubic perovskites. *Journal of physics and chemistry of solids* 67 (2006) 1531-1536.
- Jones, R.O., Gunnarsson, O. (1989). “The Density Functional Formalism, its Applications and Prospects”, *Rev. Mod. Phys.*, **61**, 689.
- Kaffashnia, A. (2014). Li_2XY ($X=\text{Cu, Ag, Au}$; $Y=\text{Ge, Sn, Sb, Al, Ga, In}$) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, titreşim ve termodinamik özelliklerinin yoğunlukfonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Gazi Üniversitesi. Yayımlanmış yüksek lisans tezi.
- Koch, W., Holthausen, M. C. (2001). *A chemist’s guide to density functional theory*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH. Second edition.
- Koç, H. (2010). *Sb₂S₃ ve SbI₃ kristallerin enerji band yapısı ve optik özellikleri: Ab-initio (temel prensip) hesaplamaları*. Çukurova Üniversitesi, Yayımlanmış doktora tezi.
- Kittel, C. (2014). *Katıl fizikine giriş sekizinci baskıdan çeviri* Ankara: Palme Yayınları.
- Kohn, W., Sham, L.J. (1965). Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- Kohn, W., Sham, L. J. (1965). *Phys. Rev.* **140**, A1133.
- Lal, M., Kapila, S. (2017). Structural, electronic, optical and mechanical properties of CsCaCl_3 and KCdF_3 cubic perovskites *International Journal of Materials Science* ISSN 0973-4589 Volume 12, Number 1(2017), pp.137-147.
- Li, C.M., Hu, Q.-M., Yang, R., Johansson, B., Vitos, L. (2010). First-principles study of the elastic properties of In-Tl random alloys, *Phys. Rev. B* 82 (9) (2010) 094201.

- Lim, A.R., Jeong, S.-Y. (1999). Twin structure by ^{133}Cs NMR in ferroelastic CsPbCl_3 crystal. *Solid state communications* 110 (1999) 131-136.
- Murnaghan, F.D. (1944). The compressibility of media under extreme pressure. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 50: 697.
- Murtaza, G., Ahmad, I. (2011). First principle study of the structural and optoelectronic properties of cubic perovskites CsPbM_3 (M=Cl, Br, I) *Physica B* 406 (2011) 3222-3229.
- Murtaza, G., Khenata, R., Mohammad, S., Naeem, S., Khalid, M.N., Manzar, A. (2013). Structural, elastic, electronic and optical properties of CsMCl_3 (M=Zn, Cd). *Physica B* 420 (2013) 15-23.
- Moreira, R.L, Dias, A.(2007). Comment on “Prediction of lattice constant in cubic perovskites.” *Jornal of physics and Chemistry of solids* 68 (2007) 1617-1622.
- Němec, P., Malý, P. (2005). Temperature dependence of coherent phonon dephasing in CsPbCl_3 nanocrystals. Faculty of mathematics and physics, Charles Universty in prague, Ke karlovu 3, 121 16 prague 2, czech Republic. *Physical Review B* 72, 235324 (2005).
- Nielsen, O.H., Martin, R.M. (1983). First-principles calculation of stress, *Phys. Rev. Lett.* 50 (9) (1983) 697–700.
- Nielsen, O.H., Martin, R.M. (1985). Stresses in semiconductors: Ab initio calculations on Si, Ge, and GaAs, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 3792–3805.
- Parr, R.G., Yang, W. (1989). *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York.
- Perdew, J.P., Zunger, A. (1981). Self-interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048-5079.
- Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. (1996). *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865.
- Perdew, J. P., Kurth, S., Zupan, A., Blaha, P. (1999). *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2544.
- Perger, W.F., Criswell, J., Civalleri, B., Dovesi, R. (2009). Ab-initio calculation of elastic constants of crystalline systems with the crystal code, *Comput. Phys. Comm.* 180 (10) (2009) 1753–1759.

- Phillips, J.C., Kleinman, L. (1959). New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, **116**(2), 287.
- Pick, R., Cohen, M.H., Martin, R.M. (1970). “Microscopic Theory of Force Constants in the Adiabatic Approximation”, *Phys. Rev. B.*, 1: 910-920 (1970). Ravindran, P., Fast, L., Korzhavyi, P.A., Johansson, B. (1998). Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: application to TiSi₂, *J. Appl. Phys.* 84 (9) (1998) 4891.
- Reuss, A., *Angew. Z.* (1929). Berchung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, *Math. Mech.* 9 (1929) 49–58.
- Tsymbal, E.Y., (2011). *Physics 927. Section 4: Elastic properties.* [Çevrim-içi: http://unlcms.unl.edu/cas/physics/tsymbal/teaching/SSP927/Section%2004_Elastic_Properties.pdf], Erişim Tarihi: 29 Kasım 2016. O.H. Nielsen, R.M. Martin, First-principles calculation of stress, *Phys. Rev. Lett.* 50 (9) (1983) 697–700.
- Nielsen, O.H., Martin, R.M. (1985). Stresses in semiconductors: Ab initio calculation on Si, Ge, and GaAs, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 3792–3805.
- Ortiz, G., Ballone, P. (1994). *Phys. Rev. B* **50**, 1391; **56**, 9970 (E).
- Soyalp, F. (2006). Yoğunluk fonksiyon teorisi ile bazı bileşiklerin elektronik yapıları ve titreşim özelliklerinin teorik olarak incelenmesi. Gazi Üniversitesi Doktora Tezi.
- Vaills, Y., Buzaré, J. Y. (2002). X-ray investigations of the cubic to tetragonal phase Transition in CsCaCl₃ at $T_c = 95$ K *Solid State Communications* Volume 60, Issue 2, October 1986, Pages 139–141.
- Verma, A.S., Kumar, A., Bhardwaj, R. (2008). Correlation between ionic charge and the lattice constant of cubic perovskite solids. *Phy. stat.sol. (b)* 245, No. 8, 1520-1526 (2008).
- Verma, A.S., Jindal, V.K. (2009). Lattice constant of cubic perovskites. **Journal of Alloys and Compounds** 485 (2009) 514-518.
- Verma, A.S., Kumar, A. (2012). Bulk modulus of cubic perovskites. *Journal of alloys and compounds* 541 (2012) 210-214.
- Voigt, W., *Kristallphysik*, L.D., Teubner, B.G. (1928).

- Yanchitsky, B.Z., Timoshevskii, A.N. (2001). Determination of the space group and unit cell for a periodic solid, *Comput. Phys. Comm.* 139 (2001) 235–242.
- Yao, H., Ouyang, L., Ching, W.-Y. (2007). Ab initio calculation of elastic constants of ceramic crystals, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (10) (2007) 3193–3204.
- Yu, R., Zhu, J., Ye, H.Q. (2010). Calculations of single-crystal elastic constants made simple, *Comput. Phys. Comm.* 181 (3) (2010) 671–675.
- Yuan, Y., Xu, R., Xu, H., Wang, L. (2013). First-Principle calculations of CsMX_3 (M=Sn, Pb; X= Cl, Br, I) School of materials science and engineering, Shanghai University, 99 Shangda road, Shanghai, China.
- Wallace, D. (1998). *Thermodynamics of Crystals*, in: *Dover Books on Physics*, Dover Publications, 1998



VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimler Enstitüsü

LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimler Enstitüsü

19/07/2019

Tez Başlığı / Konusu

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile $CsXCl_3$ ($X= Ca, Cd$ ve Pb) bileşiklerinin yapısal, elastik, elektronik, dinamik ve termodinamik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi.

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 54 sayfalık kısmına ilişkin, 19/07/2019 tarihinde 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 yayımlar 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 İnceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içemediğini; 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.


19/07/2019
Metin KILIÇ

Adı Soyadı : Metin KILIÇ
Öğrenci No :139403032
Anabilim Dalı : Matematik Ve Fen Bilimleri Eğitimi
Programı : Fizik Eğitimi
Statüsü : Y. Lisans Doktora

DANIŞMAN
Prof. Dr. Fethi SOYALP

19/07/2019

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR
19.07.2019
Servet CAN
Enstitü Sekreteri