

**T.C.  
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YARI İLETKEN KALKOGENİD BİLEŞİKLERİN YAPISAL,  
FONON VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK  
FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

**BURAK GÜRKAN  
DOKTORA TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**GEBZE  
2020**

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YARI İLETKEN KALKOGENİD**  
**BİLEŞİKLERİN YAPISAL, FONON VE**  
**ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN**  
**YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE**  
**İNCELENMESİ**

**BURAK GÜRKAN**  
**DOKTORA TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

DANIŞMANI  
PROF. DR. SAVAŞ BERBER

**GEBZE**  
**2020**

**T.R.**  
**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**  
**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**DENSITY FUNCTIONAL THEORY**  
**INVESTIGATION OF STRUCTURAL,**  
**ELECTRONIC AND VIBRATIONAL**  
**PROPERTIES OF SEMICONDUCTING**  
**CHALCOGENID COMPOUNDS**

**BURAK GÜRKAN**

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF**  
**DOCTOR OF PHILOSOPHY**  
**DEPARTMENT OF PHYSICS**

**THESIS SUPERVISOR**  
**PROF. DR. SAVAŞ BERBER**

**GEBZE**

**2020**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 25/12/2019 tarih ve 2019/56 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 06/01/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Burak GÜRKAN'ın tez çalışması Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

:Prof. Dr. Savaş BERBER

*Savaş*

ÜYE : Prof. Dr. Mir Hasan SEYİTSOY

*Mir Hasan*

ÜYE : Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN

*Kemal*

ÜYE : Prof. Dr. Faik MİKAILZADE

*Faik*

ÜYE : Dr. Öğr. Üyesi Semran İPEK

*Semran*

**ONAY**

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

## ÖZET

Tez çalışmamızın amacı  $A^3B^3C_2^6$  formüllü,  $TlGaSe_2$ ,  $TlGaS_2$  ve  $TlInS_2$  tabakalı yarı iletken kristallerin yapısal, fonon ve elektronik özelliklerini DFT (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi) tekniği ile incelemek ve deneysel olarak bulunmuş sonuçlarla karşılaştırmaktır.

Hesaplamalar, Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) çerçevesinde yapılmıştır. Ultrasoft ve norm conserving pseudo-potansiyeller kullanılarak kristallerin yapısal iyileştirilmesi yapılmış ve birim hücre parametreleri elde edilmiştir. Optimize edilmiş parametrelere sahip hücreler için ultrasoft pseudo-potansiyeller kullanılarak elektron yoğunluğu, elektronik bant yapısı ve elektron durum yoğunluğu (DOS) hesaplanmıştır. Titreşim özelliklerini incelemek için Normconserving Pseudopotansiyeller kullanılarak yapısal optimizasyon yapılmış ve elde edilen birim hücre kullanılarak titreşim hesaplamaları yapılmıştır. Kristallerin tam fonon durum yoğunluğu ve elementer fonon durum yoğunluk grafikleri ile fonon dispersiyon grafikleri çizilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:**  $A_3B_3C_2^6$  Formüllü Tabakalı Yarı iletken Kristaller,  $TlGaSe_2$ ,  $TlGaS_2$ ,  $TlInS_2$ , Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT), Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY).

## SUMMARY

The objective of our dissertation is to investigate structural, vibrational and electronic properties of  $A^3B^3C_2^6$  layered semiconductor crystals by using DFT (Density Functional Theory) technique and to compare them with experimental results.

Calculations were performed according to GGA (Generalized Gradient Approximation). The structural optimization of the crystals was carried out by using ultrasoft and norm-conserving pseudopotentials and unit cell parameters have been obtained. Electron density, electronic band structure and electron DOS (Density of States) have been calculated by using ultrasoft pseudopotentials. Using energy band diagrams, forbidden energy band gaps of the crystals have been calculated and found to have a direct or indirect band structures. To investigate the vibration characteristics, crystal structures were optimized by using norm-conserving pseudopotentials and vibrational calculations were performed by using resulting unit cell. Total and elemental phonon DOS, phonon dispersion graphics have been drawn.

**Keywords: Layered Semiconducting Compounds With  $A_3B_3C_2^6$  Formula, TlGaSe<sub>2</sub>, TlGaS<sub>2</sub>, TlInS<sub>2</sub>, Density Functional Theory (DFT), Generalized Gradient Approximation (GGA).**

## TEŞEKKÜR

Uzun yıllar alan bir sürecin sonuna gelmekten dolayı oldukça mutluyum. Bu mutluluğumu benimle paylaşan herkese çok teşekkür ederim.

Doktora çalışmam süresince desteğini esirgemeyen, engin bilgisiyle beni yönlendiren, danışman hocam Prof. Dr. Savaş BERBER'e, ders aşamasında değerli bilgileriyle katkı veren Fizik Bölümü öğretim üyelerine saygı ve teőekkürlerimi sunarım. Verdiği eğitimin bana çok şey kattığını düşündüğüm rahmetli Prof. Dr. Rauf SÜLEYMANLI'yı saygı ve rahmetle anıyorum.

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi tez aşamasında da maddi ve manevi desteklerini hissettiğim aileme çok teşekkür ederim.



# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xxii
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER	3
2.1. Kristal Yapı	3
2.1.1. Örgü ve Birim Hücreler	3
2.1.2. İki ve Üç Boyutta Bravais Örgüleri	6
2.1.3. Ters Örgü	8
2.1.4. Hücre Bazının Fourier Analizi	9
2.1.5. Örgü Düzlemleri ve Miller İndisleri	10
2.1.6. Brillouin Bölgeleri	11
2.1.7. Kristal Simetrisi	12
2.1.8. Nokta Grupları ve Uzay Grupları	16
2.1.9. Monoklinik Sistem	20
2.1.10. $A^3B^3C_2^6$ Formüllü Bileşiklerin Kristal Yapısı	21
2.2. Elektronik Bant Yapısı	23
2.2.1. Periyodik Potansiyelde Elektron Dalga Denklemi	25
2.2.2. Bloch Teoremi	26
2.2.3. Yarı iletken Kristaller	27
2.3. Örgü Titreşimleri, Fononlar	30
3. DFT (YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ)	34
3.1. DFT'nin Kısa Tarihçesi	35
3.2. DFT'ye Matematiksel Bir Bakış	36
3.2.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	37



3.2.2. Taban Durumu İçin Varyasyon İlkesi	38
3.2.3. Hartree-Fock Yaklaşımı	38
3.2.4. Elektron Yoğunluğu	42
3.2.5. Thomas-Fermi Modeli	44
3.2.6. Hohenberg-Kohn Teoremi	45
3.2.7. Kohn-Sham Metodu	47
3.2.8. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı	50
3.2.9. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı	51
3.2.10. Periyodik Sınır Koşulları ve Düzlem Dalgalar	53
3.2.11. Pseudo-Potansiyeller	54
3.3. Yöntemin Uygulanması	56
3.3.1. Kristal Yapısı	57
3.3.2. Kristal Simetrisi	58
3.3.3. Brillouin Bölgesi	59
4. HESAPSAL SONUÇLAR	64
4.1. TlGaSe <sub>2</sub> Sonuçları	64
4.1.1. Yapısal Hesap Sonuçları	64
4.1.2. Elektronik Hesap Sonuçları	69
4.1.2.1. Optimize Edilmemiş Ultrasoft Pseudopotansiyel Sonuçları	70
4.1.2.2. Optimize Edilmiş Ultrasoft Pseudopotansiyel Sonuçları	75
4.1.2.3. Optimize Edilmemiş Norm Koruyucu Pseudopotansiyel Sonuçları	80
4.1.2.4. Optimize Edilmiş Norm Koruyucu Pseudopotansiyel Sonuçları	85
4.1.3. Kristal Titreşim Sonuçları	92
4.2. TlGaS <sub>2</sub> Sonuçları	96
4.2.1. Yapısal Hesap Sonuçları	96
4.2.2. Elektronik Hesap Sonuçları	103
4.2.2.1. Optimize Edilmemiş Ultrasoft Pseudopotansiyel Sonuçları	104
4.2.2.2. Optimize Edilmiş Ultrasoft Pseudopotansiyel Sonuçları	109
4.2.2.3. Optimize Edilmemiş Norm Koruyucu Pseudopotansiyel Sonuçları	114
4.2.2.4. Optimize Edilmiş Norm Koruyucu Pseudopotansiyel Sonuçları	119
4.2.3. Kristal Titreşim Sonuçları	125
4.3. TlInS <sub>2</sub> Sonuçları	130
4.3.1. Yapısal Hesap Sonuçları	130

4.3.2. Elektronik Hesap Sonuçları	136
4.3.2.1. Optimize edilmemiş Ultrasoft Pseudopotansiyel Sonuçları	136
4.3.2.2. Optimize Edilmiş Ultrasoft Pseudopotansiyel Sonuçları	142
4.3.2.3. Optimize edilmemiş Norm Koruyucu Pseudopotansiyel Sonuçları	147
4.3.2.4. Optimize Edilmiş Norm Koruyucu Pseudopotansiyel Sonuçları	152
4.3.3. Kristal Titreşim Sonuçları	158
5. SONUÇLAR VE YORUMLAR	163
5.1. TlGaSe <sub>2</sub>	163
5.2. TlGaS <sub>2</sub>	165
5.3. TlInS <sub>2</sub>	167
KAYNAKLAR	170
ÖZGEÇMİŞ	179

# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
Tl	: Talyum
In	: İndiyum
Ga	: Galyum
S	: Kükürt
Se	: Selenyum
B	: Bor
F	: Flor
C	: Karbon
H	: Hidrojen
DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory)
$\mathbf{R}$	: Kristal örgü öteleme vektörü
$\mathbf{a}_n$	: İlkel baz vektörleri
P	: Basit örgü
I	: Cisim merkezli örgü
C	: Taban merkezli örgü
F	: Yüzey merkezli örgü
$\rho(r)$	: Elektron yoğunluğu
$\delta_{ij}$	: Delta fonksiyonu
$\mathbf{G}$	: Ters örgü öteleme vektörü
$\mathbf{b}_n$	: Ters örgü ilkel baz vektörleri
$\mathcal{FT}$	: Fourier dönüşümü
$\mathbf{k}$	: Elektron dalga vektörü
$S(\mathbf{k})$	: Yapı faktörü
d	: Örgü düzlemleri arasındaki uzaklık
E	: Özdeşlik operatörü
$\sigma$	: Yansımaya operatörü
i	: Evirme operatörü
$C_n$	: Eksen etrafında dönme operatörü
$S_n$	: Bileşik dönme operatörü

C	: Çevrimsel (cyclic)
S	: Ayna (spiegel)
D	: İki düzlemlı (dihedral)
I	: Yirmi yüzlü (icosahedron)
T	: Dört yüzlü (tetrahedron)
O	: Sekiz yüzlü (octahedron)
$\Psi(r)$	: Dalga Fonksiyonu
p	: Momentum
E	: Enerji
$U(r)$	: Potansiyel
$\epsilon_g$	: Yasak bant aralığı enerjisi
$k_B$	: Boltzman sabiti
T	: Sıcaklık
$\omega$	: Açısal frekans
$\omega_k$	: Dolaylı Bant Aralıklı Kristaller İçin Soğrulma Sınırı
$\omega_c$	: Fonon frekansı
$k_c$	: İletkenlik bant minimumu dalga vektörü
$\lambda$	: Dalga boyu
$\hat{H}$	: Hamiltoniyen operatörü
$\sigma$	: Spin
$\hbar$	: İndirgenmiş Planck Sabiti
$\nabla$	: Nabla operatörü
Z	: Atom numarası
$r_{iA}$	: Elektron çekirdek arası mesafe
$R_{AB}$	: İki çekirdek arası mesafe
$\hat{T}$	: Kinetik enerji operatörü
$\hat{V}_{ce}$	: Çekirdek-elektron etkileşme potansiyeli operatörü
$\hat{V}_{ee}$	: Elektron-elektron etkileşme potansiyeli operatörü
$V_{ext}$	: Dış çekirdek potansiyeli
$\psi_N(x_N)$	: Tek elektron dalga fonksiyonu
$\hat{V}_H$	: Hartree potansiyeli operatörü
CI	: Configuration Interaction
MCSCF	: Multi-Configurational Self-Consistent Field

HF	: Hartree-Fock
HK	: Hohenberg-Kohn
$F_{HK}[\rho]$	: Yoğunluğun evrensel fonksiyonu
$E_{\zeta e}[\rho]$	: Çekirdek-elektron etkileşme enerjisi
$E_{ee}[\rho]$	: Elektron-elektron etkileşme enerjisi
$\tilde{\rho}(r)$	: Deneme elektron yoğunluğu
$T_s$	: Etkileşmeyen referans sistemi kinetik enerjisi
$J[\rho]$	: Elektron-elektron etkileşmesinin klasik parçası
XC	: Değiş-tokuş korelasyon (exchange-correlation)
$E_{XC}$	: Değiş-tokuş korelasyon (exchange-correlation) enerjisi
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation)
GGA	: Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation)
$V_{XC}$	: Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli
$\epsilon_X$	: Değiş-tokuş korelasyon enerjisinin değiş-tokuş kısmı
$\epsilon_C$	: Değiş-tokuş korelasyon enerjisinin korelasyon kısmı
QMC	: Quantum Monte Carlo
$r_s$	: Wigner-Seitz yarıçapı
VWN	: Vosko-Wilk-Nusair
PZ	: Perdew-Zunger
CP	: Cole-Perdew
PW	: Perdew-Wang

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Örgü ve ilkel baz vektörleri.	3
2.2: Aynı kristalin farklı birim hücre gösterimleri.	4
2.3: Üçgen örgü için bazı birim hücreler.	4
2.4: İki boyutlu periyodik yapı.	5
2.5: Miller indisleriyle gösterilmiş düzlem örnekleri.	11
2.6: Kare örgünün Brillouin bölgeleri.	11
2.7: Evirme işlemi uygulanan bir molekül.	13
2.8: Su molekülünün sahip olduğu $C_2$ simetrisi.	14
2.9: $BF_3$ molekülünün sahip olduğu dönme simetri elemanları.	14
2.10: $CH_4$ molekülünde $S_4$ işlemi.	15
2.11: Kayma Yansıması.	15
2.12: Vida Dönmesi.	16
2.13: Monoklinik Sistemin İlkel (P) ve Taban Merkezli (C) Örgüleri.	21
2.14: $B_4X_{10}$ Polihedrali.	21
2.15: $A^3B^3C_2^6$ Formüllü Bileşiklerin Kristal Yapısı.	22
2.16: Değişik sayıda atom için kristal orbitallerinin oluşumu.	23
2.17: a) Elektron yapısı $1s^22s^12p^0$ olan izole bir atomun enerji düzeyleri	25
2.18: Enerji bantlarının genişletilmiş, periyodik ve indirgenmiş bölge şemaları.	26
2.19: Kristallerin valans enerji bantlarının elektronlar tarafından doldurulmasına göre sınıflandırılması.	27
2.20: a) Doğrudan bant aralıklı bir malzemede dikey geçişler. b) Dolaylı bant aralıklı bir malzemede fonon yardımcı bir geçiş, $kc$ iletkenlik bandının minimumu için dalga vektörüdür.	29
2.21: İki cins atomlu örgünün düzlemlerinin yer değiştirmesi.	31
2.22: İki atomlu örgünün dispersiyon bağıntısı.	32
3.1: Öz-uyumlu (self-consistent) Kohn-Sham akış diyagramı.	49
3.2: Tüm-elektron dalga fonksiyonu (düz çizgi) ile Pseudo dalga fonksiyonu (kesikli çizgi) ve bunlara karşılık gelen Coulomb	55

	potansiyeli ve Pseudopotansiyel.	
3.3:	(a) Kesme enerjisi, (b) k ağı için toplam enerji yakınsama testi.	56
3.4:	GaSe <sub>4</sub> dörtyüzlüsü ve Ga <sub>4</sub> Se <sub>10</sub> çokyüzlüsü.	58
3.5:	Kristaller için atomik yerleşim şeması.	58
3.6:	Brilloun bölgesi ve özel k noktaları.	60
3.7:	Taban merkezli monoklinik yapıya ait Brillouin bölgesi ve özel k noktaları.	61
3.8:	Taban merkezli monoklinik yapıya ait Brillouin bölgesi ve özel k noktaları.	62
3.9:	Hesaplarda kullanılan Brillouin bölgesi, özel k noktaları ve izlenen yollar.	63
4.1:	TlGaSe <sub>2</sub> kristali ilkel birim hücresi.	66
4.2:	TlGaSe <sub>2</sub> kristali konvansiyonel birim hücresi.	66
4.3:	TlGaSe <sub>2</sub> kristalli için atomik yerleşim şeması.	68
4.4:	Yol 1 için enerji bant diyagramı	70
4.5:	Yol 1 için bant aralığının yakından görünümü	70
4.6:	Yol 2 için enerji bant diyagramı	71
4.7:	Yol 2 için bant aralığının yakından görünümü	71
4.8:	Yol 3 için enerji bant diyagramı	72
4.9:	Yol 3 için bant aralığının yakından görünümü	72
4.10:	Optimize edilmemiş kristalin elektron durum yoğunluğu	73
4.11:	Optimize edilmemiş kristaldeki Tl atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	73
4.12:	Optimize edilmemiş kristaldeki Ga atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	74
4.13:	Optimize edilmemiş kristaldeki Se atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	74
4.14:	Yol 1 için enerji bant diyagramı	75
4.15:	Yol 1 için bant aralığının yakından görünümü	75
4.16:	Yol 2 için enerji bant diyagramı	76
4.17:	Yol 2 için bant aralığının yakından görünümü	76
4.18:	Yol 3 için enerji bant diyagramı	77
4.19:	Yol 3 için bant aralığının yakından görünümü	77

4.20:	Optimize edilmiş kristalin elektron durum yoğunluğu	78
4.21:	Optimize edilmiş kristaldeki Tl atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	78
4.22:	Optimize edilmiş kristaldeki Ga atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	79
4.23:	Optimize edilmiş kristaldeki Se atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	80
4.24:	Yol 1 için enerji bant diyagramı	80
4.25:	Yol 1 için bant aralığının yakından görünümü	80
4.26:	Yol 2 için enerji bant diyagramı	81
4.27:	Yol 2 için bant aralığının yakından görünümü	81
4.28:	Yol 3 için enerji bant diyagramı	82
4.29:	Yol 3 için bant aralığının yakından görünümü	82
4.30:	Optimize edilmemiş kristalin elektron durum yoğunluğu	83
4.31:	Optimize edilmemiş kristaldeki Tl atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	83
4.32:	Optimize edilmemiş kristaldeki Ga atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	84
4.33:	Optimize edilmemiş kristaldeki Se atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	84
4.34:	Yol 1 için enerji bant diyagramı	85
4.35:	Yol 1 için bant aralığının yakından görünümü	85
4.36:	Yol 2 için enerji bant diyagramı	86
4.37:	Yol 2 için bant aralığının yakından görünümü	86
4.38:	Yol 3 için enerji bant diyagramı	87
4.39:	Yol 3 için bant aralığının yakından görünümü	87
4.40:	Optimize edilmiş kristalin elektron durum yoğunluğu	88
4.41:	Optimize edilmiş kristaldeki Tl atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	88
4.42:	Optimize edilmiş kristaldeki Ga atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	89
4.43:	Optimize edilmiş kristaldeki Se atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	89



4.44:	TlGaSe <sub>2</sub> ilkel birim hücresi için elektron yoğunluğunun [110] doğrultusu boyunca görünüşü	91
4.45:	TlGaSe <sub>2</sub> konvansiyonel birim hücresi için elektron yoğunluğunun [100] doğrultusu boyunca görünüşü	91
4.46:	TlGaSe <sub>2</sub> için Fonon Dispersiyon Grafiği	92
4.47:	TlGaSe <sub>2</sub> için Tam Fonon Durum Yoğunluğu	92
4.48:	Element grupları için Fonon Durum Yoğunluğu	93
4.49:	TlGaS <sub>2</sub> kristali ilkel birim hücresi.	99
4.50:	TlGaS <sub>2</sub> kristali konvansiyonel birim hücresi.	99
4.51:	TlGaS <sub>2</sub> kristali için atomik yerleşim şeması.	102
4.52:	Yol 1 için enerji bant diyagramı	104
4.53:	Yol 1 için bant aralığının yakından görünümü	104
4.54:	Yol 2 için enerji bant diyagramı	105
4.55:	Yol 2 için bant aralığının yakından görünümü	105
4.56:	Yol 3 için enerji bant diyagramı	106
4.57:	Yol 3 için bant aralığının yakından görünümü	106
4.58:	Optimize edilmemiş kristalin elektron durum yoğunluğu	107
4.59:	Optimize edilmemiş kristaldeki Tl atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	107
4.60:	Optimize edilmemiş kristaldeki Ga atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	108
4.61:	Optimize edilmemiş kristaldeki Se atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	108
4.62:	Yol 1 için enerji bant diyagramı	109
4.63:	Yol 1 için bant aralığının yakından görünümü	109
4.64:	Yol 2 için enerji bant diyagramı	110
4.65:	Yol 2 için bant aralığının yakından görünümü	110
4.66:	Yol 3 için enerji bant diyagramı	111
4.67:	Yol 3 için bant aralığının yakından görünümü	111
4.68:	Optimize edilmiş kristalin elektron durum yoğunluğu	112
4.69:	Optimize edilmiş kristaldeki Tl atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	112
4.70:	Optimize edilmiş kristaldeki Ga atomlarına ait elektron durum	113

	yoğunluğu	
4.71:	Optimize edilmiş kristaldeki Se atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	113
4.72:	Yol 1 için enerji bant diyagramı	114
4.73:	Yol 1 için bant aralığının yakından görünümü	114
4.74:	Yol 2 için enerji bant diyagramı	115
4.75:	Yol 2 için bant aralığının yakından görünümü	115
4.76:	Yol 3 için enerji bant diyagramı	116
4.77:	Yol 3 için bant aralığının yakından görünümü	116
4.78:	Optimize edilmemiş kristalin elektron durum yoğunluğu	117
4.79:	Optimize edilmemiş kristaldeki Tl atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	117
4.80:	Optimize edilmemiş kristaldeki Ga atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	118
4.81:	Optimize edilmemiş kristaldeki Se atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	118
4.82:	Yol 1 için enerji bant diyagramı	119
4.83:	Yol 1 için bant aralığının yakından görünümü	119
4.84:	Yol 2 için enerji bant diyagramı	120
4.85:	Yol 2 için bant aralığının yakından görünümü	120
4.86:	Yol 3 için enerji bant diyagramı	121
4.87:	Yol 3 için bant aralığının yakından görünümü	121
4.88:	Optimize edilmiş kristalin elektron durum yoğunluğu	122
4.89:	Optimize edilmiş kristaldeki Tl atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	122
4.90:	Optimize edilmiş kristaldeki Ga atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	123
4.91:	Optimize edilmiş kristaldeki Se atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	123
4.92:	TlGaS <sub>2</sub> ilkel birim hücresi için elektron yoğunluğunun [110] doğrultusu boyunca görünüşü	124
4.93:	TlGaS <sub>2</sub> konvansiyonel birim hücresi için elektron yoğunluğunun [110] doğrultusu boyunca görünüşü	125

4.94:	TlGaS <sub>2</sub> için Fonon Dispersiyon Grafiği	125
4.95:	TlGaS <sub>2</sub> için Tam Fonon Durum Yoğunluğu	126
4.96:	Element grupları için Fonon Durum Yoğunluğu	126
4.97:	TlInS <sub>2</sub> kristali ilkel birim hücresi.	132
4.98:	TlInS <sub>2</sub> kristali konvansiyonel birim hücresi.	132
4.99:	TlInS <sub>2</sub> kristalli için atomik yerleşim şeması.	134
4.100:	Yol 1 için enerji bant diyagramı	136
4.101:	Yol 1 için bant aralığının yakından görünümü	137
4.102:	Yol 2 için enerji bant diyagramı	137
4.103:	Yol 2 için bant aralığının yakından görünümü	138
4.104:	Yol 3 için enerji bant diyagramı	138
4.105:	Yol 3 için bant aralığının yakından görünümü	139
4.106:	Optimize edilmemiş kristalin elektron durum yoğunluğu	139
4.107:	Optimize edilmemiş kristaldeki Tl atomlarına ait parçalı elektron durum yoğunluğu	140
4.108:	Optimize edilmemiş kristaldeki In atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	140
4.109:	Optimize edilmemiş kristaldeki S atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	141
4.110:	Yol 1 için enerji bant diyagramı	142
4.111:	Yol 1 için bant aralığının yakından görünümü	142
4.112:	Yol 2 için enerji bant diyagramı	143
4.113:	Yol 2 için bant aralığının yakından görünümü	143
4.114:	Yol 3 için enerji bant diyagramı	144
4.115:	Yol 3 için bant aralığının yakından görünümü	144
4.116:	Optimize edilmiş kristalin elektron durum yoğunluğu	145
4.117:	Optimize edilmiş kristaldeki Tl atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	145
4.118:	Optimize edilmiş kristaldeki In atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	146
4.119:	Optimize edilmiş kristaldeki S atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	146
4.120:	Yol 1 için enerji bant diyagramı	147

4.121:	Yol 1 için bant aralığının yakından görünümü	147
4.122:	Yol 2 için enerji bant diyagramı	148
4.123:	Yol 2 için bant aralığının yakından görünümü	148
4.124:	Yol 3 için enerji bant diyagramı	149
4.125:	Yol 3 için bant aralığının yakından görünümü	149
4.126:	Optimize edilmemiş kristalin elektron durum yoğunluğu	150
4.127:	Optimize edilmemiş kristaldeki Tl atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	150
4.128:	Optimize edilmemiş kristaldeki In atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	151
4.129:	Optimize edilmemiş kristaldeki S atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	151
4.130:	Yol 1 için enerji bant diyagramı	152
4.131:	Yol 1 için bant aralığının yakından görünümü	152
4.132:	Yol 2 için enerji bant diyagramı	153
4.133:	Yol 2 için bant aralığının yakından görünümü	153
4.134:	Yol 3 için enerji bant diyagramı	154
4.135:	Yol 3 için bant aralığının yakından görünümü	154
4.136:	Optimize edilmiş kristalin elektron durum yoğunluğu	155
4.137:	Optimize edilmiş kristaldeki Tl atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	155
4.138:	Optimize edilmiş kristaldeki In atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	156
4.139:	Optimize edilmiş kristaldeki S atomlarına ait elektron durum yoğunluğu	156
4.140:	TlInS <sub>2</sub> ilkel birim hücresi için elektron yoğunluğunun [010] doğrultusu boyunca görünüşü	157
4.141:	TlInS <sub>2</sub> konvansiyonel birim hücresi için elektron yoğunluğunun [110] doğrultusu boyunca görünüşü	158
4.142:	TlInS <sub>2</sub> için Fonon Dispersiyon Grafiği	158
4.143:	TlInS <sub>2</sub> için Tam Fonon Durum Yoğunluğu	159
4.144:	Element grupları için Fonon Durum Yoğunluğu	159
5.1:	TlGaSe <sub>2</sub> kristali için bant aralığının yakından görünümü	164

5.2:	TlGaS <sub>2</sub> kristali için bant aralığının yakından görünümü	166
5.3:	TlInS <sub>2</sub> kristali için bant aralığının yakından görünümü	168



# TABLolar DİZİNİ

<b><u>Tablo No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: İki Boyutta 5 Bravais örgüsü.	6
2.2: Üç boyutta 14 Bravais örgüsü.	7
2.3: Nokta grup simetri elemanları ve işlemleri.	12
2.4: Bravais Örgülerinin ve Kristal Yapıların Nokta ve Uzay Grupları.	16
2.5: Nokta Grupları ve Simetri Elemanları.	18
2.6: Schoenflies Gösteriminin Hermann-Mauguin Gösterimi Karşılıkları.	19
2.7: Monoklinik Sistemde Nokta ve Uzay Grupları.	20
2.8: İki Bileşik İçin Kristalografik Verilerin Listesi.	22
3.1: Atomlar arası simetri işlemleri.	59
3.2: $A^3B^3C_2^6$ formüllü kristaller için simetri işlemleri.	59
3.3: Taban merkezli monoklinik yapıya ait Brillouin bölgesi grup, simetri grubu koordinatları.	60
3.4: Ters birim hücredeki özel k noktaları.	61
3.5: Ters birim hücredeki özel k noktaları.	62
3.6: Hesaplarda kullanılan özel k nokta koordinatları ve literatürdeki karşılıkları.	63
4.1: TlGaSe <sub>2</sub> konvansiyonel birim hücresi için kristalografik veriler.	64
4.2: TlGaSe <sub>2</sub> konvansiyonel birim hücresi için atomik koordinatlar.	64
4.3: TlGaSe <sub>2</sub> kristali için optimize edilmiş ve deneysel konvansiyonel birim hücre parametreleri.	64
4.4: TlGaSe <sub>2</sub> kristalinin konvansiyonel birim hücresi için optimize edilmiş ve deneysel atomik yerleşim oranları.	64
4.5: TlGaSe <sub>2</sub> kristali için optimize edilmiş ve deneysel ilkel birim hücre parametreleri.	66
4.6: TlGaSe <sub>2</sub> kristalinin ilkel birim hücresi için optimize edilmiş ve deneysel atomik yerleşim oranları.	67
4.7: Optimize edilmiş, deneysel [Henkel et al., 1982] ve teorik [Muller and Hahn, 1978] atomik bağ uzunlukları. Simetri numaraları atom etiketlerinin altındadır.	68

4.8:	Optimize edilmiş, deneysel [Henkel et al., 1982] ve teorik [Muller and Hahn, 1978] atomik bağlar arası açılar ( $^{\circ}$ ).	69
4.9:	TlGaSe <sub>2</sub> kristali için elde edilmiş yasak bant değerleri ve geçiş türleri.	90
4.10:	TlGaS <sub>2</sub> konvansiyonel birim hücresi için kristalografik veriler.	96
4.11:	TlGaS <sub>2</sub> konvansiyonel birim hücresi için atomik koordinatlar.	96
4.12:	TlGaS <sub>2</sub> kristali için optimize edilmiş ve deneysel konvansiyonel birim hücre parametreleri	96
4.13:	TlGaS <sub>2</sub> kristalinin konvansiyonel birim hücresi için optimize edilmiş ve deneysel atomik yerleşim oranları ve izotropik yer değiştirme parametreleri ( $\text{\AA}^2$ ).	97
4.14:	TlGaS <sub>2</sub> kristalinin konvansiyonel birim hücresi için optimize edilmiş ve deneysel anizotropik yer değiştirme parametreleri ( $\text{\AA}^2$ ).	98
4.15:	TlGaS <sub>2</sub> kristali için optimize edilmiş ve deneysel ilkel birim hücre parametreleri.	99
4.16:	TlGaS <sub>2</sub> kristalinin ilkel birim hücresi için optimize edilmiş ve deneysel atomik yerleşim oranları.	100
4.17:	TlGaS <sub>2</sub> kristalinin ilkel birim hücresi için optimize edilmiş ve deneysel anizotropik yer değiştirme parametreleri ( $\text{\AA}^2$ ).	101
4.18:	Optimize edilmiş, deneysel [Delgado et al., 2007] atomik bağ uzunlukları. Simetri numaraları atom etiketlerinin altındadır.	102
4.19:	Optimize edilmiş, deneysel [Delgado et al., 2007] atomik bağlar arası açılar ( $^{\circ}$ ).	103
4.20:	TlGaS <sub>2</sub> kristali için elde edilmiş yasak bant değerleri ve geçiş türleri.	124
4.21:	TlInS <sub>2</sub> kristali için optimize edilmiş ve deneysel konvansiyonel birim hücre parametreleri.	130
4.22:	TlInS <sub>2</sub> kristalinin konvansiyonel birim hücresi için optimize edilmiş atomik yerleşim oranları ve izotropik yer değiştirme parametreleri ( $\text{\AA}^2$ ).	130
4.23:	TlGaS <sub>2</sub> kristalinin konvansiyonel birim hücresi için optimize edilmiş anizotropik yer değiştirme parametreleri ( $\text{\AA}^2$ ).	131
4.24:	TlInS <sub>2</sub> kristali için optimize edilmiş ve deneysel ilkel birim hücre parametreleri.	132
4.25:	TlInS <sub>2</sub> kristalinin ilkel birim hücresi için optimize edilmiş ve deneysel	133

- atomik yerleşim oranları.
- 4.26: TlInS<sub>2</sub> kristalinin ilkel birim hücresi için optimize edilmiş anizotropik yer değiştirme parametreleri (Å<sup>2</sup>). 134
- 4.27: Optimize edilmiş, deneysel [Kashida and Kobayashi, 1999] atomik bağ uzunlukları. Simetri numaraları atom etiketlerinin altındadır. 135
- 4.28: Optimize edilmiş atomik bağlar arası açılar (°). 135
- 4.29: TlInS<sub>2</sub> kristali için elde edilmiş yasak bant değerleri ve geçiş türleri. 157





# 1. GİRİŞ

Selenyum ve kükürt içeren,  $A^3B^3C_2^6$  formüllü, yarı iletken kalkogenid bileşikler  $TlInS_2$ ,  $TlGaSe_2$  ve  $TlGaS_2$ , aynı monoklinik yapıda kristalleşen, katmanlı yapıya sahip bileşiklerdir [Yee and Albright,1991], [Henkel et al., 1982]. Görünür bölgede optoelektronik cihazlarda uygulama olasılığı, kuazi-iki boyutluluğu, yapısal anizotropisi [Panich, 2008], [Seyidov and Suleymanov, 2010] gibi özellikleri nedeniyle yapısal [Kalkan et al.,1993], [Malsagov et al., 1989], mekanik [Allakhverdiev et al., 1985], elektriksel [Aliev et al., 1987], [Mustafaeva et al., 1998], [Hancias et al., 1992], [Qasrawi and Gasanly, 1998], optik [Gürbulak, 2001], [Abdullaev et al., 1976], termodinamik [Aldzhanov et al., 1987], akustik [Gololobov et al., 1992], fotovoltajik etki [Rud et al., 1998], fotoelektrik özellikler [Ashraf, 2004], faz geçişleri [Volkov et al., 1983], [Allakhverdiev et al., 1978], [Hochheimer et al., 1988], [Mikailov et al., 2002], [Mikailov et al., 2005], [Mamedov et al., 1986], termal genişleme [Belenkii et al., 1982], [Abdullaev et al., 1985], negatif termal genişleme [Abdullaev et al., 2005] gibi pek çok fiziksel özellik deneysel yöntemlerle yoğun olarak araştırılmıştır. Yapısal (X-ray, nötronografik), elektriksel (iletkenlik, dielektrik), optik (spektroskopi, infrared, Raman) ve başka deneysel yöntemlerle yapılan araştırmalar sonucunda bu tip bileşimlerle ilgili çok sayıda ilginç özellikler bulunmuştur. Faz geçişleri boyunca elektronik ve optik özelliklerinde değişiklikler gözlenmiştir [Ves, 1989], [Mamedov, 2003]. Bu, yapısal ve elektronik özellikler arasında hassas bir ilişkinin olduğunu göstermektedir [Allakhverdiev,2003]. Optik ve elektronik özellikleri yapılarındaki küçük değişimlerle bağlantılıdır [Seyidov et al., 2008], [Seyidov et al., 2012]. Bu malzemeler, katmanlı yapılarının avantajını kullanabilecek yeni uygulamalar bulmak için bir potansiyele sahiptirler [Yang et al., 2017], [Johnsen et al., 2011], [Kahler et al., 2011].

Elektronik yapı teorisi, atomların, moleküllerin, yüzeylerin ve katıların özelliklerini belirlemek, bunların doğasını anlamak için geliştirilmiştir. Amaç, malzemelerin tasarımı, kimyasal reaksiyonların simülasyonu ve yeni malzemelerin keşfi için deneysel yöntemlerin tamamlayıcısı, bir bakıma yol göstericisi olmaktadır. Gelişen bilgisayar teknolojisi ile birlikte elektronik yapı hesaplamaları heyecan verici sonuçlar vermeye devam etmektedir. Mesela, yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile,

laboratuvar ortamında tek tek üretmeksizin metallere arasındaki en olası bileşimlerin araştırılmasında kullanılmaktadır. Bu tür çalışmalar zaman ve para tasarrufu sağlamaktadır.

Hesapsal çalışmaların iki temel amacı, deneylerde elde edilen bulguları daha iyi anlamak ve malzemelerle laboratuvar ortamında çalışmadan önce bile onlar hakkında bilgi edinebilmektir.

## 1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

$A^3B^3C_2^6$  formüllü, tabakalı yarı iletken kristaller üzerine yapılan deneysel çalışmaların sayısı oldukça fazla olmakla birlikte bu kristaller üzerine yapılmış hesapsal çalışmalar oldukça azdır.

Yapılmış çalışmaların birkaçı şu şekildedir; doğrusal zincir modu çerçevesinde deneysel verilere dayalı örgü dinamiği hesaplamaları [Gasanly et al., 1983], pseudopotensiyel bant hesapları [Abdullaeva et al., 1986], linear muffin-tin orbital (LMTO) yöntemi kullanılarak elektronik yapı hesabı [Kashida et al., 2006], linearized augmented plane wave (LAPW) yöntemi kullanılarak dielektrik fonksiyonunu da içeren bant yapı hesabı [Orudzhev et al., 2008], yoğunluk perturbasyon fonksiyoneli çerçevesinde yerel yoğunluk yaklaşımı kullanılarak yapılan örgü dinamiği hesabı [Hashimzade et al., 2010], [Bradley et al., 2011], Örgü dinamikleri ve Grüneisen parametreleri [Huseinova et al., 2011].

Tez çalışmamızın amacı  $A^3B^3C_2^6$  formüllü, tabakalı yarı iletken kristallerin yapısal, elektronik ve titreşimsel özelliklerini yoğunluk fonksiyoneli teorisi çerçevesinde incelemek, kristal yapısı ve elektronik yapı arasındaki yakın ilişkinin nedenlerini araştırmak, elde edilen verileri deneysel ve hesaplar sonuçlarıyla karşılaştırmak ve açıklaması yetersiz kalmış bazı olgulara yardımcı olabilecek veriler bulabilmektir.

## 2. TEMEL BİLGİLER

### 2.1. Kristal Yapı

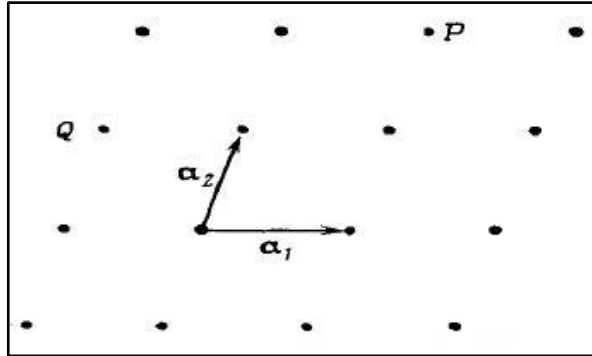
#### 2.1.1. Örgü ve Birim Hücreler

İdeal bir kristal, özdeş yapıtaşlarının uzayda sonsuza kadar dizilişi ile oluşturulur. Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Örgü, lineer bağımsız ilkel baz vektörler kümesinin toplamlarıyla ifade edilen sonsuz noktalar kümesidir. Bu örgünün her düğüm noktasındaki atomlar gurubuna baz adı verilir. Bu bazın uzayda tekrarlanmasıyla kristal oluşur.

İki boyutta öteleme vektörü Şekil 2.1'e göre;

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 \quad (2.1)$$

olarak yazılabilir. Burada  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  ilkel baz vektörleri,  $n_1, n_2$  ise tam sayılardır.



Şekil 2.1: Örgü ve ilkel baz vektörleri.

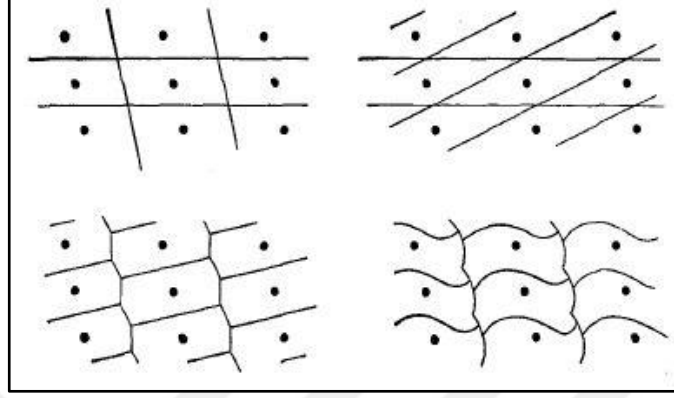
Benzer şekilde üç boyut için;

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.2)$$

yazılabilir.

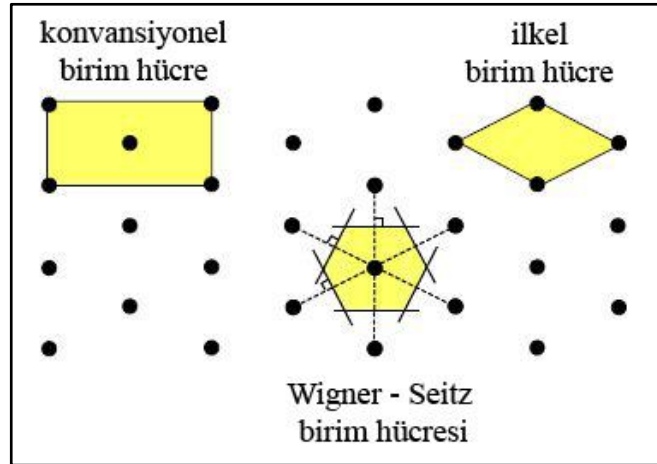
Herhangi bir periyodik yapı, tekrarlayan motiflerden oluşmuş bir örgü olarak ifade edilebilir.

Birim hücre kristal öteleme işlemini tekrarlayarak bütün uzayı doldurur Şekil 2.2. İlkel birim hücrede sadece bir tane örgü noktası vardır.



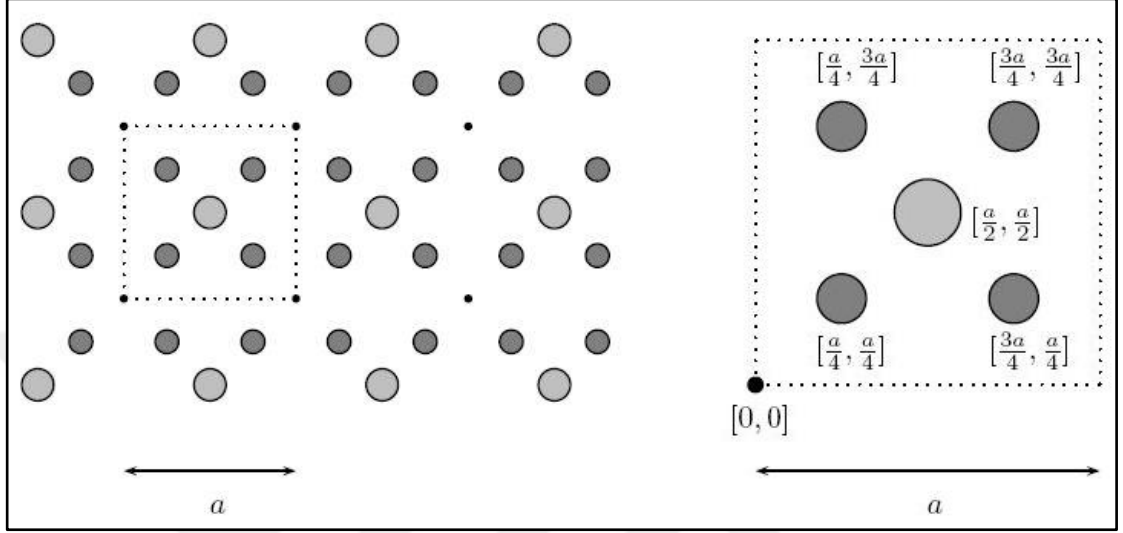
Şekil 2.2: Aynı kristalin farklı birim hücre gösterimleri.

Bazen çalışması daha kolay olması açısından, ilkel olmayan birim hücre tanımlamak faydalı olmaktadır. Buna konvansiyonel birim hücre denir. Çoğu zaman konvansiyonel birim hücreler, ortogonal eksenleri olacak şekilde seçilirler. İlkel birim hücre seçimi için bir diğer yol ise Wigner-Seitz hücresidir. Bu yöntemde verilen bir örgü noktasını en yakın komşularıyla birleştiren tüm doğru parçaları çizilir. Bu doğruların orta dikmeleri çizilir. Böylece oluşan en küçük alanlı bölge Wigner-Seitz ilkel hücresidir Şekil 2.3.



Şekil 2.3: Üçgen örgü için bazı birim hücreler.

Birim hücredeki referans noktasına göre birim hücredeki nesnelere baz olarak ifade edilir. Şekil 2.4'te iki tür atomdan oluşmuş iki boyutlu periyodik bir yapı görülmektedir. Sağdaki şekilde sol alt köşedeki referans noktasına göre atomların konumları belirtilmiş ilkel birim hücre görülmektedir.



Şekil 2.4: İki boyutlu periyodik yapı.

Bu kristal için baz şu şekilde ifade edilebilir;

Büyük atomun konumu;  $[a/2, a/2]$

Küçük atomların konumları;  $[a/4, a/4]$ ,  $[a/4, 3a/4]$ ,  $[3a/4, a/4]$ ,  $[3a/4, 3a/4]$

Kare örgüyü oluşturan referans noktalarının konumu;

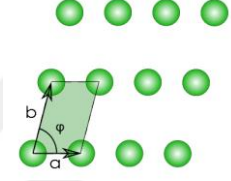
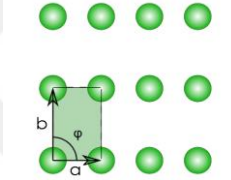
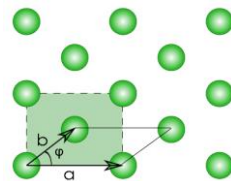
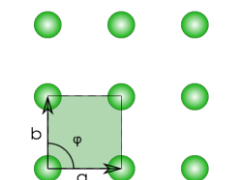
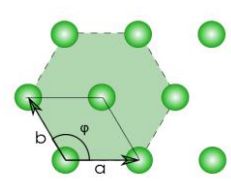
$$\begin{aligned}
 R &= [an_1, an_2] = an_1\hat{x} + an_2\hat{y} \\
 R^{\text{büyük atom}} &= [an_1, an_2] + \left[\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right] \\
 R^{1.\text{küçük atom}} &= [an_1, an_2] + \left[\frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right] \\
 R^{2.\text{küçük atom}} &= [an_1, an_2] + \left[\frac{a}{4}, 3\frac{a}{4}\right] \\
 R^{3.\text{küçük atom}} &= [an_1, an_2] + \left[3\frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right] \\
 R^{4.\text{küçük atom}} &= [an_1, an_2] + \left[3\frac{a}{4}, 3\frac{a}{4}\right]
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

Sonuç olarak kristaldeki atomların konumu için “örgü + baz” diyebiliriz.

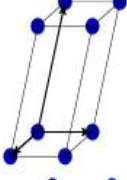
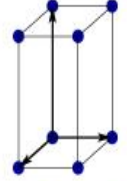
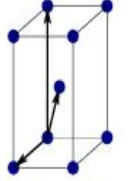
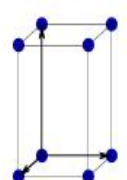
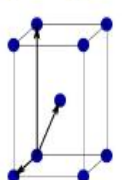
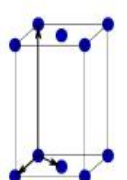
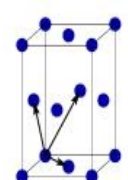
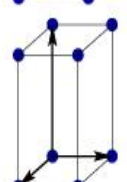
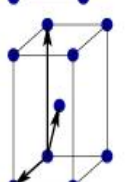
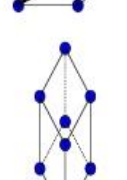
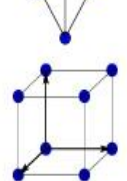
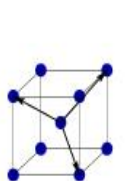
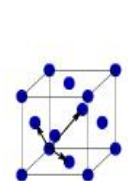
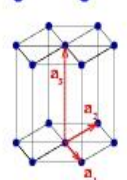
## 2.1.2. İki ve Üç Boyutta Bravais Örgüleri

Tüm kısıtlamalar sonucu elde edilen örgü türlerine Bravais Örgüleri adı verilir. Birim hücre ve genel olarak bütün örgü altı örgü sabiti,  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  ile belirlenir.

Tablo 2.1: İki Boyutta 5 Bravais örgüsü.

Bravais Örgüleri	Parametreler	Şekil
Eğik	$a \neq b$ $\varphi \neq 90^\circ$	
Dikdörtgen	$a \neq b$ $\varphi = 90^\circ$	
Merkezli Dikdörtgen (Rombik)	$a \neq b$ $\varphi \neq 90^\circ$	
Kare	$a = b$ $\varphi = 90^\circ$	
Altıgen	$a = b$ $\varphi = 120^\circ$	

Tablo 2.2: Üç boyutta 14 Bravais örgüsü.

Bravais Örgüleri	Parametreler	Basit (P)	Cisim Merkezli (I)	Yan Merkezli (C)	Yüzey Merkezli (F)
Triklinik	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
Monoklinik	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 120^\circ$				
Ortorombik	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Trigonal	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Kübik	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Altıgen	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				

### 2.1.3. Ters Örgü

Periyodik yapıda elektron sayı yoğunluğu,  $\rho(r)$  R ötelemesi altında değişmez kalır.

$$\rho(r + R) = \rho(r) \quad (2.4)$$

Bu periyodik fonksiyon Fourier analizi için uygun bir durumdur. Bunun için öyle bir G vektörler kümesi bulmalıyız ki

$$\rho(r) = \sum_G \rho_G e^{iGr} \quad (2.5)$$

olarak yazılabilir ve her R ötelemesi altında değişmez kalsın. Bu durumda

$$\rho(r + R) = \sum_G \rho_G e^{iGr} e^{iGR} \quad (2.6)$$

olacaktır. Bu durumda

$$e^{iGR} = 1 \quad (2.7)$$

şartı gerekmektedir.

Bunun için öncelikle ters örgü eksen vektörlerini kuralım. Bu vektörler öyle olmalı ki denklem (2.7)'deki şartı sağlayacak şekilde

$$a_i \cdot b_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.8)$$

özelliğine sahip olmalıdır. Buna göre vektörler şu şekilde olur.

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} ; b_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} ; b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} \quad (2.9)$$



Ters örgü noktaları için en genel öteleme vektörü

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad (2.10)$$

olup  $m_1, m_2, m_3$  tamsayılardır.

Her kristal iki örgüye sahiptir: kristal örgü ve ters örgü. Bir kristalin mikroskop görüntüsü kristalin gerçek uzaydaki resmi, x-ışını kırınım saçakları ise ters örgünün resmidir. Ters örgü kristalin Fourier uzayındaki örgüsüdür. Dalga vektörleri Fourier uzayında çizilir ve Fourier uzayındaki her noktanın dalgayı tanımlayıcı bir özelliği vardır.

#### 2.1.4. Hücre Bazının Fourier Analizi

R ötelemesi altında değişmeyen periyodik  $\rho(\mathbf{r})$  fonksiyonu için Fourier dönüşümü

$$\mathcal{FT}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

Bütün uzay üzerinden integral her bir birim hücre üzerinden integrallerin toplamı olarak yazılabilir. Uzaydaki herhangi bir  $\mathbf{r}$  noktası, R örgü noktası ve birim hücredeki  $\mathbf{x}$  vektörü için

$$\begin{aligned} \mathcal{FT}[\rho(\mathbf{r})] &= \sum_{\mathbf{R}} \int_{\text{birim hücre}} d\mathbf{x} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}+\mathbf{R})} \rho(\mathbf{x} + \mathbf{R}) \\ &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int_{\text{birim hücre}} d\mathbf{x} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \rho(\mathbf{x}) \\ &= (2\pi)^D \sum_{\mathbf{G}} \delta^D(\mathbf{k} - \mathbf{G}) S(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (2.12)$$

Burada  $k$ , ters örgüde bir nokta,  $D$ , boyut sayısı (1,2,3),  $\delta^D$ ,  $D$  boyutlu delta fonksiyonu ve  $S(\mathbf{k})$ , yapı faktörüdür.

$$S(\mathbf{k}) = \int_{\text{birim hücre}} dx e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \rho(\mathbf{x}) \quad (2.13)$$

### 2.1.5. Örgü Düzlemleri ve Miller İndisleri

Örgü düzlemlerini tanımlamak için Miller indisleri adı verilen ortak bir gösterim biçimi oluşturulmuştur.  $(h, k, l)$ , ters örgü vektörü

$$G_{(h,k,l)} = hb_1 + kb_2 + lb_3 \quad (2.14)$$

eşitliğiyle ifade edilen örgü düzlemlerini ifade eden  $h, k, l$  tamsayılarıdır.

Miller indisleri ile belirtilen düzlemler ailesi arasındaki uzaklık

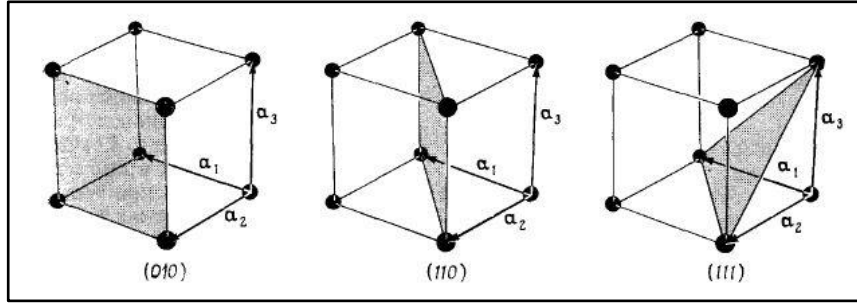
$$d_{(h,k,l)} = \frac{2\pi}{|G|} = \frac{2\pi}{h^2|b_1|^2 + k^2|b_2|^2 + l^2|b_3|^2} \quad (2.15)$$

$$|b_i| = \frac{2\pi}{|a_i|}$$

idi, dolayısıyla düzlemler arası boşluk

$$\frac{1}{|d_{(h,k,l)}|^2} = \frac{h^2}{|a_1|^2} + \frac{k^2}{|a_2|^2} + \frac{l^2}{|a_3|^2} \quad (2.16)$$

olarak yazılabilir.



Şekil 2.5: Miller indisleriyle gösterilmiş düzlem örnekleri.

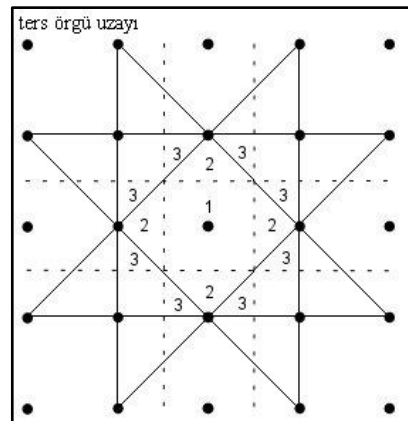
Düzlemler eğer negatif eksenleri keserse Miller indisleri de negatif olabilir.  $(1, -1, 1)$  düzlemi  $(1, \bar{1}, 1)$  olarak yazılır.

Farklı örgü düzlemleri kristal simetrisine göre aynı olabilir. Kübik kristalde  $(1,1,1)$  düzlemi ile  $(1, \bar{1}, 1)$  düzlemi dönme veya yansıma simetrisi altında aynı şekilde görünür. Bu durumdaki bütün örgü düzlemleri yerine genel olarak  $\{1,1,1\}$  şeklinde gösterilir.

### 2.1.6. Brillouin Bölgeleri

Brillouin bölgesi ters örgüde Wigner-Seitz ilkel hücresi olarak tanımlanır. Brillouin bölgesi periyodik ortamdaki dalgaların uyarılma spektrumunu tanımlamada oldukça öneme sahiptir.

Birinci Brillouin bölgesi merkeze ters örgüdeki diğer noktalardan daha yakın olan noktalar kümesidir. Herhangi bir normal mod birinci Brillouin bölgesindeki bir dalga vektörüyle gösterilebilir. Her bir Brillouin bölgesi aynı hacme sahiptir.



Şekil 2.6: Kare örgünün Brillouin bölgeleri.

### 2.1.7. Kristal Simetrisi

Bir cisme, moleküle veya bir kristalin birim hücreğine uygulanan değişimden sonra tekrar özdeş yapı elde ediliyorsa yapılan bu değişime simetri işlemleri denir. Simetri işlemleri, yapının sahip olduğu, simetri elemanları olarak adlandırılan nokta, düzlem, eksen temel alınarak uygulanır.

Nokta grup simetrisi için varolan elemanlar ve işlemler Tablo 2.3'te gösterilmiştir [Web 1, 2014].

Tablo 2.3: Nokta grup simetri elemanları ve işlemleri.

Simetri Elemanı	Simetri İşlemi	Sembol
Özdeşlik	Özdeşlik (Identity)	E
Düzlem	Düzlemde yansıma (Reflection)	$\sigma$
Nokta	Evirme (Inversion)	i
Özel Eksen	Eksen etrafında dönme (Proper Rotation)	$C_n$
Bileşik Eksen	Dönmeli yansıma (Improper Rotation, Rotoreflexion)	$S_n$

Ayrıca düzlem grup simetrisi (İki boyut) ve uzay grup simetrisi (Üç boyut) kayma düzlemleri (glide planes) ve vida eksenleri (screw axes) olarak adlandırılan simetri elemanları da vardır.

- Özdeşlik İşlemi (E):

En basit simetri işlemidir. Bütün cisimler ve moleküller özdeşlik elemanına sahiptir. Yapıda hiçbir değişikliğe neden olmaz. 360° dönme hareketine karşılık gelir. Eğer bir molekül başka bir simetri elemanına sahip değilse asimetric olarak adlandırılır.

- Yansıma İşlemi ( $\sigma$ ):

Bir noktayı yansıma düzlemine göre dik ve eşit uzaklıktaki başka bir noktaya taşır. Yansıma düzlemlerine ayna düzlemi veya simetri düzlemi de denir.

Üç tür yansıma düzlemi vardır:

i)  $\sigma_h$ : Baş dönme eksenine dik yansıma düzlemdir.

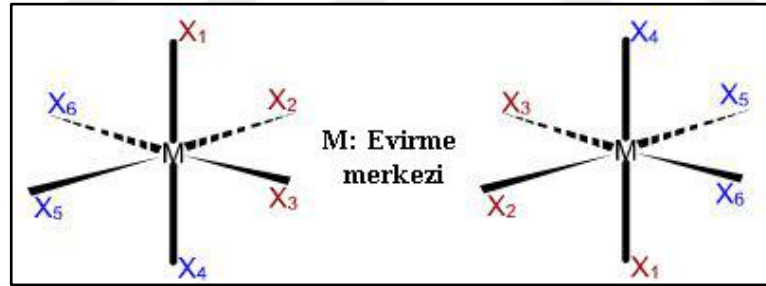
ii)  $\sigma_v$ : Baş dönme eksenini içeren yansıma düzlemdir.

iii)  $\sigma_d$ : Baş dönme eksenini içeren ve açortaylardan geçen yansıma düzlemdir.

- Evirme İşlemi ( $i$ ):

Evirme işlemi, evirme merkezi olarak adlandırılan noktaya göre yapılır. Bu işlem sadece moleküllere uygulanabilir. Evirme merkezinde atom bulunması şart değildir.

Evirme işlemi sonucunda  $(x,y,z)$  konumlu bir nokta,  $(-x,-y,-z)$  konumuna taşınır.



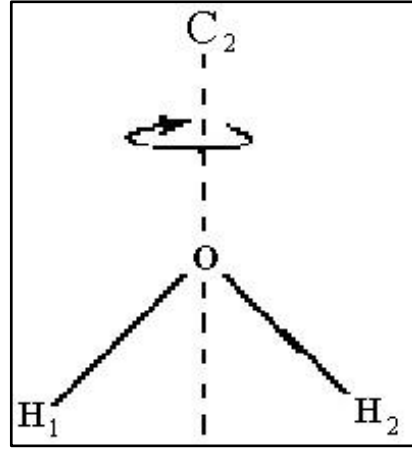
Şekil 2.7: Evirme işlemi uygulanan bir molekül.

- Dönme İşlemi ( $C_n$ ):

$$\frac{360^\circ}{n}$$

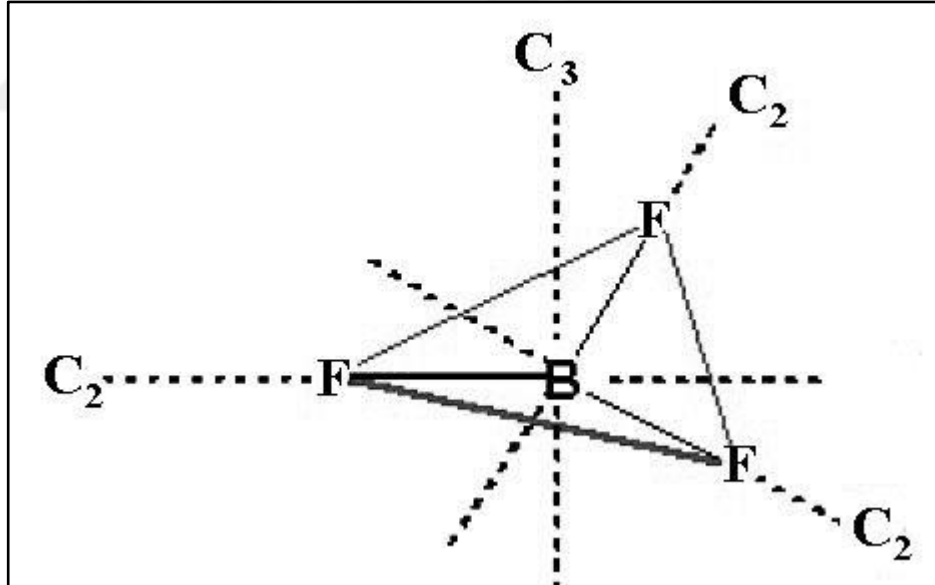
Bir eksen etrafında derece kadar dönme hareketine karşılık gelir. Her bir dönme, yapıyı başlangıçla ayırt edilemeyen bir duruma getirir.

$C_2$ ,  $180^\circ$  dönmeye karşılık gelir. Şekil 2.8'de görüleceği üzere su molekülünün bir tek  $C_2$  dönme simetrisi vardır.



Şekil 2.8: Su molekülünün sahip olduğu  $C_2$  simetrisi.

Birden çok dönme eksenini mevcutsa, en küçük dereceli dönme eksenine baş dönme eksenini adı verilir.  $BF_3$  molekülünde, 3 adet B-F bağı  $C_2$  dönme eksenini, molekül düzlemine dik olan ve B atomundan geçen  $C_3$  dönme eksenini mevcuttur.  $C_3$  dönme eksenini baş dönme eksenidir.



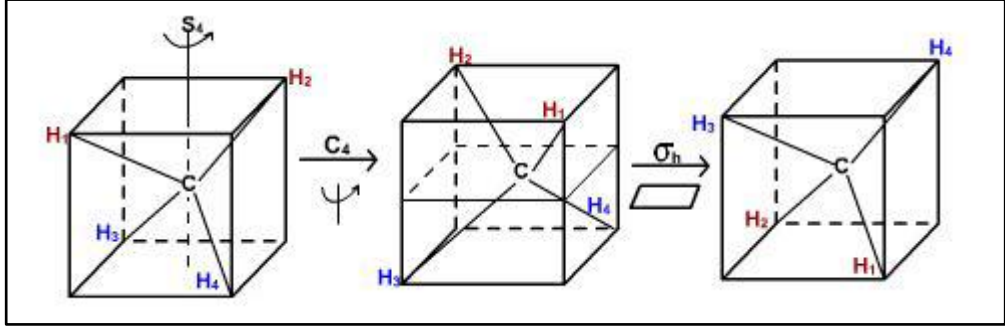
Şekil 2.9:  $BF_3$  molekülünün sahip olduğu dönme simetri elemanları.

- Bileşik Dönme İşlemi ( $S_n$ ):

Dönme ve dönme eksenine dik düzlemde yansıma işlemlerini içeren bileşik bir işlemdir.

$$S_n = C_n \cdot \sigma = \sigma \cdot C_n$$

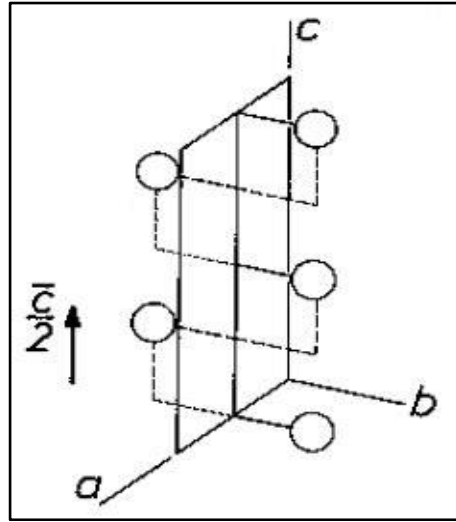
$$S_1 = C_1 \cdot \sigma = E \cdot \sigma = \sigma, \quad S_2 = C_2 \cdot \sigma = i \quad (2.17)$$



Şekil 2.10: CH<sub>4</sub> molekülünde S<sub>4</sub> işlemi.

- Kayma Yansıması:

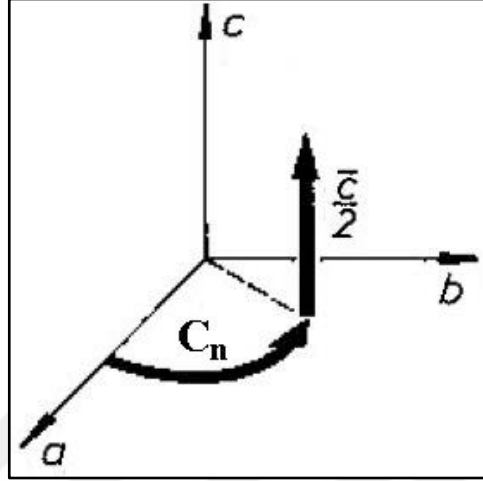
Bir düzlemde yansıma ve yansıma düzlemine paralel bir doğru boyunca yarım örgü ötelemesinden oluşur. Şekil 2.11’de, ac düzleminde yansıma ve bu düzleme paralel c eksenine paralel  $\frac{c}{2}$  doğrultuda kadar ötelemeden oluşmuş kayma yansıması gösterilmektedir [Web 2, 2014].



Şekil 2.11: Kayma Yansıması.

- Vida Dönmesi:

Bir eksen boyunca dönme ve eksene paralel bir doğru boyunca yarım örgü ötelemesinden oluşur. Şekil 2.12’de c ekseni etrafında dönme ve c eksenine paralel doğrultuda  $\frac{c}{2}$  kadar ötelemeden oluşmuş kayma yansıması gösterilmektedir.



Şekil 2.12: Vida Dönmesi.

### 2.1.8. Nokta Grupları ve Uzay Grupları

Simetri işlemleri ile oluşturulabilen olası nokta grup ve uzay grup sayıları Tablo 2.4’te gösterilmiştir [Ashcroft and Mermin, 1976].

Tablo 2.4: Bravais Örgülerinin ve Kristal Yapıların Nokta ve Uzay Grupları.

	<b>Bravais Örgüsü</b>	<b>Kristal Yapı</b>
<b>Nokta grup sayısı</b>	7 “7 kristal sistemi”	32 “32 kristalografik nokta grubu”
<b>Uzay grup sayısı</b>	14 “14 Bravais örgüsü”	230 “230 uzay grubu”

Schoenflies gösterimine göre Tablo 2.5’te [Web 3, 2014] sınıflandırılmış nokta grupları şunlardır [Ashcroft and Mermin, 1976]:



- i)  $C_n$ : Bu gruplar sadece n-katlı dönme eksenini içerirler.
- ii)  $C_{nv}$ : n-katlı dönme eksenine ilave olarak dönme eksenini de içeren yansıma düzlemi içerirler.
- iii)  $C_{nh}$ : n-katlı dönme eksenine ilave olarak dönme eksenine dik bir yansıma düzlemi içerirler.
- iv)  $S_n$ : Bu gruplar sadece n-katlı dönme-yansıma düzlemi içerirler.
- v)  $D_n$ : n-katlı dönme eksenine ilave olarak n-katlı eksene dik 2-katlı eksen içerirler.
- vi)  $D_{nh}$ : Bu grup en simetrik gruptur. Bütün  $D_n$  elemanlarına ilave olarak n-katlı eksene dik bir yansıma düzlemi içerirler.
- vii)  $D_{nd}$ : Bütün  $D_n$  elemanlarına ilave olarak 2-katlı eksen arasındaki açılar ikiye ayıran n-katlı eksen içeren yansıma düzlemleri içerirler.

Nokta Gruplarının Schoenflies Gösteriminde kullanılan harfler şu anlama gelir:

C (Cyclic, çevrimsel), S (Spiegel, Almanca ayna), D (Dihedral, iki düzlemlilik), I (Icosahedron, yirmi yüzlü), T (Tetrahedron, dört yüzlü), O (Octahedron, sekiz yüzlü). Nokta gruplarının Schoenflies Gösterimi dışında Hermann-Mauguin (Uluslararası) Gösterimi, Orbifold Gösterimi ve Coxeter Gösterimleri de vardır.

Tablo 2.5: Nokta Grupları ve Simetri Elemanları.

Nokta Grubu		Mevcut Simetri Elemanları
$C_1$		E
$C_s$		E, $\sigma_h$
$C_i$		E, i
$C_n$		E, $C_n$
$D_n$	n = tek	E, $C_n$ , $n \perp C_2$
$D_n$	n = çift	E, $C_n$ , $n/2 \perp C_2'$ , $n/2 \perp C_2''$
$C_{nv}$	n = tek	E, $C_n$ , $n\sigma_v$
$C_{nv}$	n = çift	E, $C_n$ , $n/2\sigma_v$ , $n/2\sigma_d$
$C_{nh}$	n = tek	E, $C_n$ , $\sigma_h$ , $S_n$
$C_{nh}$	n = çift	E, $C_n$ , $\sigma_h$ , $S_n$ , $n\sigma_v$
$D_{nh}$	n = tek	E, $C_n$ , $\sigma_h$ , $n \perp C_2$ , $S_n$ , $n\sigma_v$
$D_{nh}$	n = çift	E, $C_n$ , $\sigma_h$ , $n/2 \perp C_2'$ , $n/2 \perp C_2''$ , $S_n$ , $n/2\sigma_v$ , $n/2\sigma_d$ , i
$D_{nd}$	n = tek	E, $C_n$ , $n \perp C_2$ , i, $S_{2n}$ , $n\sigma_d$
$D_{nd}$	n = çift	E, $C_n$ , $nC_2'$ , $S_{2n}$ , $n\sigma_d$
$S_n$	n=sadece çift	E, $S_n$ , $C_{n/2}$ , eğer n/2 tek ise i
T		E, $4C_3$ , $3C_2$
$T_h$		E, $4C_3$ , $3C_2$ , $4S_{2n}$ , i, $3\sigma_h$
$T_d$		E, $4C_3$ , $3C_2$ , $3S_4$ , $6\sigma_d$
O		E, $3C_4$ , $4C_3$ , $6C_2$
$O_h$		E, $3C_4$ , $4C_3$ , $6C_2$ , $4S_6$ , $3S_4$ , i, $3\sigma_h$ , $6\sigma_d$
I		E, $6C_5$ , $10C_3$ , $15C_2$
$I_h$		E, $6C_5$ , $10C_3$ , $15C_2$ , i, $6S_{10}$ , $10S_6$ , $15\sigma$
$K_h$		E, bütün simetri elemanlarından sonsuz sayıda

Tablo 2.6’da Schoenflies Gösteriminin Hermann-Mauguin (Uluslararası) Gösterimi karşılıkları gösterilmiştir [Web 4, 2014], [Web 5, 2014].

Tablo 2.6: Schoenflies Gösteriminin Hermann-Mauguin Gösterimi Karşılıkları.

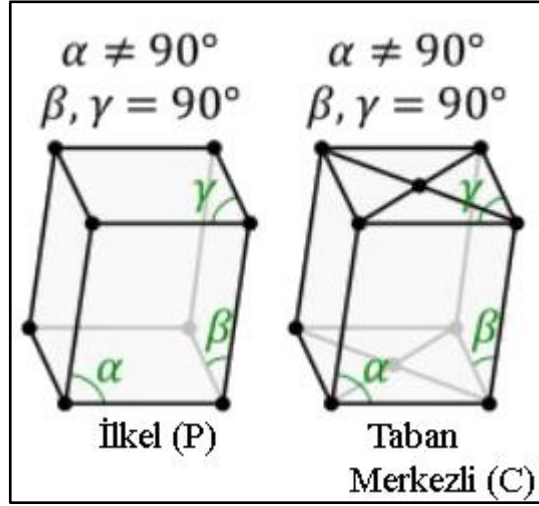
Schoenflies Gösterimi	Hermann-Mauguin (Uluslararası) Gösterimi	Schoenflies Gösterimi	Hermann-Mauguin (Uluslararası) Gösterimi
$C_1$	1	$S_6$	$\bar{3}$
$C_2$	2	$D_2$	222
$C_3$	3	$D_3$	32
$C_4$	4	$D_4$	422
$C_6$	6	$D_6$	622
$C_{2v}$	mm2	$D_{2h}$	mmm
$C_{3v}$	3m	$D_{3h}$	$\bar{6}2m$
$C_{4v}$	4mm	$D_{4h}$	4/m mm
$C_{6v}$	6mm	$D_{6h}$	6/m mm
$C_s = C_{1h}$	M	$D_{2d}$	$\bar{4}2m$
$C_{2h}$	2/m	$D_{3d}$	$\bar{3}m$
$C_{3h}$	$\bar{6}$	T	23
$C_{4h}$	4/m	$T_d$	$\bar{4}3m$
$C_{6h}$	6/m	$T_h$	$m\bar{3}$
$C_i = S_2$	$\bar{1}$	O	432
$S_4$	$\bar{4}$	$O_h$	$m\bar{3}m$

### 2.1.9. Monoklinik Sistem

Çalışmamızda incelediğimiz kristaller monoklinik yapıya sahiptir. Bu sistem 3 nokta grubu ve 13 uzay grubu içerir Tablo 2.7. Bu sistemde iki örgü türü vardır, P ve C, Şekil 2.13. C, (001) yüzünde ekstra bir örgü noktası içeren taban merkezli bir örgüdür. Sistemde var olan 2, m ve 2/m nokta gruplarına P ve C örgü türünü ekleyerek P2, C2, Pm, Cm, P2/m ve C2/m uzay gruplarına ulaşırız. Bu sistemde var olan 2-katlı dönme eksenini ve  $\frac{1}{2}$  vektör ötelemeli  $2_1$  (Bu sistem için daha kesin söyleyecek olursak,  ${}_{[010]}2_1$ ) vida eksenini ile  $P2_1$  ve  $P2_1/m$  uzay grupları elde edilir.  ${}_{[010]}2_1$  ve C-merkezli simetri aynı anda olamayacağından  $C2_1$  uzay grubu mevcut değildir. Monoklinik simetride kayma doğrultusu sadece c doğrultusunda olabileceğinden c kayma düzlemini ekleyerek Cc, P2/c, P21/c ve C2/c uzay gruplarını elde ederiz [Dyar and Gunter, 2007].

Tablo 2.7: Monoklinik Sistemde Nokta ve Uzay Grupları.

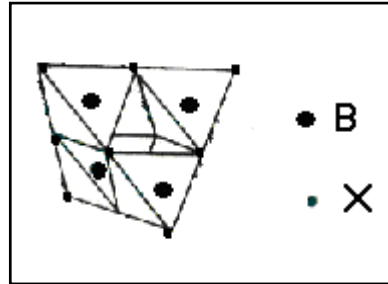
Nokta Grupları	Uzay Grupları
2/m	P2/m C2/m P2 <sub>1</sub> /m - P2/c C2/c P2 <sub>1</sub> /c -
m	Pm Cm Pc Cc
2	P2 C2 P2 <sub>1</sub> -



Şekil 2.13: Monoklinik Sistemin İlkel (P) ve Taban Merkezli (C) Örgüleri.

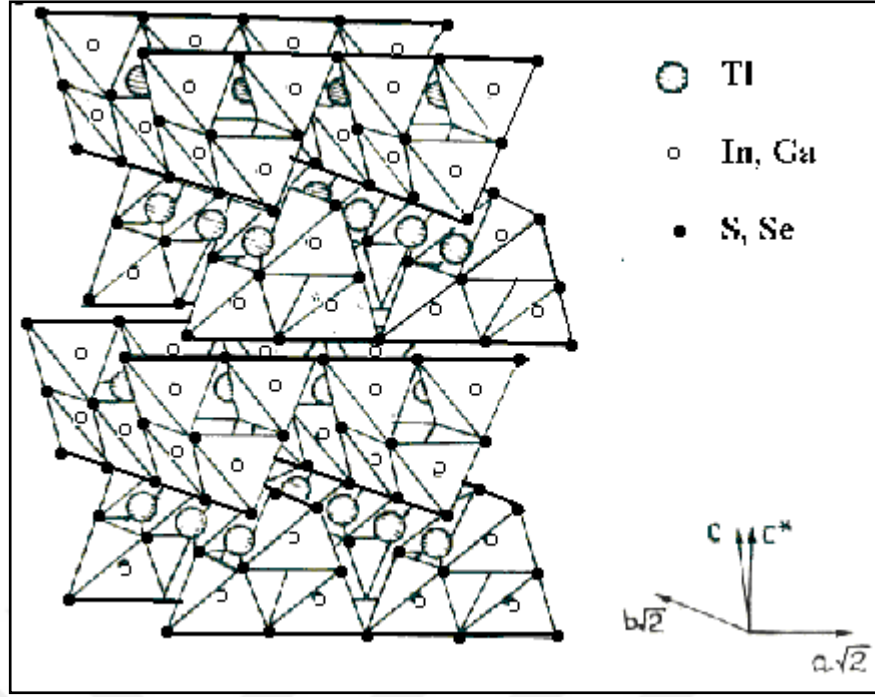
### 2.1.10. $A^3B^3C_2^6$ Formüllü Bileşiklerin Kristal Yapısı

Bütün kristallerimiz oda sıcaklığında monoklinik yapıya ve  $C_{2h}^6$  simetrisine sahiptir. Kristalin temelini  $B_4X_{10}$  polihedraller oluşturur, Şekil 2.14.  $B_4X_{10}$  polihedra ortak köşeli 4 tane  $BX_4$  tetrahedrallerin bir araya gelmesi ile oluşur. Polihedraller de ortak köşelerinden dört komşu polihedra ile bağlanır.



Şekil 2.14:  $B_4X_{10}$  Polihedrali.

Ardışık tabakalar trigonal prizmatik boşluklar oluşturacak şekilde birbirlerine 90 derece dönüktür.  $Tl^+$  iyonları paralel düz çizgiler üzerine düzenlenen tabakalar arasına, trigonal prizmatik boşluklara yerleşirler, Şekil 2.15 [Henkel et al., 1982].



Şekil 2.15:  $A^3B^3C_2^6$  Formüllü Bileşiklerin Kristal Yapısı.

Tablo 2.8: İki Bileşik İçin Kristalografik Verilerin Listesi.

Bileşik	Yapı	Uzay Grup	Kafes sabitleri				
			a(A°)	b(A°)	c(A)	C/A	Z
TlInS <sub>2</sub>	Monoklinik	$C_{2h}^6$	10.95	10.95	15.14	100°	16
TlGaSe <sub>2</sub>	Monoklinik	$C_{2h}^6$	10.772	10.77	15.636	100.06°	16

Literatürde In ve Ga kalkojenidleri iki boyutlu yarı iletkenler olarak belirtilmiştir [Yu and Cardona, 1996]. Ayrıca TlInS<sub>2</sub> ve TlGaS<sub>2</sub>'nin de iki boyutlu olduğu belirtilmiştir [Muller and Hahn, 1978]. Bu tür yarı iletkenler iki boyutlu enerji bantlarına (yüzey bantları) sahiptir, katman içi bağlar tipik olarak kovalenttir ve katmanlar arasındaki Van der Waals kuvvetlerinden daha güçlüdür.

## 2.2. Elektronik Bant Yapısı

Maddenin içerdiği elektronların uygulanan bir elektrik alanda nasıl davrandığı elektrik iletkenliği açısından önemli bir konudur. Kristaldeki elektronlar elektron yörüngelerinin bulunmadığı enerji bölgeleriyle ayrılmış enerji bantları içinde yer alırlar.

İzole bir atomun belirli enerji düzeyleri vardır ve bunların her biri Pauli dışlama ilkesine göre en çok iki elektron alabilmektedir. Enerji düzeyleri s, p, d, f gibi orbitallerde bulunurlar. s orbitali en çok 2, p orbitali en çok 6, d orbitali en çok 10 ve f orbitali ise en çok 14 elektron alabilmektedir. Enerji düzeylerinin bir kısmı elektronlarla tamamen dolu olabilirken bir kısmı ya kısmen ya da tamamen boş olabilir. İki atom bir araya gelip bir molekül oluşturduklarında enerji düzeyleri birbirlerini az veya çok etkilerler. Bu etkiden dolayı her iki atomun orbitalleri bir miktar değişir. İki atomun birbirini etkileme derecesi aralarındaki uzaklığa bağlı olduğundan, enerji düzeylerinde de oluşan değişme ve bölünme derecesi uzaklığın büyüklüğüne bağlıdır. Uzaklık azaldıkça bölünme artar. Üç atom durumunda her bir enerji düzeyi üçe, N atom alındığında N'e bölünür, Şekil 2.16.



Şekil 2.16: Değişik sayıda atom için kristal orbitallerinin oluşumu.

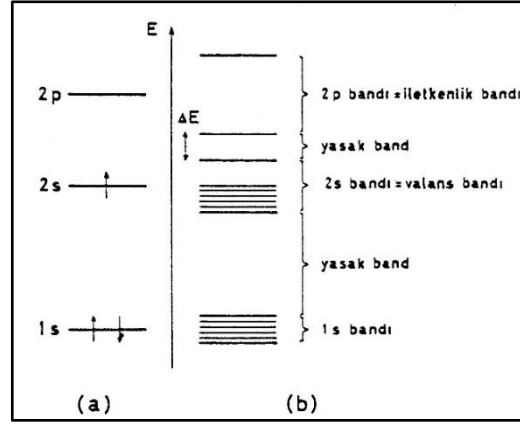
Birbirine çok yakın enerji düzeylerine bölünmüş bu enerji gurubuna enerji bandı adı verilir. Serbest atomdaki s, p, d, f orbitallerine karşın kristalde s, p, d, f enerji bantları bulunur. s bandı en çok 2N, p bandı en çok 6N, d bandı en çok 10N ve f bandı en çok 14N elektron içerebilir. Kristallerde N atom sayısı, Avogadro sayısı mertebesinde olduğundan ve enerji bandının en alt ile en üst enerji düzeyleri

arasındaki fark fazla olmadığından banttaki ayrı ayrı düzeyler arasındaki enerji farkı çok çok küçük olur. Bunun sonucunda bu enerji bandına izinli sürekli bir enerji bölgesi gözü ile bakılabilir.

Atomlardaki orbitallere göre bazı bantlar dolu, bazıları yarı dolu, bazıları ise boştur. Valans elektronlarının bulunduğu banda valans bandı, bunu izleyen boş banda da iletkenlik bandı denir. Enerji bantları arasındaki yasak bandın genişliği, atoma ait enerji düzeyleri arasındaki bölgenin büyüklüğü ile enerji düzeylerinin bölünme derecelerine bağlıdır. Atomda iki enerji düzeyi arasındaki fark ne kadar büyük, bu iki düzeyin kristaldeki bölünme derecesi ne kadar küçükse (enerji bandı ne kadar darsa) yasak bölgenin genişliği o kadar büyük olur. Tersine, bölünme ne kadar büyük atom orbitalleri arasındaki enerji farkı ne kadar küçükse yasak bant o kadar dar olur. Hatta komşu iki bant az veya çok örtüşüp yasak bant tamamen ortadan kalkabilir. Düzeylerin bölünme dereceleri ise orbitallerin etkileşme derecesine bağlıdır. Büyük etkileşme enerji bandının geniş olmasına neden olur. Etkileşme ise kristaldeki atomlar arası uzaklığın küçülmesi ile artar. Ayrıca uzaydaki elektron dağılımı daha gevşek olan ve bu nedenle de daha büyük bir yer işgal eden yüksek enerjili dış orbitaller daha büyük uzaklıklarda etki görürler. Bunlar daha şiddetli bölünmeye uğrarlar, iç orbitaller ise daha az etkileşmeyle karşılaştıklarından bunlara karşılık gelen bantlar daha dar olur, Şekil 2.17. Atomlardaki enerji düzeyleri birbirlerinden fazla farklı ve kristalde atomlar arası uzaklık büyük ise enerji bantları örtüşemezler. Tersine, atomun enerji düzeyleri az farklı ve kristalde atomlar arası uzaklık küçük ise enerji bantları örtüşebilir.

Enerji bantlarının elektronlarla dolu olup olmadığı, bantlar arasındaki yasak bölgenin genişliği ve bantların örtüşüp örtüşmediği kristallerin makroskopik özelliklerinde önemli rol oynar.





Şekil 2.17: a) Elektron yapısı  $1s^2 2s^1 2p^0$  olan izole bir atomun enerji düzeyleri  
b) kristal haldeki enerji bantları.

### 2.2.1. Periyodik Potansiyelde Elektron Dalga Denklemleri

Kristalin periyodikliği periyodik bir potansiyele neden olur. Elektronlar örgünün periyodikliğiyle aynı periyodiklikte bir potansiyele maruz kalır. Sıkı bağlanma modelinde dalga fonksiyonu  $\psi_k(r)$  atomik orbitallerin lineer kombinasyonu olarak yazılır. Katsayılar periyodik potansiyeldeki Schrödinger denkleminin çözümüne uygun olacak şekilde seçilir. Enerji, Hamiltoniyeinin matris elemanlarından elde edilir.

$$\left( \frac{p^2}{2m} + U(r) \right) \psi(r) = E\psi(r) \quad (2.18)$$

Denklem (2.18),  $U(r)$  potansiyelindeki bir elektronun hareketini tasvir eder. Periyodik potansiyeli ters örgü vektörleri  $G$  üzerinden bir Fourier serisine açarsak dalga fonksiyonu periyodik sınır şartlarıyla izin verilen  $k$  dalga vektörlü düzlem dalgaların süperpozisyonu olarak yazılabilir.

$$\psi(r) = \sum_k c_k e^{ikr} \quad (2.19)$$

Her bir  $k$  durumu için dalga fonksiyonu  $c_{k-G}$  katsayıları ile belirlenir ve dalga fonksiyonu şöyle yazılır

$$\psi_k(r) = \sum_G c_{k-G} e^{i(k-G)r} \quad (2.20)$$

k, birinci Brillouin bölgesinde alınır.

### 2.2.2. Bloch Teoremi

Dalga fonksiyonu, örgünün periyodikliğinde bir fonksiyonla çarpılmış düzlem dalga olarak yazılabilir.

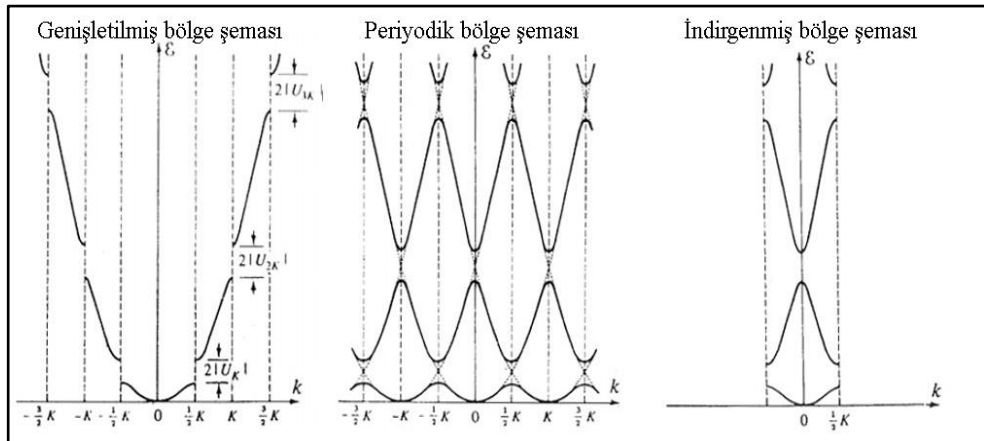
$$\psi_k(r) = U_k(r) e^{ikr} \quad (2.21)$$

$U_k(r)$ , örgü periyodikliğinde periyodik bir fonksiyon ve k Brillouin bölgesine aittir.

Dalga fonksiyonu ters örgüde de periyodiktir. Yani

$$\psi_{k+G}(r) = \psi_k(r) \quad (2.22)$$

buna göre sadece birinci Brillouin bölgesindeki çözümü bulmamız yeterlidir. Daha üst bölgeler denk sonuçlar verecektir.

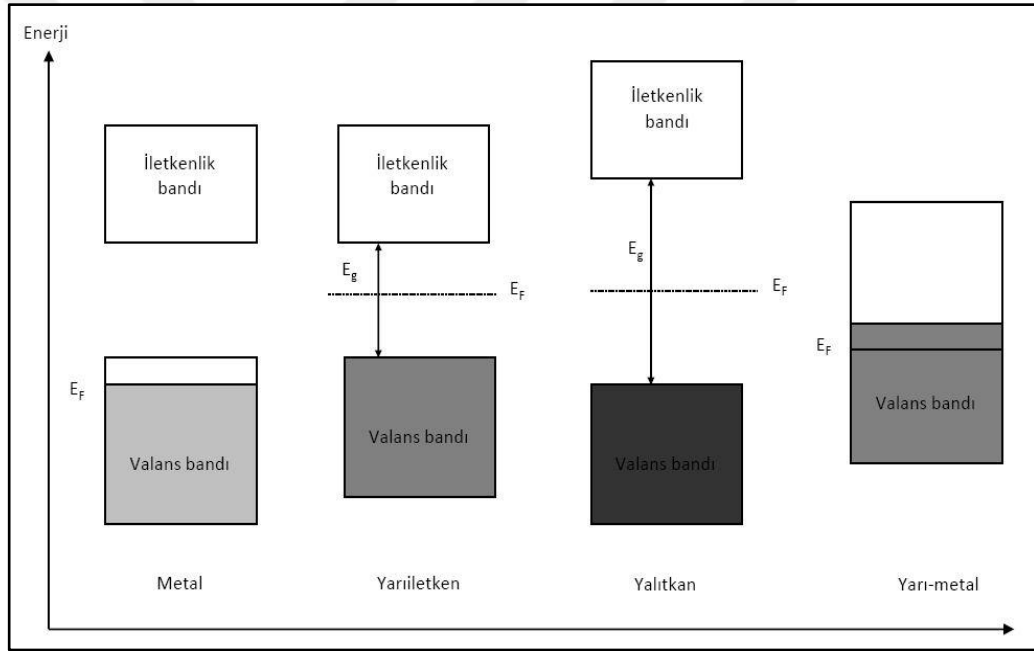


Şekil 2.18: Enerji bantlarının genişletilmiş, periyodik ve indirgenmiş bölge şemaları.

Enerji ve dalga fonksiyonunun ters örgüdeki periyodikliği, bunların farklı şekillerde temsil edilebileceği anlamını taşır, Şekil 2.18. Genişletilmiş bölge şeması bir enerji bandı bütün Brillouin bölgelerine yerleştirilmiştir. Periyodik bölge şemasında bütün bantlar her bir bölgede çizilmiştir. Enerji bantlarını resmetmek için sadece birinci Brillouin bölgesini kullanmak ise en yaygın olan yöntemdir.

### 2.2.3. Yarı iletken Kristaller

Valans bandının doldurulması ve valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji aralığının büyüklüğü bir kristalin iletkenlik, yarı iletkenlik veya yalıtkanlık karakterini tanımlar, Şekil 2.19.



Şekil 2.19: Kristallerin valans enerji bantlarının elektronlar tarafından doldurulmasına göre sınıflandırılması.

Yarı iletkenlerde  $0^\circ \text{K}$  sıcaklıkta valans bandındaki tüm orbitaller dolu iken iletkenlik bandındaki tüm orbitaller boştur. Sıcaklık arttırıldığında elektronlar valans bandından iletkenlik bandına ısısal uyarma yoluyla geçip hareketlilik kazanırlar. Hem iletkenlik bandındaki elektronlar hem de bunların valans bandında bıraktıkları boşluklar elektrik iletkenliğine katılırlar.

Özgün iletkenlik ve özgün taşıyıcı yoğunluğu, bant aralığının sıcaklığa oranı olan

$$\frac{\varepsilon_g}{k_B T} \quad (2.23)$$

parametresiyle belirlenir. Bu oran büyükse özgün taşıyıcı yoğunluğu az olacaktır.

Bant aralığı için en iyi ölçüm sonucu veren yöntem optik soğurmadır. Valans bandındaki elektronların elektromanyetik dalgaya tepkisi belli bir frekans değerinden yüksek frekanslarda oluşur. Gelen ışığın enerjisi yasak enerji bant aralığı  $\varepsilon_g$ 'den yüksek olduğunda foton soğurulur ve elektron, valans bandından iletkenlik bandına geçer. Bu süreç için gerekli, uygun frekans temel soğurulma sınırı olarak adlandırılır. Yalıtkan malzemeler için  $\varepsilon_g \approx 10$  eV ve  $\omega \approx 10^{16}$  Hz'dir. Bu Ultraviyole bölgeye karşılık gelirken yarı iletkenler için  $\varepsilon_g \approx 1-3$  eV ve  $\omega_s \approx 10^{14}-10^{15}$  Hz'dir, bu da optik bölgededir. Çalışmamızın bu teorik kısmında [Yu and Cardona, 1996], [Seeger, 1997], [Chuang, 1995] kaynaklarından yararlanılmıştır.

Elektronun başlangıç ve son dalga vektörleri  $\vec{k}$  ve  $\vec{k}'$ , fotonun dalga vektörü  $\vec{s}$  ise

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{s} \quad (2.24)$$

olur. Fotonun ve elektronun dalga vektörleri sırası ile;

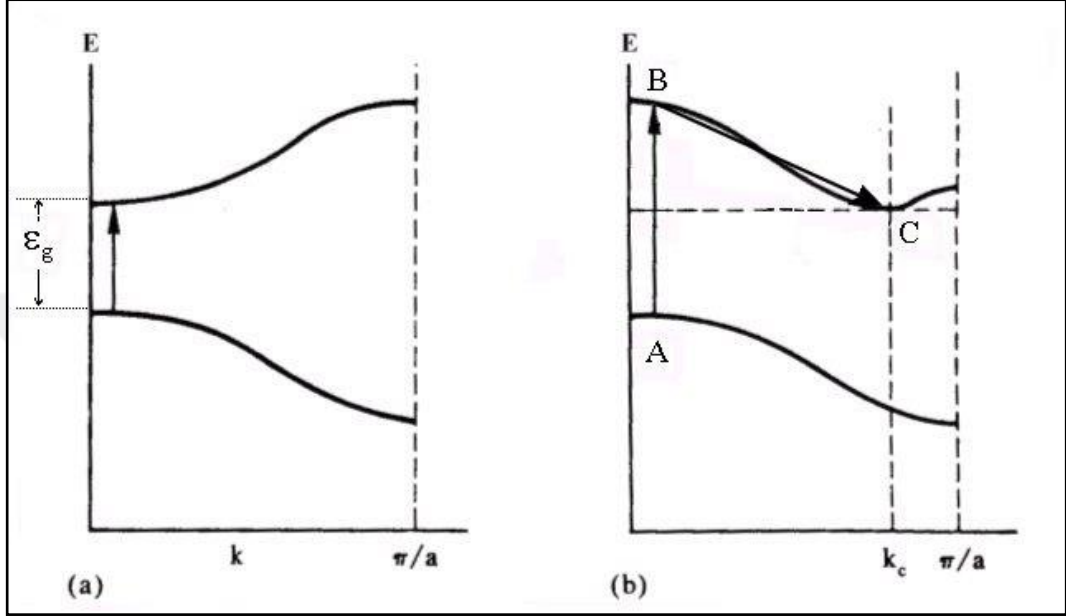
$$|\vec{s}| = \frac{2\pi}{\lambda} \approx 10^5 \text{ cm}^{-1} \quad (2.25)$$

$$|\vec{k}| = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(h\omega - \varepsilon_g)} \approx \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mk_0 T} \approx 10^7 \text{ cm}^{-1}$$

şeklinindedir ve görüldüğü gibi  $|\vec{s}| \ll |\vec{k}|$  dir. Böylece  $\vec{k}' \approx \vec{k}$  olur. Bunun bir anlamı da uyarılmış elektron durumunun başlangıç durumuyla aynı k-değerinde olmasıdır. Şekil 2.20.a) bu süreci gösterir. Bu tür geçişler dikey veya doğrudan optik geçişler olarak adlandırılır. İletkenlik bandının minimumu ile valans bandının

maksimumu Brillouin bölgesinde aynı noktada olan kristaller doğrudan bant aralıklı kristallerdir, bu tür kristaller için temel soğurulma sınırı:

$$\omega_k = \frac{\epsilon_g}{\hbar} \quad (2.26)$$



Şekil 2.20: a) Doğrudan bant aralıklı bir malzemede dikey geçişler. b) Dolaylı bant aralıklı bir malzemede fonon yardımlı bir geçiş,  $k_c$  iletkenlik bandının minimumu için dalga vektörüdür.

Bazı kristallerde iletkenlik bandının minimumu ile valans bandının maksimumu farklı k noktalarındadır. Bu tür kristaller ise dolaylı bant aralıklıdır. Bu durumda

$$\omega_k > \frac{\epsilon_g}{\hbar} \quad (2.27)$$

olur. Bu tür durumlarda da enerji bant ekstremumları arasında geçişler mümkündür.

Işık,  $\frac{\hbar\pi}{a}$  ile kıyaslandığında ihmal edilebilir bir momentuma sahip olduğundan bir

başka işlem momentumu korumak için mevcut olmalıdır. Şekil 2.20.b) fononların temel soğurulmaya nasıl yardımcı olduğunu gösteriyor. Şekilde önce foton soğurulmuş ( $A \rightarrow B$ ) ve sonra  $k_c$  dalga vektörlü bir fonon salınmıştır ( $B \rightarrow C$ ). Bu

tür geçişlere ise dolaylı veya doğrudan olmayan optik geçişler adı verilir. Bu süreçlerde enerjinin korunumu:

$$\hbar\omega = \varepsilon_g \pm \hbar\omega_k \quad (2.28)$$

Eksi işareti fonon soğurulmasına karşılık gelir.

### 2.3. Örgü Titreşimleri, Fononlar

Kristaldeki atomların ortalama konumlarıyla ilgilenen durağan örgü modelinin tersine örgü dinamiği kristal örgü kavramını, hareket kabiliyetine sahip sonlu kütleli atomlar dizisine genişletir. Bu hareket, komşu atomlarla etkileşimden kaynaklı, atomların denge durumları etrafındaki titreşimlerinin süperpozisyonudur. Atomların kristaldeki titreşimi izinli bir dalgaboylu ve genlikli bir dalga oluşturur.

Işığın, foton olarak adlandırılan parçacıkların dalga hareketi olması gibi katılardaki titreşimin normal modlarını da parçacık benzeri dalga hareketi olarak düşünebiliriz. Örgü titreşim kuantumu fonon olarak adlandırılır. Fononların titreşim özelliklerinin ve enerjilerinin incelenmesi katıhal fiziği için son derece önemlidir. Isı sığası, ısı iletimi, ısısal genleşme ve elektron-fonon etkileşimi gibi özellikler fononlar ile doğrudan ilgilidir.

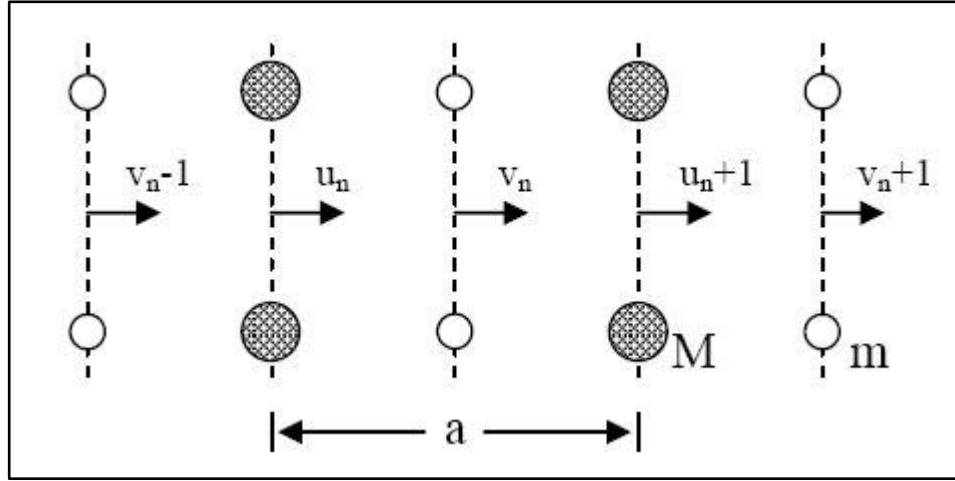
Örgü dinamiğinin amacı kristal titreşiminin normal modlarını bulmaktır. İki çeşit mod vardır: Boyuna ve enine modlar.

Boyuna mod durumunda atomların denge konumundan yer değiştirmeleri, dalganın ilerleme doğrultusunda enine mod durumunda atomlar dalganın ilerleme doğrultusuna dik doğrultuda yer değiştirirler.

Fononlar, Bose-Einstein istatistiğine uyan parçacıklardır. Bu nedenle aynı enerji seviyesinde sonsuz sayıda fonon bulunabilir.  $q$  kutuplaşma modunda  $k$  dalga vektörlü ortalama fonon sayısı Planck dağılım fonksiyonu ile,

$$\langle n(k, q) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}} - 1} \quad (2.29)$$

şeklinde ifade edilir. Fonon enerjisi  $\hbar\omega$ , fonon kristal momentumu ise  $\hbar k$ 'dir.



Şekil 2.21: İki cins atomlu örgünün düzlemlerinin yer değiştirmesi.

Şekil 2.21’de iki cins atomlu bir örgü gösterilmiştir. Adyabatik yaklaşımı yani her düzlemin sadece en yakın komşusu ile etkileştiği ve kuvvet sabitlerinin aynı olduğunu kabul edecek olursak, M ve m kütleli atomların oluşturduğu düzlemdeki atomlar üzerinde oluşan toplam kuvvetler şu şekilde kabul edilir.

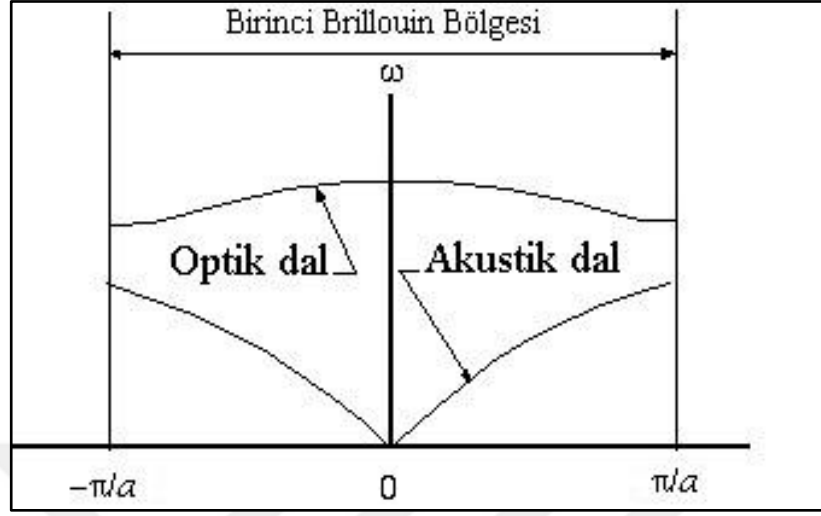
$$\begin{aligned}
 M \frac{d^2 u_n}{dt^2} &= -C(2u_n - v_n - v_{n-1}) \\
 m \frac{d^2 v_n}{dt^2} &= -C(2v_n - u_{n+1} - u_n)
 \end{aligned}
 \tag{2.30}$$

Bu denklem sisteminde C, en yakın komşu atomlar arası kuvvet sabiti,  $u$  ile  $v$  ise atomların denge konumlarından yer değiştirmeleridir. Fonon frekansı  $\omega$  ile fonon kristal momentumu  $k$  arasındaki ilişki fonon dispersiyonu olarak adlandırılır. Bu iki denklemin birlikte çözülmesi ile bir boyutlu iki atomlu örgü için dispersiyon bağıntısı elde edilir.

$$\omega^2 = C \left( \frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) \pm C \left[ \left( \frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 ka}{Mm} \right]^{\frac{1}{2}}
 \tag{2.31}$$

Dispersiyon bağıntısı, + veya - işaretine göre iki durum alır. Aradaki işaret pozitif olursa, frekans artma eğilimi gösterir ve oluşan yeni moda optik mod denir. Optik modlar, atomların birbirleriyle zıt etkileşimlerinden meydana gelir. Akustik

modlarda ise atomlar beraber yani birbirlerine paralel hareket ederler. Genel olarak optik modların enerjileri, akustik modların enerjilerine göre daha büyüktür.



Şekil 2.22: İki atomlu örgünün dispersiyon bağıntısı.

Şekil 2.22’de iki atomlu örgü için dispersiyon bağıntısının iki çözümünün çizimi verilmiştir. Görüldüğü üzere optik dal ile akustik dal arasında bir boşluk, yasak bölge vardır. Bu örgü titreşim dalgalarının enerjilerinin kuantumlu yapısından kaynaklıdır. Enerji sürekli olsaydı bu enerji aralığı oluşmazdı.

Birinci Brillouin bölgesi içinde genel olarak dispersiyon bağıntısı  $k$  sıfıra giderken

optik dal için;

$$\omega^2 = 2C \frac{M + m}{Mm} \quad (2.32)$$

akustik dal için;

$$\omega^2 = \frac{C}{2} \frac{1}{M + m} k^2 a^2 \quad (2.33)$$

$k = \pm \frac{\pi}{a}$  durumunda

optik dal için;



$$\omega^2 = 2C \frac{1}{m} \quad (2.34)$$

akustik dal için;

$$\omega^2 = 2C \frac{1}{M} \quad (2.35)$$

şeklindedir. Genel olarak N atomlu birim hücrede 3 akustik (1 boyuna, 2 enine) ve 3N-3 optik (N-1 boyuna, 2N-2 enine) dal vardır.

Fiziksel olarak akustik ve optik dallar arasındaki fark şudur; uzun dalgaboyu limitinde optik dal için, birim hücredeki iki cins atom birbirine zıt yönlü hareket eder ve küçük kütlelerin genliği daha büyüktür, akustik dalga için, her iki cins atomun yer değiştirmesi aynı genlikli, aynı yönlü ve aynı fazdadır.

### 3.DFT (YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ)

Elektronik yapı teorisi, atomların, moleküllerin, yüzeylerin ve katıların özelliklerini belirlemek bunların doğasını anlamak üzerine kurulmuş bir çabadır. Amaç, malzemelerin tasarımı, kimyasal reaksiyonların simülasyonu ve yeni malzemelerin keşfi için çok kıymetli olan kimyasal doğruluktur. Bu kesinlik henüz tam anlamıyla sağlanamamış olsa da elektronik yapı hesaplamaları heyecan verici sonuçlar vermeye devam etmektedir. Mesela, yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile laboratuvar ortamında tek tek üretmeksizin metaller arasındaki en olası bileşimlerin araştırılmasında kullanılmaktadır. Bu tür çalışmalar zaman ve para tasarrufu sağlamaktadır.

Hesapsal çalışmaların iki temel amacı, deneylerde elde edilen bulguları daha iyi anlamak ve malzemelerle laboratuvarında çalışmadan önce bile onlar hakkında bilgi edinebilmektir.

Kuantum teorisine göre elektronlar olasılıklar üzerine tasvir edilirler. Bunun anlamı şudur ki elektronların kesin konum ve hızları tam doğru olarak bilinemez. Bütün sistem dalga fonksiyonu olarak adlandırılan matematiksel bir nesne ile ifade edilir. Dalga fonksiyonu Schrödinger denklemini iyi bir yaklaşıklıkla sağlamaktadır. Fakat elektron sayısı arttıkça bu denklemin çözümü kolay olmamaktadır. Bunu örneklendirmek gerekirse, üç boyutlu uzaydaki bir parçacığın  $M$  noktadaki dalga fonksiyonu için  $M \times M \times M$  boyutlu bir dizi gereklidir. Eğer  $N$  parçacık varsa bu dizinin boyutu  $M^{3N}$  olacaktır. 10 elektronlu bir sistemin 10 noktadaki dalga fonksiyonu için  $10^{30}$  tane girdi gereklidir. Bu, şu anki bilgisayarlar için bile oldukça büyük bir sayıdır. Gerekli kimyasal doğruluğu sağlayan geleneksel dalga fonksiyonu metodları genellikle on veya daha az kimyasal aktif elektronlu moleküllerle sınırlıdır [Kohn, 1999]. Çok sayıda elektronlu ve çekirdekli sistemler için yoğunluk fonksiyoneli teorisi kurtarıcı olarak daha basit bir büyüklüğü kullanır, elektron yoğunluğu. Çok parçacıklı sistemler için nesnelere, yoğunluk veya yoğunluk matrisi olarak ele almak kolaylığı açısından daha caziptir. Yoğunluk  $M^3$  girdi gerektirirken yoğunluk matrisi için  $M^6$  girdi gereklidir [Magyar, 2003].

DFT günümüzde hem fizikçiler hem de kimyacılar tarafından yaygın olarak kabul görmektedir. Hatta bazen periyodik katılar için standart model olarak bile anılmaktadır [Kohn, 1999].

Temel büyüklüğü olan yoğunluğun sadelik ve basitliği nedeniyle DFT oldukça verimlidir. Diğer *ab initio* yöntemlerden daha büyük sistemlerle uğraşabilir. Şu anki uygulamada sınırlar 100 atomlu sistemler ve 1000 atomlu kümelerdir.

DFT, Katı Hal Fiziğinde oldukça başarılıdır [Jones and Gunnarson, 1989]. LDA, basit kristaller için örgü sabitlerini deneysel değerlerin %1'i hatayla verir [Argaman and Makov, 2000]. Genel olarak kristal yapıları ve enerji bant dispersiyonunu da oldukça iyi tasvir eder. DFT ayrıca katılarda faz geçişlerinde de kullanılmıştır [Zupan et al., 1998].

### 3.1. DFT'nin Kısa Tarihçesi

Yoğunluk bazlı madde teorisi üzerine çalışmalar dalga fonksiyonu ile aynı zamanlarda başlamıştır. 1927 yılında, Thomas ve Fermi atomları yoğunluk bazlı tasvir etmeye çalıştılar [Thomas, 1926], [Fermi, 1928]. Fakat çoğu pratik uygulamada bu teori yetersiz kaldı. Buna rağmen yoğunluk bazlı teori ilgi çekiciydi ve üzerine çalışılmaya devam edildi. von Weizsäcker 1935 yılında ilk gradyan yoğunluk fonksiyoneli geliştirdi [von Weizsäcker, 1935].

Slater 1951'de, bilgisayarların gelişmesi ve fizikte yeni bir araç kullanılmaya başlanmasıyla, daha büyük sistemlerin hesaplanması için kuantum teorisiyle uyumlu, yoğunluk bazlı bir yaklaşım geliştirdi [Slater, 1951]. Bu yaklaşımın haklılığı 1964'de Hohenberg ve Kohn'dan geldi [Hohenberg and Kohn, 1964]. Hohenberg ve Kohn, yoğunluğun tek başına taban durumu elektronik yapı problemini karakterize ettiğini gösterdiler. Teoriye göre toplam taban durum enerjisi, yoğunluğun bir fonksiyoneliydi. Basit bir yaklaşım olarak düzgün elektron gazından yerel değiş tokuş – bağlaşımlar enerjisini kullanmayı önerdiler. Bu, şu an Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) olarak bilinmektedir.

1970'de DFT John Pople'in geliştirdiği, Hartree-Fock hesaplamalarını o zamana kadar olandan çok daha hızlı yapabilen algoritma Gaussian 70 programı adıyla yayınlandı [Hegre et al., 1970].

70'lerin sonuna kadar DFT, özellikle LDA yaklaşımı, katılara yaygın olarak uygulanıyordu. LDA, kristal yapıları düşük bant aralıklı hesaplamasına rağmen oldukça iyi tasvir ediyordu. 70'lerin sonuyla beraber LDA'in ötesine geçmek isteyenler gradyan açılımlarına yöneldiler [Langreth and Perdew, 1980], [Langreth

and Mehl, 1983]. 1979'da, Levy'nin kısıtlı arama formalizmi (constrained search formalism) Hohenberg-Kohn teoreminin ispatı için sağlam bir katkı sağladı [Levy, 1979], [Levy, 1982]. 1998'e kadar DFT o kadar yaygın ve başarılı oldu ki Nobel Kimya ödülü Walter Kohn ve John Pople'a verildi.

### 3.2. DFT'ye Matematiksel Bir Bakış

Maddenin elektronik yapısını inceleyen yaklaşımların hepsinin temel amacı rölativistik olmayan zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü ve bu çözümü anlayabilmektir.

$$\hat{H}\Psi_i(x_1, x_2, \dots, x_N) = E_i\Psi_i(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (3.1)$$

$\hat{H}$ , M çekirdek ve N elektron içeren bir sistemin Hamiltoniyenidir.  $x_i$ , i'inci elektronun hem konum hem de spin değerlerini içerir.

$$x_i \equiv \{r, \sigma\} \quad (3.2)$$

Hamiltoniyeni Hartree atomik birimlerinde,  $\hbar = m_{elektron} = \frac{4\pi}{\epsilon_0} = 1$  yazacak olursak

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.3)$$

A ve B, M sayıda çekirdeği ve i ve j, N sayıda elektronu simgeler.

İlk iki terim elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerjilerini, diğer üç terim ise sırasıyla elektronlar ile çekirdekler arasındaki çekici elektrostatik etkileşmeyi, elektronlar arasındaki itici potansiyel ve çekirdekler arasındaki itici potansiyeli temsil eder.

Tanımlanan bu sistem, çözümü oldukça zor olan bir çok cisim problemidir (*many body problem*). Problemin çözümü için bazı yaklaşımlardan yararlanır.

### 3.2.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Kütleleri nedeniyle çekirdek elektronla kıyaslandığında çok çok yavaş hareket eder. Bu yüzden elektronları sabit çekirdeğin alanında hareket ediyor olarak düşünebiliriz. Böylece çekirdeklerin kinetik enerjisini sıfır, kendi aralarındaki potansiyel enerjilerini de yalnızca bir sabit olarak ele alabiliriz.

Born-Oppenheimer yaklaşımıyla elektron ve çekirdeğin hareketlerini ayrı ayrı inceleyebiliriz [Born, 1927]. Bu durumda elektronun Hamiltoniyeni şu hale indirgenir.

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{\zeta e} + \hat{V}_{ee} \quad (3.4)$$

Elektronik Hamiltoniyenli Schrödinger denkleminin çözümü

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (3.5)$$

Bu durumda toplam enerji elektronik enerji  $E_e$  ve sabit nükleer itme potansiyeli  $E_\zeta$  olarak yazılabilir.

$$E_{toplam} = E_e + E_\zeta \quad (3.6)$$

Burada

$$E_\zeta = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.7)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı yaygın kullanılan bir yaklaşım olmasına rağmen uyarılmış moleküllerde çok hızlı hareket eden çekirdek durumu gibi durumlarda geçerli olmayabilir [Szabo and Ostlund, 1989].

### 3.2.2. Taban Durumu İçin Varyasyon İlkesi

$\Psi$  durumundaki bir sistem için enerjinin beklenen değeri

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (3.8)$$

Burada  $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dr$

Varyasyon ilkesine göre  $\Psi$  durumu için hesaplanan enerji, gerçek taban durumu enerjisi  $E_0$ 'ın bir üst sınırındadır, yani ya daha büyüktür ya da eşittir. Tüm izinli N-elektron dalga fonksiyonuna bağlı  $E[\Psi]$  fonksiyonelinin tam minimizasyonu gerçek taban durumu  $\Psi_0$  ve enerjisi,  $E[\Psi_0] = E_0$ , verir.

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ce} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (3.9)$$

N elektronlu ve verilen çekirdek potansiyeli  $V_{ext}$  için varyasyon ilkesi, taban durumu  $\Psi_0$  ve taban enerjisi  $E_0[N, V_{ext}]$  ve ilgilenilen diğer özellikleri belirlemek için bir prosedür tanımlar. Başka bir deyişle, taban durumu enerjisi, N elektron sayısı ve çekirdek potansiyelinin bir fonksiyoneli:

$$E_0 = E[N, V_{ext}] \quad (3.10)$$

### 3.2.3. Hartree-Fock Yaklaşımı

1928 yılında, atomların dalga fonksiyonlarını türetmek için Hartree tarafından başarılı bir adım atılmıştır [Hartree, 1928]. Bu yaklaşımla çok-elektron Schrödinger denklemi tek-elektron Schrödinger denklemine dönüştürülmüş ve problem oldukça basitleştirilmiştir. Çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır. Bu durumda elektronik dalga fonksiyonu

$$\begin{aligned}\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) &= \psi_1(x_1) \cdot \psi_2(x_2) \dots \psi_N(x_N) \\ &= \prod_{i=1}^N \psi_i(x_i)\end{aligned}\quad (3.11)$$

şeklinde ifade edilir. Burada elektron-elektron etkileşimlerinin toplamı doğrudan eklenmez, bunun yerine elektron üzerine öteki elektronların ortalama etkisi eklenir. i. elektrona etki eden potansiyel:

$$\hat{V}_i = \hat{V}_{\zeta e} + \hat{V}_H \quad (3.12)$$

eşitliği ile verilir. Hartree potansiyeli

$$\hat{V}_H(x) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (3.13)$$

Hartree potansiyelindeki yoğunluk terimi

$$\rho(r') = \sum_{i \neq j} |\psi_j(r')|^2 \quad (3.14)$$

ile verilir.

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \hat{V}_i \quad (3.15)$$

şeklinde ifade edilen Hamiltoniyeenin beklenen değerini en küçük yapan tek elektron dalga fonksiyonları Hartree denklemi ile verilir:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{\zeta e} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (3.16)$$

Bu yaklaşım, atomdaki elektronların birbirinden bağımsız olarak hareket ettiğini ve her elektronun diğer elektronların ortalama alanı, öz-uyumlu alan (self-consistent field), ile etkileştiğini söyler. Bu tam olarak doğru değildir. Çünkü Coulomb etkileşmesinden dolayı elektronların hareketleri aslında birbirine bağlıdır. Ayrıca, bu fonksiyon parçacık indislerinin değiş-tokuşunda antisimetri özelliğine sahip değildir. Pauli dışarlama ilkesine göre antisimetrik birçok elektron dalga fonksiyonu olmalıdır.

$$\Psi(x_1, x_2) = \psi_1(x_1) \cdot \psi_2(x_2) \equiv \psi_1(x_2) \cdot \psi_2(x_1) \quad (3.17)$$

Bu bir determinanta benzer

$$\begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) \end{vmatrix} \quad (3.18)$$

Hartree yöntemi Pauli ilkesini sağlamaz. Çünkü elektronik dalga fonksiyonu tek tek elektronların dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır ve herhangi iki elektronun yer değiştirmesiyle simetrik kalır. Bu yüzden bu yaklaşım sadece tek elektronlu atomlarda çok kullanışlıdır. Bu metoda 1930 yılında Fock tarafından, bu kez sistemin dalga fonksiyonunun antisimetri özelliğini de sağlayacak şekilde bir değişiklik önerilmiştir [Fock, 1930].

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} [\psi_1(x_1) \cdot \psi_2(x_2) \dots \psi_N(x_N) - \psi_1(x_2) \cdot \psi_2(x_1) \dots \psi_N(x_N) + \dots] \quad (3.19)$$

Bu ifade 1951 yılında Slater tarafından sadeleştirilerek bir Slater determinanı olarak ifade edilmiştir [41].

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & & \psi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \psi_2(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (3.20)$$



Tek Slater determinanti Hartree-Fock yaklaşımında elektronik dalga fonksiyonunu ifade etmekte kullanılırken daha hassas yaklaşımlarda (CI (Configuration Interaction), MCSCF (Multi-Configurational Self-Consistent Field)) Slater determinantlarının bir lineer kombinasyonu gerekmektedir.

Hartree denkleminde benzer olan bu ifade de enerjinin beklenen değerini minimum yapan tek elektron dalga fonksiyonlarını verir, taban durumu enerjisi

$$\begin{aligned}
E_{HF} = & \int \psi_i^*(r) \left( -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \hat{V}_{ext} \right) \psi_i(r) dr \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int \frac{|\psi_i(r)|^2 |\psi_j(r')|^2}{|r - r'|} dr dr' \\
& - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{\psi_i^*(r) \psi_j(r) \psi_i(r') \psi_j^*(r')}{|r - r'|} dr dr'
\end{aligned} \tag{3.21}$$

şeklinde ifade edilir. İkinci terim klasik Coulomb (Hartree) enerjisi, üçüncü terim ise kuantum değiş-tokuş (Fock) enerjisidir ve  $\sigma_i, \sigma_j$  spinleri aynı olduğunda sıfırdan farklıdır.

Hartree-Fock yaklaşımın avantajı tek elektron dalga fonksiyonunu içeren yalnızca bir tane Slater determinanti kullanması, varyasyon ilkesine dayanması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonunu kullanmasıdır. Hartree-Fock yaklaşımında tek bir determinantın kullanılması etkileşmeyen elektronlar sisteminde mümkündür. Gerçek sistemlerde elektronların hareketi, öz uyumlu alan olarak tanımlanan ortalama alanındakinden daha uyumlu olduğu için Hartree-Fock teorisi içinde mevcut olmayan etkileşim enerjisi *Korelasyon Enerjisi* olarak adlandırılır [Löwdin, 1959]. Korelasyon etkileri hesaba katılmadığı için Hartree-Fock teorisi günümüzde oldukça az kullanılmaktadır. Korelasyon hesabı için çok gerçekçi bir metod Configuration Interaction (CI) [Fulde, 1991] yöntemidir. Bu metod, Hartree-Fock dalga fonksiyonu ve taban enerji durumu ve uyarılmış durumları içeren Slater determinantlarının bir birleşimini düşünerek sistematik bir iyileştirme sağlar. Buna rağmen çok fazla konfigürasyon olmasından dolayı bu metod çok güç ve uygulanabilirliği birkaç elektronlu sistemlerle sınırlıdır [Jones and Gunnarson, 1989].

### 3.2.4. Elektron Yoğunluğu

Elektronik bir sistemde, belli bir durumda birim hacimdeki elektron sayısına elektron yoğunluğu denir. Elektron yoğunluğu DFT’de temel büyüklüktür. Bütün elektronların spin koordinatları ve biri dışında bütün uzamsal koordinatlar üzerinden integral olarak tanımlanır ( $x \equiv r, s$ ) [Cuevas and Scheer, 2010]. N atomdan herhangi birinin  $dr$  hacim elemanında bulunma olasılığını belirler.

$$\rho(r) = N \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_N \quad (3.22)$$

$\rho(r)$  belirli bir bölgede bir elektronun bulunma olasılığının bir ölçüsüdür. Üç uzamsal değişkene bağlı, sonsuzda sifıra yaklaşan, integrali toplam elektron sayısını veren, negatif olmayan bir fonksiyondur [Morrell et al., 1975].

$$\int \rho(r) dr = N \quad (3.23)$$
$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0$$

$\rho(r)$  gözlenebilen bir büyüklüktür, deneysel olarak X-ışını kırınımı vb. metotlarla ölçülebilir. Yüksek yoğunluklu değerler atom konumlarını, orta yoğunluklu değerler bağlanmayı, düşük yoğunluklu değerler molekül şeklini ve büyüklüğünü işaret eder.

Atomun çekirdeğinde yoğunluğun uzamsal türevi süreksizdir, çekirdek komşuluğunda belirli bir uç değere sahiptir.

$$\lim_{r_{iA} \rightarrow 0} [\nabla_r + 2Z_A] \bar{\rho}(r) = 0 \quad (3.24)$$

$\bar{\rho}(r)$ ,  $\rho(r)$ ’nin küresel ortalamasıdır.

Yoğunluk çekirdekten uzun menzil uzaklaşmada asimptotik üstel azalır.

$$\rho(r) \sim e^{-2\sqrt{2I_{min}}r} \quad (3.25)$$

$I_{min}$  tam birinci iyonizasyon potansiyelidir.

Elektron yoğunluğu için standart birinci derece pertürbasyon teorisini kullanarak elde edilen bazı sonuçlar da şunlardır.  $\Psi_k^o$  durumu tek elektron pertubasyonu  $\Psi_k^o \Delta V = \sum_i \Delta v(r_i)$  ile  $\Psi_k = \Psi_k^o + \Psi_k^1$  durumuna perturbe olsun. Enerji değişimi

$$E_k^{(1)} = \int \Psi_k^{o*} \Delta V \Psi_k^o dx^N = \int \rho_k(r_1) \Delta v(r_1) dr_1 \quad (3.26)$$

Perturbe dalga fonksiyonu ise

$$\Psi_k = \Psi_k^o + \sum_{j \neq k} \frac{\langle \Psi_j^o | \Delta V | \Psi_k^o \rangle}{E_k^o - E_j^o} \Psi_j \quad (3.27)$$

Bu durumda elektron yoğunluğu değişimi

$$\begin{aligned} \Delta \rho_k(r_1) &= N \int \dots \int (\Psi_k^* \Psi_k - \Psi_k^{o*} \Psi_k^o) ds_1 dx_2 \dots dx_N \\ &= 2N \operatorname{Re} \left\{ \sum_{j \neq k} \frac{\langle \Psi_j^o | \Delta V | \Psi_k^o \rangle}{E_k^o - E_j^o} \int \dots \int \Psi_k^{o*} \Psi_j^o ds_1 dx_2 \dots dx_N \right\} \\ &= \int \frac{\delta \rho_k(r_1)}{\delta v(r_2)} \Delta v(r_2) dr_2 \end{aligned} \quad (3.28)$$

Burada fonksiyonel türev

$$\begin{aligned} \frac{\delta \rho_k(r_1)}{\delta v(r_2)} &= \frac{\delta \rho_k(r_2)}{\delta v(r_1)} \\ &\equiv 2N^2 \cdot \frac{\sum_{j \neq k} [\int \dots \int \Psi_j^{o*} \Psi_k^o ds_2 dx_1 dx_3 \dots dx_N] [\int \dots \int \Psi_k^{o*} \Psi_j^o ds_1 dx_2 \dots dx_N]}{E_k^o - E_j^o} \end{aligned} \quad (3.29)$$

Bu büyüklük doğrusal yanıt fonksiyonu olarak adlandırılır. Denklemdaki simetriye göre 1 noktasındaki perturbasyon 2 noktasında bir yoğunluk değişimine

neden olur, aynı perturbasyon 2 noktasında meydana gelirse bu sefer 1 noktasında aynı yoğunluk değişimine neden olur [Parr and Yang, 1989].

### 3.2.5. Thomas-Fermi Modeli

Çok parçacık sisteminin geleneksel yaklaşımları temel büyüklük olarak, sistemin bütün bilgisini içerdiği için dalga fonksiyonunu alıyorlardı. Dalga fonksiyonu  $3N$  uzay koordinatı ve  $N$  spin olmak üzere  $4N$  değişkene bağlı olması nedeniyle oldukça karmaşık bir büyüklüktür. İlk DFT, modern kuantum mekaniğinin ilk yıllarında Thomas ve Fermi tarafından ortaya atıldı [Thomas, 1926], [Fermi, 1928]. Thomas ve Fermi toplam enerjiyi

$$E[\rho(r)] = T_{TF}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \quad (3.30)$$

Şeklinde ifade ettiler. Burada

$$T_{TF}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (2\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} d^3r \quad (3.31)$$

etkileşmeyen, düzgün elektron gazının kinetik enerjisi ve

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' d^3r \quad (3.32)$$

Hartree terimidir.

Toplam enerji denklemindeki doğru yoğunluğu belirleyebilmek için bir varyasyonel ilkesi kullandılar. Sistemin taban durumunun,  $\int \rho(r)dr = N$  şartı altında enerjiyi minimize eden  $\rho(r)$  yoğunluğuyla bağlantılı olduğunu kabul ettiler. Çoğu uygulama için bu yaklaşım yeterince doğru değildir. Bu, kinetik enerjinin bütünüyle yerel alınmasından kaynaklanmaktadır.

### 3.2.6. Hohenberg-Kohn Teoremi

Taban durumu elektronik yapı problemini çözmek için şimdiye kadar incelediğimiz yaklaşımları kullanarak oluşturulan geleneksel yöntemi özetleyecek olursak, öncelikle bir dış potansiyel alınır, dalga fonksiyonunu elde etmek için Schrödinger denklemi çözülür, bulunan bu dalga fonksiyonu, elektron yoğunluğu veya diğer özellikleri bulmak için kullanılır.  $3N$  elektronik konuma dayalı bir antisimetrik (problemi  $N!$  kadar büyütür) dalga fonksiyonu için bu denklemin çözülmesi gerekmektedir. Bu, az sayıda elektron içeren bir sistem için bile hesaplaması oldukça zor bir durumdur. DFT'ye göre dalga fonksiyonu ve ondan türetilen bütün fiziksel özellikler taban durumu elektron yoğunluğundan yola çıkılarak hesaplanabilir.

1964'te Hohenberg ve Kohn iki teorem ortaya attılar [Hohenberg and Kohn, 1964]. Birinci teoreme göre elektron yoğunluğu dış potansiyeli bir sabit farkıyla belirler. Bu duruma göre dış potansiyel ve toplam elektron sayısı ile belirlenebilen Hamiltoniyen de tek başına elektron yoğunluğu ile belirlenebilir. Böylece dalga fonksiyonu ve buna bağlı bütün fiziksel özellikler hesaplanabilir. Buna göre dış potansiyel ve buna bağlı Hamiltoniyen elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak adlandırılabilir.

Bu teoremin ispatı *reductio ad absurdum*, bir şeyin mantıksızlığının ispatı ile yapılmıştır. Birbirinden bir sabit kadar farklı ve taban durumu için aynı  $\rho(r)$  yoğunluğunu veren  $V_{ext}(r)$  ve  $V'_{ext}(r)$  dış potansiyelleri için normalize dalga fonksiyonları  $\Psi$  ve  $\Psi'$  farklı olmasına rağmen taban durum yoğunlukları aynı olan iki  $\hat{H}$  ve  $\hat{H}'$  Hamiltoniyeli alalım.

$\hat{H}$  problemi için deneme fonksiyonu olarak  $\Psi'$  alalım.

$$\begin{aligned} E_o &< \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ E_o &< E'_o + \int \rho(r) [V_{ext}(r) - V'_{ext}(r)] dr \end{aligned} \quad (3.33)$$

Burada  $E_o$  ve  $E'_o$  sırasıyla  $\hat{H}$  ve  $\hat{H}'$  için taban durumu enerjileridir. Benzer şekilde  $\hat{H}'$  problemi için deneme fonksiyonu olarak  $\Psi$  alalım.

$$\begin{aligned}
E'_o &< \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \\
E'_o &< E_o + \int \rho(r) [V'_{ext}(r) - V_{ext}(r)] dr
\end{aligned} \tag{3.34}$$

Bu iki eşitsizliği toplarsak

$$E_o + E'_o < E'_o + E_o \tag{3.35}$$

çelişkisi ortaya çıkar. Bu durumda taban durumu için aynı  $\rho(r)$  yoğunluğunu veren iki farklı dış potansiyel var olamaz. Böylece  $\rho(r)$  yoğunluğunun N elektron sayısı ve  $V_{ext}(r)$  dış potansiyelini ve sonuç olarak taban durumu için bütün fiziksel özellikleri belirlediğini söyleyebiliriz.

Bu durumda toplam enerji

$$E[\rho] = E_{\zeta e}[\rho] + T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \int \rho(r) V_{\zeta e}(r) dr + F_{HK}[\rho] \tag{3.36}$$

olarak yazılabilir. Burada  $F_{HK}[\rho]$ , yoğunluğun evrensel fonksiyonudur

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] \tag{3.37}$$

Eğer bu fonksiyonel bilinirse Schrödinger denklemi tam olarak çözülebilir. Fonksiyonelin barındırdığı  $T[\rho]$ ,  $E_{ee}[\rho]$  fonksiyonellerinin tam açık hallerini bulmak DFT için esas meseledir.

İkinci teoreme göre  $F_{HK}[\rho]$  fonksiyoneli sadece ve sadece verilen yoğunluk gerçek taban durumu yoğunluğuyorsa en düşük enerjiyi verir. Bu varyasyonel ilkesinden başka bir şey değildir.

$$E_o \leq E[\rho] = T[\rho] + E_{\zeta e}[\rho] + E_{ee}[\rho] \tag{3.38}$$

Diğer bir deyişle  $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ ,  $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$  gibi sınır şartlarını sağlayan ve bir dış potansiyelle ilişkili herhangi bir  $\tilde{\rho}(r)$  deneme yoğunluğu için denklemden elde

edilen enerji  $E_0$  taban durumu enerjisine bir üst sınırdadır. Varyasyonel ilkesinin uygulanabilirliği taban durumuyla sınırlıdır, bu yöntemin uyarılmış duruma yaygınlaştırılması kolay değildir.

Yoğunluğun sistemi nitelendirildiğinin önemli bir kanıtı da 1979 yılında Levy tarafından yapılmıştır [Levy, 1979].

### 3.2.7. Kohn-Sham Metodu

DFT için verilen Thomas-Fermi modelinin zayıf kalmasındaki en önemli faktör kinetik enerji için eksik bir yaklaşım sunmasıydı. Kohn ve Sham 1965'te bu problemi çözmek için bir yaklaşım geliştirdiler [Kohn and Sham, 1965].

Etkileşmeyen bir referans sisteminin tam kinetik enerjisini aynı yoğunluklu etkileşen bir sisteminkiyle hesaplamayı önerdiler.

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (3.39)$$

$\psi_i$ , etkileşmeyen tek-parçacık orbitalleridir.  $T_s$ , sistemin doğru kinetik enerjisi değildir. Bunu  $F[\rho]$  fonksiyoneli ayırımı yaparak açıkladılar.

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (3.40)$$

$J[\rho]$ , elektron-elektron etkileşmesinin klasik parçası (Hartree terimi),  $E_{XC}[\rho]$  ise değiş tokuş- korelasyon (exchange-correlation) enerjisidir.

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (3.41)$$

Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi  $E_{XC}$ , bilinmeyen her şeyi içeren bir fonksiyoneldir.  $E_{XC}$  için uygun bir yaklaşım bulunabilirse taban durumu enerjisi ve yoğunluğun açık fonksiyoneli olan her büyüklük hesaplanabilir. Bu fonksiyoneli

çözmenin LDA (Local Density Approximation), GGA (Generalized Gradient Approximation), hibrit fonksiyoneller gibi bazı yolları vardır.

Etkileşen gerçek sistemin yoğunluğuyla aynı yoğunluklu etkileşmeyen referans sisteminin orbitallerini belirlemek için etkin bir  $V_s$  potansiyeli tanımlayalım, bunun için etkileşen sistemin enerjisini

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{\text{çe}}[\rho]$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' d^3r + E_{XC}[\rho] + \int \rho(r) V_{\text{çe}}(r) dr \quad (3.42)$$

şeklinde yazalım. Varyasyonel ilkesini uygularsak,  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$  ortonormallik şartı altında bu enerjiyi minimize etmek için  $\{\psi_i\}$  orbitalleri Kohn-Sham eşitliğini sağlamalıdır.

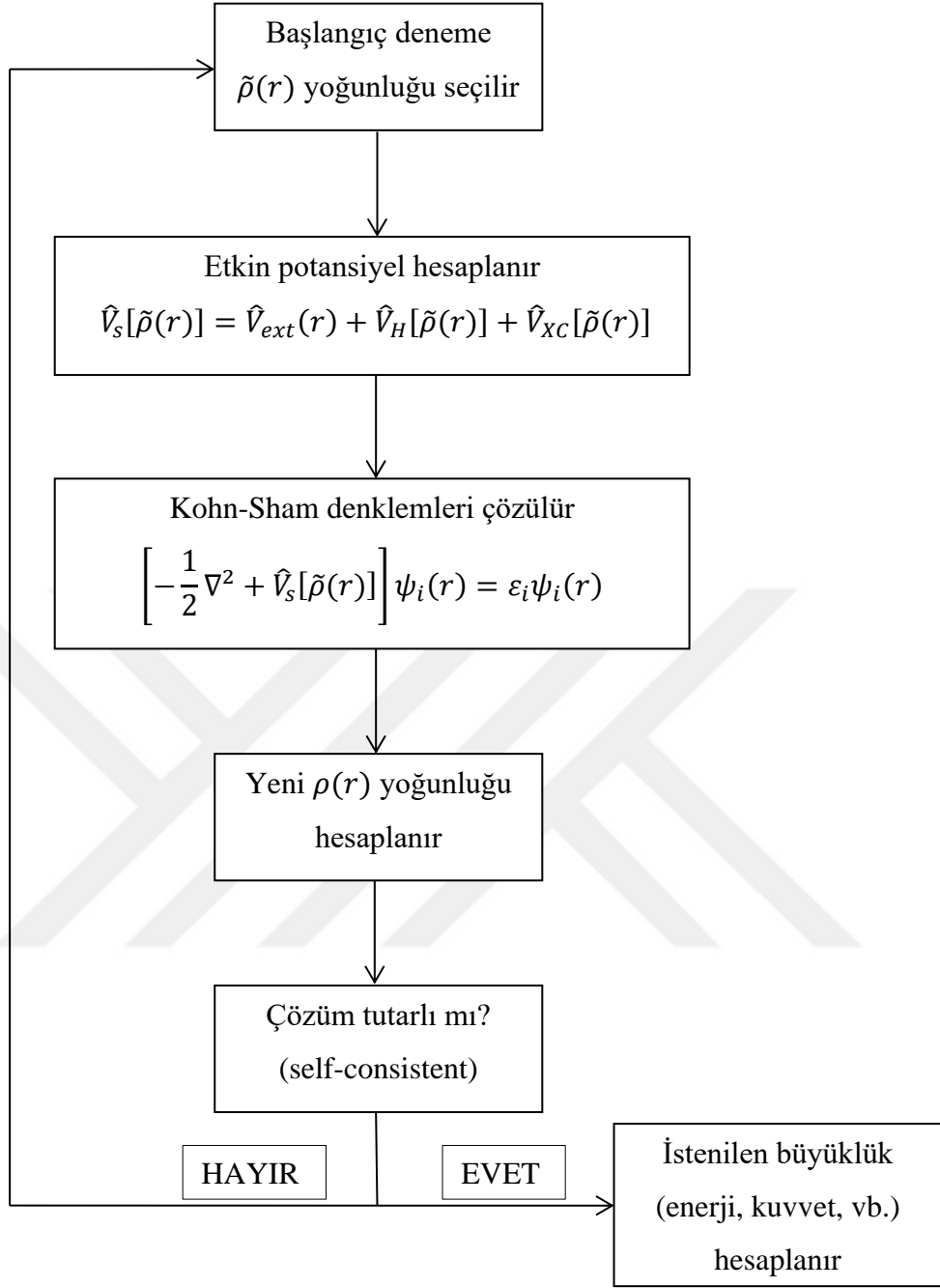
$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_s[\rho(r)] \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r)$$

(3.43)

$$\hat{V}_s[\rho(r)] = \hat{V}_{\text{ext}}(r) + \hat{V}_H[\rho(r)] + \hat{V}_{XC}[\rho(r)]$$

Elektronik yapı probleminin bilgisayar destekli çözümü için geliştirilen programlar Şekil 3.1'de gösterilen algoritmaya göre Kohn-Sham denklemlerini öz-uyumlu olarak çözmeye çalışırlar.





Şekil 3.1: Öz-uyumlu (self-consistent) Kohn-Sham akış diyagramı.

Değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli  $V_{XC}$ , değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi  $E_{XC}$ 'in  $\rho$  yoğunluğuna bağlı fonksiyonel türevi olarak tanımlanır.

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (3.44)$$

Eğer  $E_{XC}$  ve  $V_{XC}$ 'in tam halleri bilinebilseydi Kohn-Sham metoduyla tam enerjiye ulaşılabilirdi. Bundan sonraki bölümde bu problemi çözmek için geliştirilmiş iki yaklaşım incelenecektir.

### 3.2.8. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Bu yaklaşımın temelinde düzgün elektron gazı yaklaşımı vardır. Bu, pozitif bir arka plan yük dağılımında toplam yükün nötral olduğu, etkileşen elektronların oluşturduğu bir sistemdir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi  $E_{XC}$ , tüm uzay üzerinden bir integrale ifade edilir.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho(r)) d^3r \quad (3.45)$$

$\epsilon_{XC}$ ,  $\rho(r)$  yoğunluklu düzgün elektron gazında parçacık başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisidir.  $\epsilon_{XC}(\rho(r))$  büyüklüğü değiş-tokuş ve korelasyon katkıları olarak ikiye ayrılabilir.

$$\epsilon_{XC}(\rho(r)) = \epsilon_X(\rho(r)) + \epsilon_C(\rho(r)) \quad (3.46)$$

Bu enerjinin değiş-tokuş kısmı 1926 yılında birbirinden bağımsız olarak Heisenberg [Heisenberg, 1926] ve Dirac [Dirac, 1926] tarafından ifade edilmiştir.

$$\epsilon_X(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.47)$$

Enerjinin korelasyon kısmı  $\epsilon_C$  için bu tür açık ifade olmamakla beraber Ceperley ve Alder tarafından yapılmış, elektron gazı için oldukça doğru kuantum Monte Carlo (QMC) simülasyonları mevcuttur [Ceperley and Alder, 1980]. Bu değerler interpolate edilerek, Perdew ve Zunger tarafından analitik bir ifade elde edilmiştir [Perdew and Zunger, 1981].

$$\begin{aligned}\epsilon_C &= -0.1423(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s)^{-1} & r_s \geq 1 \\ &= -0.048 + 0.0311\ln(r_s) - 0.0116r_s + 0.002r_s\ln(r_s) & 0 \leq r_s \ll 1\end{aligned}\quad (3.48)$$

$$r_s = \left(\frac{4\pi\rho(r)}{3}\right)^{\frac{1}{3}}, \text{ Wigner-Seitz yarıçapıdır.}$$

Parr ve Yang [Parr and Yang, 1989] tarafından sonsuz zayıf ve sonsuz güçlü korelasyon durumları için yüksek ve düşük yoğunluk limitlerindeki başka bir ifade ise

$$\begin{aligned}\epsilon_C &= A \ln(r_s) + B + r_s(C \ln(r_s) + D) & \text{yüksek yoğunluk} \\ \epsilon_C &= \frac{1}{2} \left( \frac{g_0}{r_s} + \frac{g_1}{r_s^{\frac{3}{2}}} + \dots \right) & \text{düşük yoğunluk}\end{aligned}\quad (3.49)$$

Bunlar dışında geliştirilmiş (VWN) [Vosko et al., 1980], (PZ81) [Perdew and Zunger, 1981], (CP), (PW92) [Cole and Perdew, 1982] gibi yaklaşımlar da mevcuttur.

### 3.2.9. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı

Çoğu araştırmacı tarafından, LDA'deki hatanın ana kaynağının değiş-tokuş enerjisi olduğu belirtilmiştir [Tong and Sham, 1966], [Jones and Gunnarsson, 1985], [Perdew, 1985], [Wang and Overhauser, 1986]. LDA'in ötesine geçmek için atılmış ilk mantıklı adım, gerçek elektron gazının homojen olmamasını dikkate alarak, sadece  $\rho(r)$  elektron yoğunluğunu kullanmayı değil, yoğunluğu  $\nabla\rho(r)$  yoğunluk eğimi bilgisiyle desteklemek olmuştur. Perdew değiş-tokuş enerjisinde sadece %1'lik hata bırakan bir model önerdi [Perdew, 1985]. Bu model daha sonra daha da

sadeleştirilerek genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GGA) olarak adlandırıldı [Perdew and Yue, 1986].

$$E_X^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int (\rho(r))^{\frac{4}{3}} F(s) d^3r \quad (3.50)$$

$$s = \frac{|\nabla\rho(r)|}{2k_F\rho(r)}$$

Burada  $k_F$ , yerel Fermi dalga vektörüdür

$$k_F = (3\pi^2\rho(r))^{\frac{1}{3}} \quad (3.51)$$

ve değiş-tokuş iyileştirme faktörü

$$F(s) = (1 + 1.296s^2 + 14s^4 + 0.2s^6)^{\frac{1}{15}} \quad (3.52)$$

LDA  $F(s) = 1$ 'e karşılık gelir,  $F(s)$ 'in başka biçimleri de önerilmiştir; [Becke, 1986], PW91x [Perdew and Wang, 1992], PBE [Perdew et al., 1996], rPBE [Zhang and Yang, 1998].

GGA için korelasyon enerjisi için değişik yaklaşımlar önerilmiştir PW91c [Perdew et al., 1992], [Perdew, 1986], LYP [Lee et al., 1988].

Değiş-tokuş korelasyon enerjisi için bir diğer yaklaşım 1993 yılında Becke tarafından geliştirildi (BLYP) [Becke, 1993], (B3LYP) [Stephens et al., 1994]. Bu yaklaşımda hibrit fonksiyonel, HF tam değiş-tokuş fonksiyoneli ile istenilen sayıda DFT değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin lineer kombinasyonundan oluşur.

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_x(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_c(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad (3.53)$$

$a_0 = 0.2$ ,  $a_x = 0.72$  ve  $a_c = 0.81$  deneysel ölçek parametreleridir.  $E_X^{GGA}$  Becke 88 değiş-tokuş fonksiyoneli,  $E_C^{GGA}$  Lee, Yang ve Parr korelasyon fonksiyoneli ve  $E_C^{LDA}$  Vosko, Wilk ve Nusair korelasyon fonksiyoneli.

### 3.2.10. Periyodik Sınır Koşulları ve Düzlem Dalgalar

Bulk bir sistemin özelliklerini incelerken yüzey etkileriyle ilgilenmeyiz. Hesapsal yöntemi kolaylaştırmak için az sayıda parçacıktan oluşan sistemler oluşturulur. Yüzey alanı,  $N^{-\frac{1}{3}}$  oranında azalır, bu yüzden küçük sistemler için yüzey atomları bütün sistemdeki atomların büyük bir oranını oluşturur. Yüzey etkilerini azaltmak için büyük sistemler seçmek ise hesaplama boyutunu oldukça arttıracaktır.

Periyodik sınır koşullarını kullanarak yüzey etkileri ortadan kaldırılabilir. Kübik bir benzetim kutusu bütün uzay boyunca kopyalanarak sonsuz bir örgü oluşturulur. Benzetim esnasında, merkez kutudaki bir molekül hareket ettiğinde diğer kutulardaki periyodik yansımaları da aynı şekilde hareket edecektir. Böylece, bir molekül merkezi kutuyu terk ederse yansımalarından biri diğer yüzden içeri girecektir. Merkezi kutunun sınırlarında duvar yoktur dolayısıyla sistemin yüzeyi de yoktur. Merkezi kutu  $N$  molekülün konumlarını ölçmek için yeterli bir koordinat sistemi oluşturur.

Sistem boyutu ve atomlar arasındaki etkileşime bağlı olarak sadece sonlu sayıdaki yansıma hücrelerini hesaba katmak iyi bir yaklaşımdır. Sistem yeterince büyük veya etkileşim alanı yeterince kısaysa kuvvetleri hesaplamak için sadece birkaç yansıma hücresini hesaba katmak yeterlidir. Ewald toplamı adı verilen bir teknik, etki kırpması düzeltilmesini hesaplamak için kullanılabilir.

Bloch teoremine göre özdeğer fonksiyonları,

$$\psi_k(r) = U_k(r)e^{ikr} \quad (3.54)$$

formunda olmalıdır.  $U_k(r)$ , periyodiktir ve ters örgü vektörlü düzlem dalgaların toplamı olarak yazılabilir.

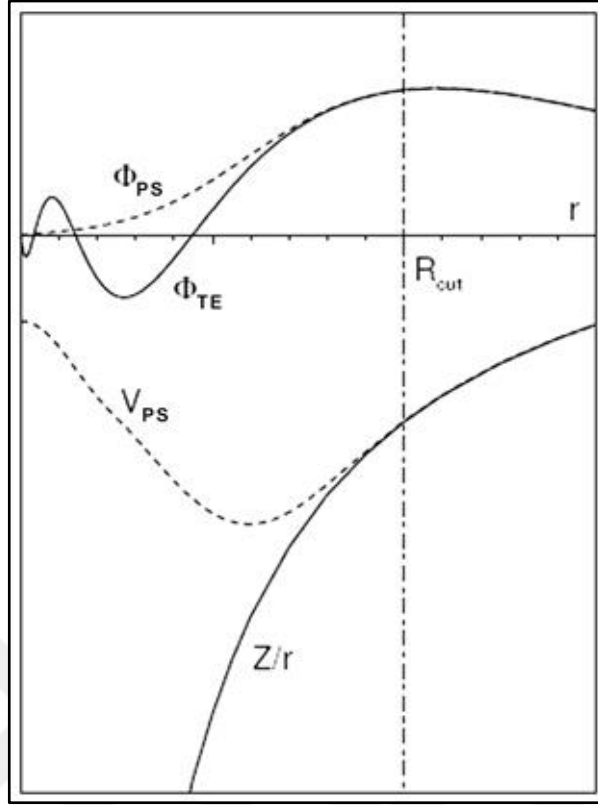
$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G c_k e^{iGr} \quad (3.55)$$

$\Omega$ , kutu hacmidir. Sıklıkla sadece  $k = 0, \Gamma$  noktası dikkate alınır, diğer durumlarda birinci Brillouin bölgesinin etkili bir örnekleme için, k-noktaları kümesi seçim metodu olan Monkhorst-Pack ağı kullanılır [Monkhorst and Pack, 1976].

Bu açılıma, düzlem-dalga açılımı adı verilir. Bu yaklaşımla baz, iyon konumlarından bağımsızdır sadece G parametresi baz boyutunu belirler. Genellikle çok sayıda düzlem dalğanın gerekmesi bu açılımın dezavantajıdır. Bunu aşmak için pseudo-potansiyel yaklaşımı kullanılır.

### 3.2.11. Pseudo-Potansiyeller

Bir atomun en dış elektron kabuğunda yer alan, en yüksek enerjili elektronlarına değerlik (valans) elektronları denir. Bu elektronlar, elementlerin kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol alırlar. Atomun geri kalan elektronları çekirdek (core) elektronları olarak adlandırılır. İç kabuklardaki bu elektronlar oldukça güçlü bağlıdırlar ve atomların kimyasal bağ oluşumlarında önemli rol almazlar. Bununla beraber atom çekirdeğini kısmen perdelerler. Bu yüzden atom çekirdeğiyle beraber nerdeyse durağan bir çekirdek oluştururlar. Donmuş-çekirdek (*frozen-core*) yaklaşımında çekirdek elektronlarının valanstaki değişikliklerden etkilenmediği varsayılır. Kimyasal reaksiyonlarda çekirdek elektronları sanki bir seyirci gibi etkisiz kalmaktadır. Değerlik kaynaklı kimyasal özelliklerle ilgilendiğimiz için çekirdek elektronlarının etkisini etkin bir potansiyel (Pseudo-Potansiyel) ile yer değiştirebiliriz [Schwerdtfeger, 2011]. Bu aynı zamanda hesaplama boyutunu da oldukça düşürecektir. Bu tür bir yaklaşımı ilk olarak Fermi [Fermi, 1934] ve Hellmann [Hellmann, 1935] önermiştir. İlk ciddi teorik temelini tekli değerlik elektron sistemleri için James C. Phillips ve Leonard Kleinman [Phillips and Kleinman, 1959], [Phillips, 1958] atmış, Weeks ve Rice çoklu değerlik elektron sistemleri için genişletmişlerdir [Weeks and Rice, 1968].



Şekil 3.2: Tüm-elektron dalga fonksiyonu (düz çizgi) ile Pseudo dalga fonksiyonu (kesikli çizgi) ve bunlara karşılık gelen Coulomb potansiyeli ve Pseudopotansiyel.

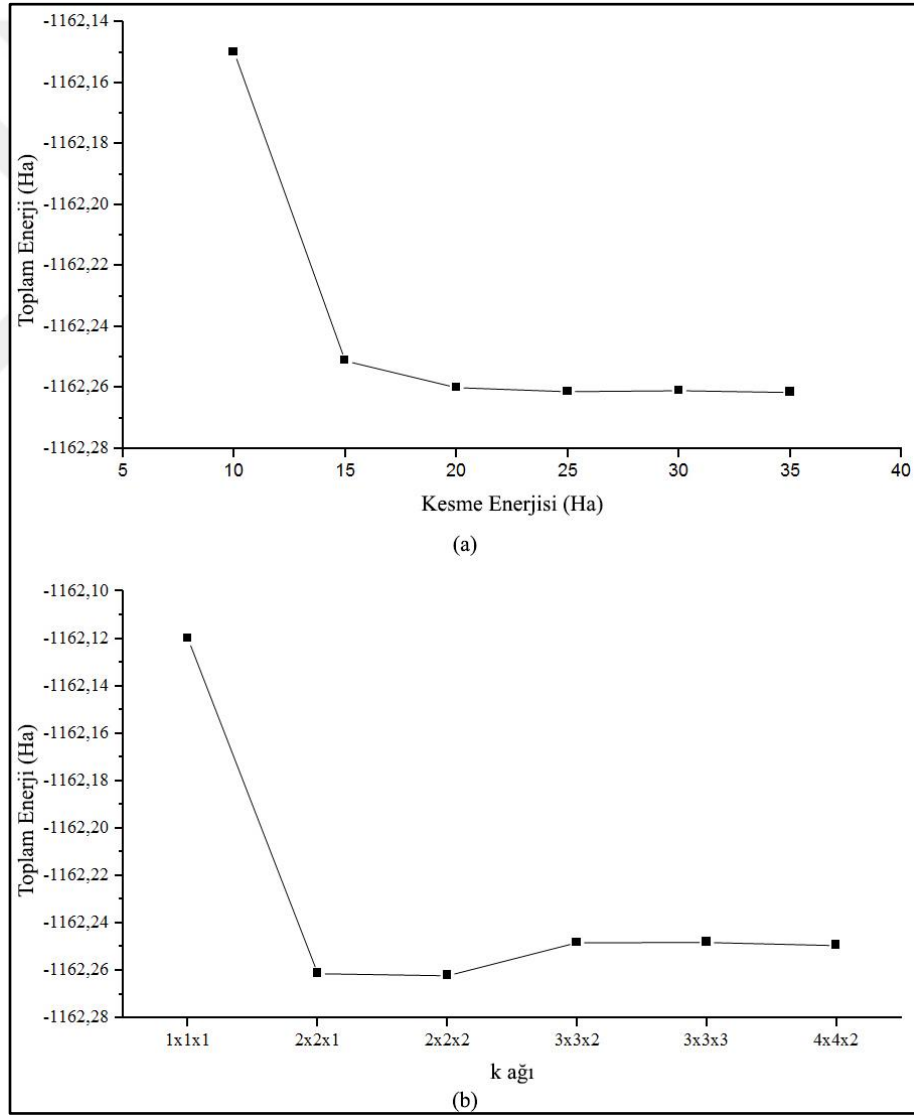
Pseudopotansiyel, kesme yarıçapının ( $R_{cut}$ ) ötesinde Coulomb potansiyelinin yerini alır. Benzer şekilde pseudo dalga fonksiyonu da bu yarıçap ötesinde gerçek tüm-elektron dalga fonksiyonuyla uyumludur, Şekil 3.1. Bununla beraber çekirdek bölgesinin dışında elde edilen yük yoğunlukları gerçek yük yoğunluğuna özdeş olmalıdır. Bu yüzden çekirdek bölgesi ötesinde gerçek ve pseudo dalga fonksiyonlarının genliklerinin karesinin integrali özdeş olmalıdır Denklem (3.56). Bu şart norm-koruma (norm conserving) olarak bilinir.

$$\iint_0^{r_c^i} r^2 |\Phi_i(r, \epsilon')|^2 dr d\Omega = \iint_0^{r_c^i} r^2 |\Phi_i^{PS}(r, \epsilon')|^2 dr d\Omega \quad (3.56)$$

### 3.3. Yöntemin Uygulanması

Selenyum ve kükürt içeren,  $A^3B^3C_2^6$  formüllü, yarı iletken kalkogenid bileşikler  $TlInS_2$ ,  $TlGaSe_2$  ve  $TlGaS_2$  kristallerinin temel düzey (ground state) hesaplamalarının yapılması için yapısal en iyileştirme yapılması gerekmektedir.

Düzlem dalga kesme enerjisi ve uygun k ağını belirlemek için yakınsama testleri uygulanmıştır, Şekil 3.2. 25 Ha. ve  $2 \times 2 \times 2$  k ağı hesaplar için en uygun olarak seçilmiştir. Bu k ağı,  $0,066218, 0,066218, 0,032533 \text{ \AA}^{-1}$  k nokta aralıklarına karşılık gelir.



Şekil 3.3: (a) Kesme enerjisi, (b) k ağı için toplam enerji yakınsama testi.



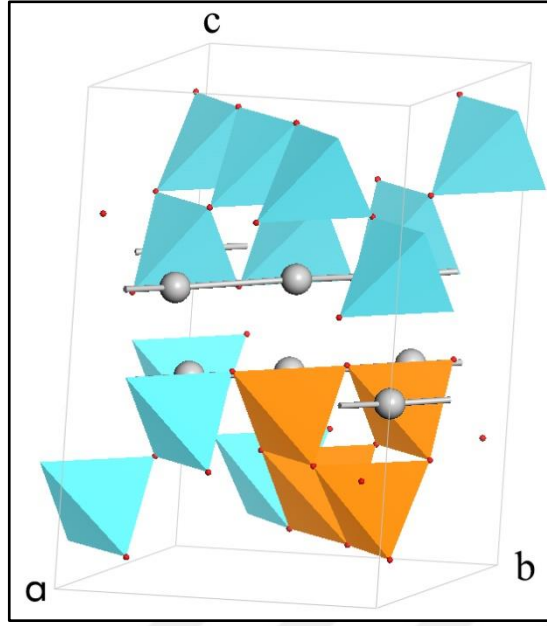
Kristallerin literatürden elde edilen yapısal bilgileri ve atomik koordinatları [Henkel et al., 1982], [Delgado, 2007], [Kashida and Kobayashi, 1999] ve değiş-tokuş korelasyon potansiyeli için çoğu durumda en başarılı bulunan [Haas et al., 2009] Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) fonksiyoneli [Perdew et al., 1996] kullanılarak Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımına göre ultrasoft [Vanderbilt, 1990] ve norm-koruma (normconserving), doğrusal olmayan çekirdek düzeltmelerine [Louie, 1982] sahip Troullier-Martins [Troullier and Martins, 1991] pseudopotansiyeller ile ilkel birim hücrelerinin yapısal en iyileştirilmesi yapılmış, ilkel ve konvansiyonel birim hücrelerin kristalografik verileri elde edilmiştir. Simetri ögesi içeren atomik uzaklıklar ve açılar sunulmuştur.

Optimize edilen ilkel birim hücreler kullanılarak elektronik bant yapı hesaplamaları yapılmıştır. Bu hesaplamalara göre kristallerin bant yapı grafikleri, toplam ve elementer DOS grafikleri çizilmiştir. Elektron bulut yoğunlukları resmedilmiştir.

Titreşim özelliklerini incelemek için norm-koruma (normconserving) pseudopotansiyeller kullanılarak optimize edilmiş ilkel birim hücreler kullanılmıştır. Kristallerin tam fonon durum yoğunluğu ve elementer fonon durum yoğunluk grafikleri ile fonon dispersiyon grafikleri çizilmiştir.

### **3.3.1. Kristal Yapısı**

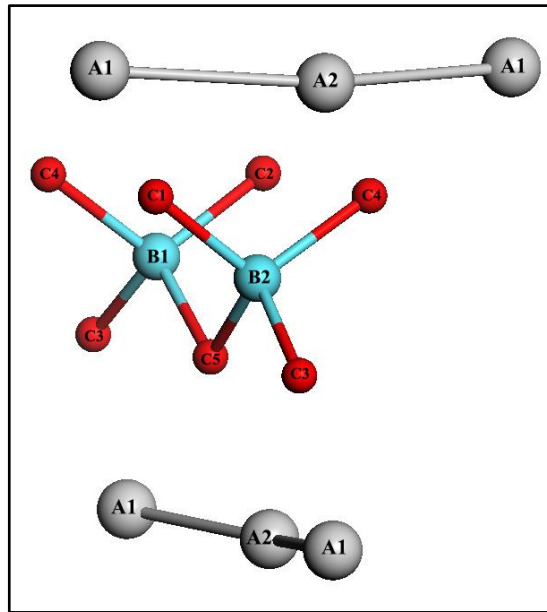
Tez çalışmamızda incelediğimiz üç kristal de kalkogen katmanlı yapıya sahip yarı iletken bileşiklerdir. Taban merkezli monoklinik sistemde kristalleşirler ve C2/c uzay grubundadırlar. Ga<sub>4</sub>Se<sub>10</sub> çokyüzlülerinden oluşan ardışık katmanlar birbirlerine 90° dönüktürler [Henkel et al., 1982], Şekil 3.3.



Şekil 3.4:  $\text{GaSe}_4$  dörtyüzlüsü ve  $\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$  çokyüzlüsü.

### 3.3.2. Kristal Simetrisi

Üç kristalin sahip olduğu ortak simetriyi göstermek için hazırladığımız yerleşim şemasında, Şekil 3.4,  $A \equiv \text{Tl}$ ,  $B \equiv \text{Ga}$  veya  $\text{In}$  ve  $C \equiv \text{S}$  veya  $\text{Se}$  elementlerini temsil etmektedir. Atomların oluşturduğu simetri işlemleri Tablo 3.1 ve Tablo 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.5: Kristaller için atomik yerleşim şeması.

Tablo 3.1: Atomlar arası simetri işlemleri.

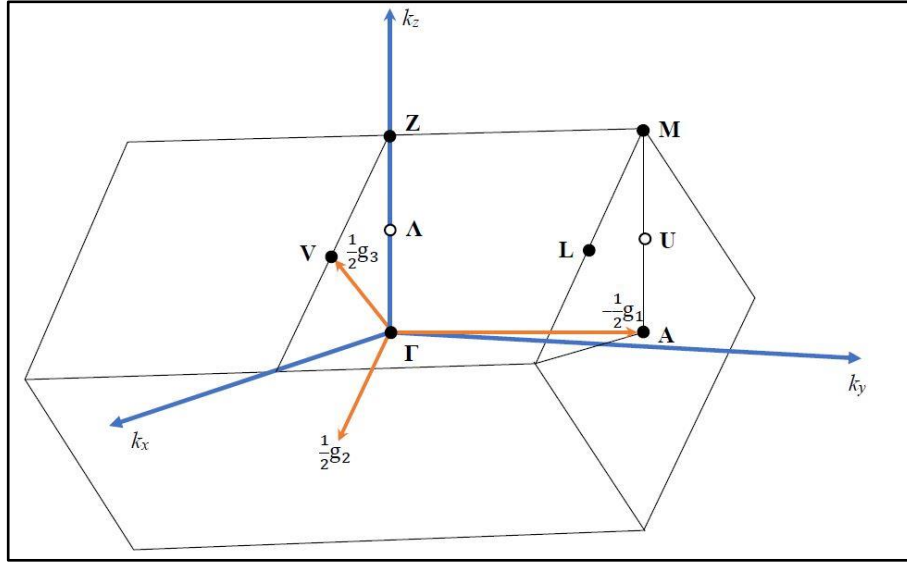
A1-A2 (xiii)	B2-C1 (i)
A1-A2 (iv)	B2-C3 (vi)
A1-C3 (iii)	B1-C5 (ii)
B1-C2 (vii)	B2-C5 (vii)
B1-C3 (vii)	C1-B2 (ii)
B1-C4 (vii)	C2-B1 (iv)

Tablo 3.2:  $A^3B^3C_2^6$  formüllü kristaller için simetri işlemleri.

Numara	x	y	z	Simetri Elemanı
i	x	y	z	Özdeşlik
ii	-x	y	$-z + \frac{1}{2}$	Dönme eksen
iii	-x	-y	-z	Evirme merkezi
iv	x	-y	$z + \frac{1}{2}$	Kayma düzlemi
v	$x + \frac{1}{2}$	$y + \frac{1}{2}$	z	Örgü vektörü
vi	$-x + \frac{1}{2}$	$y + \frac{1}{2}$	$-z + \frac{1}{2}$	Vida eksen
vii	$-x + \frac{1}{2}$	$-y + \frac{1}{2}$	-z	Evirme merkezi
viii	$x + \frac{1}{2}$	$-y + \frac{1}{2}$	$z + \frac{1}{2}$	Kayma düzlemi

### 3.3.3. Brillouin Bölgesi

Taban merkezli monoklinik yapıya ait Brillouin bölgesi ve özel k noktaları Şekil 3.5 ve Tablo 3.3'te gösterilmiştir [Bradley and Cracknell, 1972].



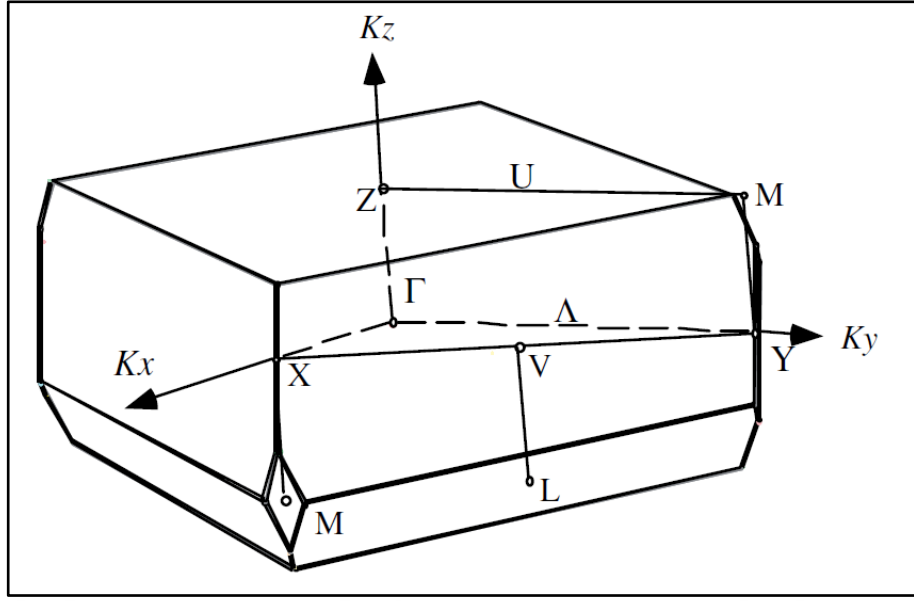
Şekil 3.6: Brillouin bölgesi ve özel k noktaları.

Tablo 3.3: Taban merkezli monoklinik yapıya ait Brillouin bölgesi grup, simetri grubu koordinatları.

Nokta	Koordinatlar	Grup	Grup elemanları
Γ	(000)	2/m (C <sub>2h</sub> )	E, C <sub>2z</sub> , I, σ <sub>z</sub>
A	( $\frac{1}{2}$ 00)	2/m (C <sub>2h</sub> )	E, C <sub>2z</sub> , I, σ <sub>z</sub>
Z	(0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ )	2/m (C <sub>2h</sub> )	E, C <sub>2z</sub> , I, σ <sub>z</sub>
M	( $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ )	2/m (C <sub>2h</sub> )	E, C <sub>2z</sub> , I, σ <sub>z</sub>
L	( $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$ )	1 (C <sub>i</sub> )	E, I
V	(00 $\frac{1}{2}$ )	$\bar{1}$ (C <sub>i</sub> )	E, I
Λ	(0 $\bar{\alpha}\alpha$ )	2 (C <sub>2</sub> )	E, C <sub>2z</sub>
U	( $\frac{1}{2}$ $\bar{\alpha}\alpha$ )	2 (C <sub>2</sub> )	E, C <sub>2z</sub>

$$0 < \alpha < \frac{1}{2}$$

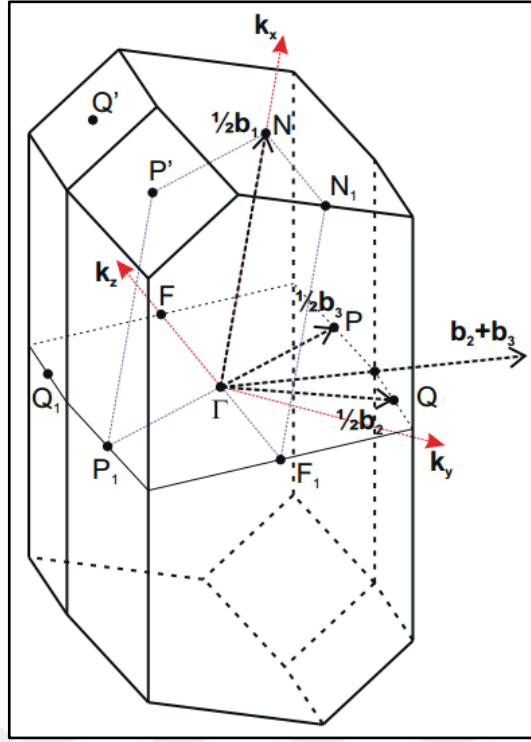
TlGaSe<sub>2</sub> ve TlGaS<sub>2</sub> için yapılmış hesapsal çalışmalarda kullanılmış [Kashida et al., 2006], [Bercha et al., 2011] Brillouin bölgesi ve özel k noktaları Şekil 3.6, Tablo 3.4, Şekil 3.7 ve Tablo 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.7: Taban merkezli monoklinik yapıya ait Brillouin bölgesi ve özel k noktaları.

Tablo 3.4: Ters birim hücredeki özel k noktaları.

	$k_x$	$k_y$	$k_z$
$\Gamma$	0	0	0
Z	0	0	0,5
X	1	0	0
Y	0	1	0
V	0,5	0,5	0
M	1	0	-0,5
L	0,5	0,5	0,5



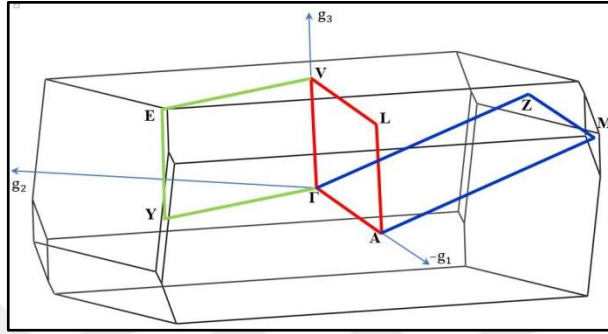
Şekil 3.8: Taban merkezli monoklinik yapıya ait Brillouin bölgesi ve özel k noktaları.

Tablo 3.5: Ters birim hücredeki özel k noktaları.

	$b_1$	$b_2$	$b_3$
$\Gamma$	0	0	0
P	0	0	1/2
$P_1$	0	0	-1/2
Q	0	1/2	0
$Q_1$	0	-1/2	0
$P'$	1/2	0	-1/2
$Q'$	1/2	-1/2	0
F	0	-1/2	1/2
$F_1$	0	1/2	-1/2
N	1/2	0	0
$N_1$	1/2	1/2	-1/2

Hesaplarımızda kullandığımız simetri noktalarını ve çizgilerini seçerken daha önceki yayınlarda kullanılmış verilerde [Bradley and Cracknell, 1972], [Bercha et al., 2011] bazı değişiklikler ve düzeltmeler uyguladık. Seçtiğimiz özel k noktalarının

geçmiş yayınlardaki karşılıkları Tablo 3.6'da sunulmuştur. Brillouin bölgesi şeklini seçerken ise örgü yapısına daha uygun bulduğumuz için [Kashida et al., 2006]'de gösterilen şekli tercih ettik. Elektronik hesaplamalarda izlenecek yolu belirlerken literatürde farklı gösterimlerle belirtilen, özel simetri çizgilerini ve noktalarını içermesi açısından üç farklı yol belirledik, Şekil 3.8. Bu yolları kullanarak yaptığımız hesaplara ait sonuçları sunduk ve yorumladık.



Şekil 3.9: Hesaplarda kullanılan Brillouin bölgesi, özel k noktaları ve izlenen yollar.

- Yol1 :  $Z \rightarrow \Gamma \rightarrow A \rightarrow M \rightarrow Z$
- Yol2 :  $V \rightarrow \Gamma \rightarrow A \rightarrow L \rightarrow V$
- Yol3 :  $V \rightarrow \Gamma \rightarrow Y \rightarrow E \rightarrow V$

Tablo 3.6: Hesaplarda kullanılan özel k nokta koordinatları ve literatürdeki karşılıkları. <sup>1</sup>[Bradley and Cracknell, 1972], <sup>2</sup>[Bercha et al., 2011]

	$g_1$	$g_2$	$g_3$	Ref. <sup>1</sup>	Ref. <sup>2</sup>
$\Gamma$	0	0	0	$\Gamma$	$\Gamma$
A	-0,5	0	0	A	$P_1$
Z	0	-0,5	0,5	Z	$Q'$
M	-0,5	-0,5	0,5	M	
L	-0,5	0	0,5	L	$P'$
V	0	0	0,5	V	N
Y	-0,5	0,5	0		$F_1$
E	-0,5	0,5	0,5		$N_1$

## 4. HESAPSAL SONUÇLAR

### 4.1. TlGaSe<sub>2</sub> Sonuçları

Yapısal en iyileştirmeler için literatürden elde edilen yapısal bilgiler [Henkel et al., 1982] Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: TlGaSe<sub>2</sub> konvansiyonel birim hücresi için kristalografik veriler.

Kristal Yapı	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	Hacim (Å <sup>3</sup> )
Monoklinik	10,772	10,771	15,636	100,06	1786,4

Tablo 4.2: TlGaSe<sub>2</sub> konvansiyonel birim hücresi için atomik koordinatlar.

Atom	Site	a'nın oranı	b'nin oranı	c'nin oranı
Tl1	8f	0,4632	0,1885	0,1078
Tl2	8f	0,2163	0,0613	0,6158
Ga1	8f	0,3981	0,1880	0,8378
Ga2	8f	0,1461	0,0639	0,3391
Se1	4e	0	0,9295	0,25
Se2	4e	0	0,4468	0,25
Se3	8f	0,2047	0,4370	0,0695
Se4	8f	0,2588	0,1882	0,2508
Se5	8f	0,4541	0,3124	0,5732

#### 4.1.1. Yapısal Hesap Sonuçları

Tablo 4.3: TlGaSe<sub>2</sub> kristali için optimize edilmiş ve deneysel konvansiyonel birim hücre parametreleri. <sup>1</sup>ultrasoft psödoptansiyel, <sup>2</sup>norm-conserving psödoptansiyel.

Yöntem	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	Hacim (Å <sup>3</sup> )
Hesap <sup>1</sup>	10,838	10,824	16,158	99,586	1868,9
Hesap <sup>2</sup>	10,899	10,894	15,967	99,651	1869,0
Deneysel	10,772	10,771	15,636	100,06	1786,4

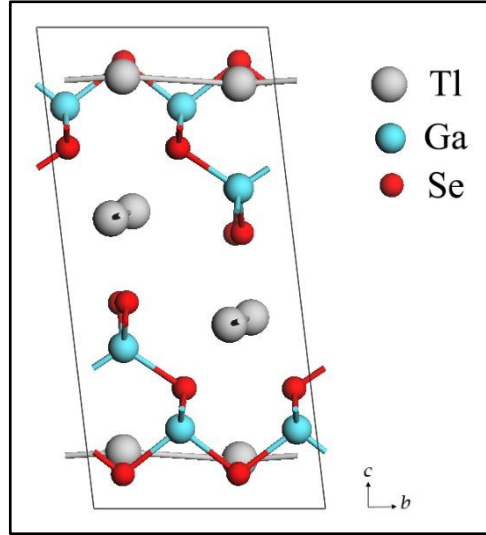


Ultrasoft pseudopotansiyel kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda optimize edilmemiş konvensiyonel birim hücreye göre a uzunluğu %0,61 fazla, b uzunluğu %0,49 fazla, c uzunluğu %3,34 fazla,  $\beta$  açısı %0,47 az ve hacim %4,62 fazla hesaplanmıştır.

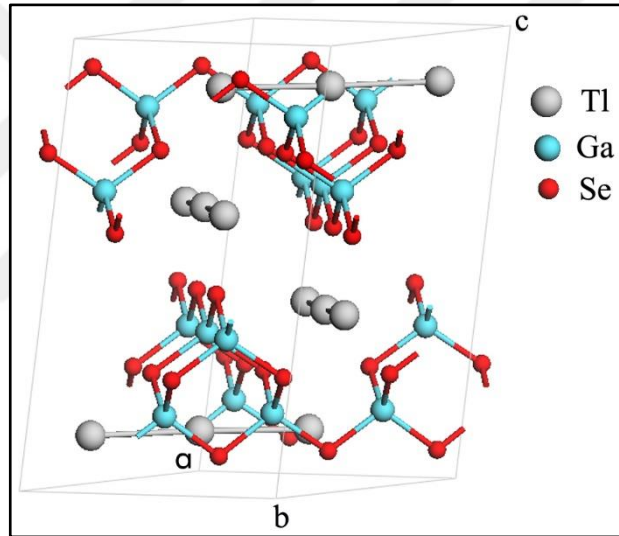
Norm-koruyucu pseudopotansiyel kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda optimize edilmemiş konvensiyonel birim hücreye göre a uzunluğu %1,18 fazla, b uzunluğu %1,14 fazla, c uzunluğu %2,12 fazla,  $\beta$  açısı %0,41 az ve hacim %4,62 fazla hesaplanmıştır.

Tablo 4.4 TlGaSe<sub>2</sub> kristalinin konvensiyonel birim hücresi için optimize edilmiş ve deneysel atomik yerleşim oranları. <sup>1</sup>ultrasoft pseudopotential, <sup>2</sup> norm-conserving pseudopotential.

Atom	Yöntem	x' oranı	y' oranı	z' oranı
Tl1	Hesap <sup>1</sup>	0,4383	0,2156	0,1025
	Hesap <sup>2</sup>	0,4392	0,2117	0,1064
	Deneysel	0,4632	0,1885	0,1078
Tl2	Hesap <sup>1</sup>	0,2373	0,0819	0,6176
	Hesap <sup>2</sup>	0,2401	0,0888	0,6168
	Deneysel	0,2163	0,0613	0,6158
Ga1	Hesap <sup>1</sup>	0,3987	0,1880	0,8340
	Hesap <sup>2</sup>	0,3998	0,1891	0,8370
	Deneysel	0,3981	0,1880	0,8378
Ga2	Hesap <sup>1</sup>	0,1460	0,0632	0,3353
	Hesap <sup>2</sup>	0,1464	0,0621	0,3383
	Deneysel	0,1461	0,0639	0,3391
Se1	Hesap <sup>1</sup>	0,0000	0,9279	0,2500
	Hesap <sup>2</sup>	0,0000	0,9278	0,2500
	Deneysel	0,0000	0,9295	0,2500
Se2	Hesap <sup>1</sup>	0,0000	0,4545	0,2500
	Hesap <sup>2</sup>	0,0000	0,4520	0,2500
	Deneysel	0,0000	0,4468	0,2500
Se3	Hesap <sup>1</sup>	0,2118	0,4297	0,0727
	Hesap <sup>2</sup>	0,2129	0,4265	0,0689
	Deneysel	0,2047	0,4370	0,0695
Se4	Hesap <sup>1</sup>	0,2619	0,1876	0,2504
	Hesap <sup>2</sup>	0,2605	0,1874	0,2508
	Deneysel	0,2588	0,1882	0,2508
Se5	Hesap <sup>1</sup>	0,4473	0,3047	0,5715
	Hesap <sup>2</sup>	0,4458	0,3046	0,5667
	Deneysel	0,4541	0,3124	0,5732



Şekil 4.1: TI GaSe<sub>2</sub> kristali ilkel birim hücresi.



Şekil 4.2: TI GaSe<sub>2</sub> kristali konvansiyonel birim hücresi.

Tablo 4.5: TI GaSe<sub>2</sub> kristali için optimize edilmiş ve deneysel ilkel birim hücre parametreleri. <sup>1</sup>ultrasoft pseudopotential, <sup>2</sup> norm-conserving pseudopotential.

Yöntem	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	Hacim (Å <sup>3</sup> )
Hesap <sup>1</sup>	7,659	7,659	16,158	96,77	96,77	89,92	934,47
Hesap <sup>2</sup>	7,705	7,705	15,967	96,81	96,81	89,98	934,49
Deneysel	7,617	7,617	15,636	97,47	97,47	89,99	891,61

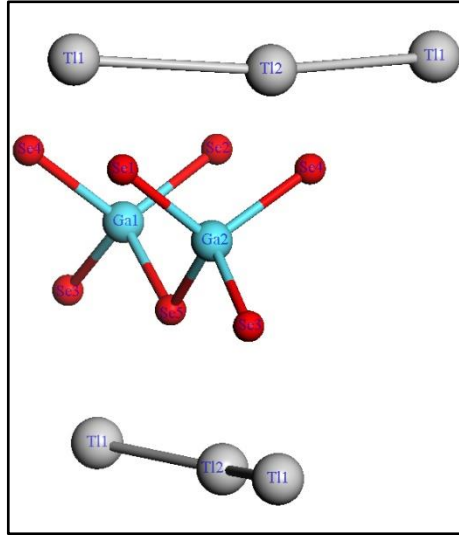
Ultrasoft pseudopotansiyel kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda optimize edilmemiş ilkel birim hücreye göre a ve b uzunlukları %0,55 fazla, c uzunluğu

%3,34 fazla,  $\alpha$  ve  $\beta$  açıları %0,72 az,  $\gamma$  açısı %0,08 az ve hacim %4,81 fazla hesaplanmıştır.

Norm-koruyucu pseudopotansiyel kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda optimize edilmemiş ilkel birim hücreye göre a ve b uzunlukları %1,16 fazla, c uzunluğu %2,12 fazla,  $\alpha$  ve  $\beta$  açıları %0,68 az,  $\gamma$  açısı %0,01 az ve hacim %4,81 fazla hesaplanmıştır.

Tablo 4.6: TlGaSe<sub>2</sub> kristalinin ilkel birim hücresi için optimize edilmiş ve deneysel atomik yerleşim oranları. <sup>1</sup>ultrasoft pseudopotential, <sup>2</sup> norm-conserving pseudopotential.

Atom	Method	x' ratio	y' ratio	z' ratio
Tl1	Hesap <sup>1</sup>	0,2227	0,6539	0,1025
	Hesap <sup>2</sup>	0,2275	0,6508	0,1064
	Deneysel	0,2747	0,6517	0,1078
Tl2	Hesap <sup>1</sup>	0,1554	0,3192	0,6176
	Hesap <sup>2</sup>	0,1513	0,3289	0,6168
	Deneysel	0,1550	0,2776	0,6158
Ga1	Hesap <sup>1</sup>	0,2109	0,5868	0,8340
	Hesap <sup>2</sup>	0,2107	0,5888	0,8370
	Deneysel	0,2101	0,5861	0,8378
Ga2	Hesap <sup>1</sup>	0,0828	0,2091	0,3353
	Hesap <sup>2</sup>	0,0843	0,2086	0,3383
	Deneysel	0,0822	0,2100	0,3391
Se1	Hesap <sup>1</sup>	-0,9279	0,9279	0,2500
	Hesap <sup>2</sup>	-0,9278	0,9278	0,2500
	Deneysel	-0,9295	0,9295	0,2500
Se2	Hesap <sup>1</sup>	-0,4545	0,4545	0,2500
	Hesap <sup>2</sup>	-0,4520	0,4520	0,2500
	Deneysel	-0,4468	0,4468	0,2500
Se3	Hesap <sup>1</sup>	-0,2180	0,6415	0,0727
	Hesap <sup>2</sup>	-0,2136	0,6394	0,0689
	Deneysel	-0,2323	0,6417	0,0695
Se4	Hesap <sup>1</sup>	0,0743	0,4495	0,2504
	Hesap <sup>2</sup>	0,0731	0,4479	0,2508
	Deneysel	0,0706	0,4470	0,2508
Se5	Hesap <sup>1</sup>	0,1426	0,7519	0,5715
	Hesap <sup>2</sup>	0,1413	0,7504	0,5667
	Deneysel	0,1417	0,7665	0,5732



Şekil 4.3: TI1GaSe<sub>2</sub> kristalli için atomik yerleşim şeması.

Tablo 4.7 Optimize edilmiş, deneysel [Henkel et al., 1982] ve teorik [Muller and Hahn, 1978] atomik bağ uzunlukları (Å). Simetri numaraları atom etiketlerinin altındadır. <sup>1</sup>ultrasoft pseudopotential, <sup>2</sup> norm-conserving pseudopotential.

<b>Tl1-Tl2</b> (viii)	Hesap <sup>1</sup>	3,886	<b>Ga1-Se5</b> (ii)	Hesap <sup>1</sup>	2,420
	Hesap <sup>2</sup>	3,915		Hesap <sup>2</sup>	2,432
	Deneysel	3,801		Deneysel	2,335
	Teorik	3,79		Teorik	2,43
<b>Tl1-Tl2</b> (iv)	Hesap <sup>1</sup>	3,918	<b>Ga2-Se1</b> (i)	Hesap <sup>1</sup>	2,412
	Hesap <sup>2</sup>	3,945		Hesap <sup>2</sup>	2,433
	Deneysel	3,819		Deneysel	2,389
	Teorik	3,81		Teorik	2,44
<b>Ga1-Se2</b> (vii)	Hesap <sup>1</sup>	2,433	<b>Ga2-Se3</b> (vi)	Hesap <sup>1</sup>	2,431
	Hesap <sup>2</sup>	2,448		Hesap <sup>2</sup>	2,443
	Deneysel	2,398		Deneysel	2,377
	Teorik	2,44		Teorik	2,40
<b>Ga1-Se3</b> (vii)	Hesap <sup>1</sup>	2,436	<b>Ga2-Se4</b>	Hesap <sup>1</sup>	2,418
	Hesap <sup>2</sup>	2,444		Hesap <sup>2</sup>	2,437
	Deneysel	2,394		Deneysel	2,406
	Teorik	2,41		Teorik	2,46
<b>Ga1-Se4</b> (vii)	Hesap <sup>1</sup>	2,433	<b>Ga2-Se5</b> (vii)	Hesap <sup>1</sup>	2,417
	Hesap <sup>2</sup>	2,450		Hesap <sup>2</sup>	2,436
	Deneysel	2,386		Deneysel	2,316
	Teorik	2,47		Teorik	2,42

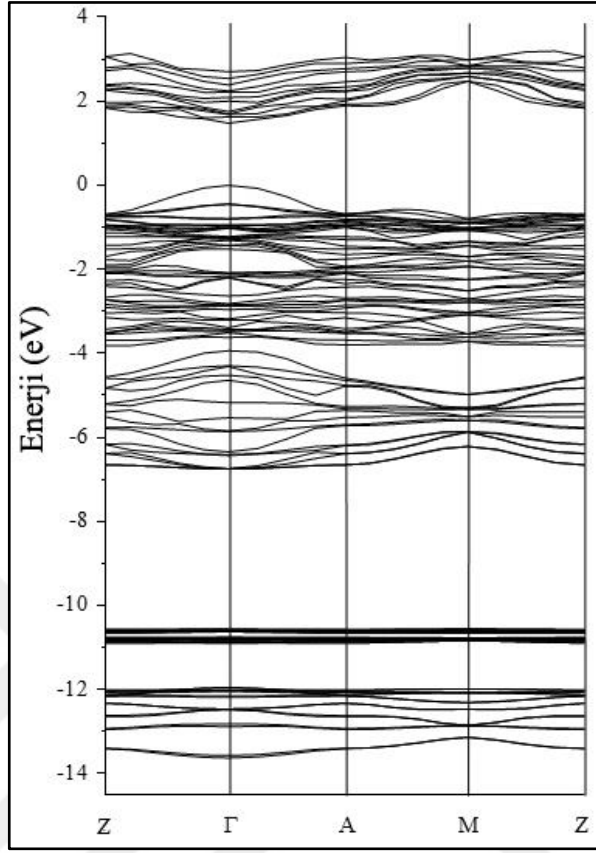
Tablo 4.8: Optimize edilmiş, deneysel ve teorik atomik bağlar arası açılar (°).  
<sup>1</sup>ultrasoft pseudopotential, <sup>2</sup> norm-conserving pseudopotential

<b>Tl1-Tl2-Tl1</b>	Hesap <sup>1</sup>	157,83	Se1-Ga2-Se3	Hesap <sup>1</sup>	106,10
	Hesap <sup>2</sup>	157,15		Hesap <sup>2</sup>	105,75
	Deneysel	176,30		Deneysel	107,59
	Teorik	175,5		Teorik	108,0
<b>Se2-Ga1-Se3</b>	Hesap <sup>1</sup>	109,12	Se1-Ga2-Se4	Hesap <sup>1</sup>	111,56
	Hesap <sup>2</sup>	110,09		Hesap <sup>2</sup>	110,68
	Deneysel	108,51		Deneysel	110,51
	Teorik	105,2		Teorik	114,0
<b>Se2-Ga1-Se4</b>	Hesap <sup>1</sup>	112,63	Se1-Ga2-Se5	Hesap <sup>1</sup>	114,38
	Hesap <sup>2</sup>	111,31		Hesap <sup>2</sup>	114,85
	Deneysel	110,85		Deneysel	111,41
	Teorik	114,9		Teorik	112,3
<b>Se2-Ga1-Se5</b>	Hesap <sup>1</sup>	110,82	Se3-Ga2-Se4	Hesap <sup>1</sup>	109,94
	Hesap <sup>2</sup>	110,87		Hesap <sup>2</sup>	110,97
	Deneysel	110,79		Deneysel	107,96
	Teorik	112,0		Teorik	106,0
<b>Se3-Ga1-Se4</b>	Hesap <sup>1</sup>	104,84	Se3-Ga2-Se5	Hesap <sup>1</sup>	105,02
	Hesap <sup>2</sup>	104,55		Hesap <sup>2</sup>	105,37
	Deneysel	107,98		Deneysel	108,18
	Teorik	108,0			108,6
<b>Se3-Ga1-Se5</b>	Hesap <sup>1</sup>	103,98	Se4-Ga2-Se5	Hesap <sup>1</sup>	109,52
	Hesap <sup>2</sup>	104,09		Hesap <sup>2</sup>	109,06
	Deneysel	107,61		Deneysel	111,03
	Teorik	108,7			112,0
<b>Se4-Ga1-Se5</b>	Hesap <sup>1</sup>	114,76			
	Hesap <sup>2</sup>	115,40			
	Deneysel	110,97			
	Teorik	112,4			

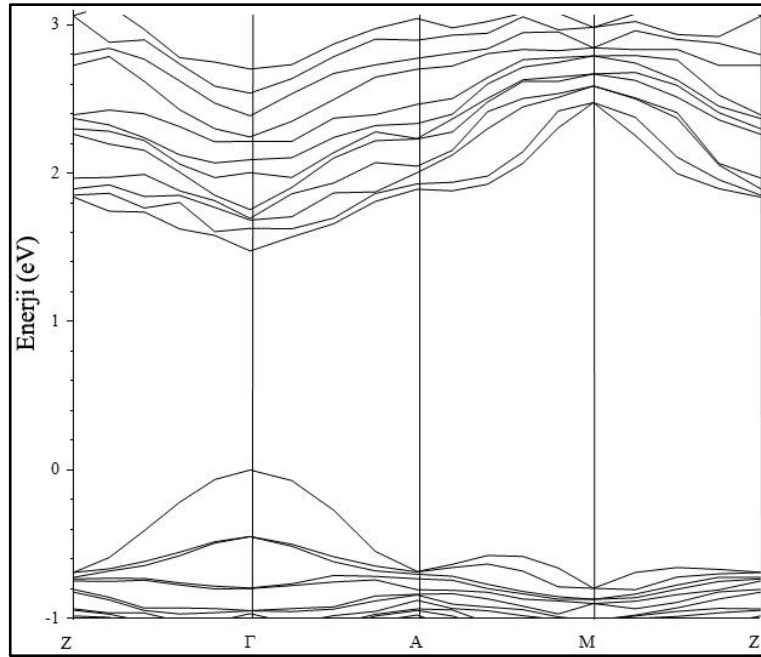
#### 4.1.2. Elektronik Hesap Sonuçları

Bant yapısı hesapları hem deneysel verilere göre oluşturulmuş hem de optimize edilmiş birim hücrelere ultrasoft ve norm koruyucu pseudopotansiyeller kullanılarak yapılmıştır. Yöntem kısmında belirtildiği üzere, özel k noktaları üç farklı yol üzerinden gidilerek bant hesabı yapılmıştır. Her üç yol için elde edilen elektronik bant yapıları hem genel hem de bant kıyısı civarında ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Elektron Durum Yoğunlukları hem kristalin bütünü hem de elementel olarak sunulmuştur.

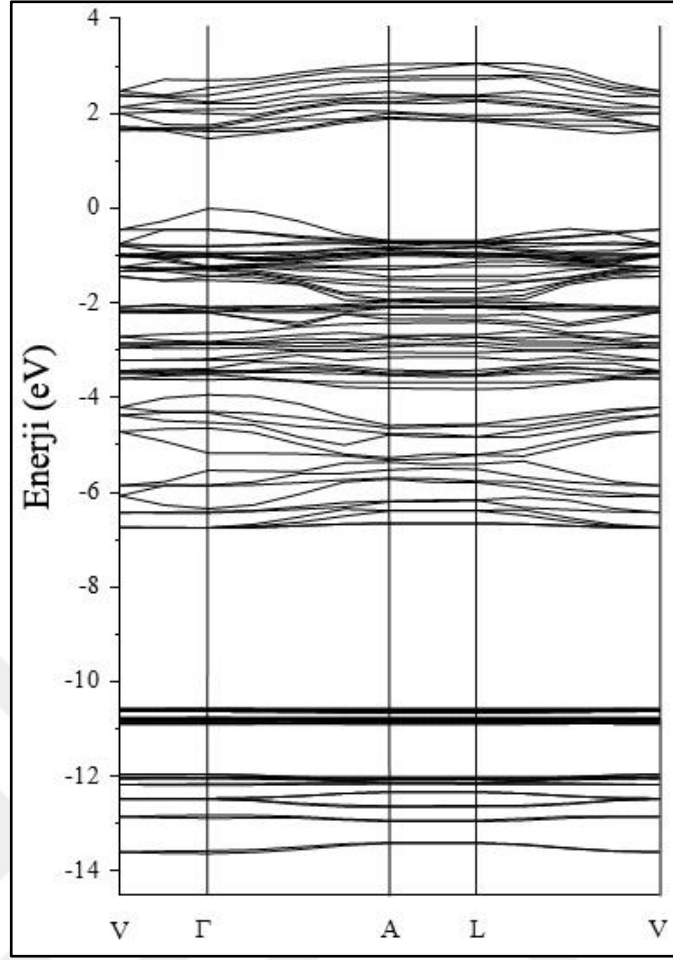
#### 4.1.2.1. Optimize Edilmemiş Ultrasoft Pseudopotansiyel Sonuçları



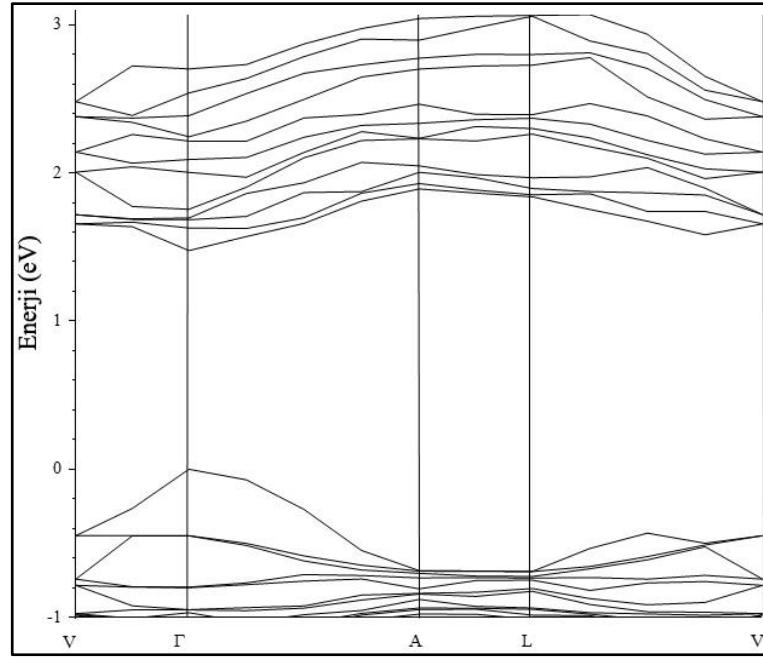
Şekil 4.4: Yol 1 için enerji bant diyagramı.



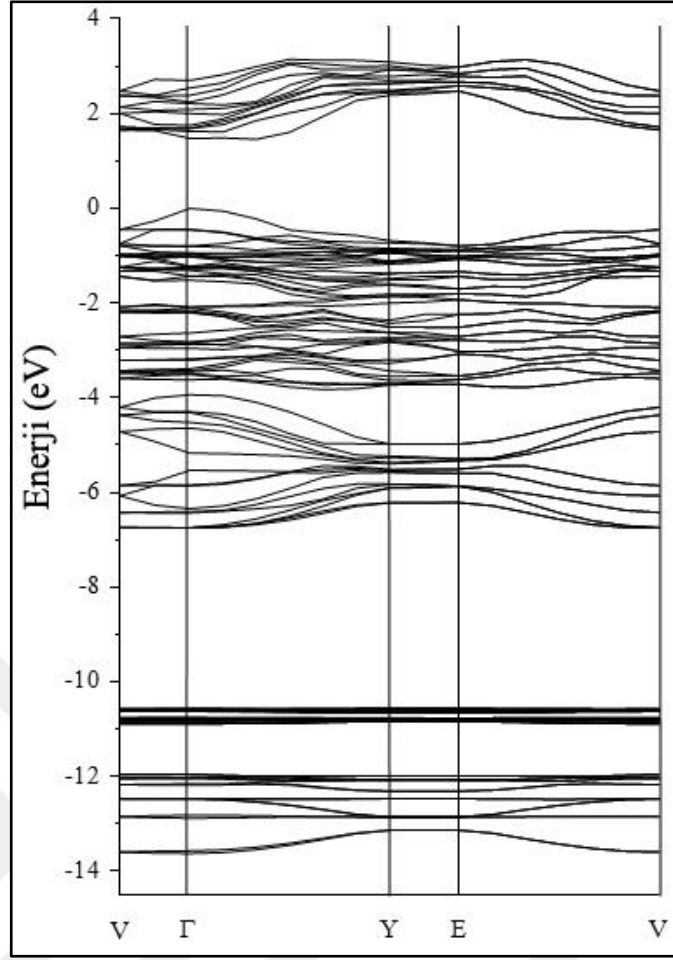
Şekil 4.5: Yol 1 için bant aralığının yakından görünümü.



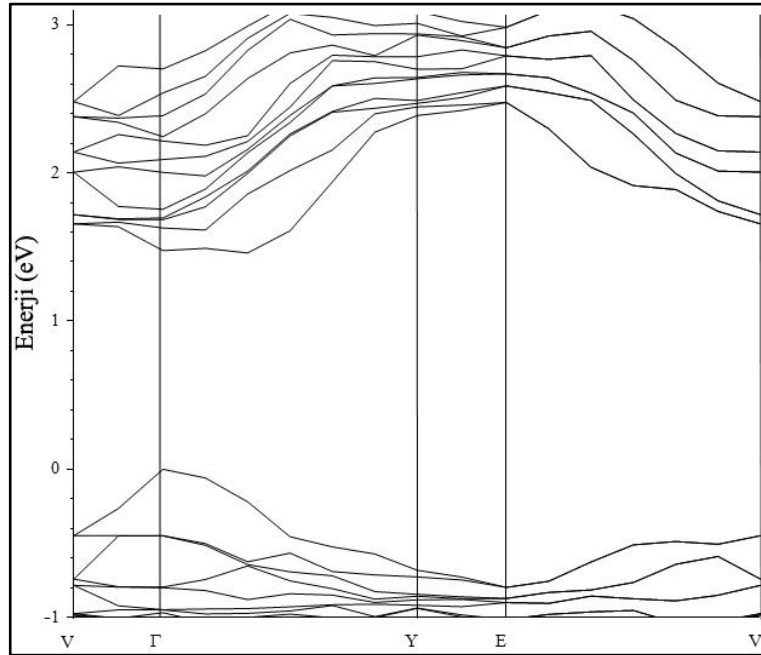
Şekil 4.6: Yol 2 için enerji bant diyagramı.



Şekil 4.7: Yol 2 için bant aralığının yakından görünümü.

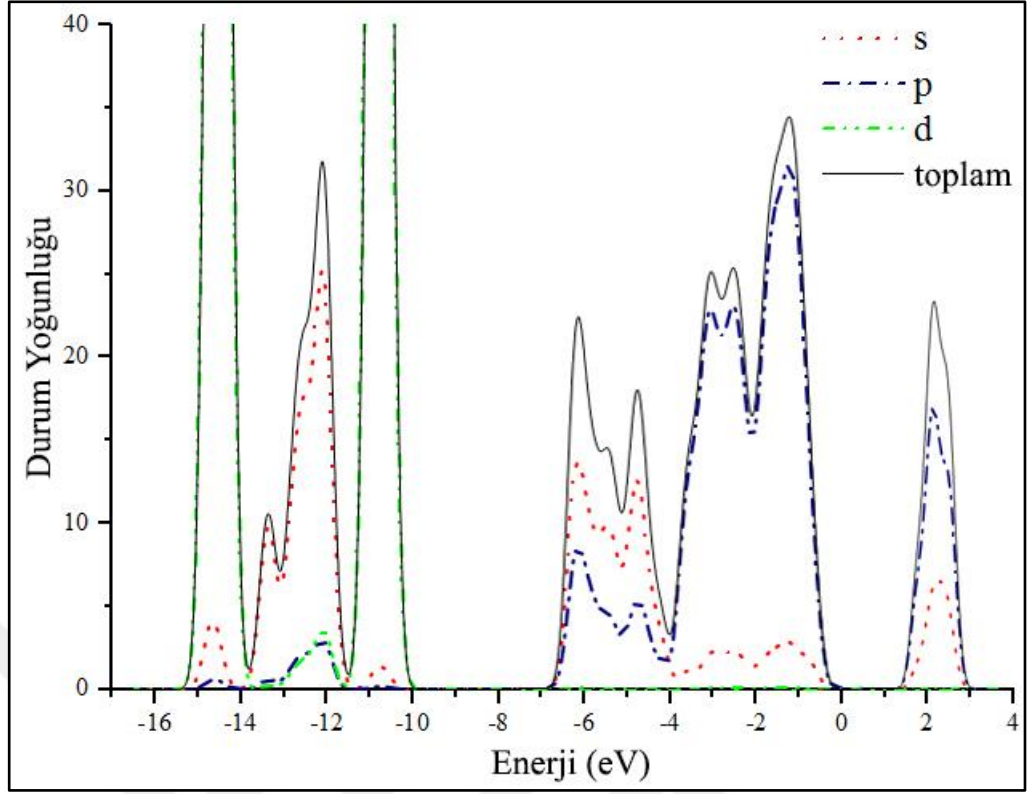


Şekil 4.8: Yol 3 için enerji bant diyagramı.

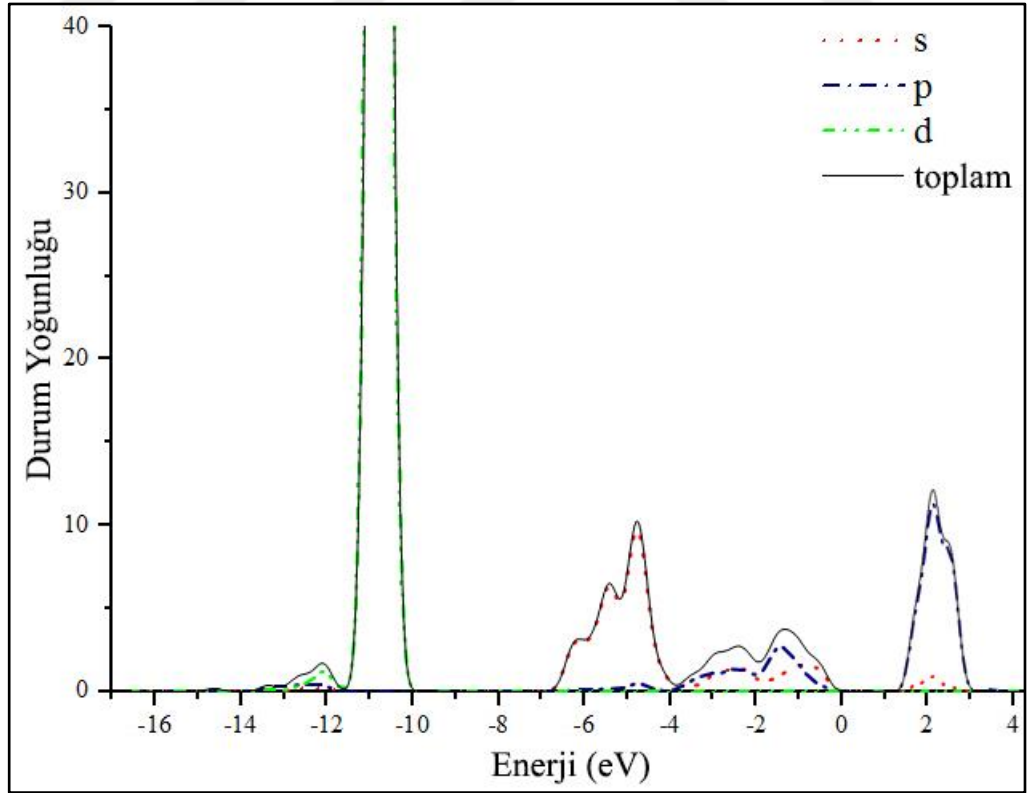


Şekil 4.9: Yol 3 için bant aralığının yakından görünümü.

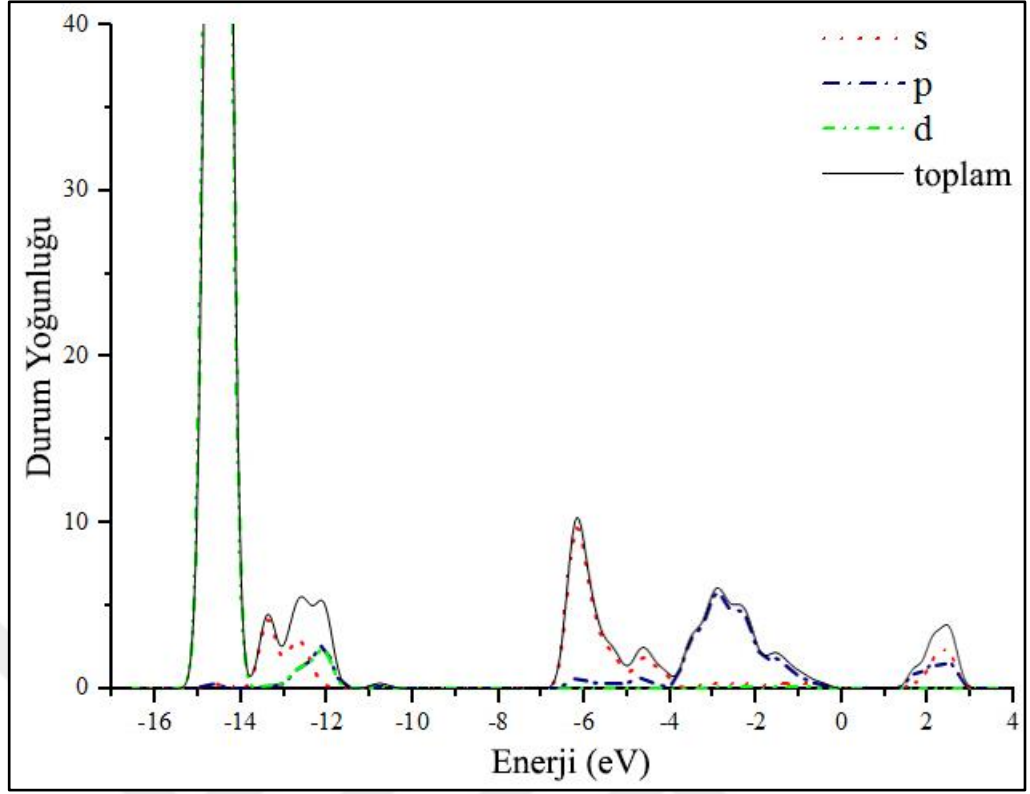




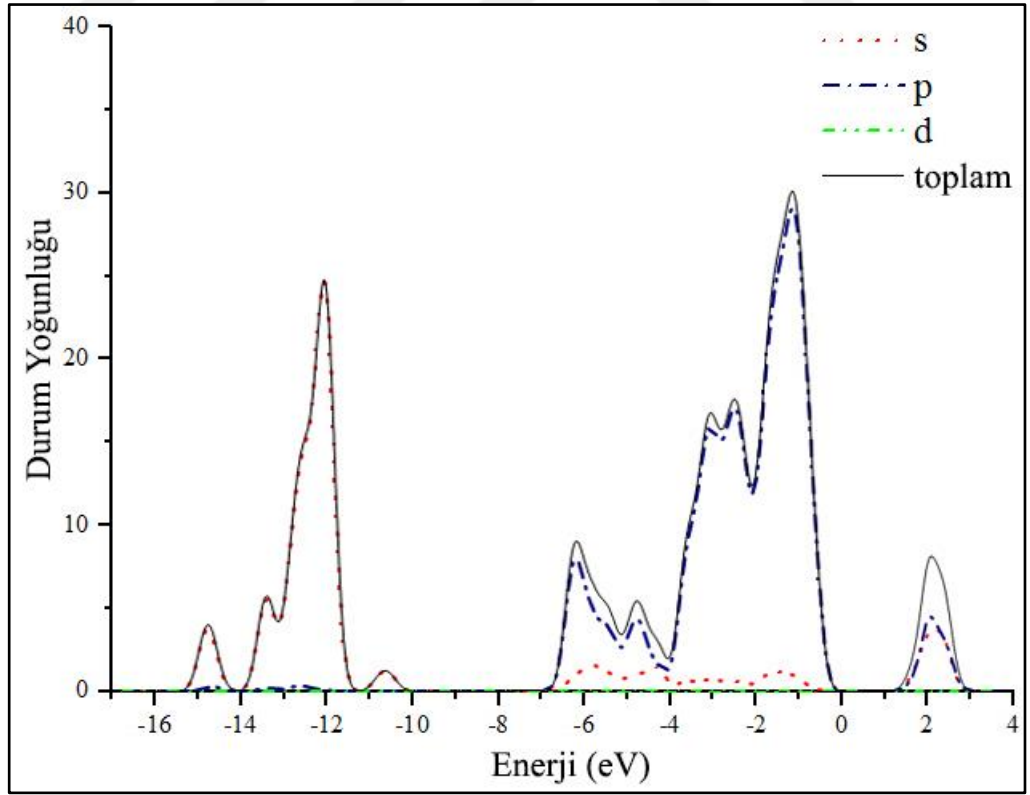
Şekil 4.10: Optimize edilmemiş kristalin elektron durum yoğunluğu.



Şekil 4.11: Optimize edilmemiş kristaldeki Tl atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

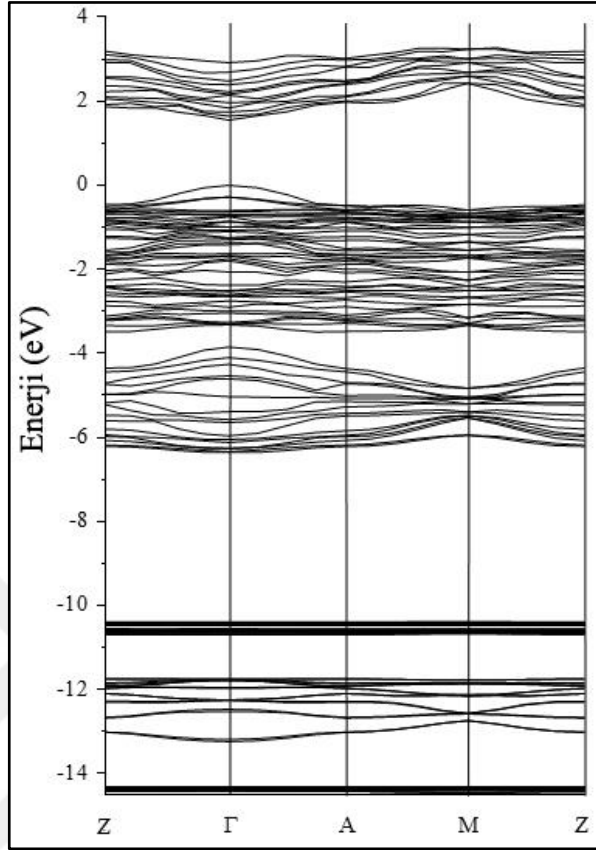


Şekil 4.12: Optimize edilmemiş kristaldeki Ga atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

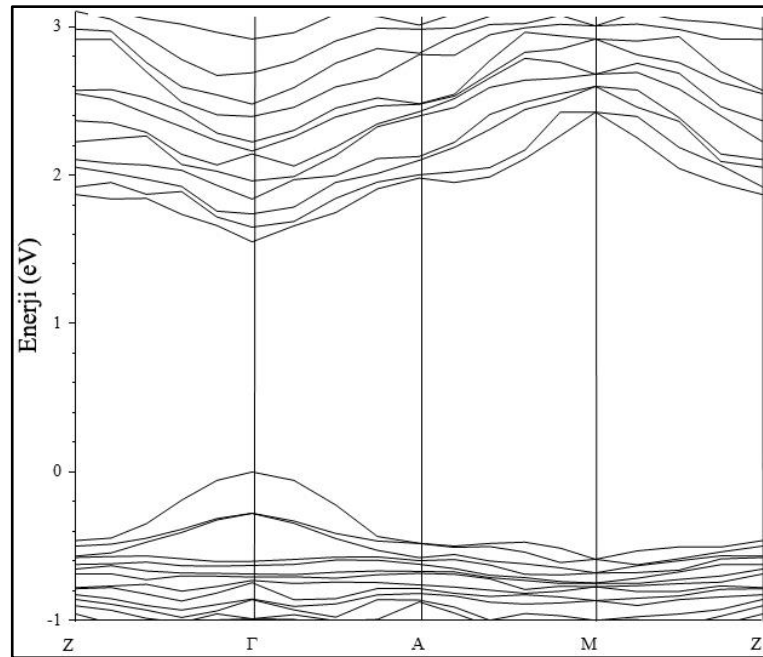


Şekil 4.13: Optimize edilmemiş kristaldeki Se atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

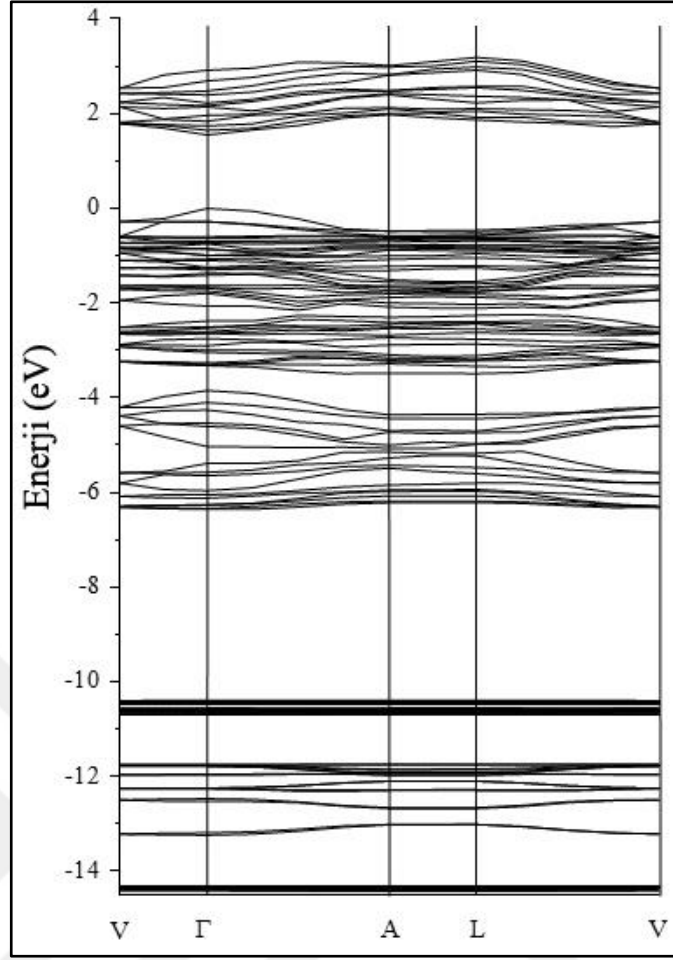
#### 4.1.2.2. Optimize Edilmiş Ultrasoft Pseudopotansiyel Sonuçları



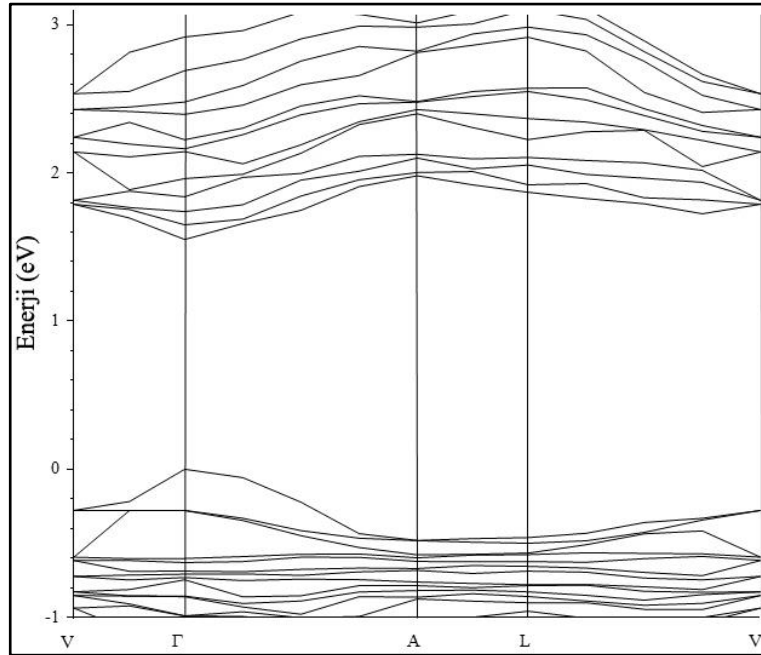
Şekil 4.14: Yol 1 için enerji bant diyagramı.



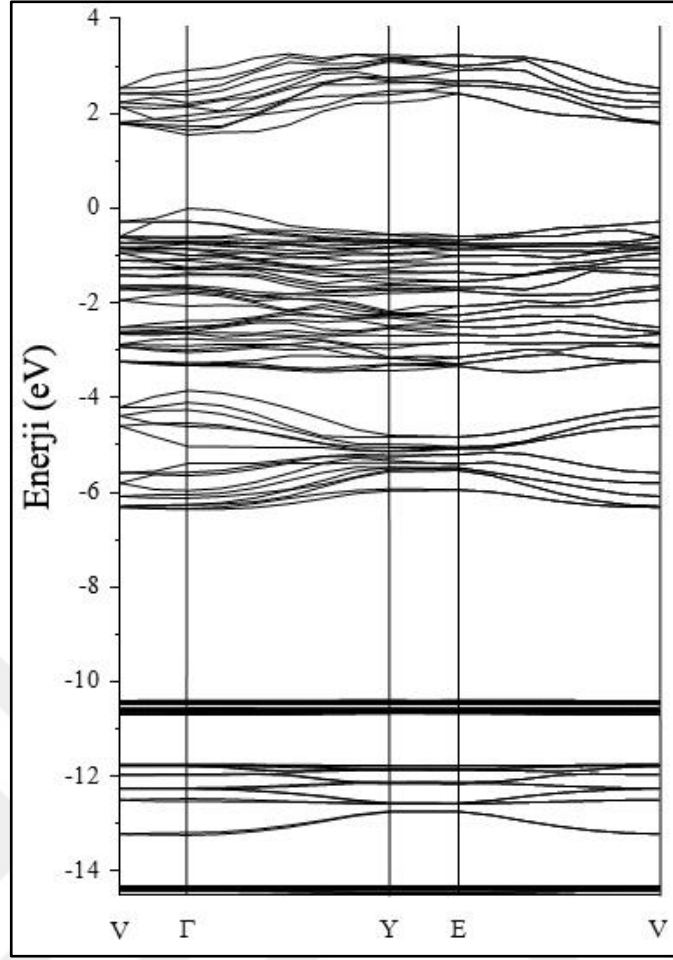
Şekil 4.15: Yol 1 için bant aralığının yakından görünümü.



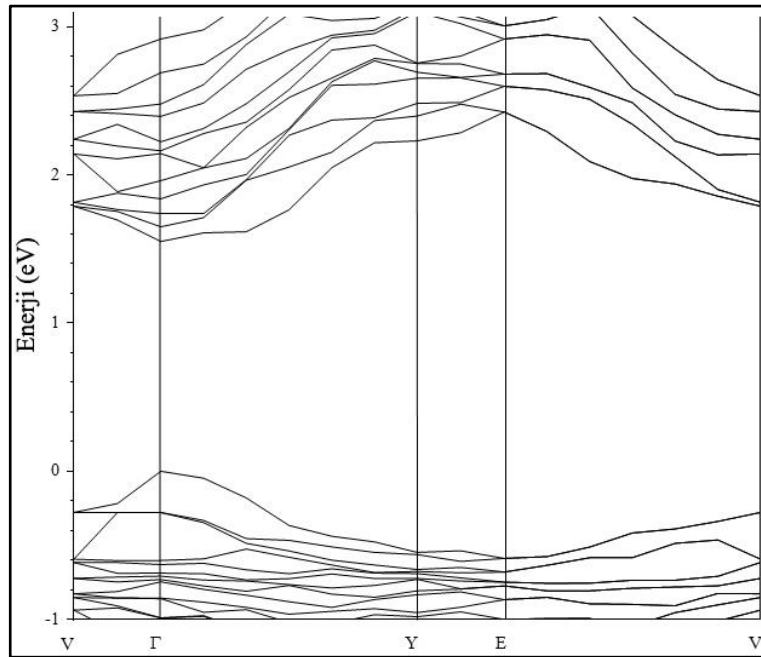
Şekil 4.16: Yol 2 için enerji bant diyagramı.



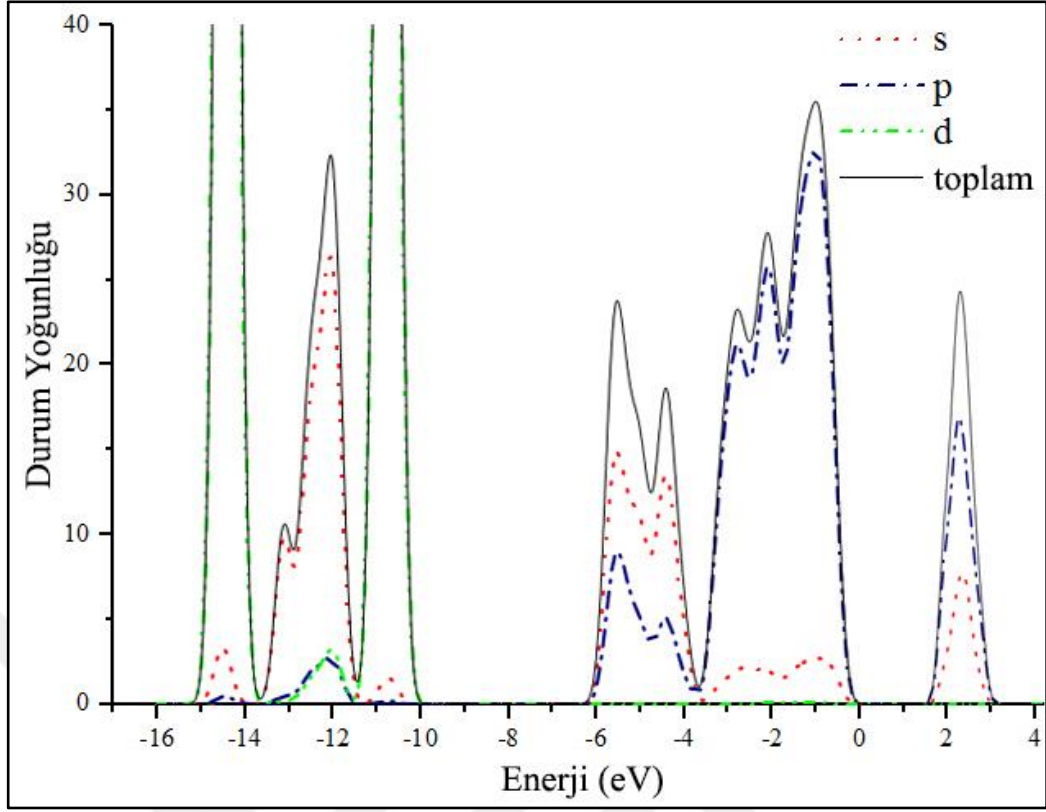
Şekil 4.17: Yol 2 için bant aralığının yakından görünümü.



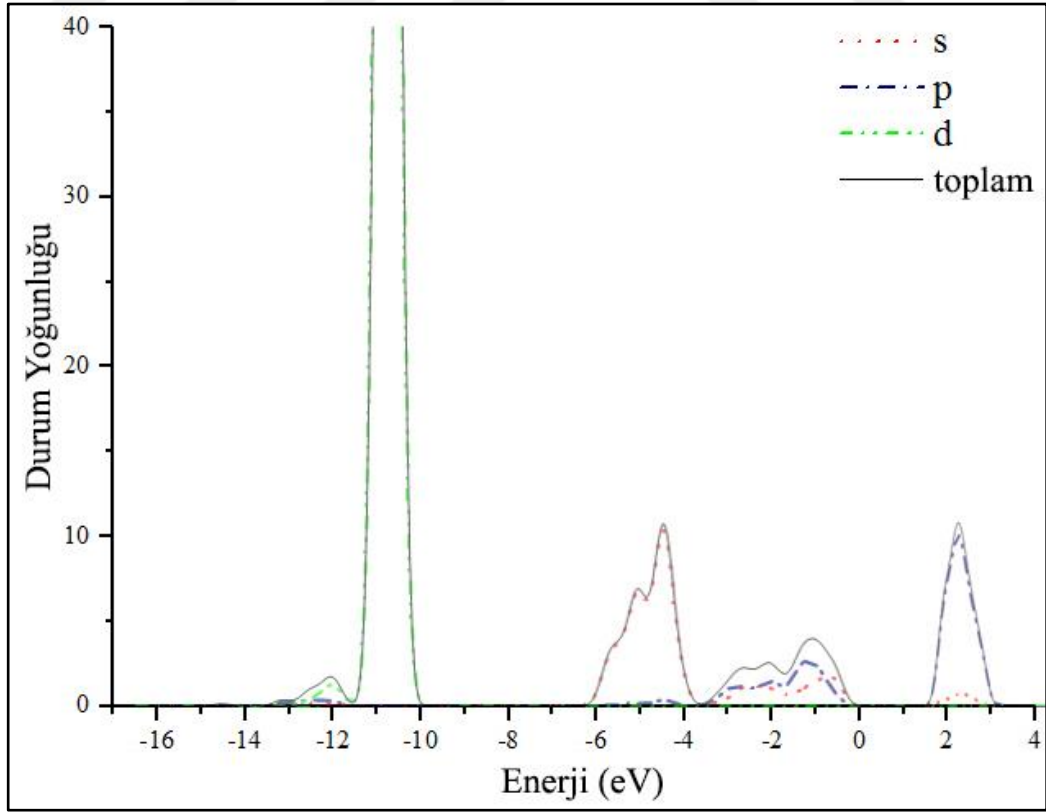
Şekil 4.18: Yol 3 için enerji bant diyagramı.



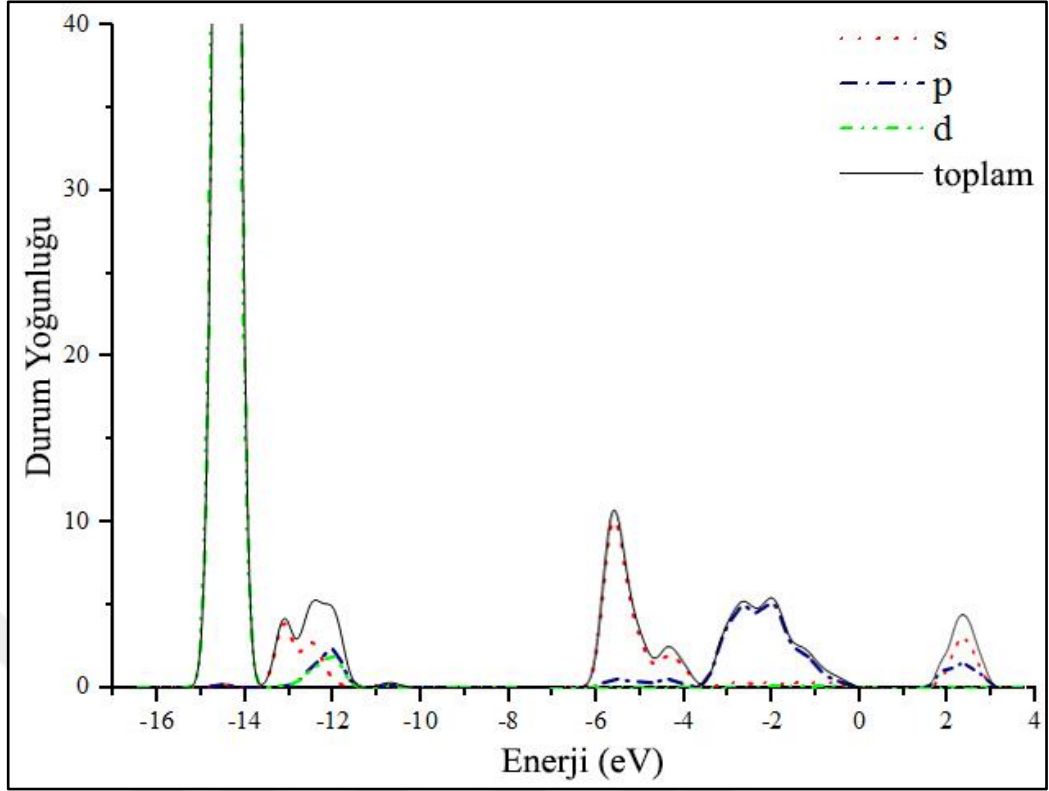
Şekil 4.19: Yol 3 için bant aralığının yakından görünümü.



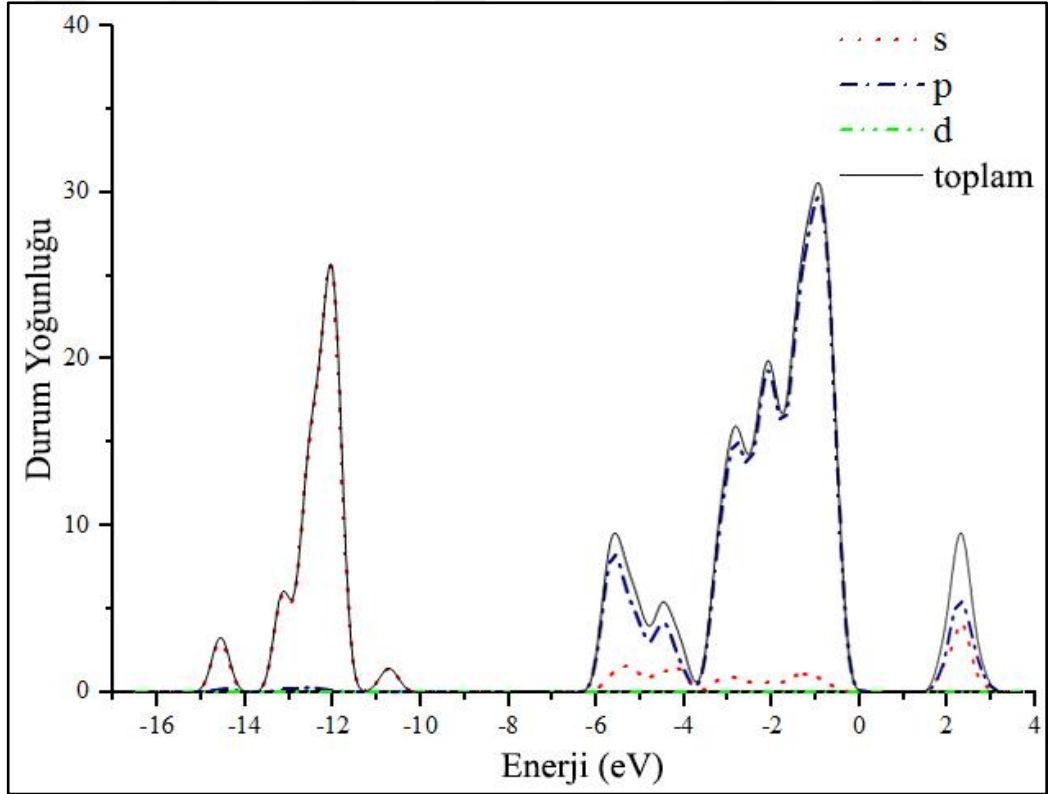
Şekil 4.20: Optimize edilmiş kristalin elektron durum yoğunluğu.



Şekil 4.21: Optimize edilmiş kristaldeki Tl atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

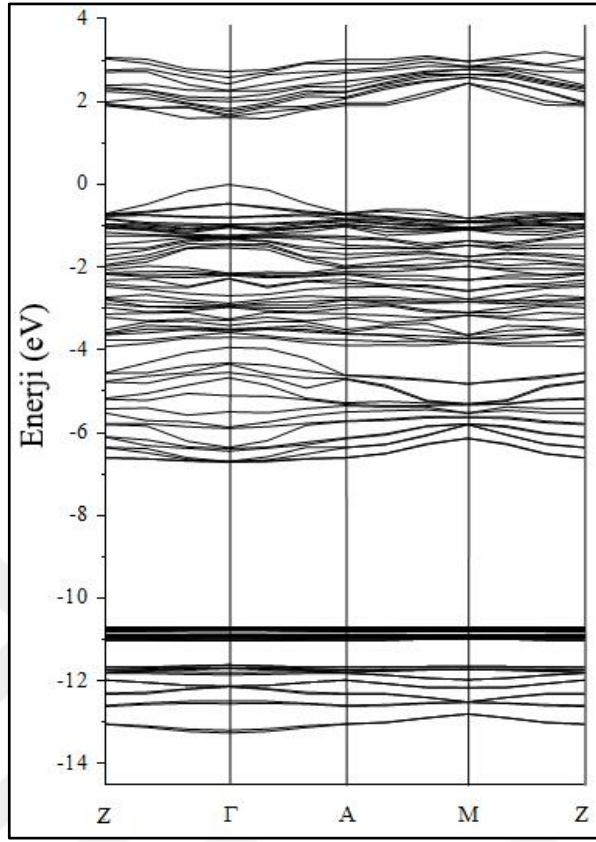


Şekil 4.22: Optimize edilmiş kristaldeki Ga atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

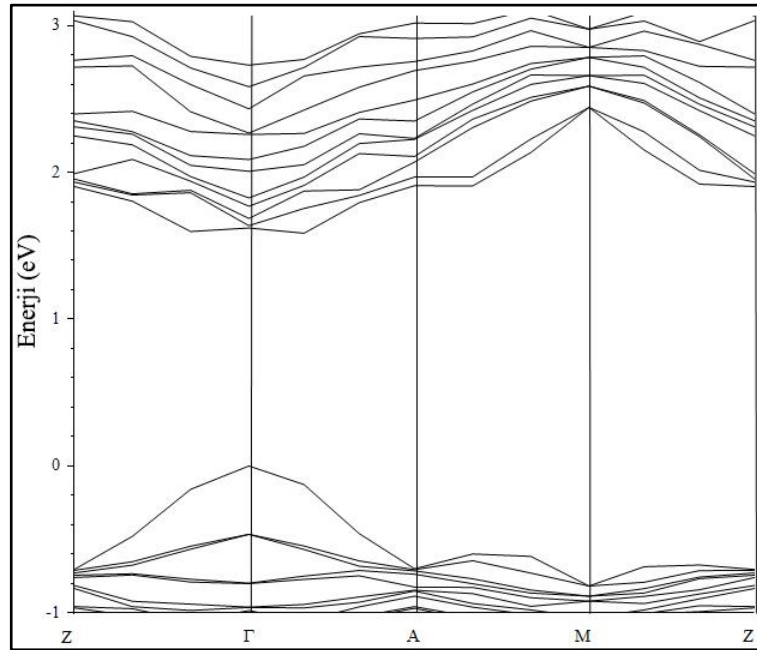


Şekil 4.23: Optimize edilmiş kristaldeki Se atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

### 4.1.2.3. Optimize Edilmemiş Norm Koruyucu Pseudopotansiyel Sonuçları

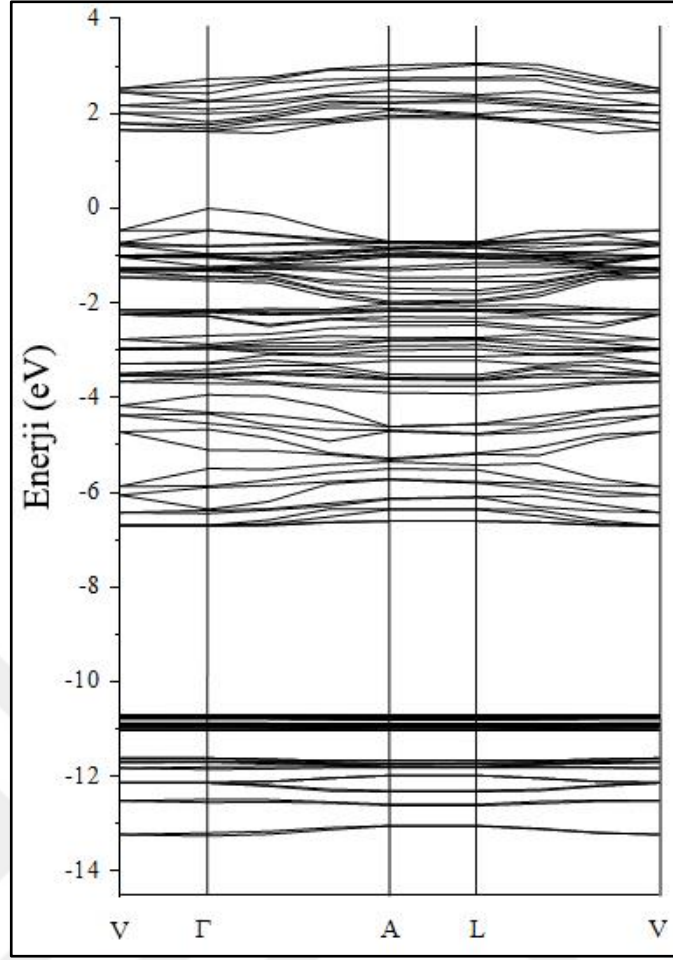


Şekil 4.24: Yol 1 için enerji bant diyagramı.

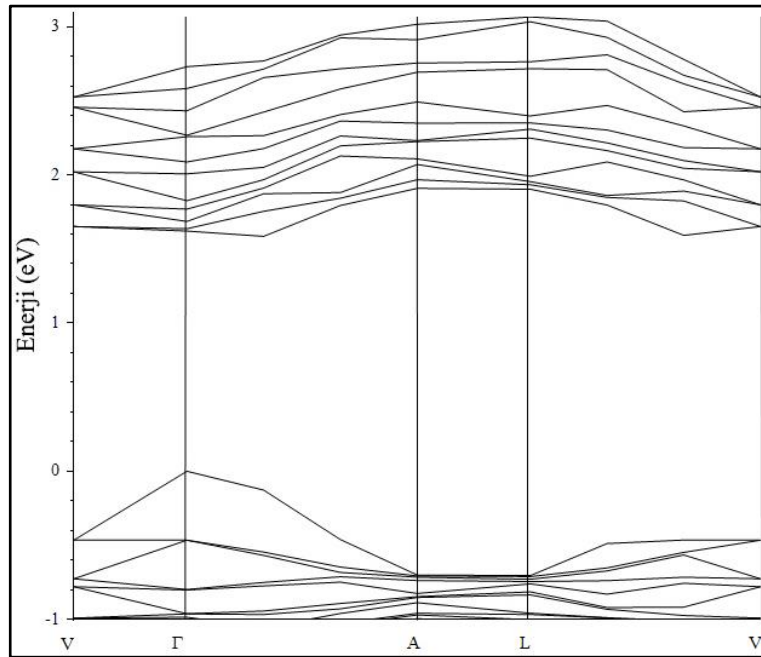


Şekil 4.25: Yol 1 için bant aralığının yakından görünümü.

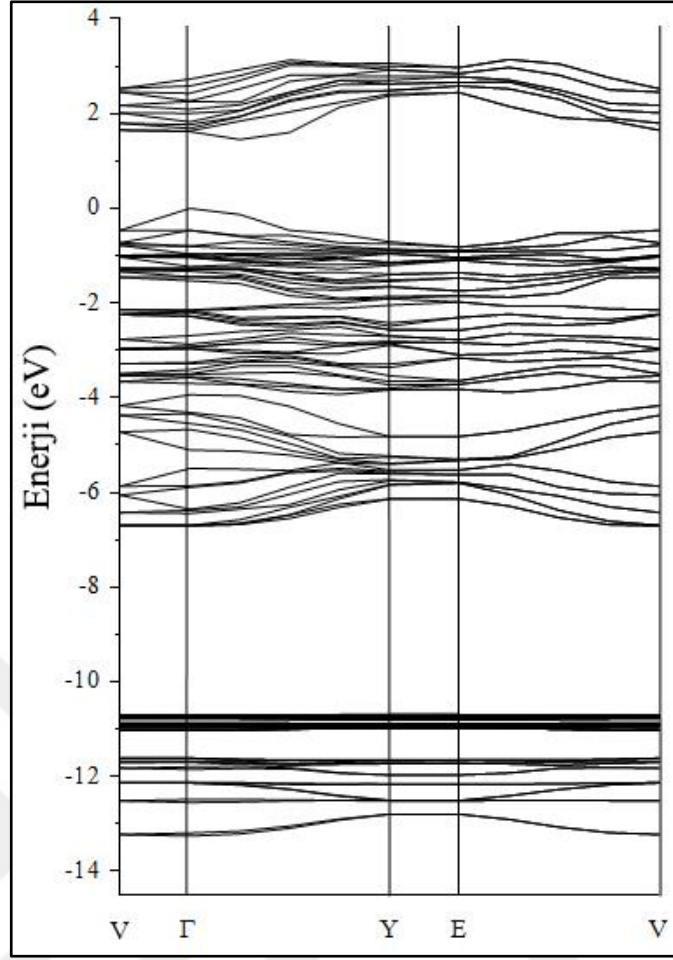




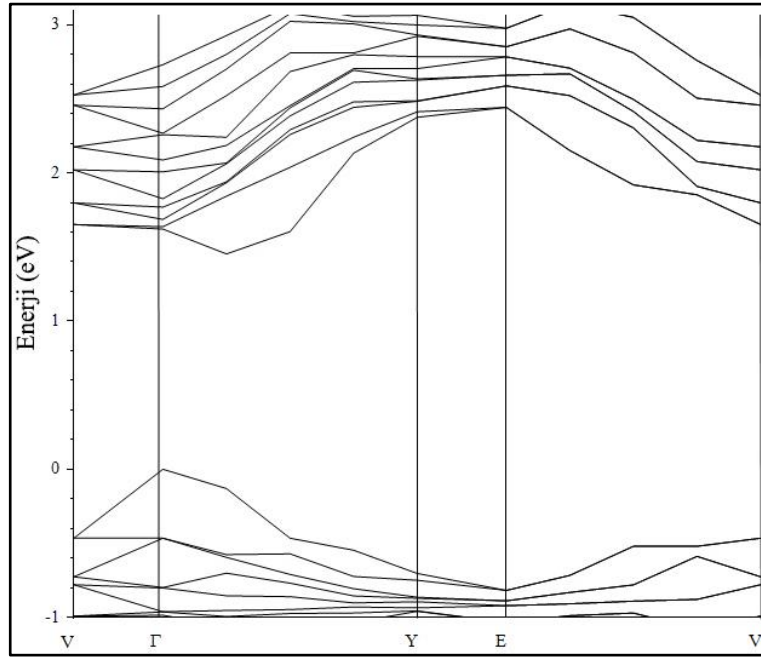
Şekil 4.26: Yol 2 için enerji bant diyagramı.



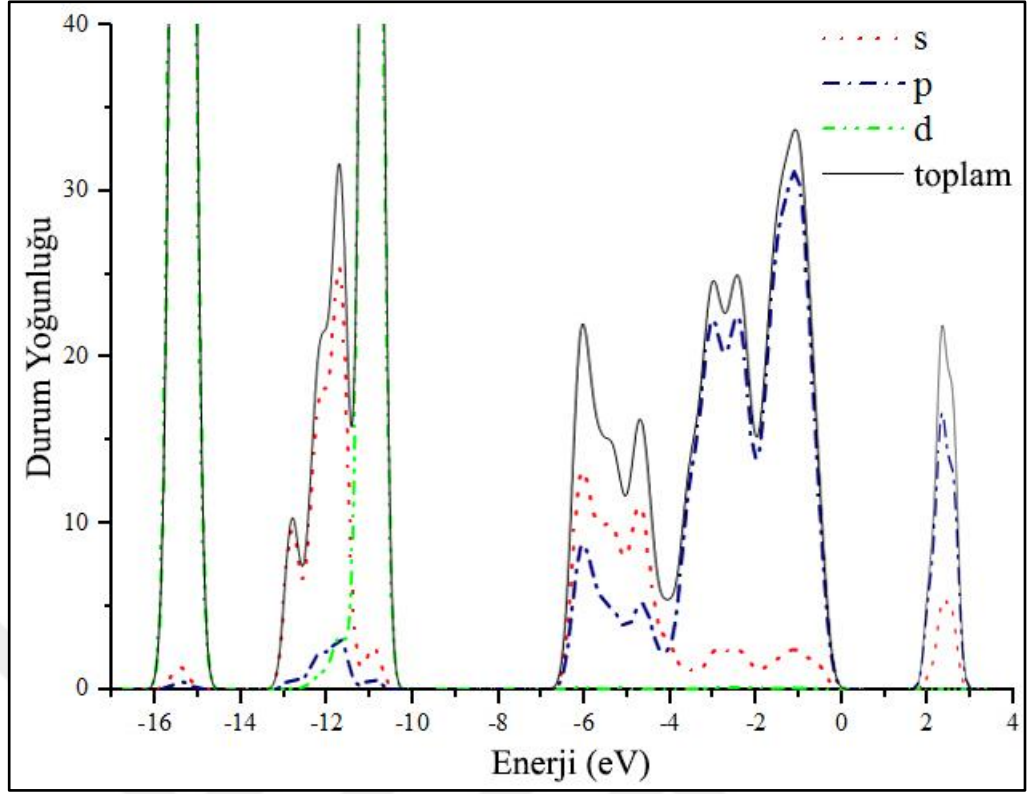
Şekil 4.27: Yol 2 için bant aralığının yakından görünümü.



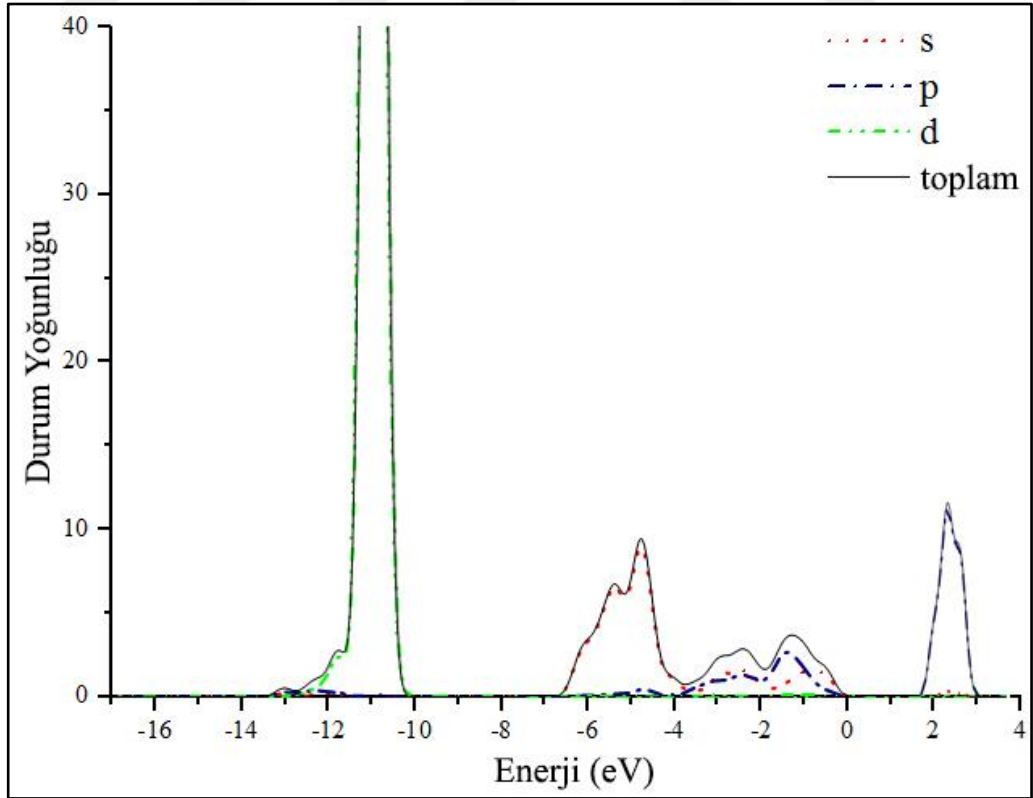
Şekil 4.28: Yol 3 için enerji bant diyagramı.



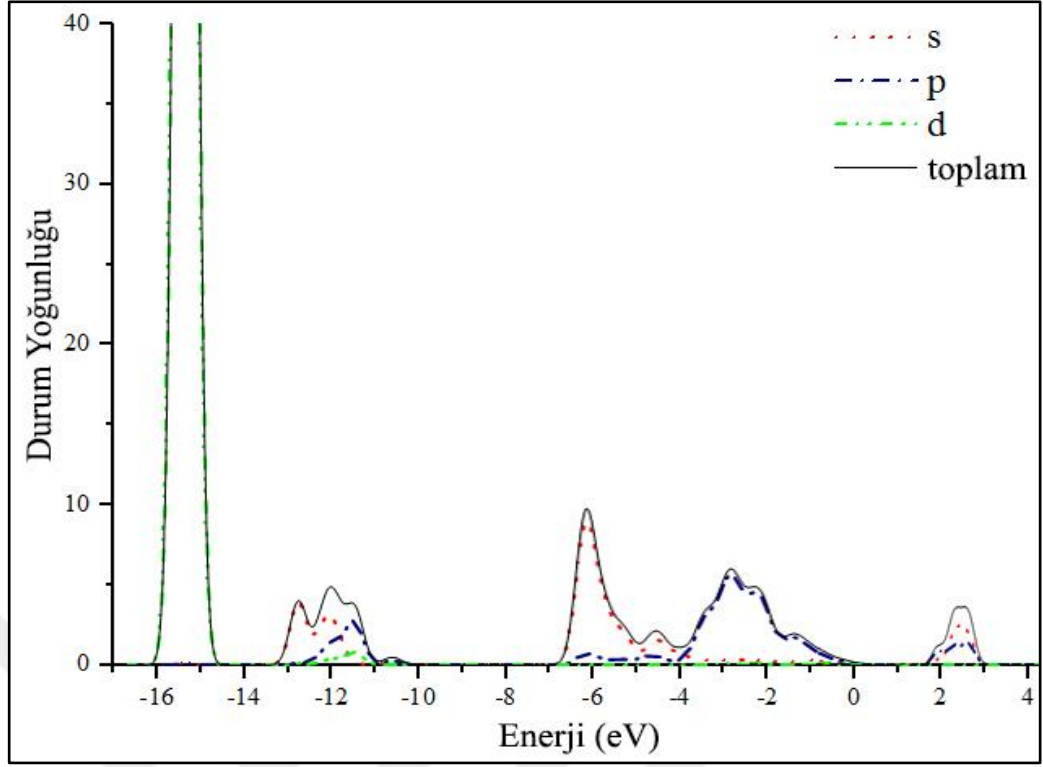
Şekil 4.29: Yol 3 için bant aralığının yakından görünümü.



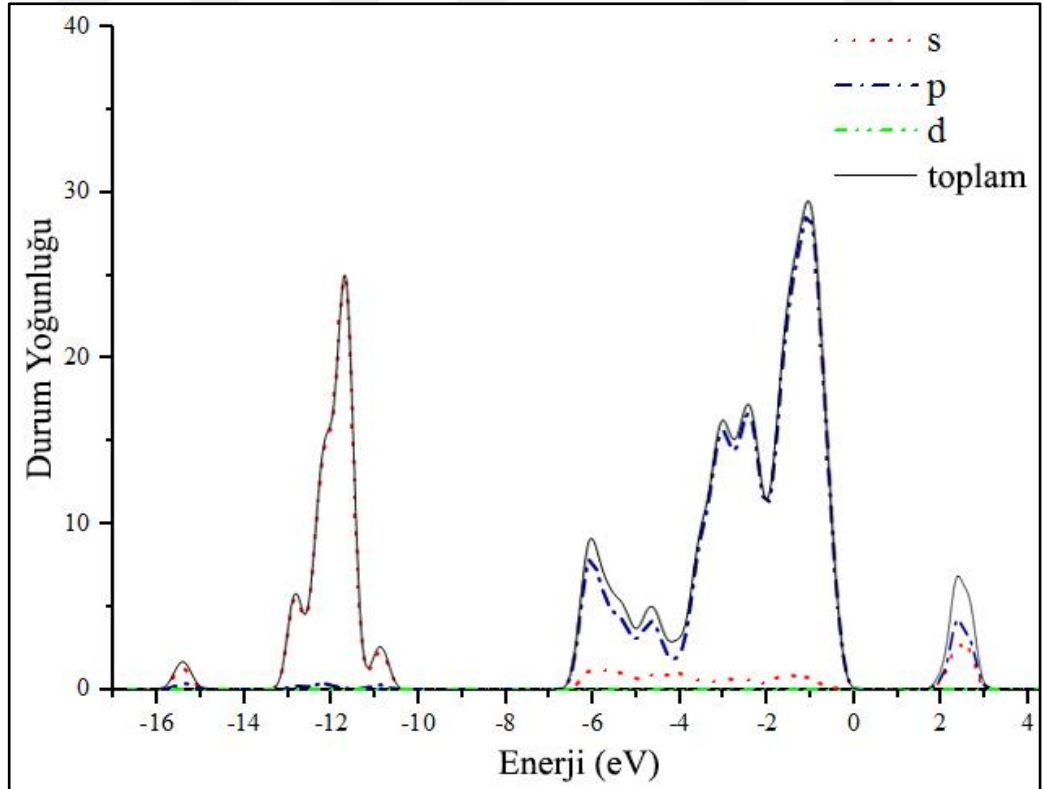
Şekil 4.30: Optimize edilmemiş kristalin elektron durum yoğunluğu.



Şekil 4.31: Optimize edilmemiş kristaldeki Tl atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

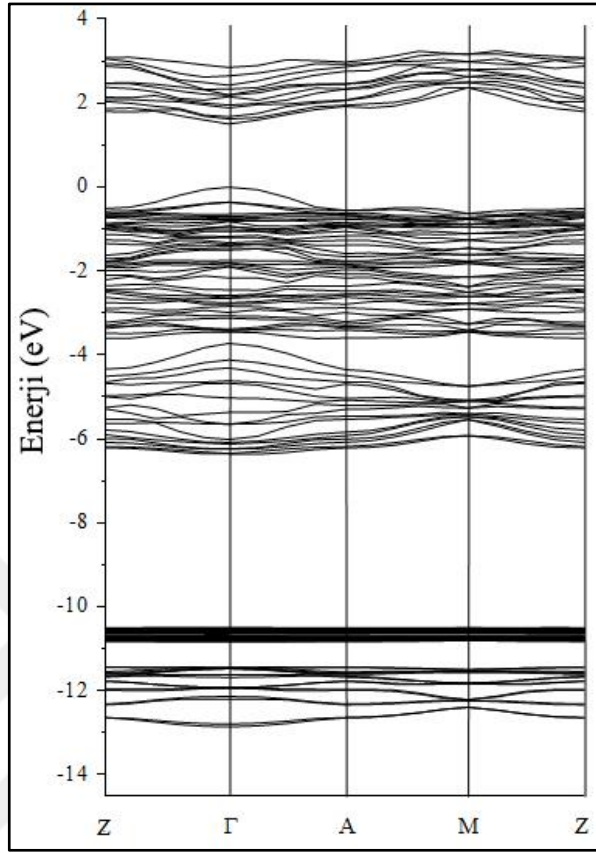


Şekil 4.32: Optimize edilmemiş kristaldeki Ga atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

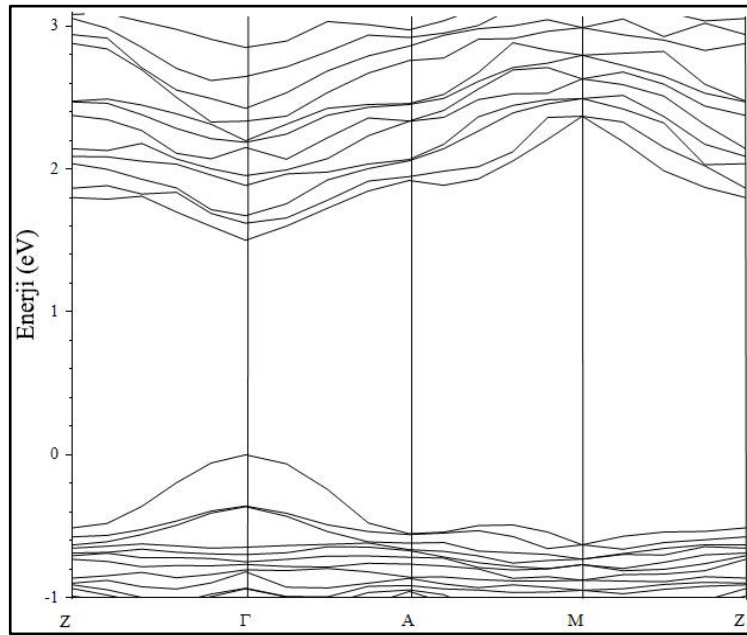


Şekil 4.33: Optimize edilmemiş kristaldeki Se atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

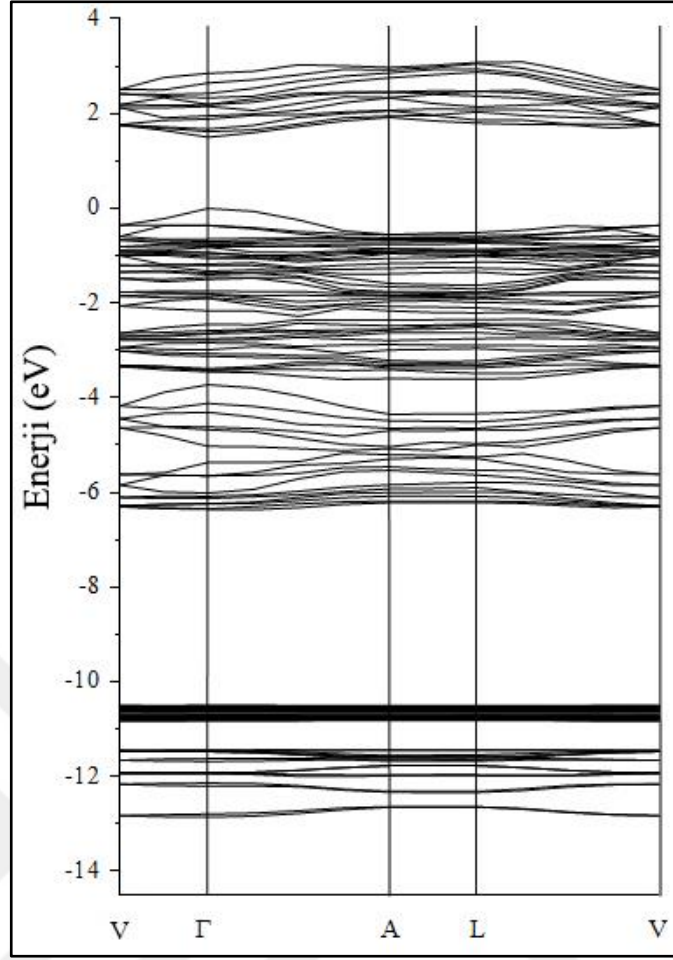
#### 4.1.2.4. Optimize Edilmiş Norm Koruyucu Pseudopotansiyel Sonuçları



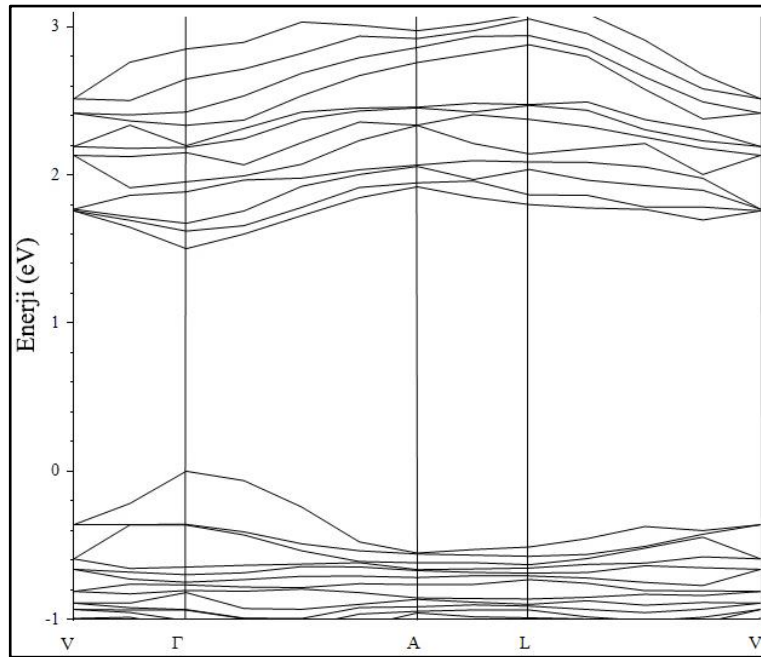
Şekil 4.34: Yol 1 için enerji bant diyagramı.



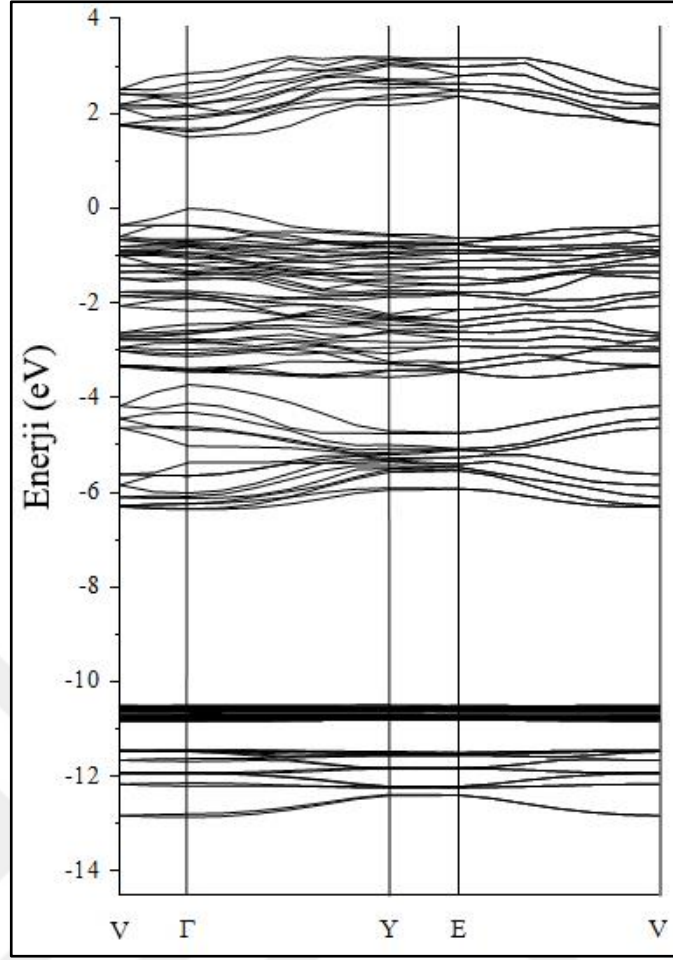
Şekil 4.35: Yol 1 için bant aralığının yakından görünümü.



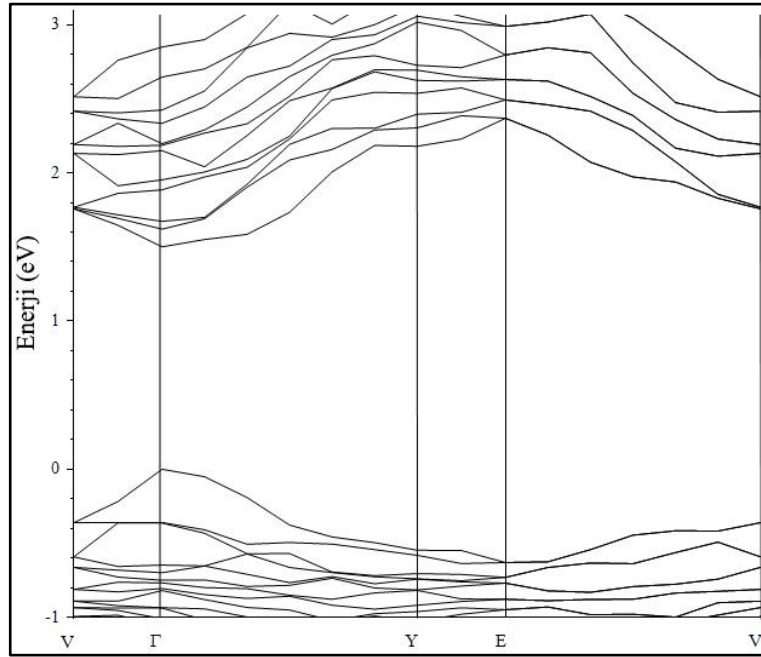
Şekil 4.36: Yol 2 için enerji bant diyagramı.



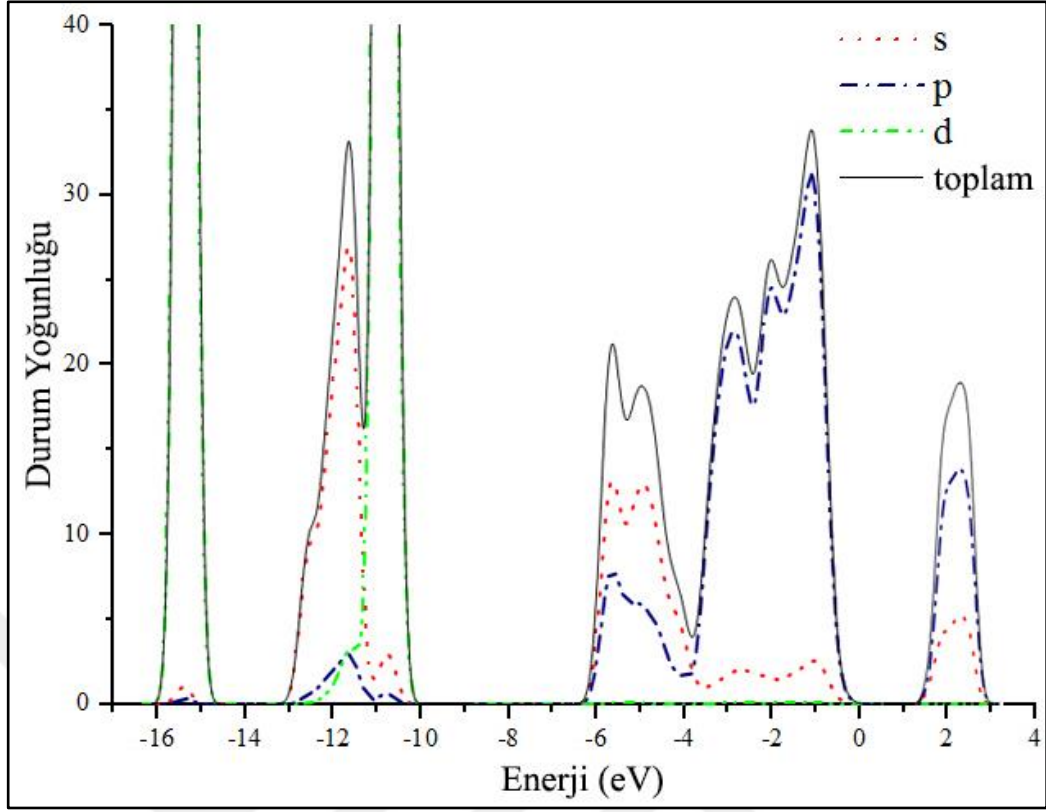
Şekil 4.37: Yol 2 için bant aralığının yakından görünümü.



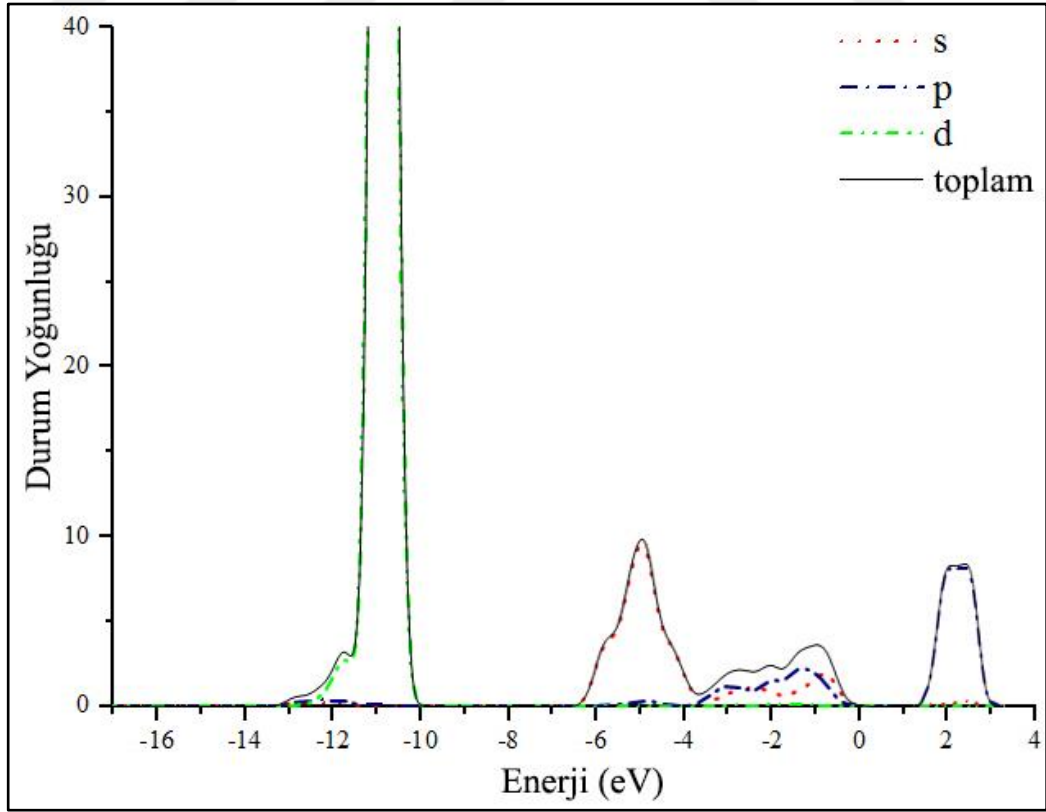
Şekil 4.38: Yol 3 için enerji bant diyagramı.



Şekil 4.39: Yol 3 için bant aralığının yakından görünümü.

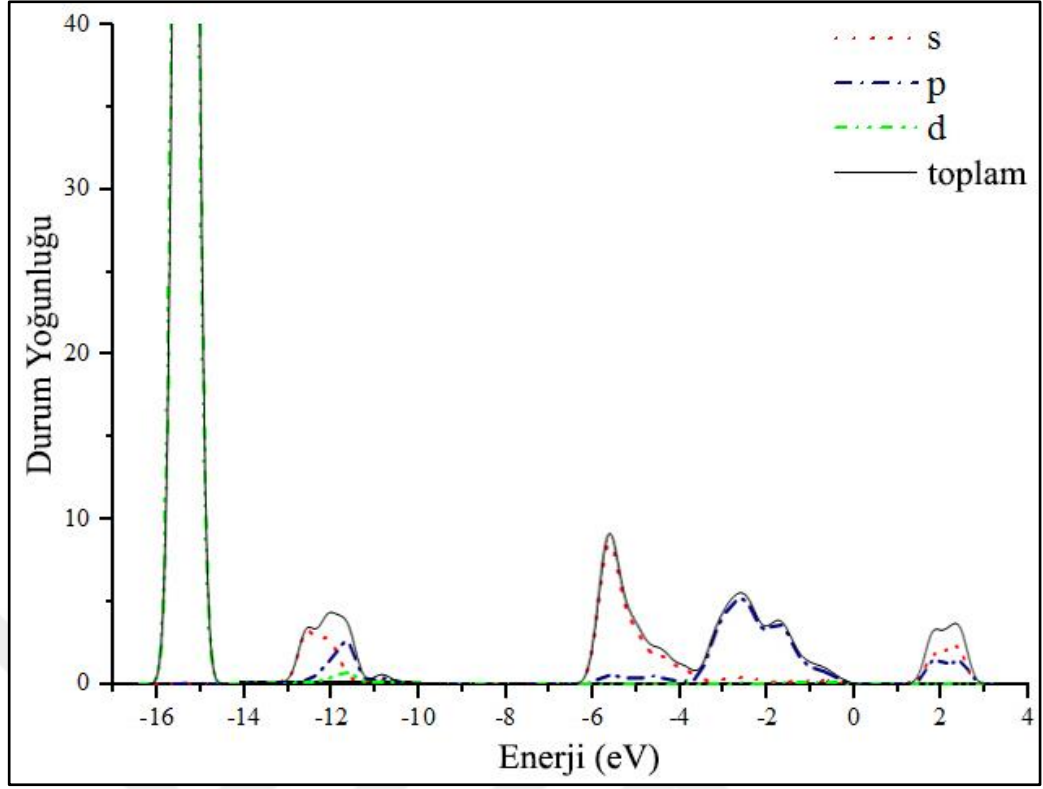


Şekil 4.40: Optimize edilmiş kristalin elektron durum yoğunluğu.

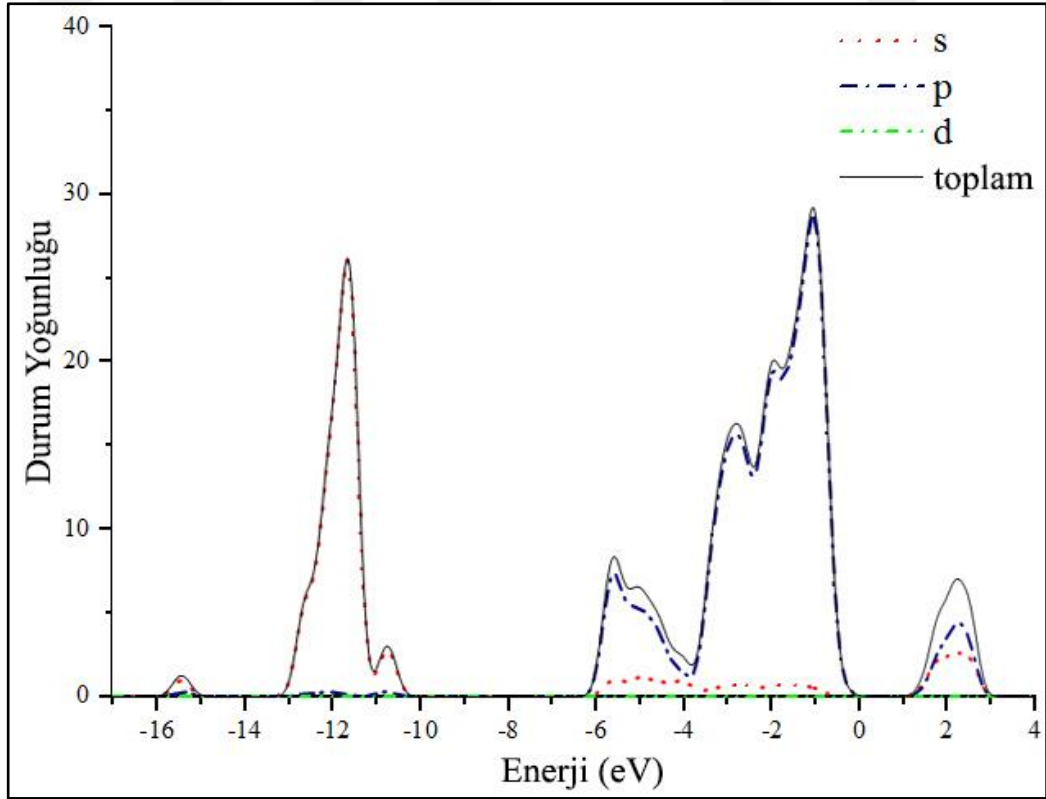


Şekil 4.41: Optimize edilmiş kristaldeki Tl atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.





Şekil 4.42: Optimize edilmiş kristaldeki Ga atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.



Şekil 4.43: Optimize edilmiş kristaldeki Se atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

Tablo 4.9: TlGaSe<sub>2</sub> kristali için elde edilmiş yasak bant değerleri ve geçiş türleri.

Yöntem	Yol	Yasak Bant Değeri (eV)	Geçiş Türü
Ultrasoft Deneysel	1	1.476	Doğrudan
	2	1.476	Doğrudan
	3	1.460	Dolaylı
Ultrasoft Optimize edilmiş	1	1.551	Doğrudan
	2	1.551	Doğrudan
	3	1.551	Doğrudan
Norm koruyucu Deneysel	1	1.586	Doğrudan
	2	1.586	Doğrudan
	3	1.453	Dolaylı
Norm koruyucu Optimize edilmiş	1	1.502	Doğrudan
	2	1.502	Doğrudan
	3	1.502	Doğrudan

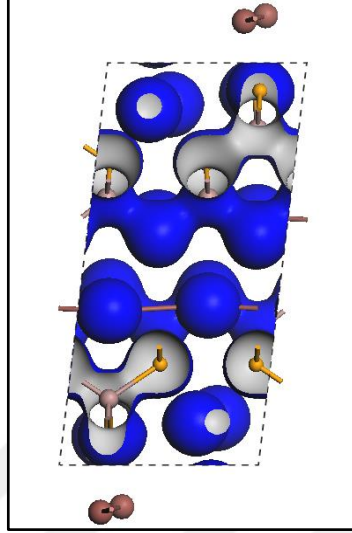
Literatürdeki hesapsal yayınlardan derlediğimiz sonuçlara göre; TlGaSe<sub>2</sub> kristali dolaylı bant aralığına sahiptir [Abdullaeva et al., 1986], [Kashida et al., 2006],  $\Gamma$  (0,0,0) noktasındaki doğrudan yasak bant değeri 1.25 eV,  $\Gamma$  (0,0,0) noktasından Z (0, 0, -5) – L (0.5, 0.5, -0.5) çizgisine olan dolaylı yasak bant değeri ise 1.24 eV. Bir diğer çalışmaya' e göre ise doğrudan yasak bant değeri 1.20 eV, dolaylı yasak bant değeri 1.19 eV'dir [Bercha et al., 2011].

Deneysel yayınlardan elde edilen veriler ise şöyledir; oda sıcaklığında TlGaSe<sub>2</sub> hem doğrudan hem de dolaylı bant aralığına sahiptir [Hanas et al., 1992] ve yasak bant enerji değerleri sırasıyla  $E_g^d=2.11$  eV ve  $E_g^i= 1.83$  eV'tur. Bir diğer çalışmaya göre oda sıcaklığında doğrudan ve dolaylı yasak bant değerleri sırasıyla  $E_g^d=2.08$  eV ve  $E_g^i= 1.8$  eV'tur [Kalomiros et al., 1995].

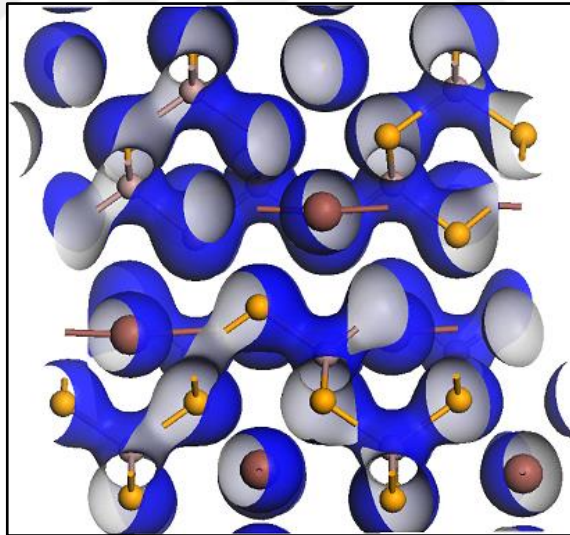
Deneysel verilere göre oluşturduğumuz optimize edilmemiş yapıyı kullanarak yaptığımız hesaplar hem ultrasoft hem de norm koruyucu pseudopotansiyeller için izlenen 1. ve 2. yollarda sadece doğrudan bant aralığı sonucunu verirken 3. yolda kristalin hem doğrudan hem de dolaylı bant aralığına sahip olduğunu göstermiştir.

Optimize edilmiş kristal yapısını kullanarak yapılan hesaplarda ise hem ultrasoft hem de norm koruyucu pseudopotansiyeller için izlenen üç yol da kristalin  $\Gamma(0,0,0)$  noktasında doğrudan geçişli bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Bu, bizi

literatürde var olan dolaylı bant senaryosundan farklı bir senaryoya sevk etmiştir. Literatürde taradığımız hesapsal sonuçlar en iyileştirilme yapılmadan elde edilen hesap sonuçlara dayandığımızı düşünmekteyiz.

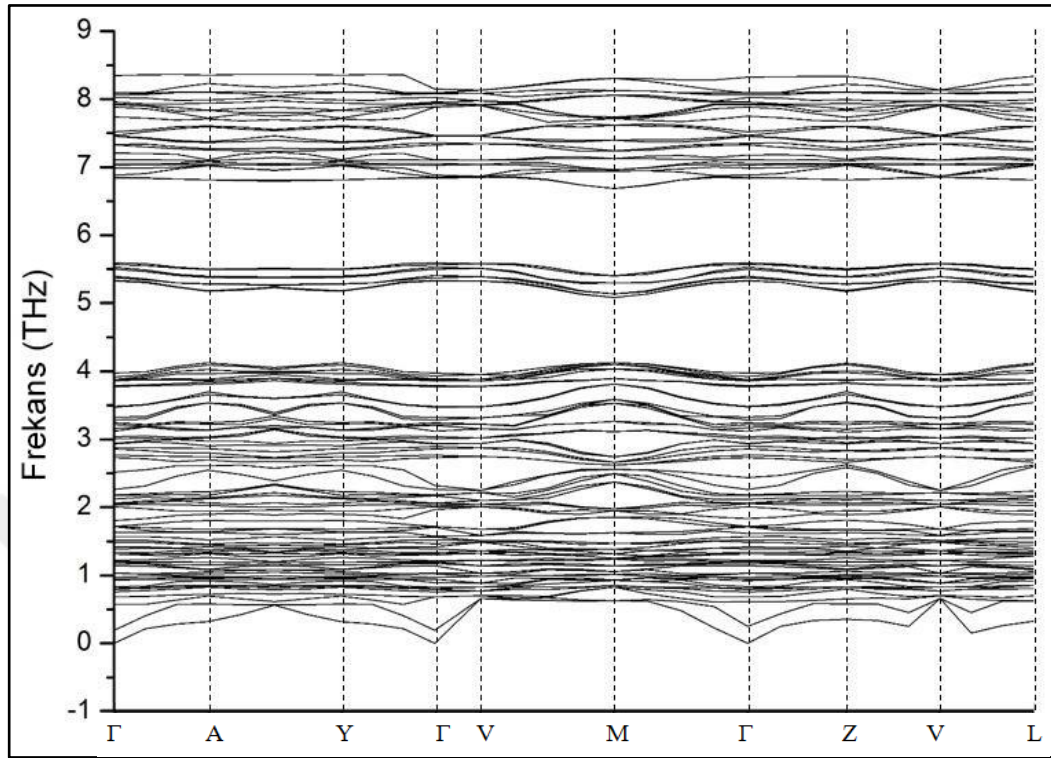


Şekil 4.44: TlGaSe<sub>2</sub> ilkel birim hücresi için elektron yoğunluğunun [110] doğrultusu boyunca görünüşü.

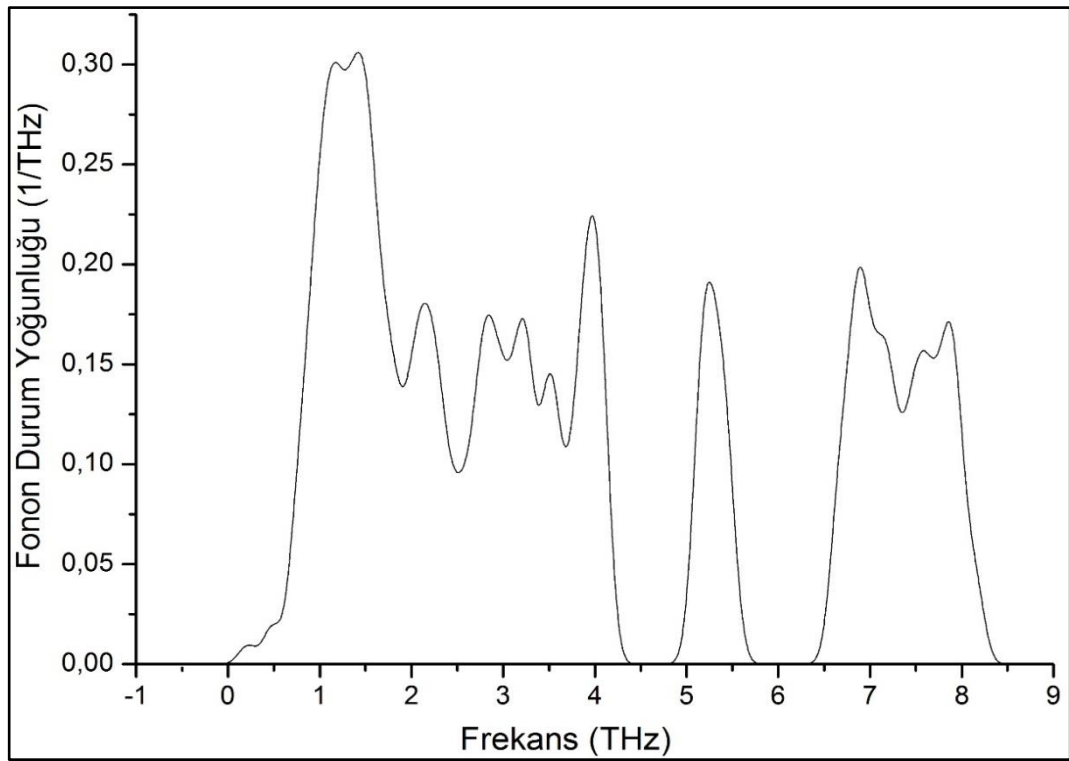


Şekil 4.45: TlGaSe<sub>2</sub> konvansiyonel birim hücresi için elektron yoğunluğunun [100] doğrultusu boyunca görünüşü.

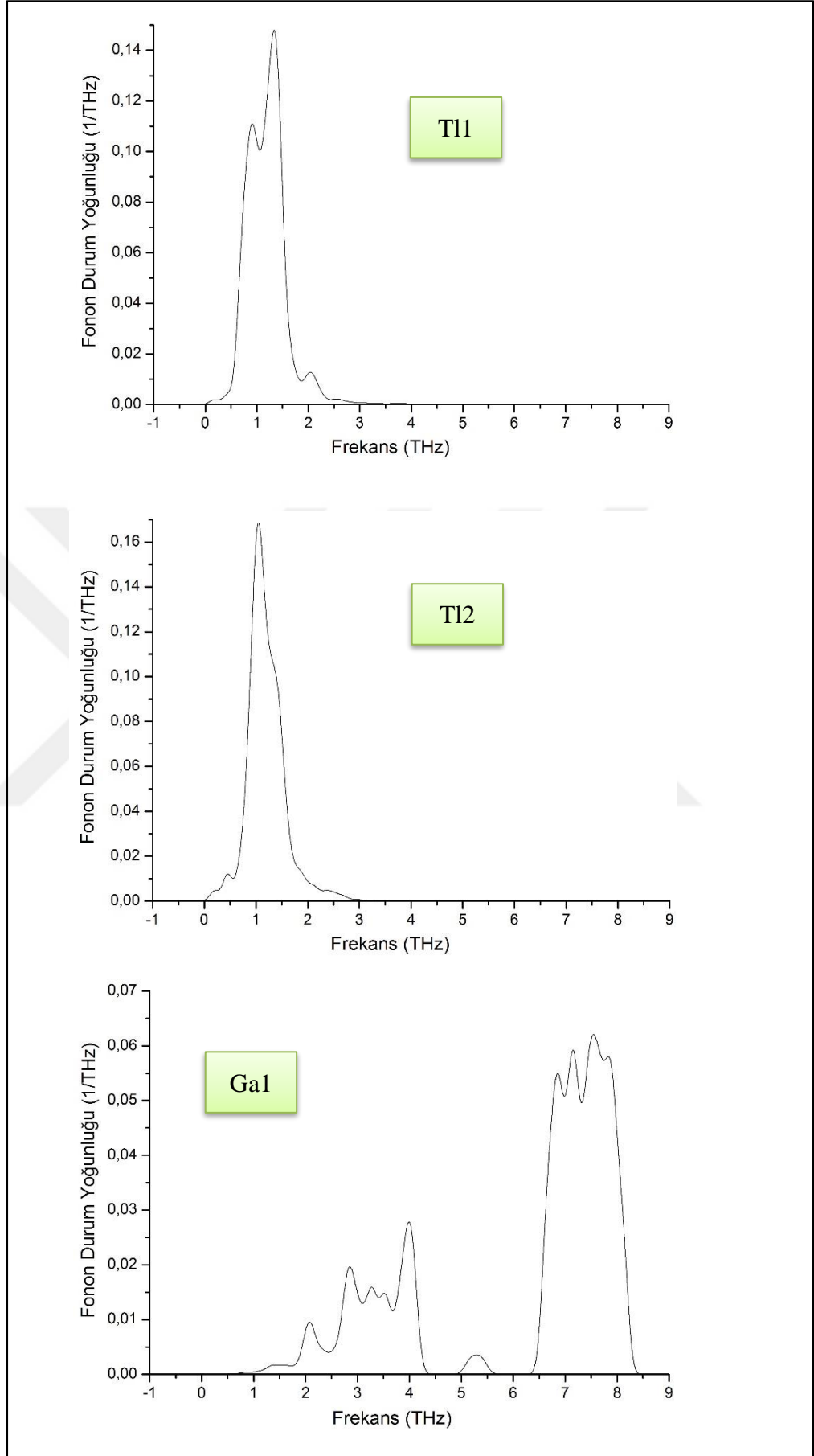
### 4.1.3. Kristal Titreşim Sonuçları



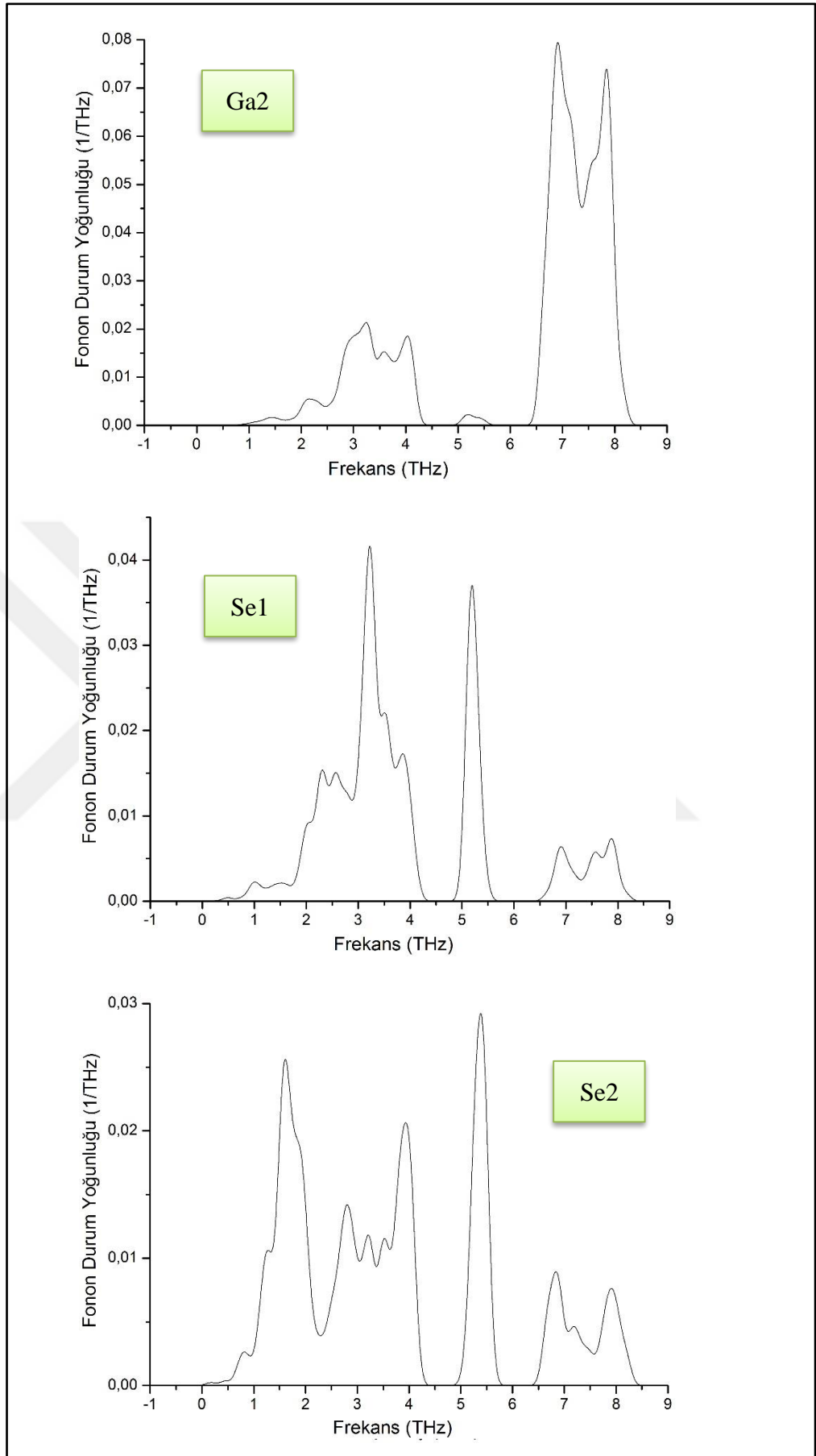
Şekil 4.46: TlGaSe<sub>2</sub> için Fonon Dispersiyon Grafiği.



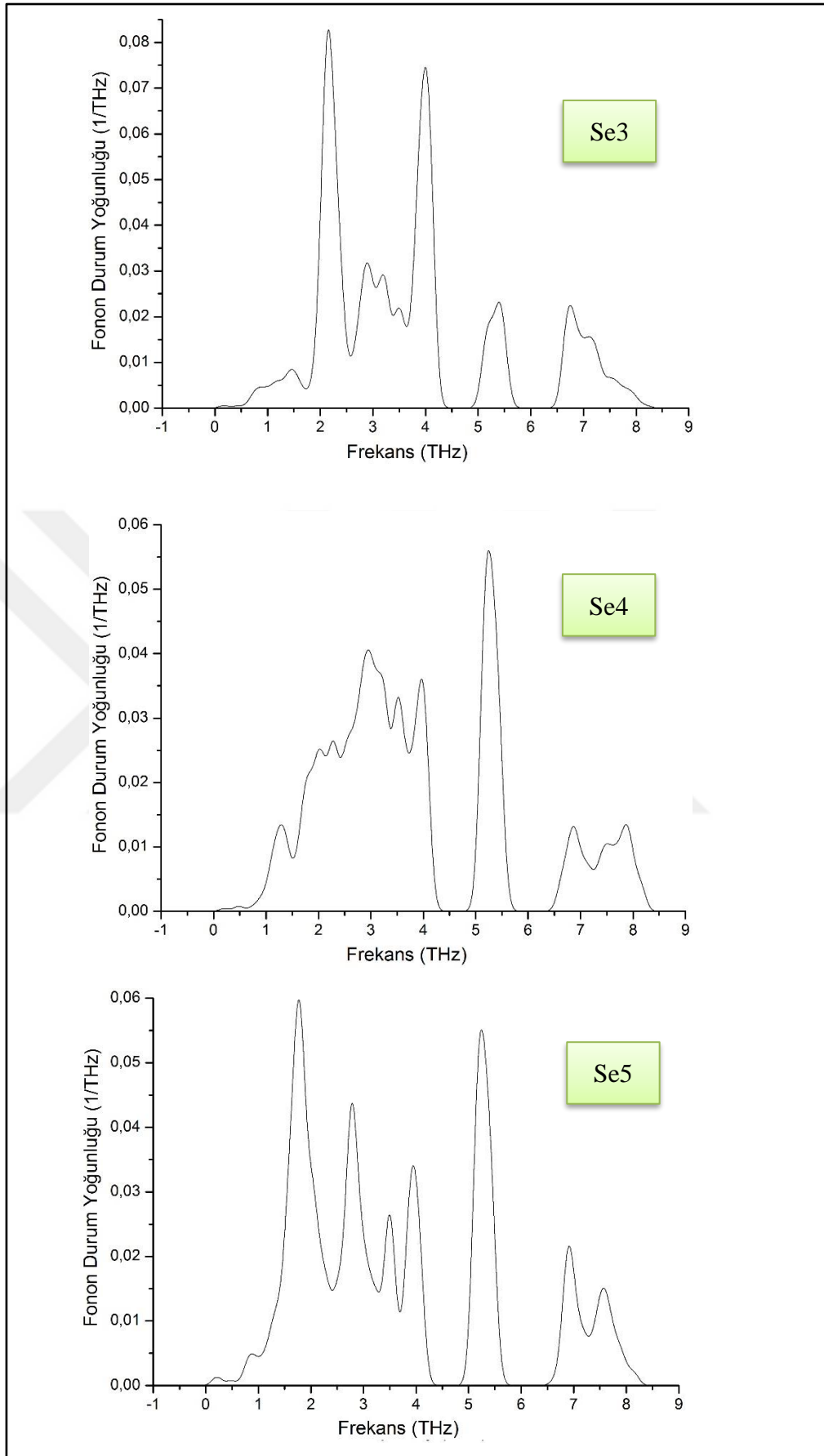
Şekil 4.47: TlGaSe<sub>2</sub> için Tam Fonon Durum Yoğunluğu.



Şekil 4.48: Element grupları için Fonon Durum Yoğunluğu.



Şekil 4.48: Devam.



Şekil 4.48: Devam.

## 4.2. TlGaS<sub>2</sub> Sonuçları

Yapısal en iyileştirmeler için literatürden elde edilen yapısal bilgiler [Delgado et al., 2007] Tablo 4.10 ve Tablo 4.11’de gösterilmiştir.

Tablo 4.10: TlGaS<sub>2</sub> konvansiyonel birim hücresi için kristalografik veriler.

Kristal Yapı	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	Hacim (Å <sup>3</sup> )
Monoklinik	10,299	10,284	15,175	99,603	1584,7

Tablo 4.11: TlGaS<sub>2</sub> konvansiyonel birim hücresi için atomik koordinatlar.

Atom	Site	a'nın oranı	b'nin oranı	c'nin oranı	U <sub>iso</sub>
Tl1	8f	0,4640	0,1881	0,1095	0,0466
Tl2	8f	0,2156	0,0615	0,6127	0,0453
Ga1	8f	0,3979	0,1891	0,8365	0,0222
Ga2	8f	0,1454	0,0637	0,3373	0,0229
S1	4e	0	0,9314	0,25	0,0273
S2	4e	0	0,4436	0,25	0,0266
S3	8f	0,2073	0,4378	0,0767	0,0341
S4	8f	0,2568	0,1888	0,2509	0,0256
S5	8f	0,4568	0,3124	0,5722	0,0401

### 4.2.1. Yapısal Hesap Sonuçları

Tablo 4.12: TlGaS<sub>2</sub> kristali için optimize edilmiş ve deneysel konvansiyonel birim hücre parametreleri. <sup>1</sup>ultrasoft pseudopotential, <sup>2</sup>norm-conserving pseudopotential.

Yöntem	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	Hacim (Å <sup>3</sup> )
Hesap <sup>1</sup>	10,435	10,443	15,548	99,725	1670,0
Hesap <sup>2</sup>	10,406	10,406	15,308	99,953	1632,6
Deneysel	10,299	10,284	15,175	99,603	1584,7

Ultrasoft pseudopotansiyel kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda optimize edilmemiş konvansiyonel birim hücreye göre a uzunluğu %1,32 fazla, b uzunluğu



%1,58 fazla, c uzunluğu %2,46 fazla,  $\beta$  açısı %0,12 az ve hacim %5,38 fazla hesaplanmıştır.

Norm-koruyucu pseudopotansiyel kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda optimize edilmemiş konvensiyonel birim hücreye göre a uzunluğu %1,04 fazla, b uzunluğu %1,17 fazla, c uzunluğu %0,88 fazla,  $\beta$  açısı %0,35 az ve hacim %3,02 fazla hesaplanmıştır.

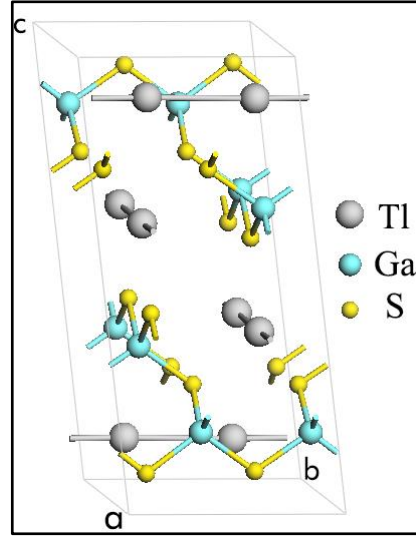
Tablo 4.13: TlGaS<sub>2</sub> kristalinin konvensiyonel birim hücresi için optimize edilmiş ve deneysel atomik yerleşim oranları ve izotropik yer değiştirme parametreleri (Å<sup>2</sup>).

<sup>1</sup>ultrasoft pseudopotential, <sup>2</sup>norm-conserving pseudopotential.

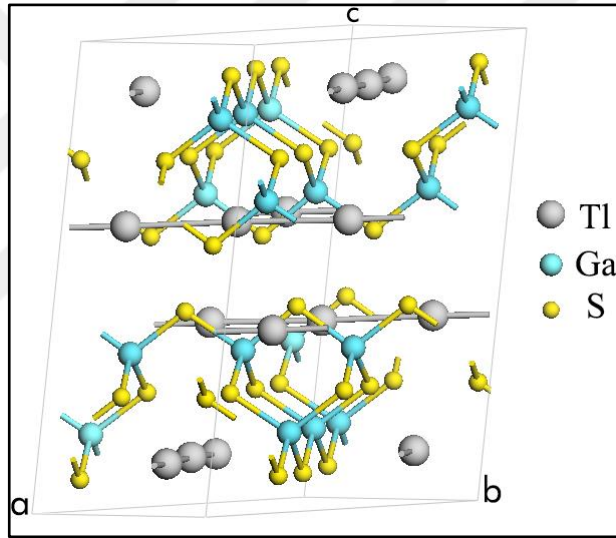
Atom	Yöntem	x' oranı	y' oranı	z' oranı	U <sub>iso</sub>
Tl1	Hesap <sup>1</sup>	0,4639	0,1881	0,1094	0,0482
	Hesap <sup>2</sup>	0,4656	0,1889	0,1107	0,0476
	Deneysel	0,4640	0,1881	0,1095	0,0466
Tl2	Hesap <sup>1</sup>	0,2160	0,0615	0,6153	0,0468
	Hesap <sup>2</sup>	0,2171	0,0615	0,6165	0,0462
	Deneysel	0,2156	0,0615	0,6127	0,0453
Ga1	Hesap <sup>1</sup>	0,3975	0,1885	0,8353	0,0230
	Hesap <sup>2</sup>	0,3984	0,1883	0,8372	0,0226
	Deneysel	0,3979	0,1891	0,8365	0,0222
Ga2	Hesap <sup>1</sup>	0,1451	0,0641	0,3364	0,0237
	Hesap <sup>2</sup>	0,1468	0,0634	0,3380	0,0233
	Deneysel	0,1454	0,0637	0,3373	0,0229
S1	Hesap <sup>1</sup>	0	0,9311	0,2500	0,0283
	Hesap <sup>2</sup>	0	0,9303	0,2500	0,0279
	Deneysel	0	0,9314	0,2500	0,0273
S2	Hesap <sup>1</sup>	0	0,4450	0,2500	0,0275
	Hesap <sup>2</sup>	0	0,4459	0,2500	0,0271
	Deneysel	0	0,4436	0,2500	0,0266
S3	Hesap <sup>1</sup>	0,2065	0,4369	0,0754	0,0352
	Hesap <sup>2</sup>	0,2049	0,4365	0,0719	0,0347
	Deneysel	0,2073	0,4378	0,0767	0,0341
S4	Hesap <sup>1</sup>	0,2573	0,1882	0,2511	0,0266
	Hesap <sup>2</sup>	0,2579	0,1882	0,2509	0,0261
	Deneysel	0,2568	0,1888	0,2509	0,0256
S5	Hesap <sup>1</sup>	0,4568	0,3125	0,5728	0,0415
	Hesap <sup>2</sup>	0,4550	0,3127	0,5698	0,0409
	Deneysel	0,4568	0,3124	0,5722	0,0401

Tablo 4.14: TlGaS<sub>2</sub> kristalinin konvansiyonel birim hücresi için optimize edilmiş ve deneysel anizotropik yer değiştirme parametreleri (Å<sup>2</sup>). <sup>1</sup>ultrasoft pseudopotential, <sup>2</sup>norm-conserving pseudopotential.

Atom	Yöntem	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Tl1	Hesap <sup>1</sup>	0,051	0,052	0,042	-0,015	0,008	0,001
	Hesap <sup>2</sup>	0,051	0,051	0,041	-0,015	0,008	0,001
	Deneysel	0,050	0,050	0,040	-0,015	0,008	0,001
Tl2	Hesap <sup>1</sup>	0,051	0,049	0,040	0,015	0,008	0
	Hesap <sup>2</sup>	0,051	0,049	0,039	0,015	0,008	0
	Deneysel	0,050	0,048	0,038	0,015	0,008	0
Ga1	Hesap <sup>1</sup>	0,025	0,024	0,021	-0,002	0,005	0
	Hesap <sup>2</sup>	0,024	0,024	0,020	-0,002	0,005	0
	Deneysel	0,024	0,023	0,020	-0,002	0,005	0
Ga2	Hesap <sup>1</sup>	0,025	0,025	0,022	0,005	0,005	0,001
	Hesap <sup>2</sup>	0,024	0,025	0,021	0,005	0,005	0,001
	Deneysel	0,024	0,024	0,021	0,005	0,005	0,001
S1	Hesap <sup>1</sup>	0,027	0,026	0,031	0	0,002	0
	Hesap <sup>2</sup>	0,026	0,026	0,030	0	0,002	0
	Deneysel	0,026	0,025	0,030	0	0,002	0
S2	Hesap <sup>1</sup>	0,027	0,021	0,037	0	0,009	0
	Hesap <sup>2</sup>	0,026	0,020	0,036	0	0,009	0
	Deneysel	0,026	0,020	0,035	0	0,009	0
S3	Hesap <sup>1</sup>	0,038	0,038	0,029	-0,013	0,005	0,001
	Hesap <sup>2</sup>	0,038	0,038	0,028	-0,013	0,005	0,001
	Deneysel	0,037	0,037	0,028	-0,013	0,005	0,001
S4	Hesap <sup>1</sup>	0,022	0,022	0,038	0,002	0,008	0,003
	Hesap <sup>2</sup>	0,021	0,022	0,037	0,002	0,008	0,003
	Deneysel	0,021	0,021	0,036	0,002	0,008	0,003
S5	Hesap <sup>1</sup>	0,038	0,040	0,048	0,020	0,012	-0,004
	Hesap <sup>2</sup>	0,038	0,040	0,047	0,019	0,012	-0,004
	Hesap <sup>1</sup>	0,037	0,039	0,046	0,019	0,012	-0,004



Şekil 4.49: TlGaS<sub>2</sub> kristali ilkel birim hücresi.



Şekil 4.50: TlGaS<sub>2</sub> kristali konvansiyonel birim hücresi.

Tablo 4.15: TlGaS<sub>2</sub> kristali için optimize edilmiş ve deneysel ilkel birim hücre parametreleri. <sup>1</sup>ultrasoft pseudopotential, <sup>2</sup>norm-conserving pseudopotential

Yöntem	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	Hacim (Å <sup>3</sup> )
Hesap <sup>1</sup>	7,382	7,382	15,548	96,857	96,857	90,043	834,99
Hesap <sup>2</sup>	7,358	7,358	15,308	97,020	97,020	89,999	816,28
Deneysel	7,277	7,277	15,175	96,779	96,779	89,917	792,37

Ultrasoft pseudopotansiyel kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda optimize edilmemiş ilkel birim hücreye göre a ve b uzunlukları %1,44 fazla, c uzunluğu %2,46 fazla,  $\alpha$  ve  $\beta$  açıları %0,08 az,  $\gamma$  açısı %0,14 az ve hacim %5,38 fazla hesaplanmıştır.

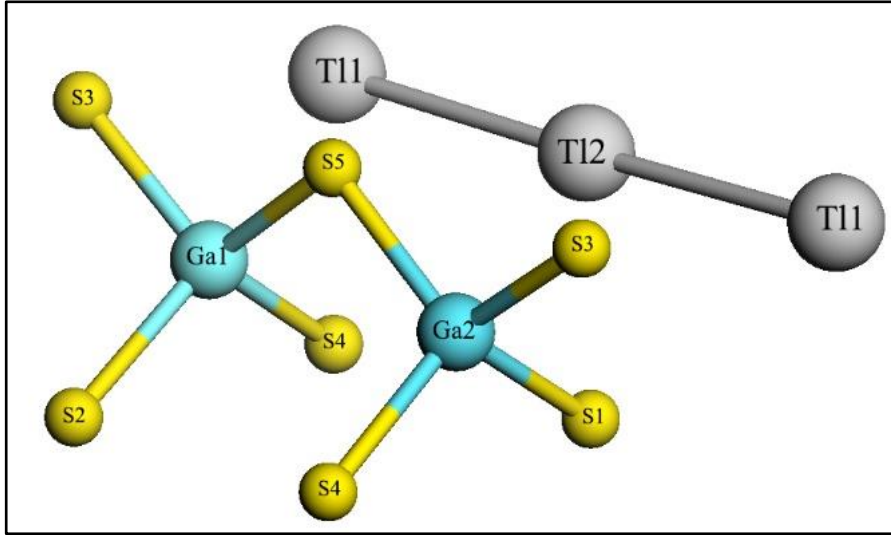
Norm-koruyucu pseudopotansiyel kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda optimize edilmemiş ilkel birim hücreye göre a ve b uzunlukları %1,11 fazla, c uzunluğu %0,88 fazla,  $\alpha$  ve  $\beta$  açıları %0,25 az,  $\gamma$  açısı %0,09 az ve hacim %3,02 fazla hesaplanmıştır.

Tablo 4.16: TlGaS<sub>2</sub> kristalinin ilkel birim hücresi için optimize edilmiş ve deneysel atomik yerleşim oranları. <sup>1</sup>ultrasoft, <sup>2</sup>norm-conserving.

Atom	Yöntem	x' oranı	y' oranı	z' oranı	U <sub>iso</sub>
Tl1	Hesap <sup>1</sup>	0,2758	0,6520	0,1094	0,0482
	Hesap <sup>2</sup>	0,2767	0,6545	0,1107	0,0476
	Deneysel	0,2759	0,6521	0,1095	0,0466
Tl2	Hesap <sup>1</sup>	0,1545	0,2775	0,6153	0,0468
	Hesap <sup>2</sup>	0,1556	0,2787	0,6165	0,0462
	Deneysel	0,1541	0,2771	0,6127	0,0453
Ga1	Hesap <sup>1</sup>	0,2090	0,5860	0,8353	0,0230
	Hesap <sup>2</sup>	0,2101	0,5868	0,8372	0,0226
	Deneysel	0,2088	0,5870	0,8365	0,0222
Ga2	Hesap <sup>1</sup>	0,0810	0,2092	0,3364	0,0237
	Hesap <sup>2</sup>	0,0834	0,2102	0,3380	0,0233
	Deneysel	0,0817	0,2091	0,3373	0,0229
S1	Hesap <sup>1</sup>	-0,9311	0,9311	0,25	0,0283
	Hesap <sup>2</sup>	-0,9303	0,9303	0,25	0,0279
	Deneysel	-0,9314	0,9314	0,25	0,0273
S2	Hesap <sup>1</sup>	-0,4450	0,4450	0,25	0,0275
	Hesap <sup>2</sup>	-0,4459	0,4459	0,25	0,0271
	Deneysel	-0,4436	0,4436	0,25	0,0266
S3	Hesap <sup>1</sup>	-0,2303	0,6434	0,0754	0,0352
	Hesap <sup>2</sup>	-0,2316	0,6414	0,0719	0,0347
	Deneysel	-0,2305	0,6451	0,0767	0,0341
S4	Hesap <sup>1</sup>	0,0691	0,4454	0,2511	0,0266
	Hesap <sup>2</sup>	0,0697	0,4461	0,2509	0,0261
	Deneysel	0,0680	0,4456	0,2509	0,0256
S5	Hesap <sup>1</sup>	0,1443	0,7692	0,5728	0,0415
	Hesap <sup>2</sup>	0,1423	0,7677	0,5698	0,0409
	Deneysel	0,1444	0,7692	0,5722	0,0401

Tablo 4.17: TlGaS<sub>2</sub> kristalinin ilkel birim hücresi için optimize edilmiş ve deneysel anizotropik yer değiştirme parametreleri (Å<sup>2</sup>). <sup>1</sup>ultrasoft pseudopotential, <sup>2</sup>norm-conserving pseudopotential.

Atom	Yöntem	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Tl1	Hesap <sup>1</sup>	0,067	0,036	0,042	0,001	0,005	0,007
	Hesap <sup>2</sup>	0,066	0,036	0,041	0,001	0,005	0,007
	Deneysel	0,065	0,035	0,040	0,001	0,005	0,006
Tl2	Hesap <sup>1</sup>	0,035	0,066	0,040	0,002	0,006	0,006
	Hesap <sup>2</sup>	0,035	0,065	0,039	0,002	0,006	0,006
	Deneysel	0,034	0,064	0,038	0,002	0,006	0,006
Ga1	Hesap <sup>1</sup>	0,026	0,022	0,021	0,001	0,004	0,004
	Hesap <sup>2</sup>	0,026	0,022	0,020	0,001	0,004	0,004
	Deneysel	0,026	0,022	0,020	0,001	0,004	0,004
Ga2	Hesap <sup>1</sup>	0,020	0,030	0,022	0	0,003	0,004
	Hesap <sup>2</sup>	0,019	0,030	0,021	0	0,003	0,004
	Deneysel	0,019	0,029	0,021	0	0,003	0,004
S1	Hesap <sup>1</sup>	0,026	0,026	0,031	0,001	0,001	0,001
	Hesap <sup>2</sup>	0,026	0,026	0,030	0,001	0,001	0,001
	Deneysel	0,026	0,026	0,030	0,001	0,001	0,001
S2	Hesap <sup>1</sup>	0,024	0,024	0,037	0,003	0,007	0,007
	Hesap <sup>2</sup>	0,024	0,024	0,036	0,003	0,007	0,007
	Deneysel	0,023	0,023	0,035	0,003	0,006	0,006
S3	Hesap <sup>1</sup>	0,051	0,025	0,029	0	0,003	0,004
	Hesap <sup>2</sup>	0,051	0,025	0,028	0	0,003	0,004
	Deneysel	0,050	0,024	0,028	0	0,003	0,004
S4	Hesap <sup>1</sup>	0,020	0,024	0,038	0	0,004	0,008
	Hesap <sup>2</sup>	0,019	0,023	0,037	0	0,004	0,008
	Deneysel	0,019	0,023	0,036	0	0,004	0,008
S5	Hesap <sup>1</sup>	0,020	0,059	0,048	-0,001	0,012	0,006
	Hesap <sup>2</sup>	0,019	0,058	0,047	-0,001	0,012	0,006
	Hesap <sup>1</sup>	0,019	0,057	0,046	-0,001	0,011	0,006



Şekil 4.51: TI GaS<sub>2</sub> kristalli için atomik yerleşim şeması.

Tablo 4.18: Optimize edilmiş, deneysel atomik bağ uzunlukları (Å). Simetri numaraları atom etiketlerinin altındadır. <sup>1</sup>ultrasoft pseudopotential, <sup>2</sup>norm-conserving pseudopotential.

Tl1-Tl2 (viii)	Hesap <sup>1</sup>	3,700	Ga1-S5 (ii)	Hesap <sup>1</sup>	2,301
	Hesap <sup>2</sup>	3,677		Hesap <sup>2</sup>	2,298
	Deneysel	3,648		Deneysel	2,253
Tl1-Tl2 (iv)	Hesap <sup>1</sup>	3,684	Ga2-S1 (i)	Hesap <sup>1</sup>	2,310
	Hesap <sup>2</sup>	3,683		Hesap <sup>2</sup>	2,314
	Deneysel	3,630		Deneysel	2,277
Ga1-S2 (vii)	Hesap <sup>1</sup>	2,308	Ga2-S3 (vi)	Hesap <sup>1</sup>	2,307
	Hesap <sup>2</sup>	2,310		Hesap <sup>2</sup>	2,301
	Deneysel	2,270		Deneysel	2,241
Ga1-S3 (vii)	Hesap <sup>1</sup>	2,308	Ga2-S4	Hesap <sup>1</sup>	2,309
	Hesap <sup>2</sup>	2,302		Hesap <sup>2</sup>	2,310
	Deneysel	2,256		Deneysel	2,279
Ga1-S4 (vii)	Hesap <sup>1</sup>	2,311	Ga2-S5 (vii)	Hesap <sup>1</sup>	2,301
	Hesap <sup>2</sup>	2,314		Hesap <sup>2</sup>	2,301
	Deneysel	2,274		Deneysel	2,258

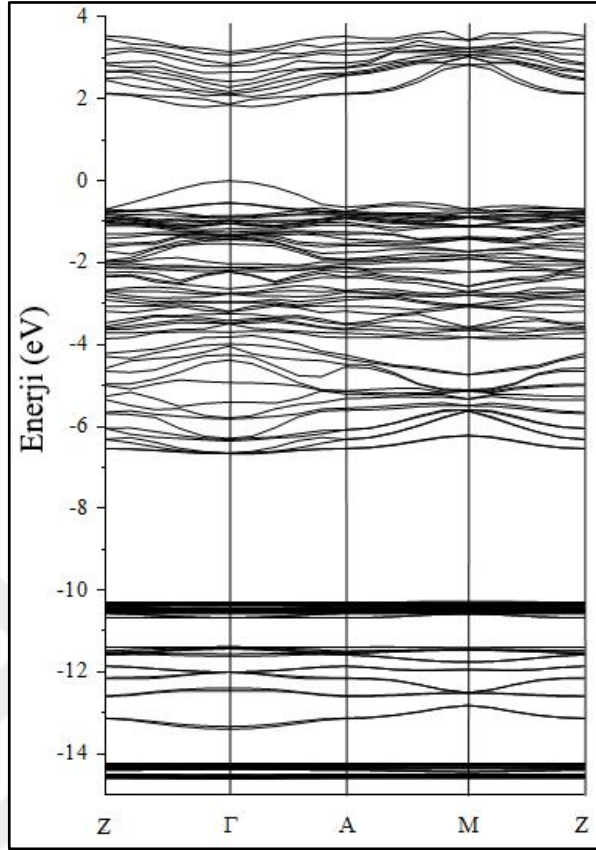
Tablo 4.19: Optimize edilmiş, deneysel atomik bağlar arası açılar ( $^{\circ}$ ). <sup>1</sup>ultrasoft pseudopotential, <sup>2</sup>norm-conserving pseudopotential.

Tl1-Tl2-Tl1	Hesap <sup>1</sup>	177,22	S1-Ga2-S3	Hesap <sup>1</sup>	107,90
	Hesap <sup>2</sup>	177,29		Hesap <sup>2</sup>	108,20
	Deneysel	178,48		Deneysel	108,0
S2-Ga1-S3	Hesap <sup>1</sup>	108,28	S1-Ga2-S4	Hesap <sup>1</sup>	110,46
	Hesap <sup>2</sup>	108,45		Hesap <sup>2</sup>	110,26
	Deneysel	107,7		Deneysel	110,4
S2-Ga1-S4	Hesap <sup>1</sup>	110,39	S1-Ga2-S5	Hesap <sup>1</sup>	111,61
	Hesap <sup>2</sup>	110,18		Hesap <sup>2</sup>	111,40
	Deneysel	110,0		Deneysel	111,3
S2-Ga1-S5	Hesap <sup>1</sup>	111,99	S3-Ga2-S4	Hesap <sup>1</sup>	108,05
	Hesap <sup>2</sup>	112,20		Hesap <sup>2</sup>	108,55
	Deneysel	111,7		Deneysel	107,7
S3-Ga1-S4	Hesap <sup>1</sup>	108,21	S3-Ga2-S5	Hesap <sup>1</sup>	106,91
	Hesap <sup>2</sup>	108,08		Hesap <sup>2</sup>	106,58
	Deneysel	107,6		Deneysel	108,1
S3-Ga1-S5	Hesap <sup>1</sup>	105,94	S4-Ga2-S5	Hesap <sup>1</sup>	111,68
	Hesap <sup>2</sup>	105,80		Hesap <sup>2</sup>	111,65
	Deneysel	108,7		Deneysel	111,2
S4-Ga1-S5	Hesap <sup>1</sup>	111,78		Hesap <sup>1</sup>	
	Hesap <sup>2</sup>	111,88		Hesap <sup>2</sup>	
	Deneysel	112,1		Deneysel	

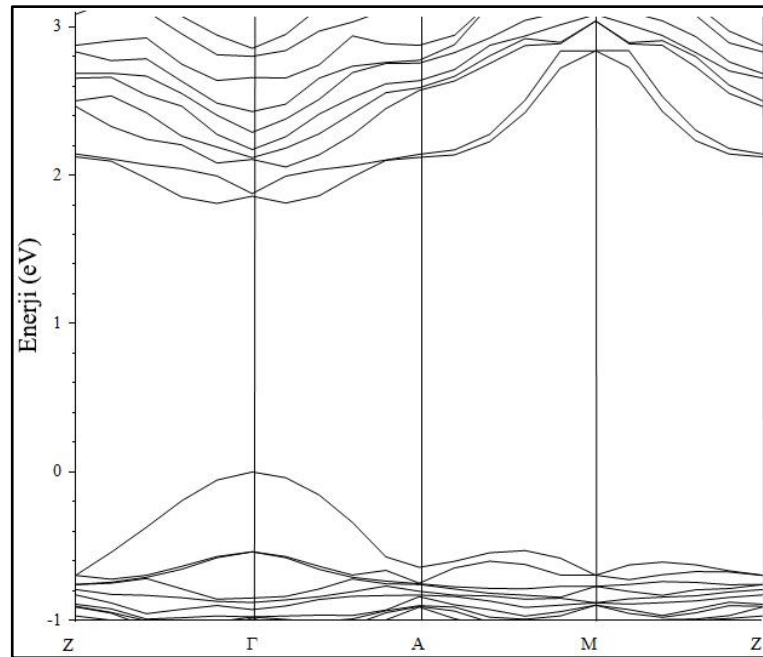
#### 4.2.2. Elektronik Hesap Sonuçları

Bant yapısı hesapları, hem deneysel verilere [Delgado et al., 2007] göre oluşturulmuş, optimize edilmemiş hem de ultrasoft ve norm koruyucu pseudopotansiyellere göre optimize edilmiş birim hücreler kullanılarak yapılmıştır. Yöntem kısmında belirtildiği üzere, özel k noktaları üç farklı yol üzerinden gidilerek bant hesabı yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar bant kıyısı civarında ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Kristale ve onu oluşturan elementlere ait elektron durum yoğunlukları grafikleri gösterilmiştir.

#### 4.2.2.1. Optimize Edilmemiş Ultrasoft Pseudopotansiyel Sonuçları

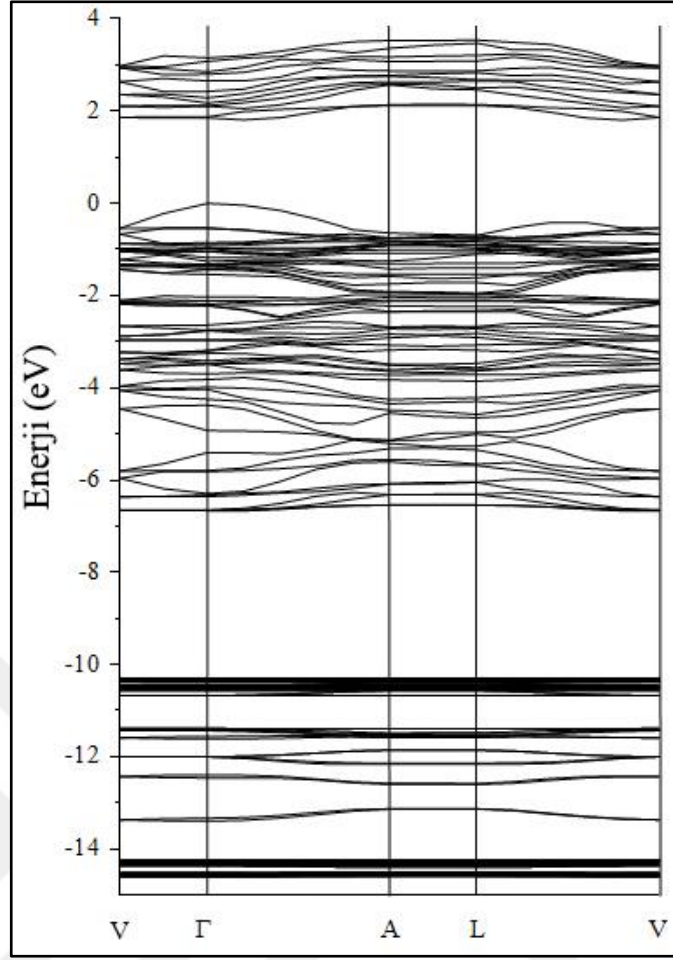


Şekil 4.52: Yol 1 için enerji bant diyagramı.

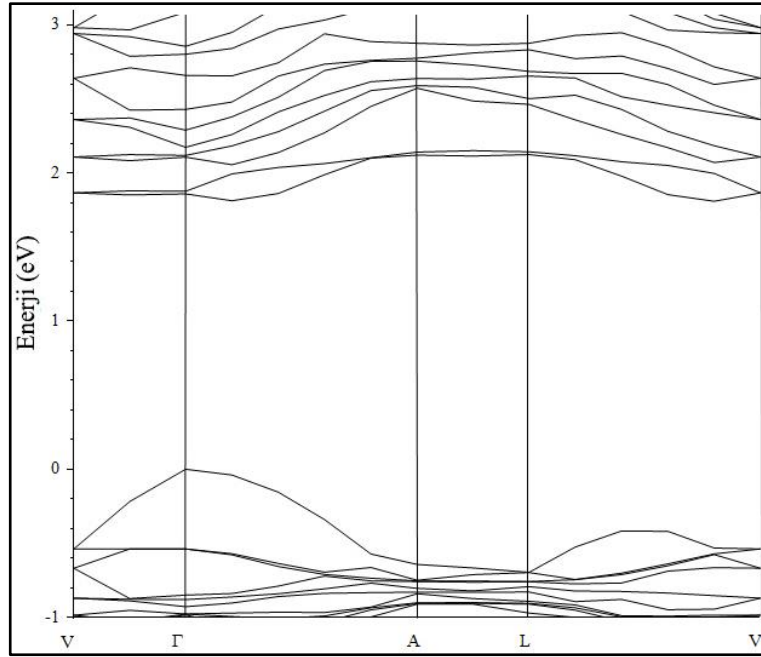


Şekil 4.53: Yol 1 için bant aralığının yakından görünümü.

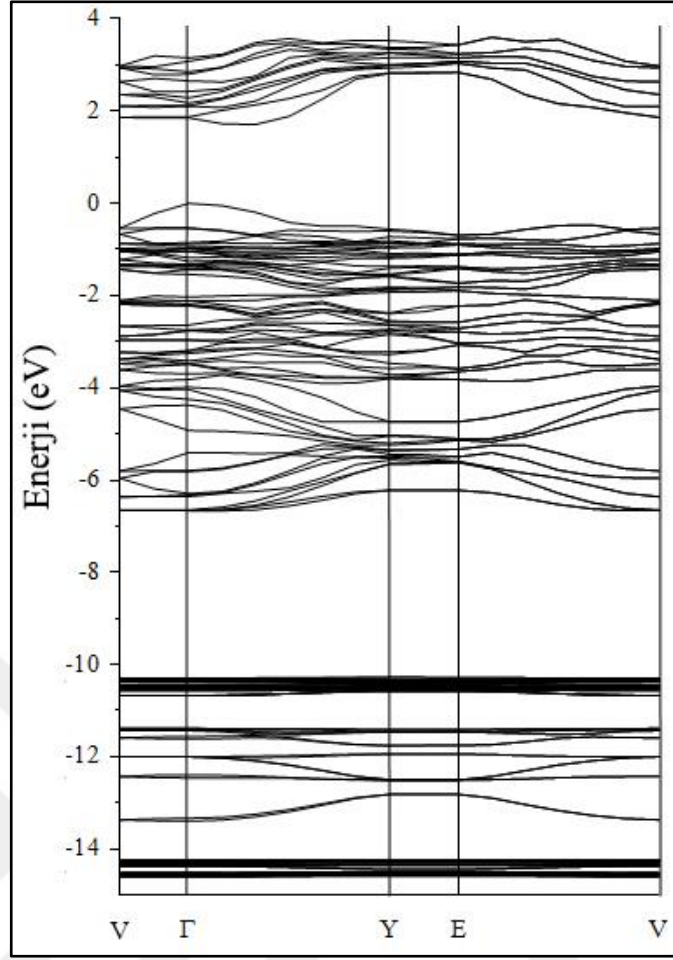




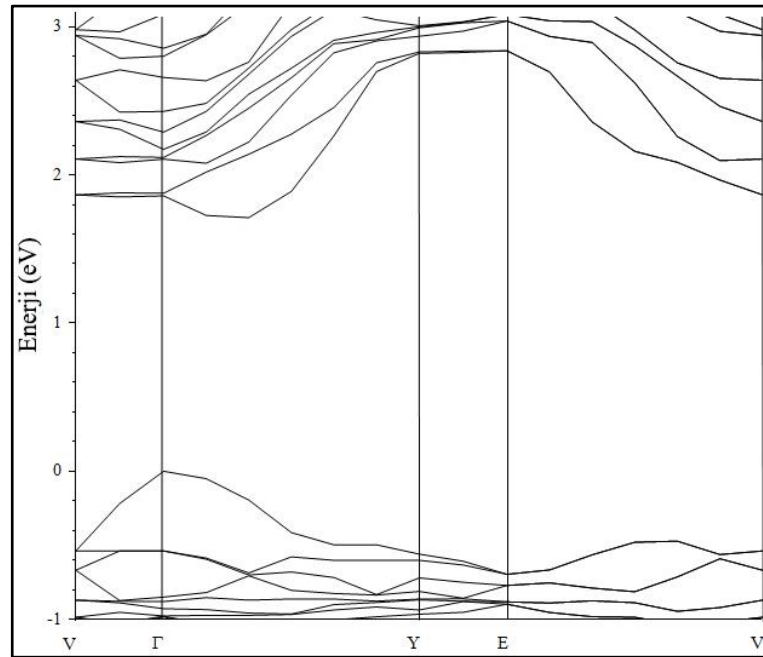
Şekil 4.54: Yol 2 için enerji bant diyagramı.



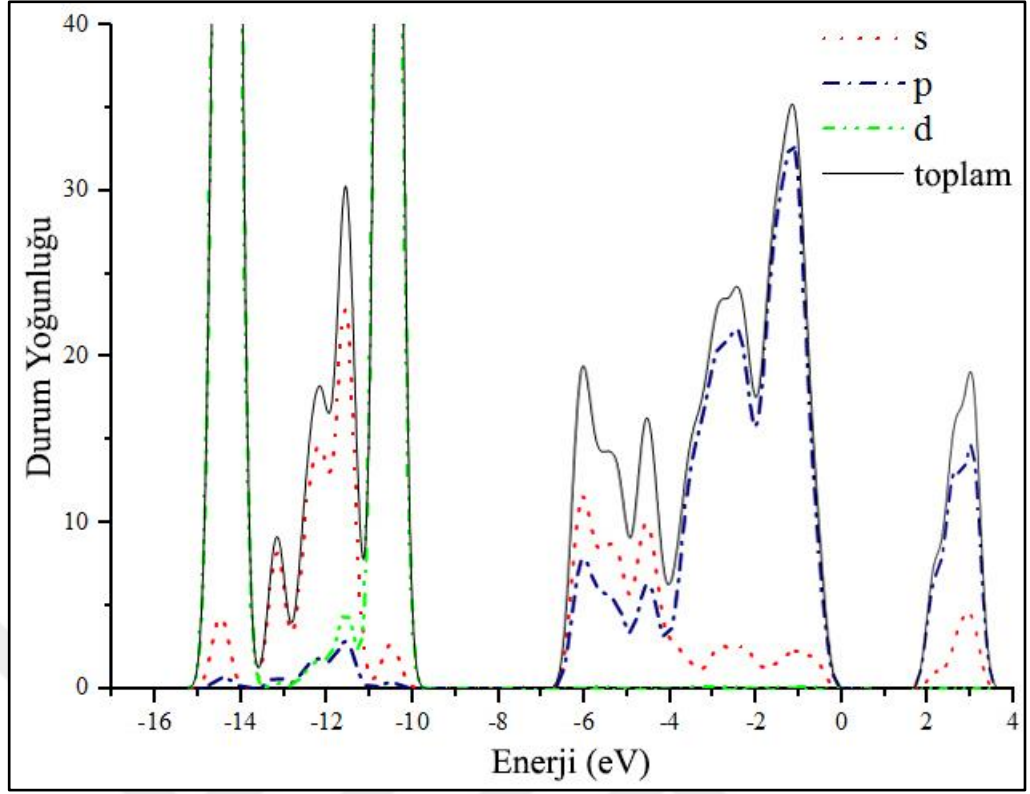
Şekil 4.55: Yol 2 için bant aralığının yakından görünümü.



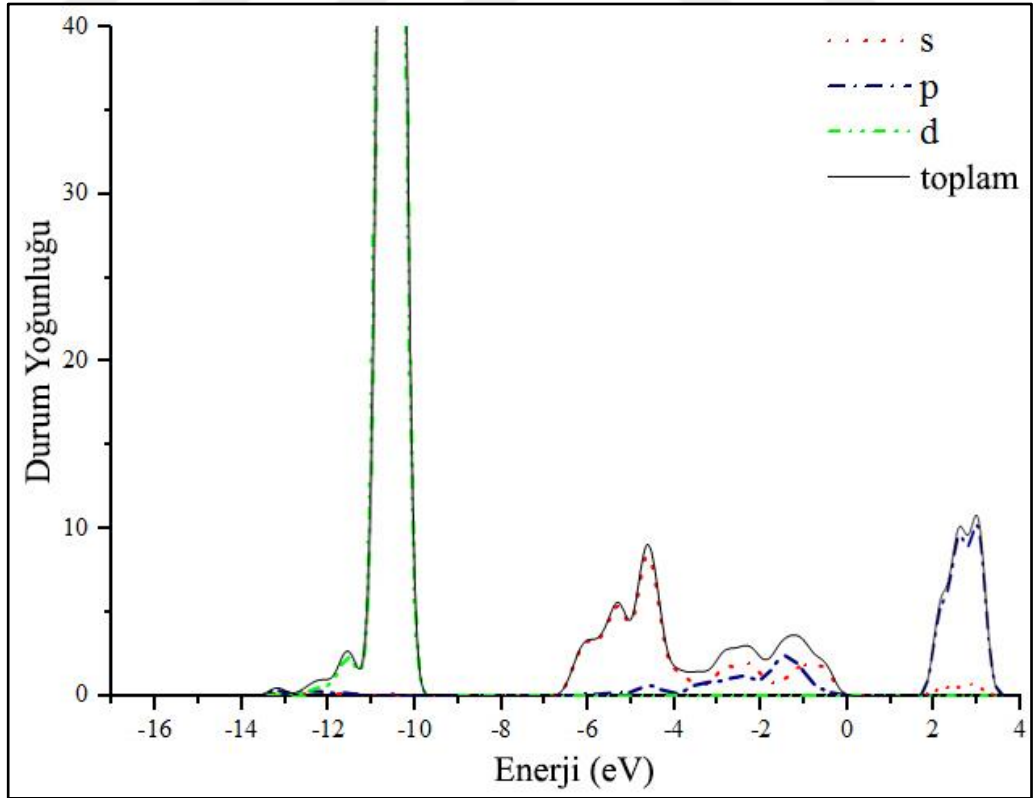
Şekil 4.56: Yol 3 için enerji bant diyagramı.



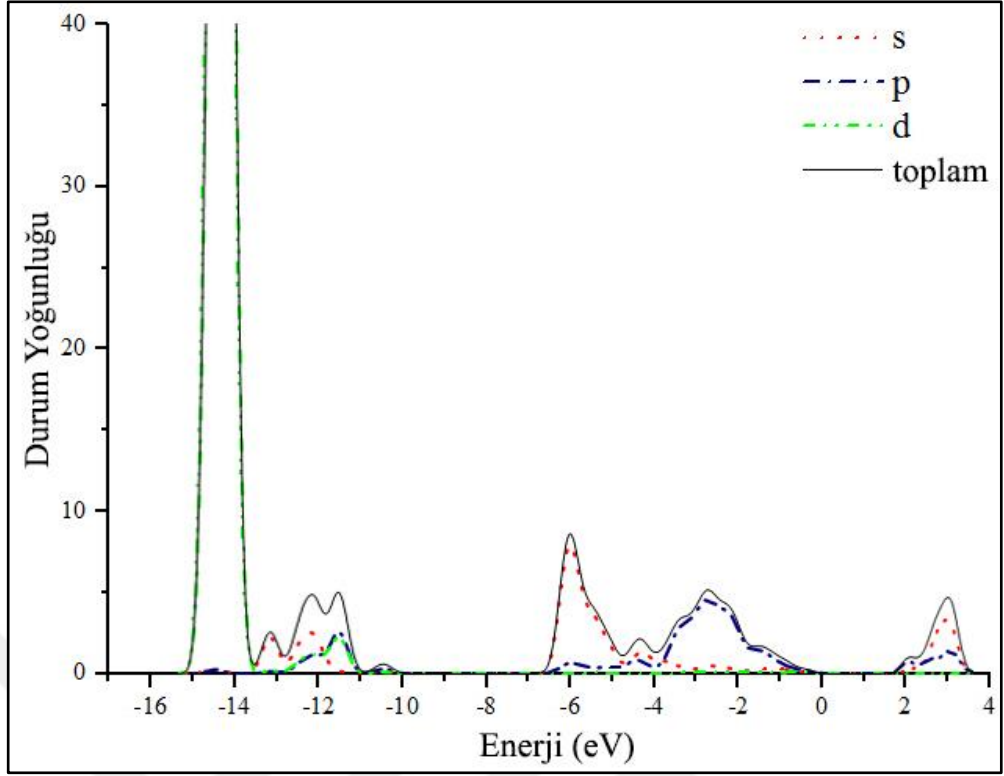
Şekil 4.57: Yol 3 için bant aralığının yakından görünümü.



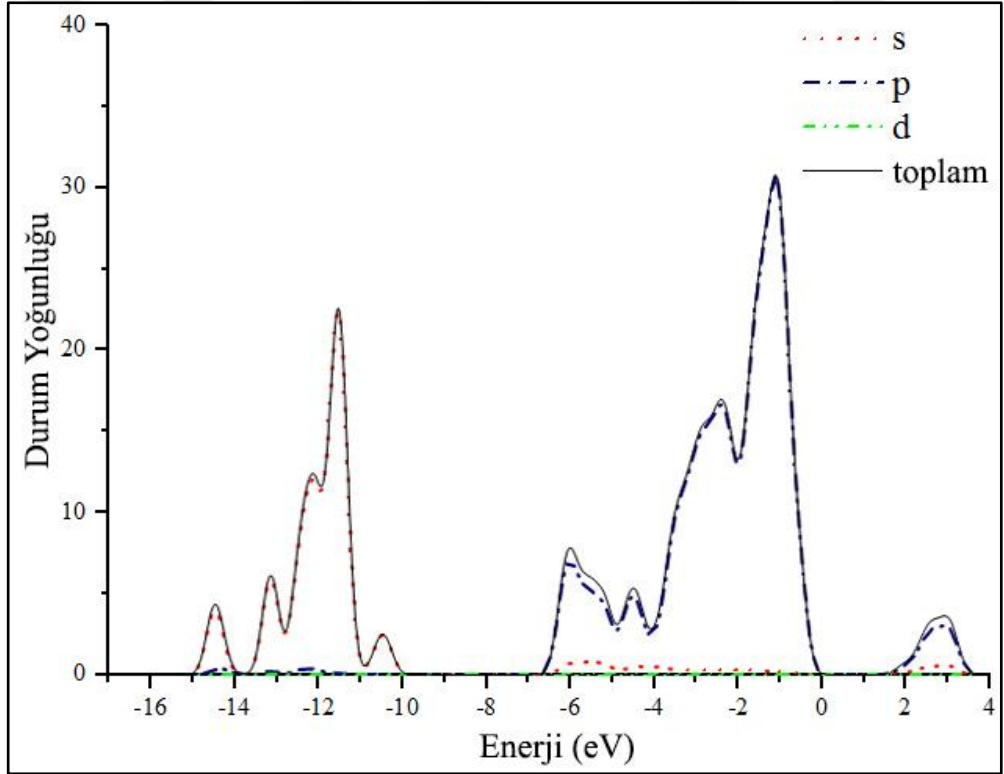
Şekil 4.58: Optimize edilmemiş kristalin elektron durum yoğunluğu.



Şekil 4.59: Optimize edilmemiş kristaldeki Tl atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

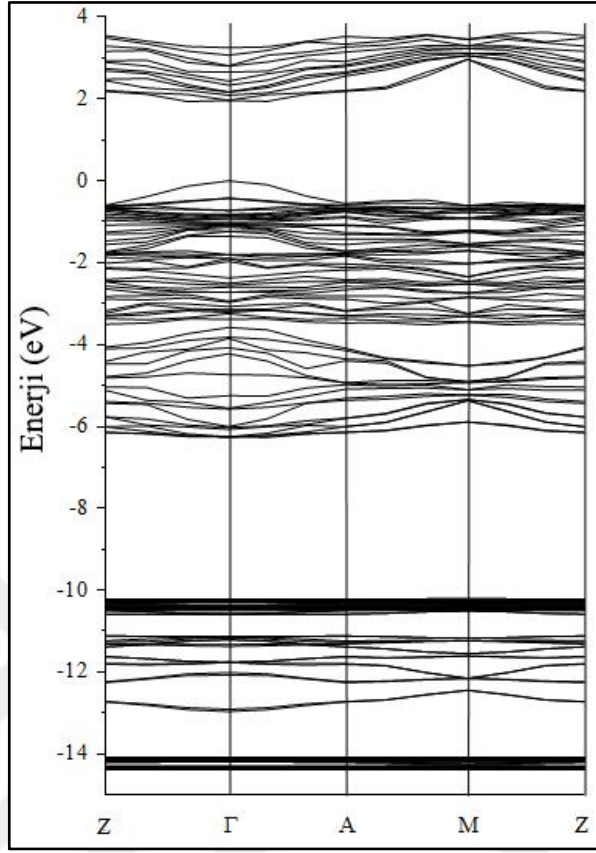


Şekil 4.60: Optimize edilmemiş kristaldeki Ga atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

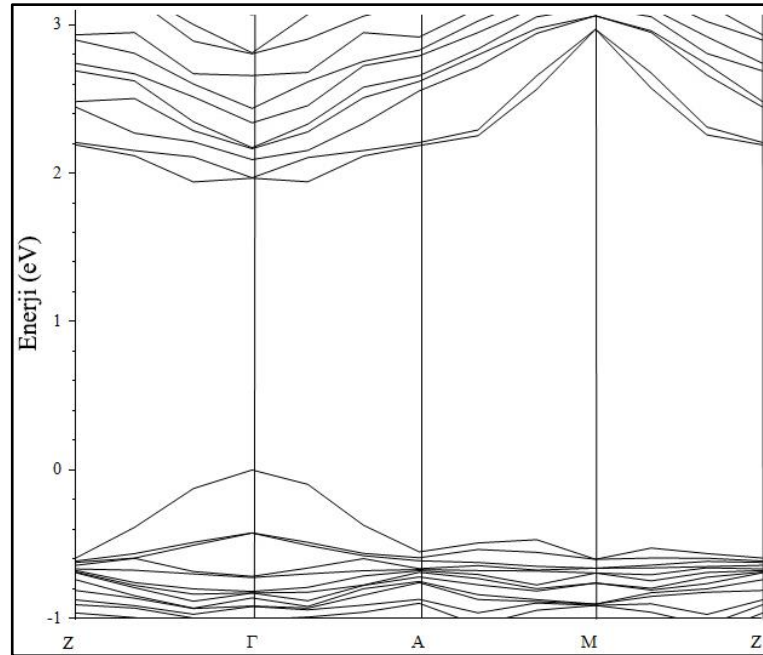


Şekil 4.61: Optimize edilmemiş kristaldeki Se atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

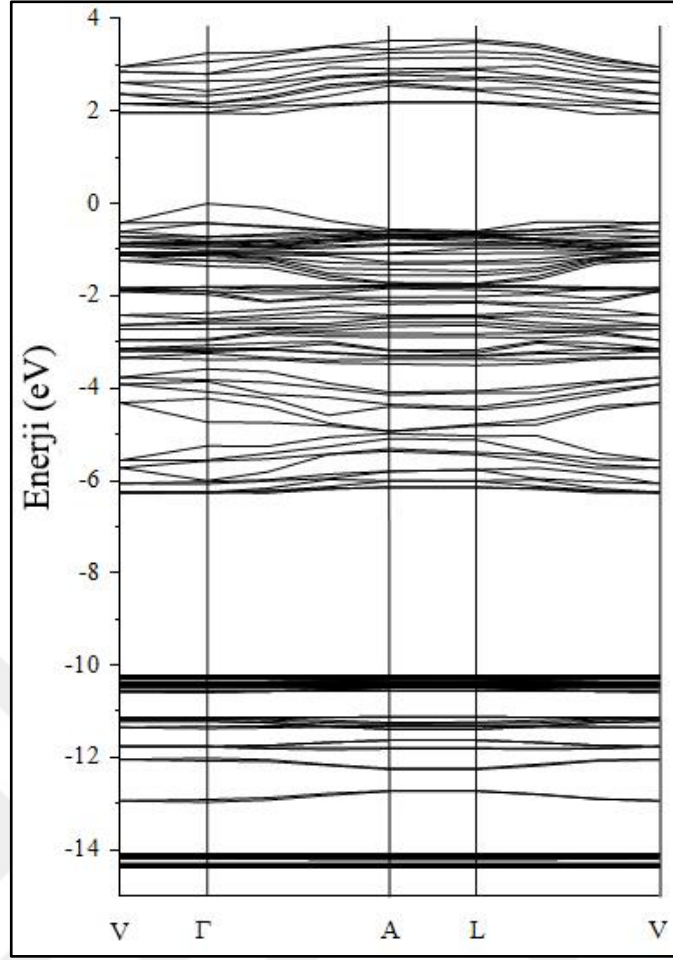
#### 4.2.2.2. Optimize Edilmiş Ultrasoft Pseudopotansiyel Sonuçları



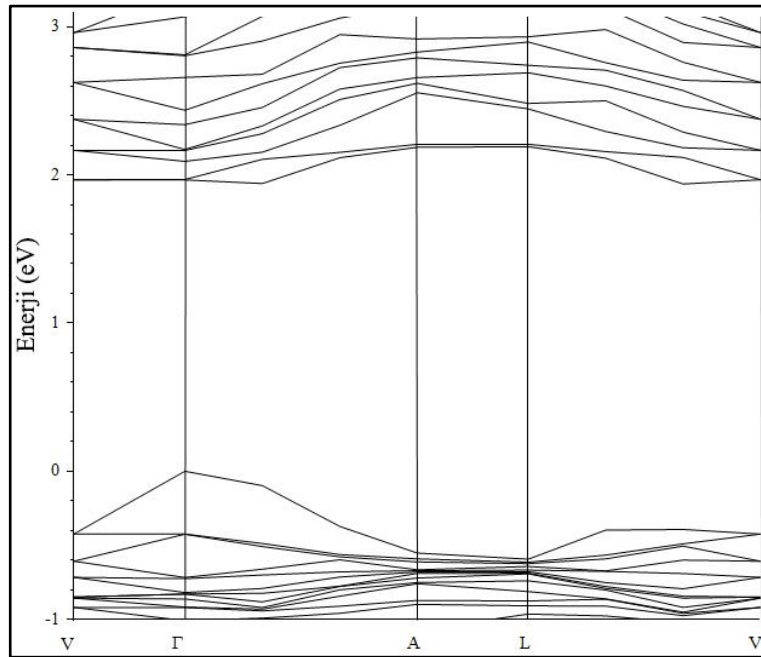
Şekil 4.62: Yol 1 için enerji bant diyagramı.



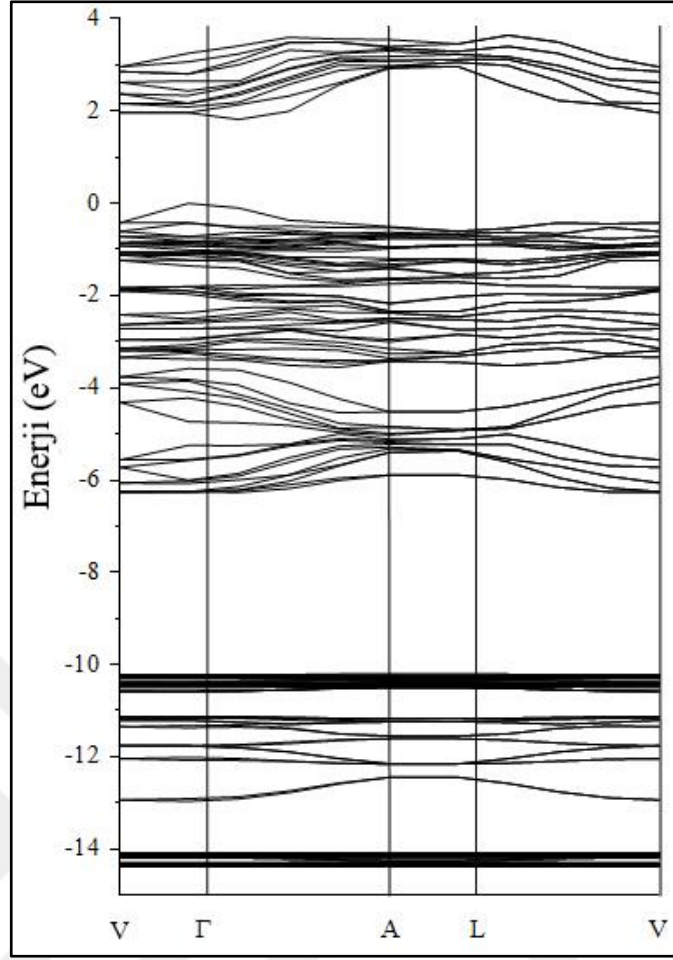
Şekil 4.63: Yol 1 için bant aralığının yakından görünümü.



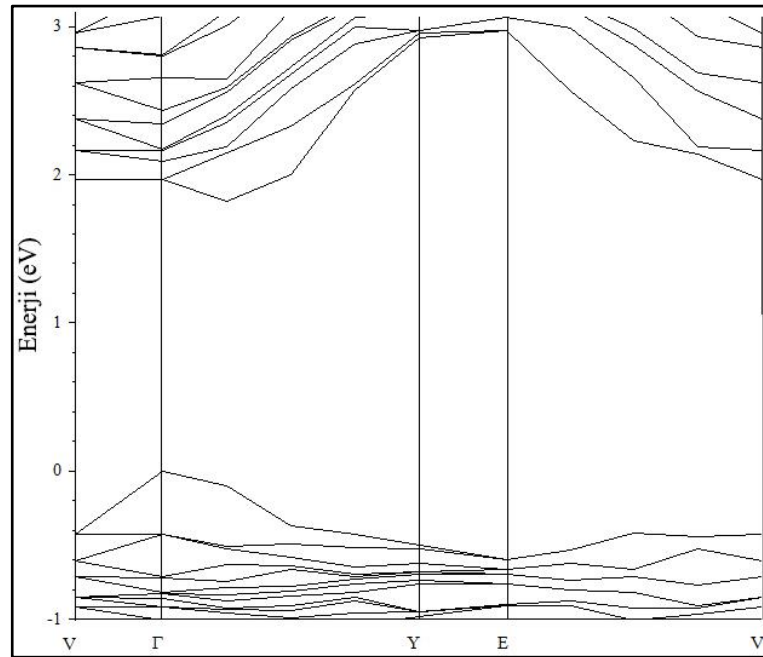
Şekil 4.64: Yol 2 için enerji bant diyagramı.



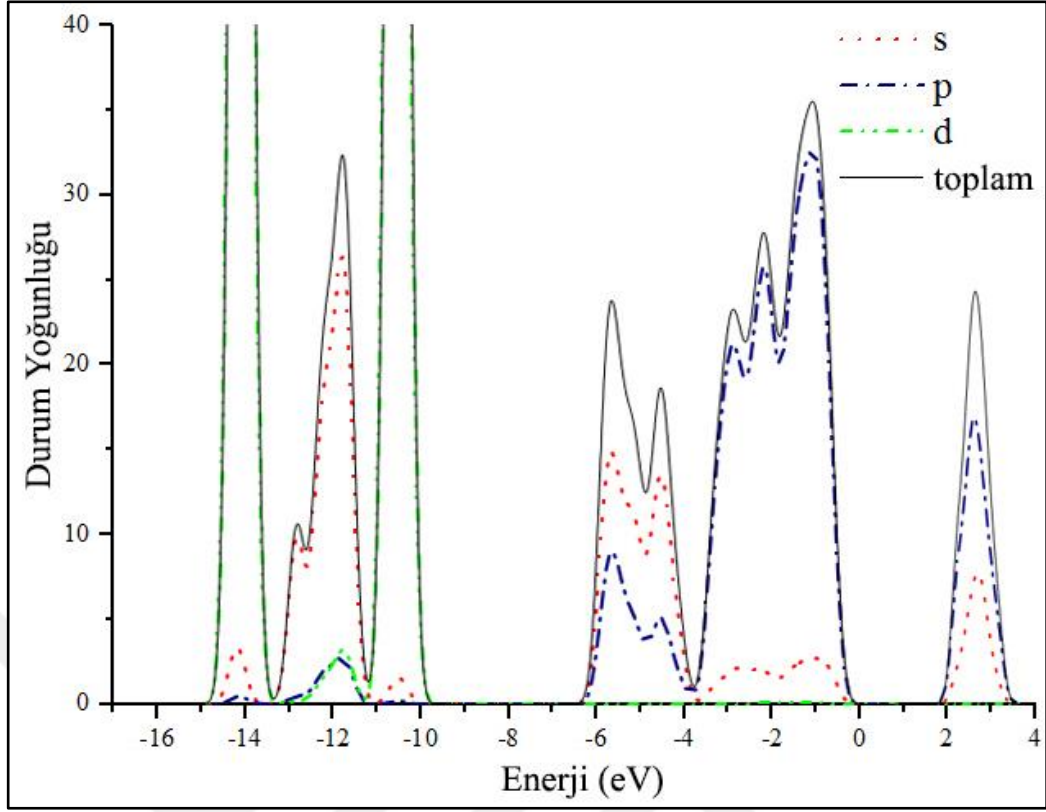
Şekil 4.65: Yol 2 için bant aralığının yakından görünümü.



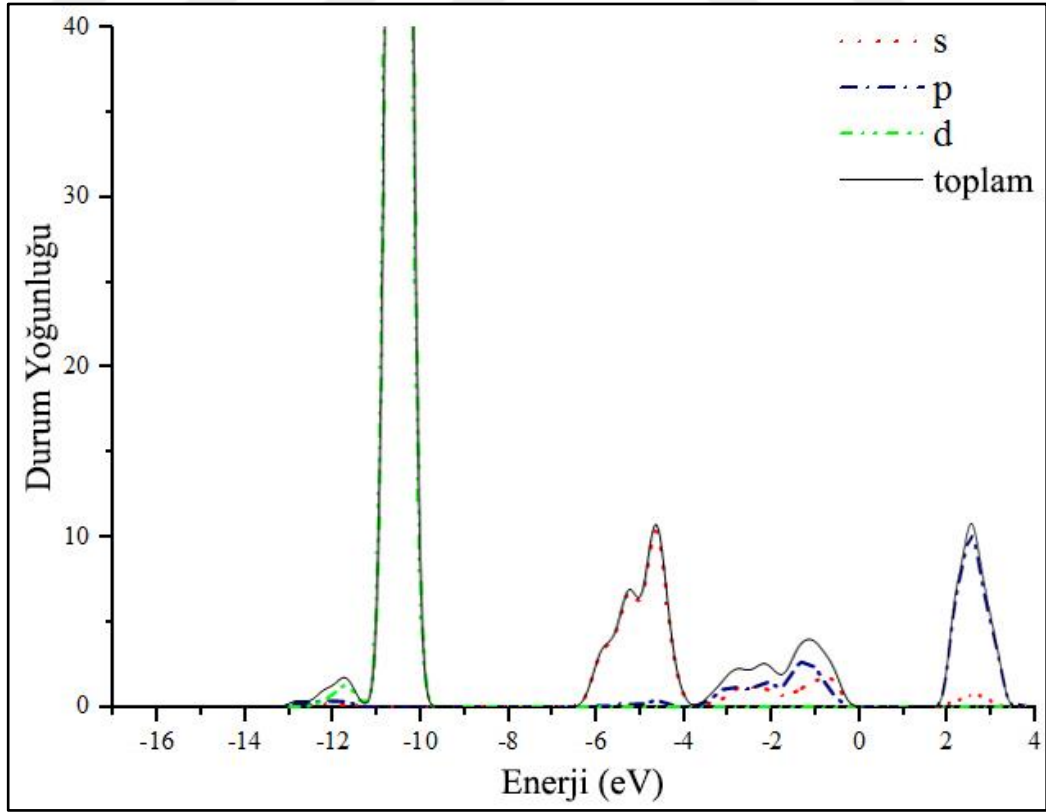
Şekil 4.66: Yol 3 için enerji bant diyagramı.



Şekil 4.67: Yol 3 için bant aralığının yakından görünümü.

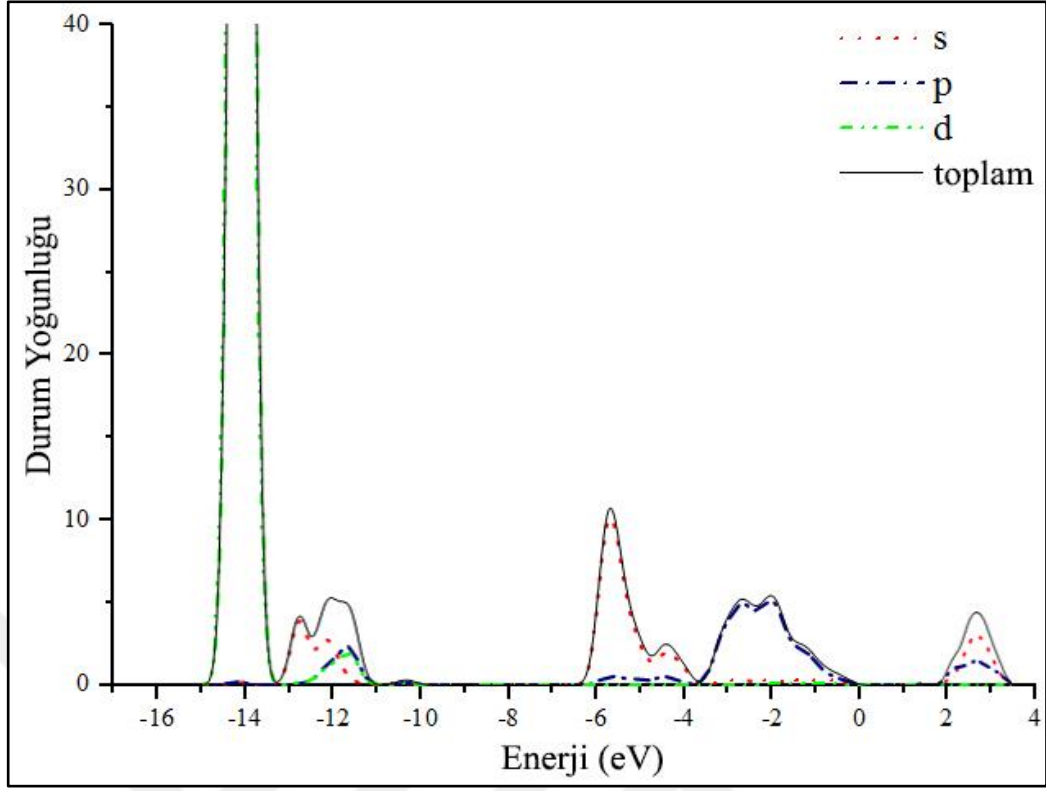


Şekil 4.68: Optimize edilmiş kristalin elektron durum yoğunluğu.

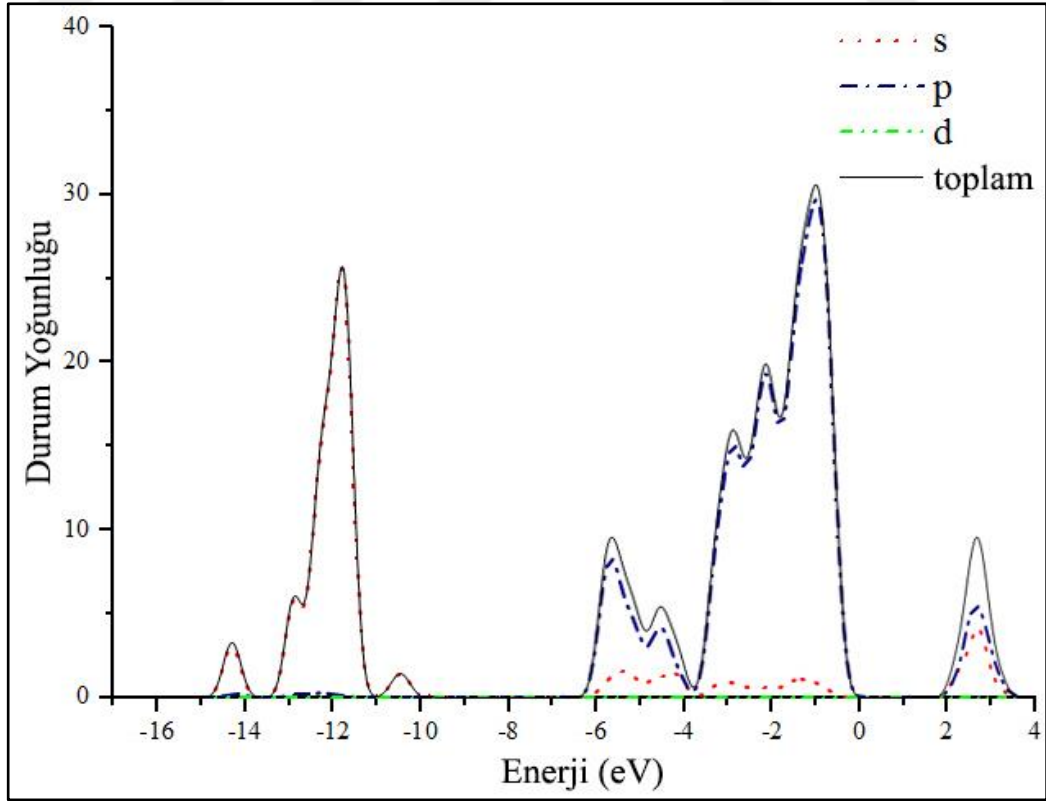


Şekil 4.69: Optimize edilmiş kristaldeki Tl atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.



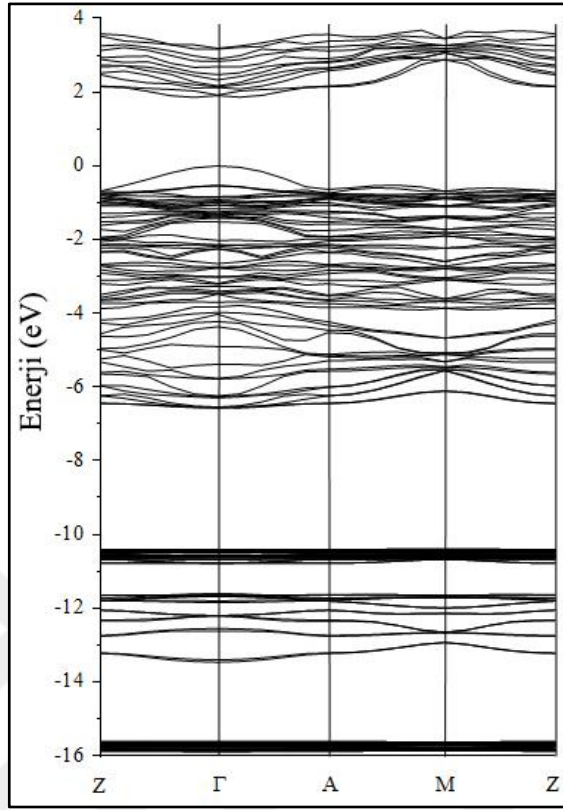


Şekil 4.70: Optimize edilmiş kristaldeki Ga atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

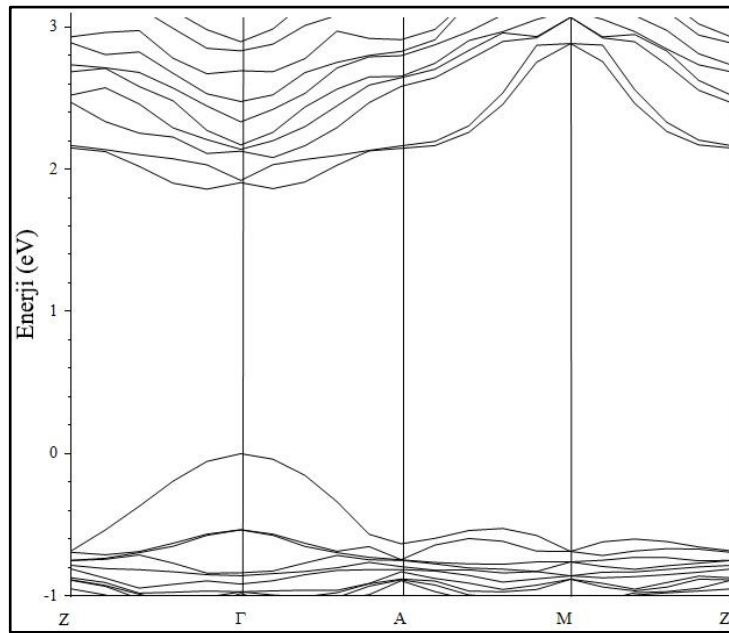


Şekil 4.71: Optimize edilmiş kristaldeki Se atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

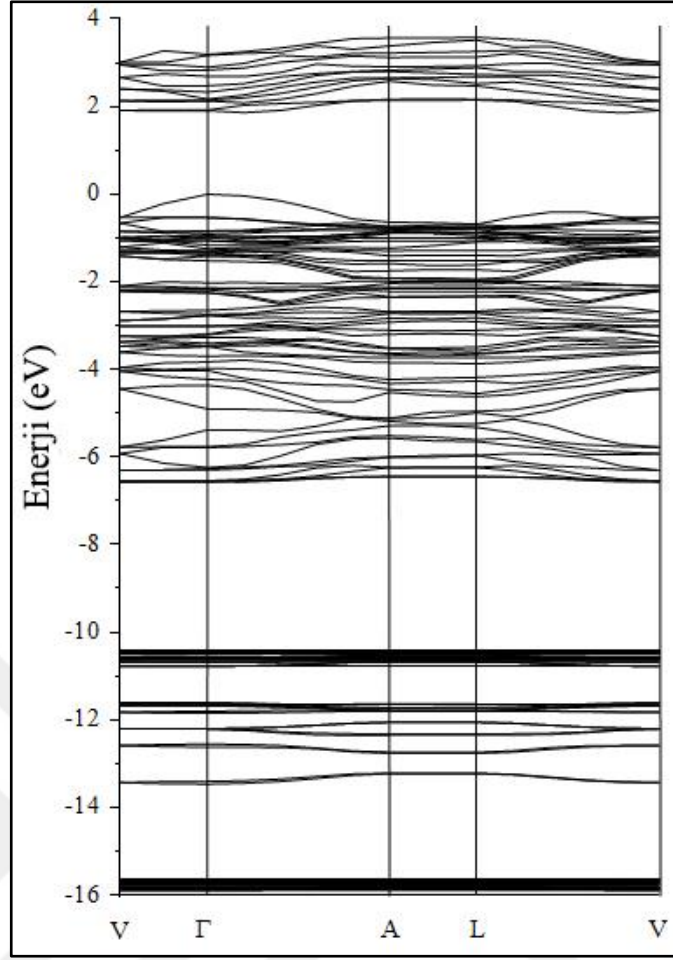
### 4.2.2.3. Optimize Edilmemiş Norm Koruyucu Pseudopotansiyel Sonuçları



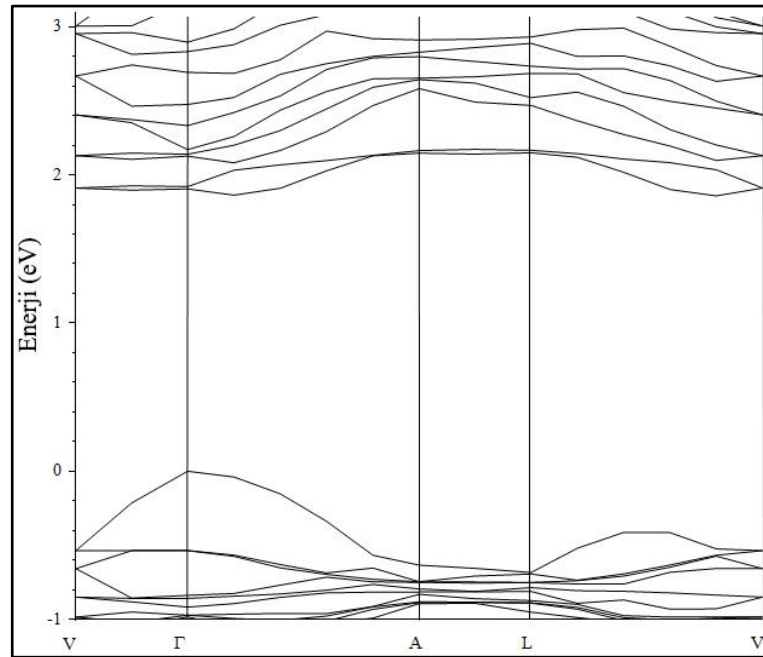
Şekil 4.72: Yol 1 için enerji bant diyagramı.



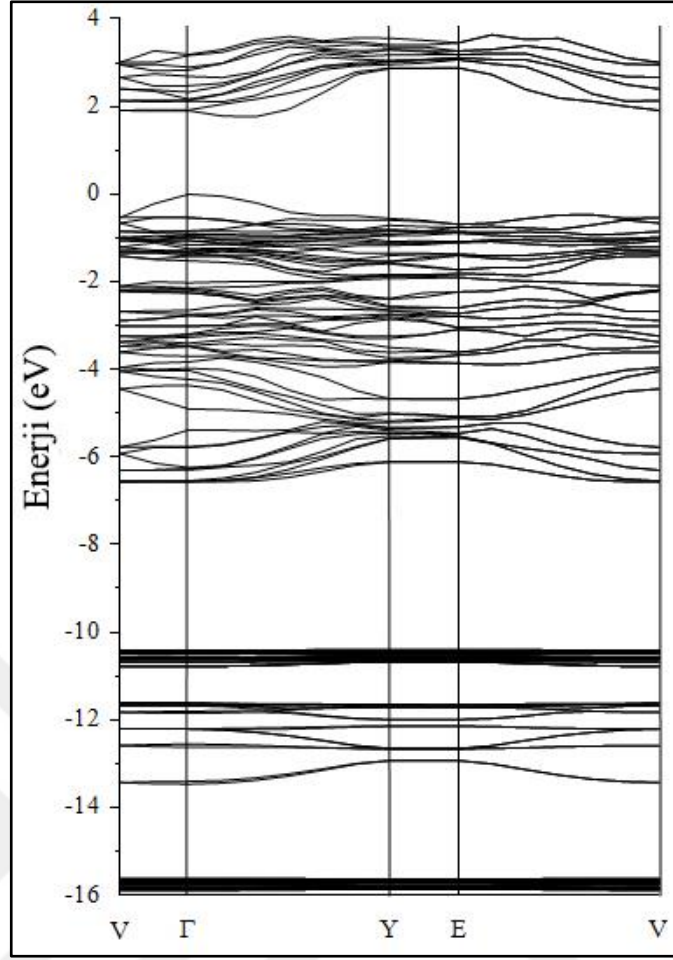
Şekil 4.73: Yol 1 için bant aralığının yakından görünümü.



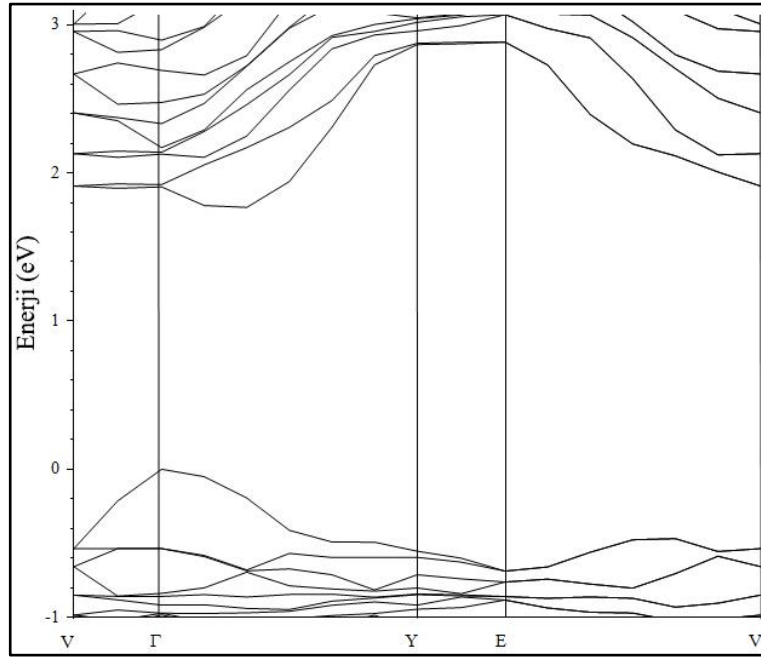
Şekil 4.74: Yol 2 için enerji bant diyagramı.



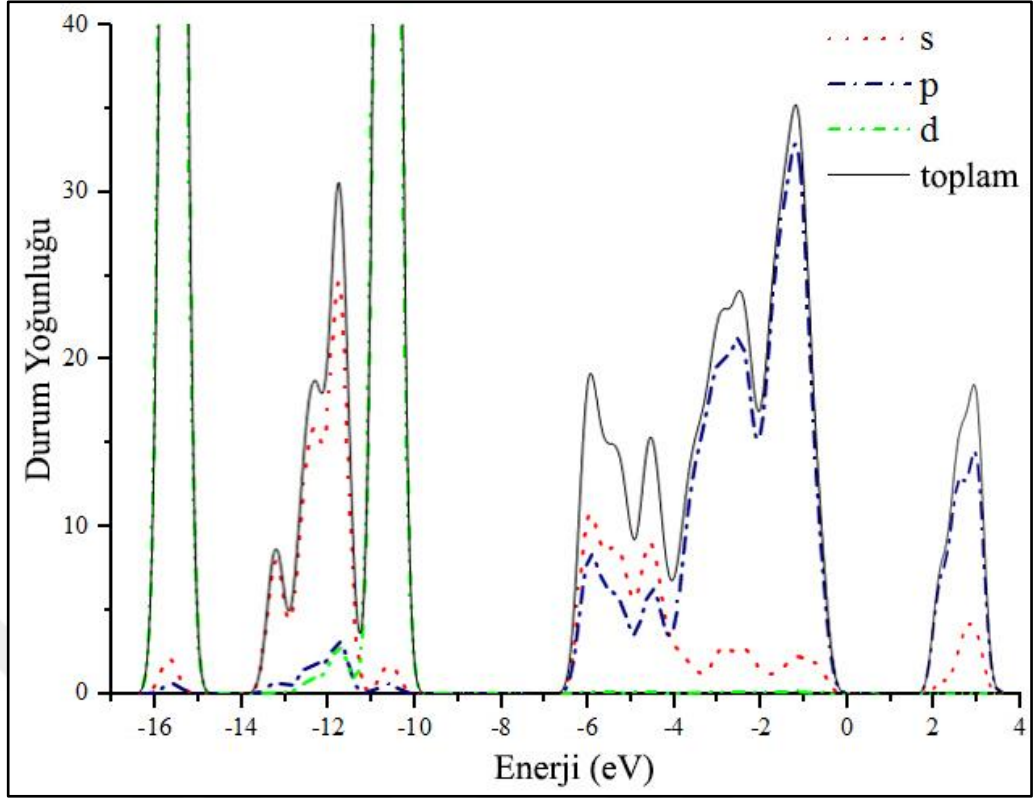
Şekil 4.75: Yol 2 için bant aralığının yakından görünümü.



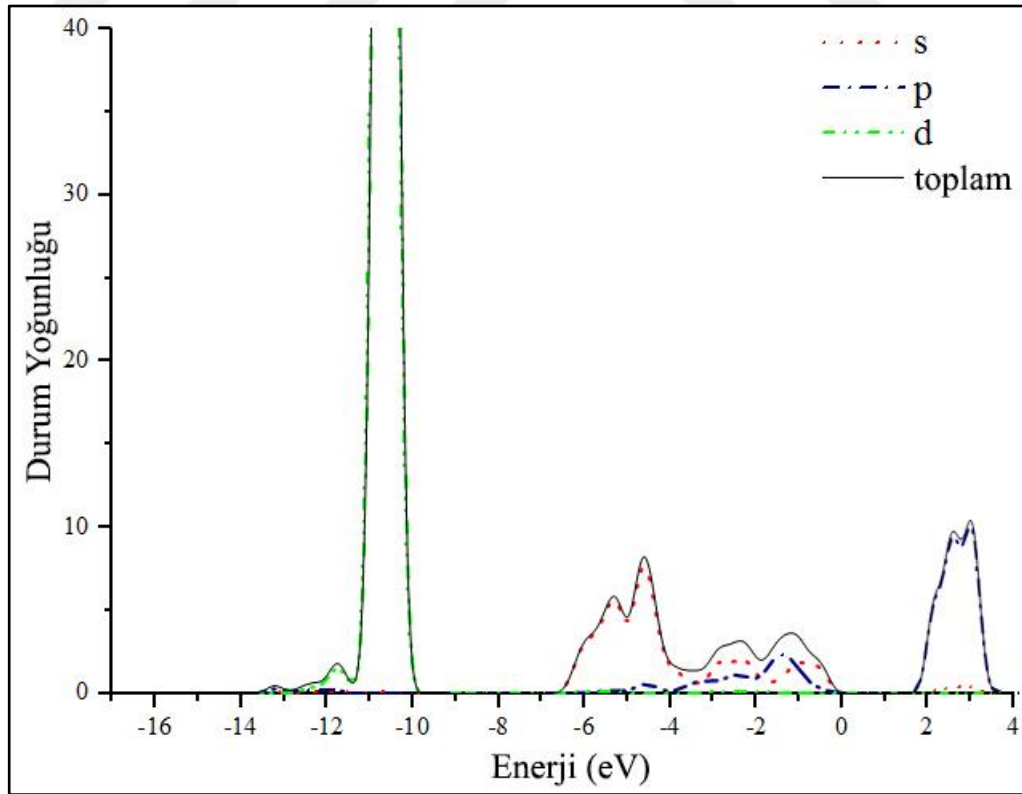
Şekil 4.76: Yol 3 için enerji bant diyagramı.



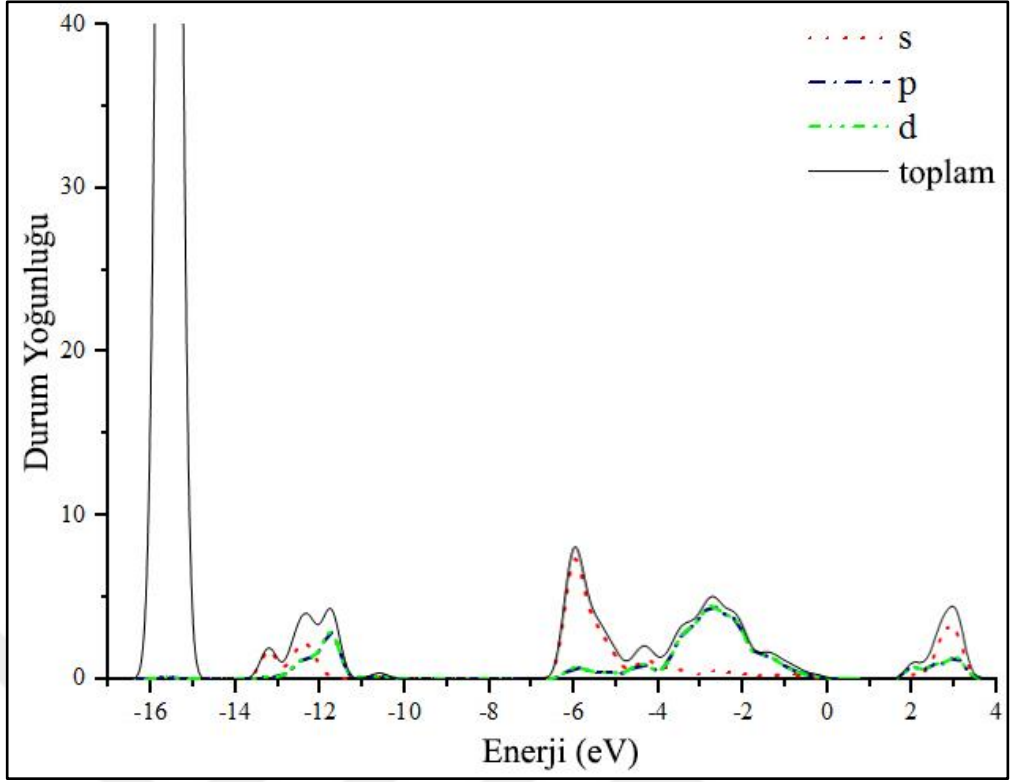
Şekil 4.77: Yol 3 için bant aralığının yakından görünümü.



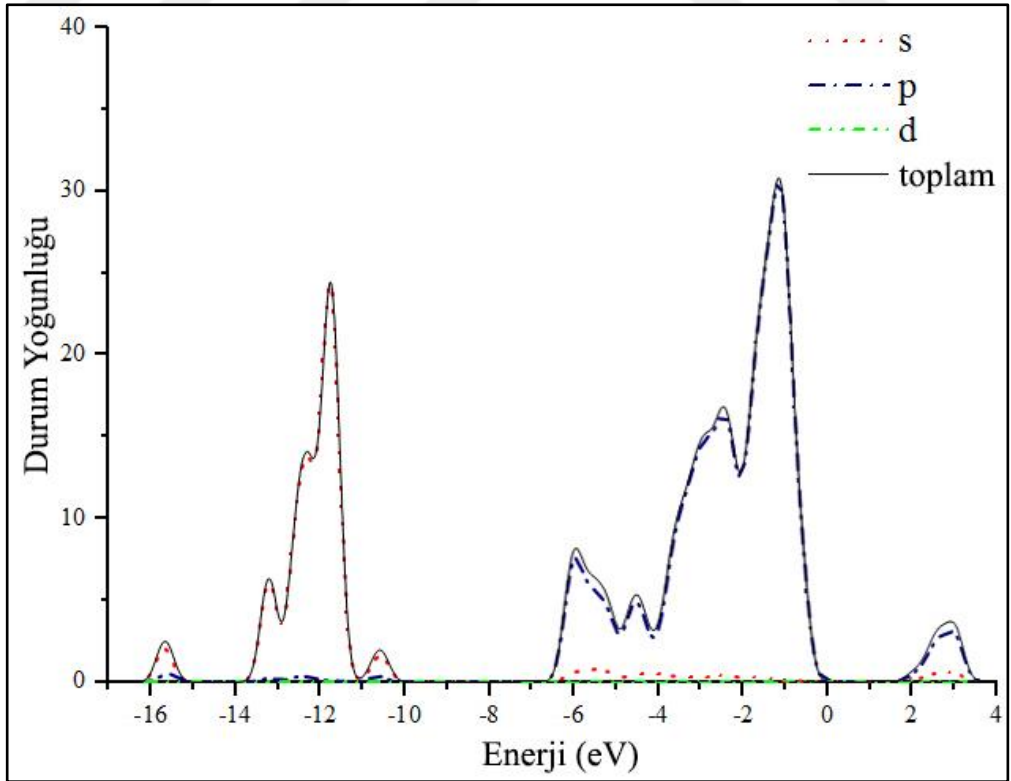
Şekil 4.78: Optimize edilmemiş kristalin elektron durum yoğunluğu.



Şekil 4.79: Optimize edilmemiş kristaldeki Tl atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

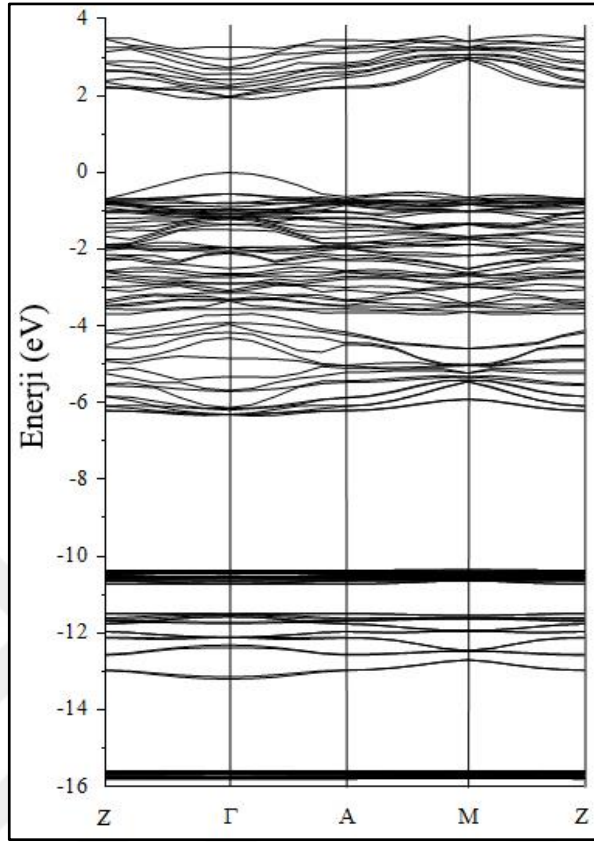


Şekil 4.80: Optimize edilmemiş kristaldeki Ga atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

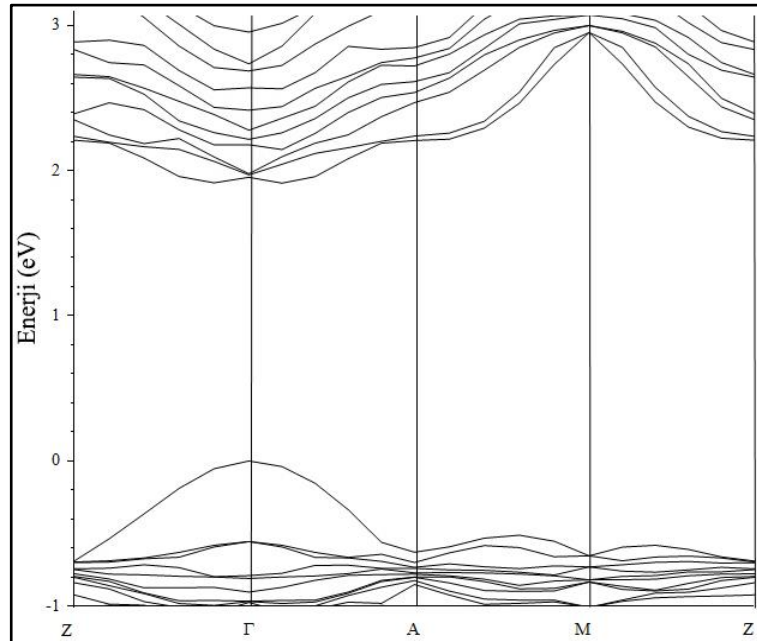


Şekil 4.81: Optimize edilmemiş kristaldeki Se atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

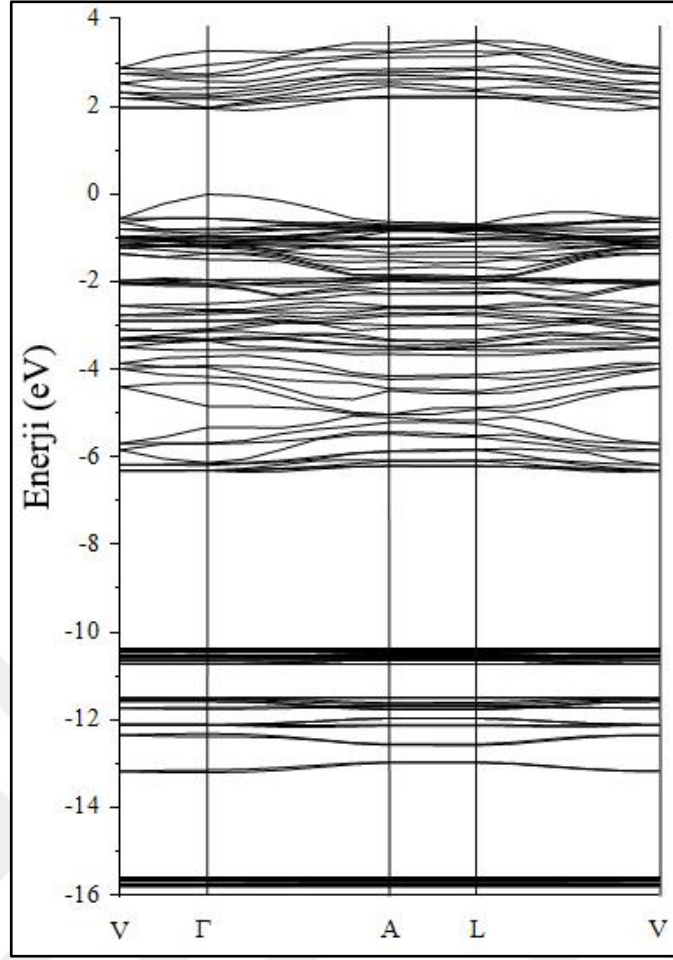
#### 4.2.2.4. Optimize Edilmiş Norm Koruyucu Pseudopotansiyel Sonuçları



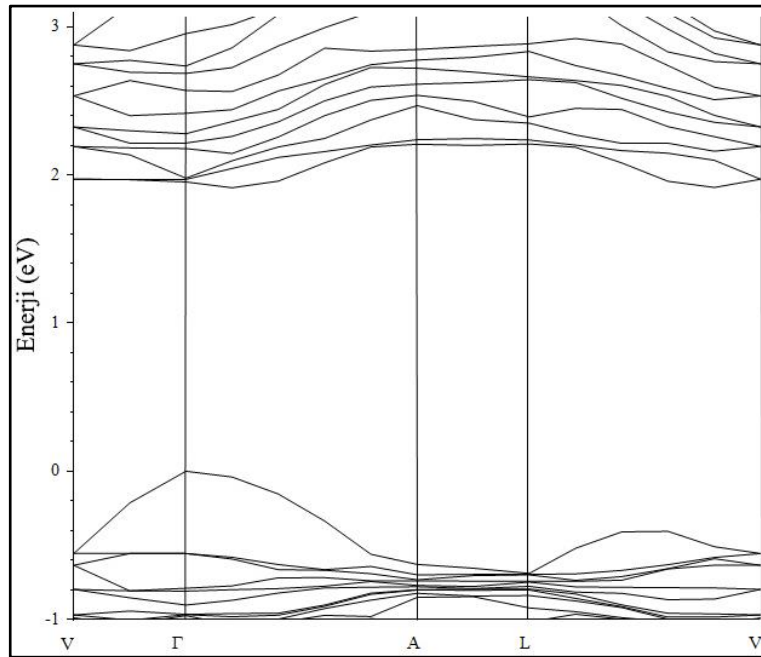
Şekil 4.82: Yol 1 için enerji bant diyagramı.



Şekil 4.83: Yol 1 için bant aralığının yakından görünümü.

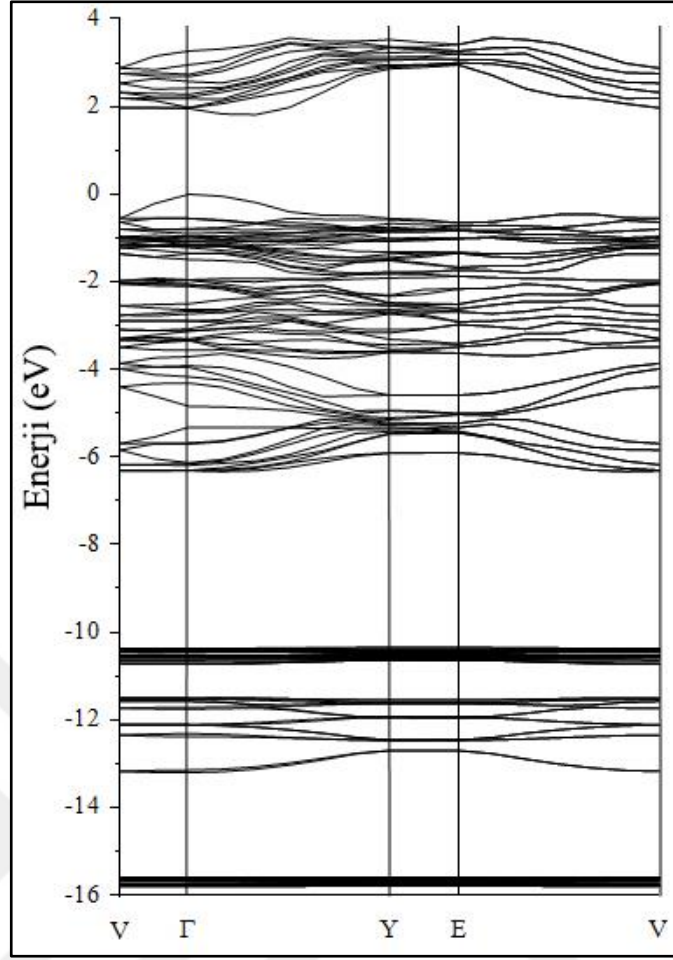


Şekil 4.84: Yol 2 için enerji bant diyagramı.

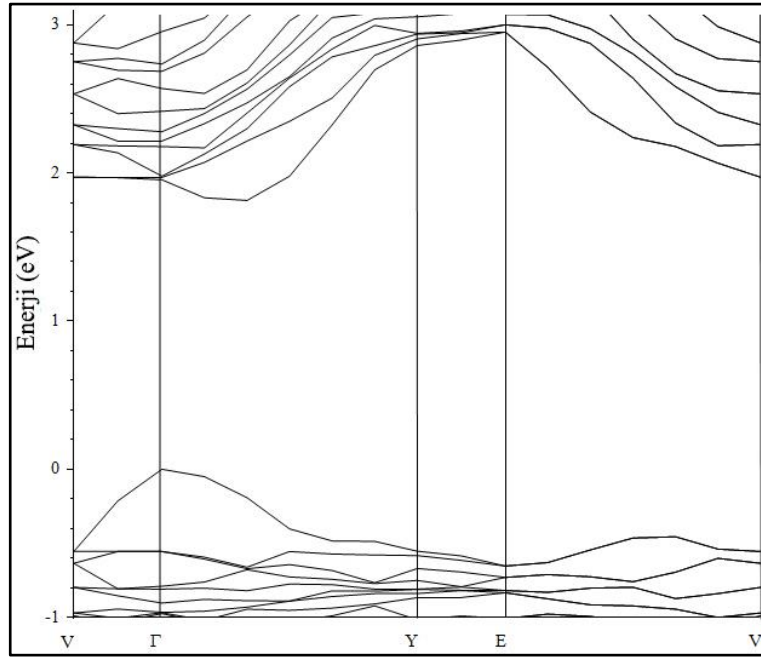


Şekil 4.85: Yol 2 için bant aralığının yakından görünümü.

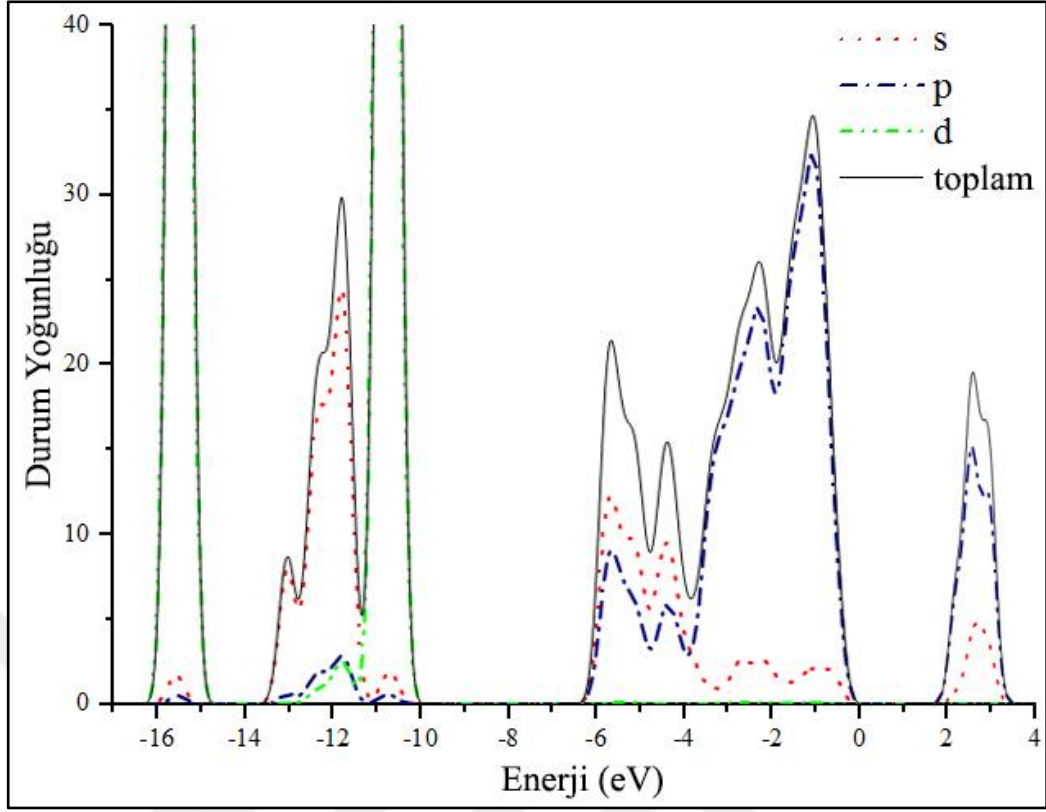




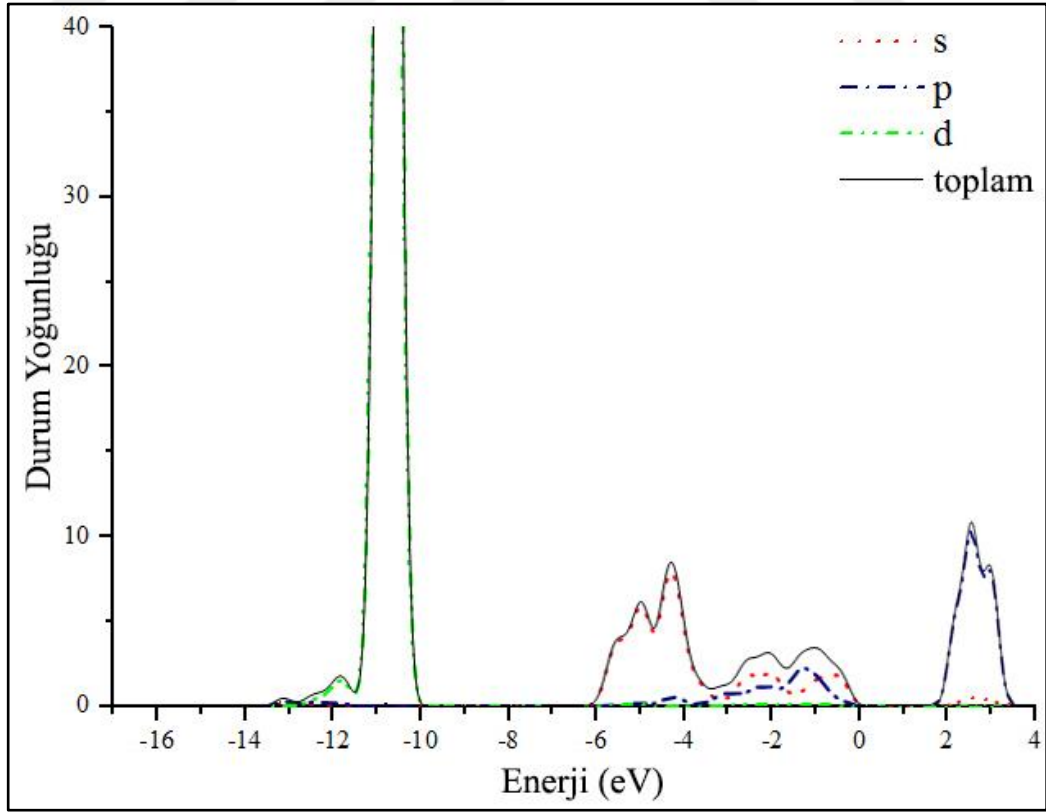
Şekil 4.86: Yol 3 için enerji bant diyagramı.



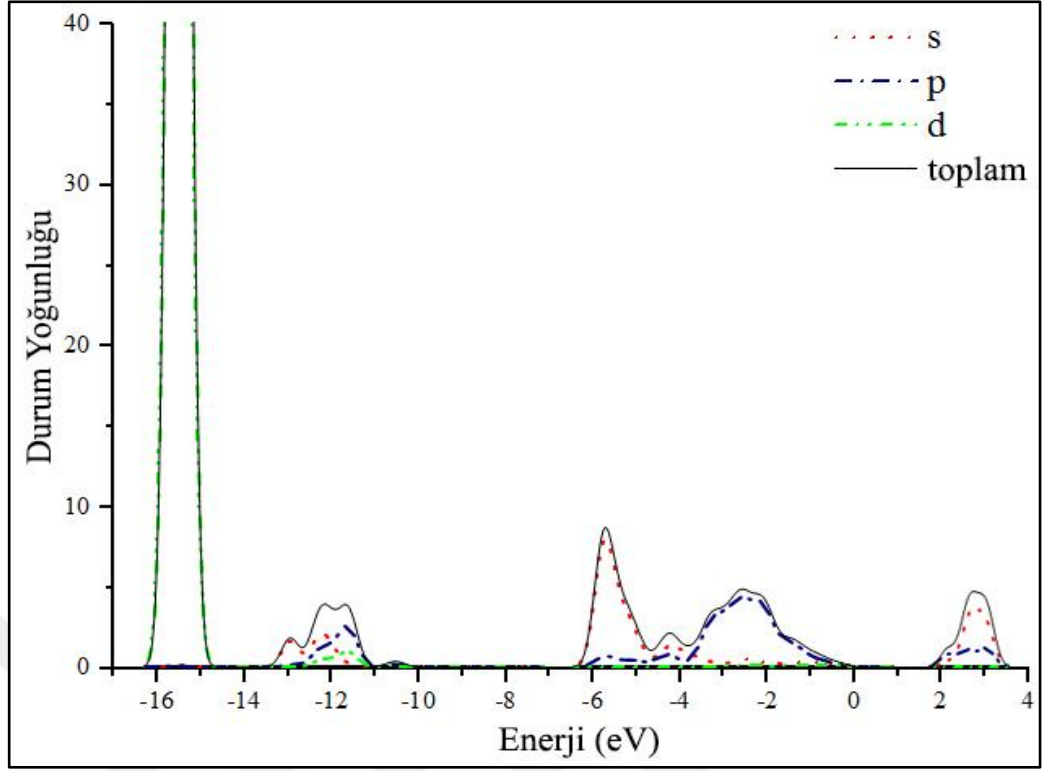
Şekil 4.87: Yol 3 için bant aralığının yakından görünümü.



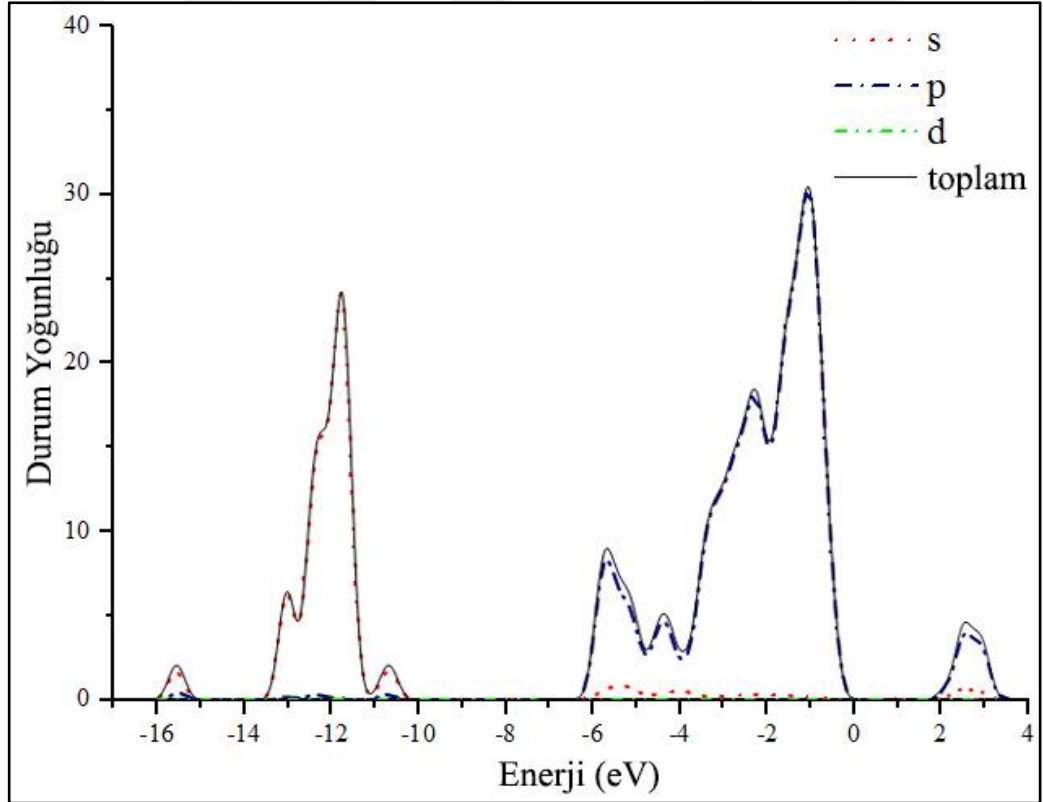
Şekil 4.88: Optimize edilmiş kristalin elektron durum yoğunluğu.



Şekil 4.89: Optimize edilmiş kristaldeki Tl atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.



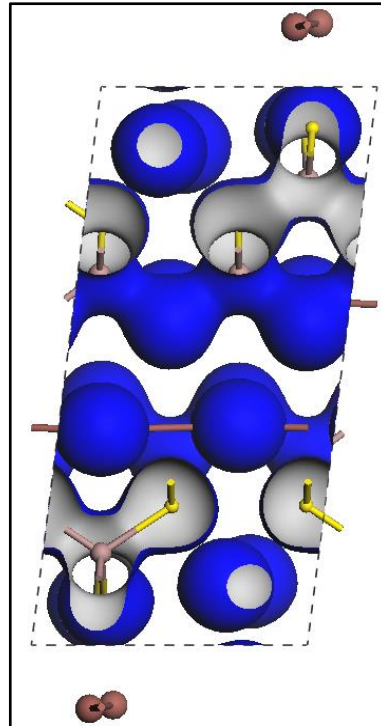
Şekil 4.90: Optimize edilmiş kristaldeki Ga atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.



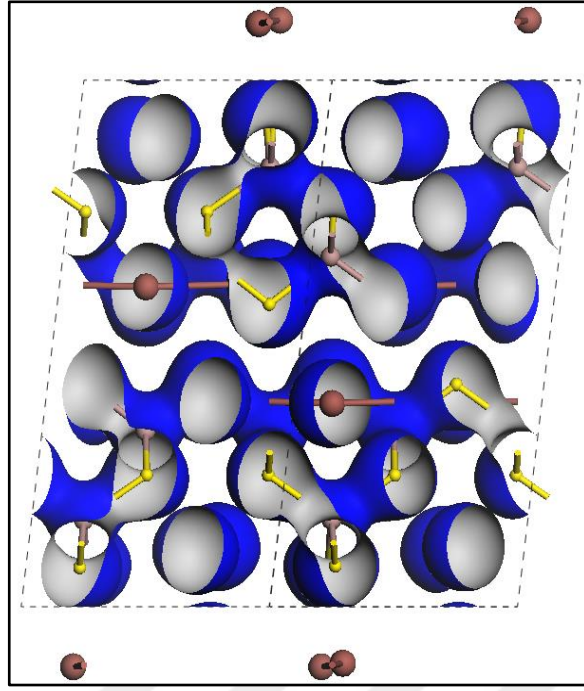
Şekil 4.91: Optimize edilmiş kristaldeki Se atomlarına ait elektron durum yoğunluğu

Tablo 4.20: TlGaS<sub>2</sub> kristali için elde edilmiş yasak bant değerleri ve geçiş türleri.

Yöntem	Yol	Yasak Bant Değeri (eV)	Geçiş Türü	Yasak Bant Değeri (eV)	Geçiş Türü
Ultrasoft Deneysel	1	1.859	Doğrudan	1.809(G-Z)	Dolaylı
	2	1.859	Doğrudan	1.813(G-A) 1.809(L-V)	Dolaylı
	3	1.859	Doğrudan	1.711(G-Y)	Dolaylı
Ultrasoft Optimize edilmiş	1	1.967	Doğrudan	1.941(G-Z)	Dolaylı
	2	1.967	Doğrudan	1.942(G-A) 1.939(L-V)	Dolaylı
	3	1.967	Doğrudan	1.819(G-Y)	Dolaylı
Norm koruyucu Deneysel	1	1.906	Doğrudan	1.860(G-Z)	Dolaylı
	2	1.906	Doğrudan	1.863(G-A) 1.859(L-V)	Dolaylı
	3	1.906	Doğrudan	1.768(G-Y)	Dolaylı
Norm koruyucu Optimize edilmiş	1	1.953	Doğrudan	1.914(G-A)	Dolaylı
	2	1.953	Doğrudan	1.914(G-A) 1.915(L-V)	Dolaylı
	3	1.953	Doğrudan	1.815(G-Y)	Dolaylı

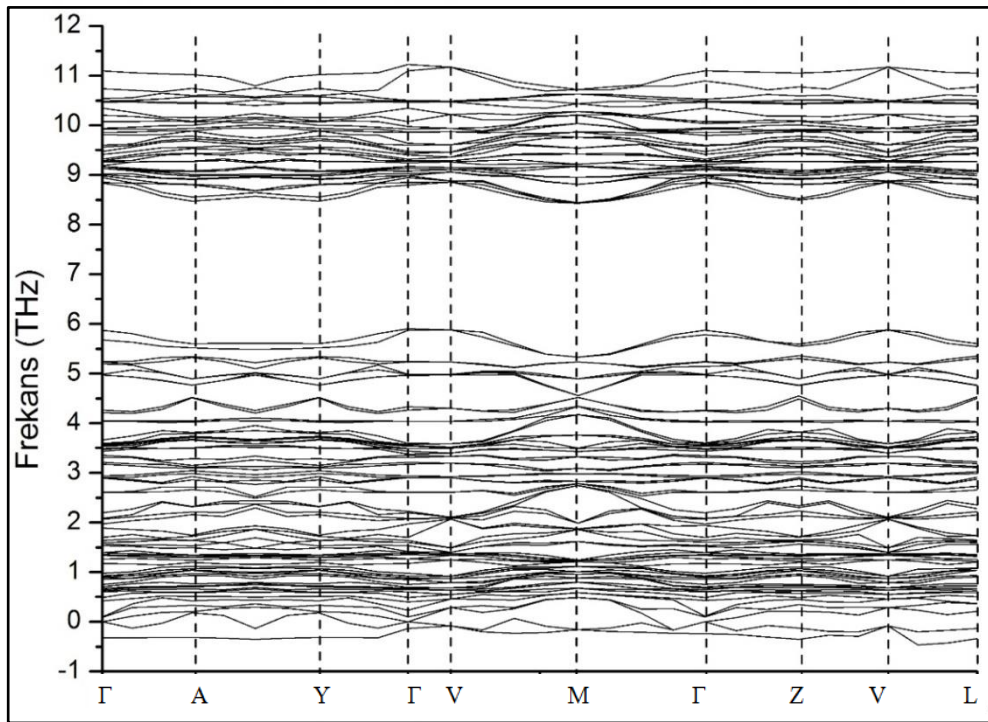


Şekil 4.92: TlGaS<sub>2</sub> ilkel birim hücresi için elektron yoğunluğunun [110] doğrultusu boyunca görünüşü.

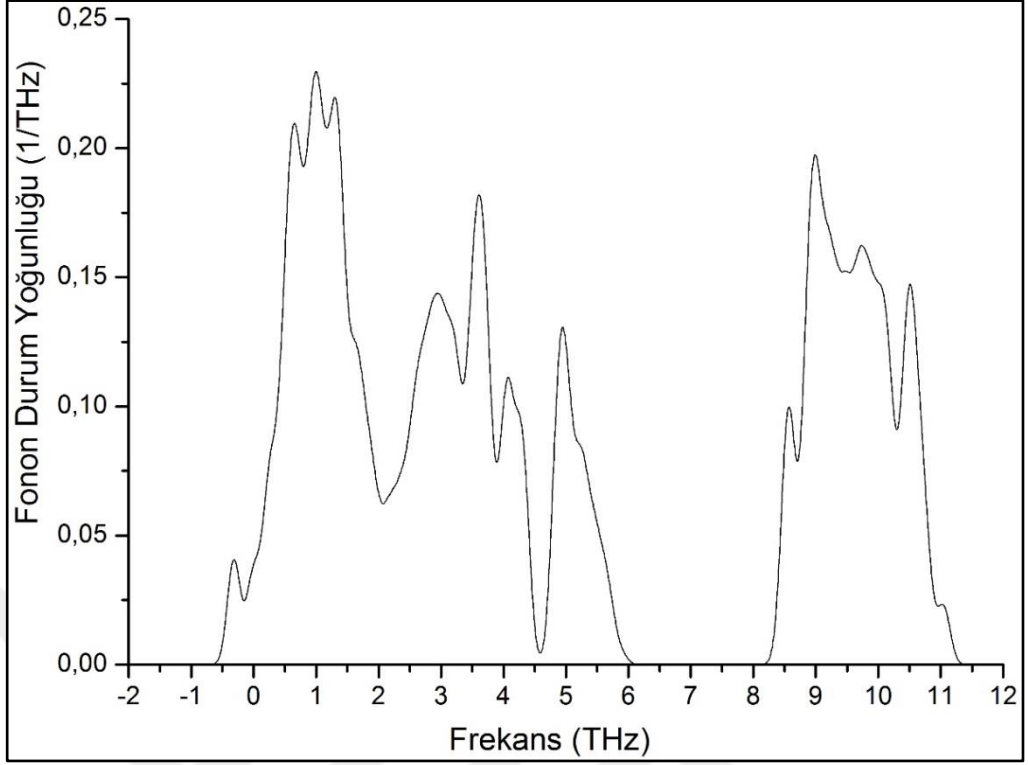


Şekil 4.93: TlGaS<sub>2</sub> konvansiyonel birim hücresi için elektron yoğunluğunun [110] doğrultusu boyunca görünüşü.

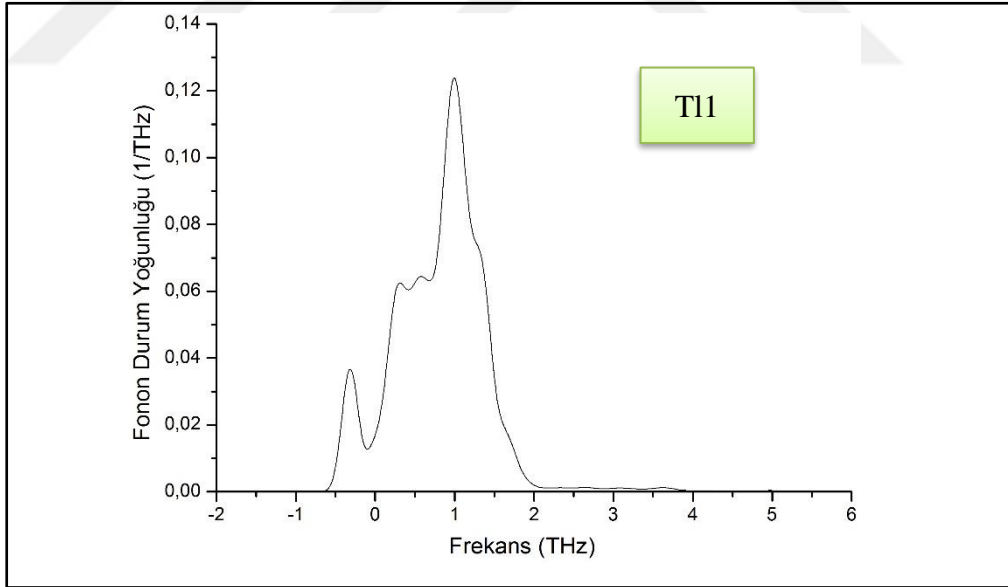
#### 4.2.3. Kristal Titreşim Sonuçları



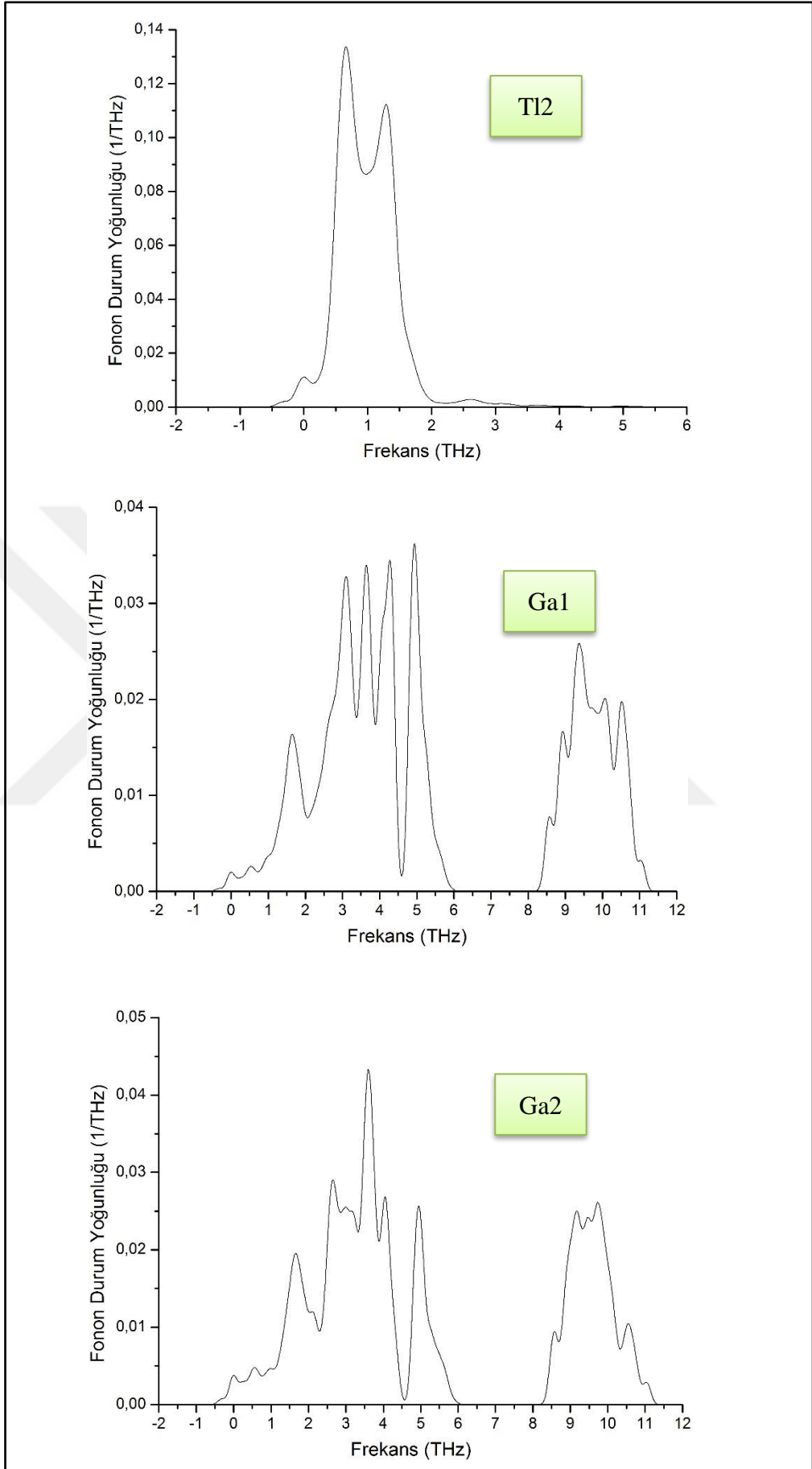
Şekil 4.94: TlGaS<sub>2</sub> için Fonon Dispersiyon Grafiği.



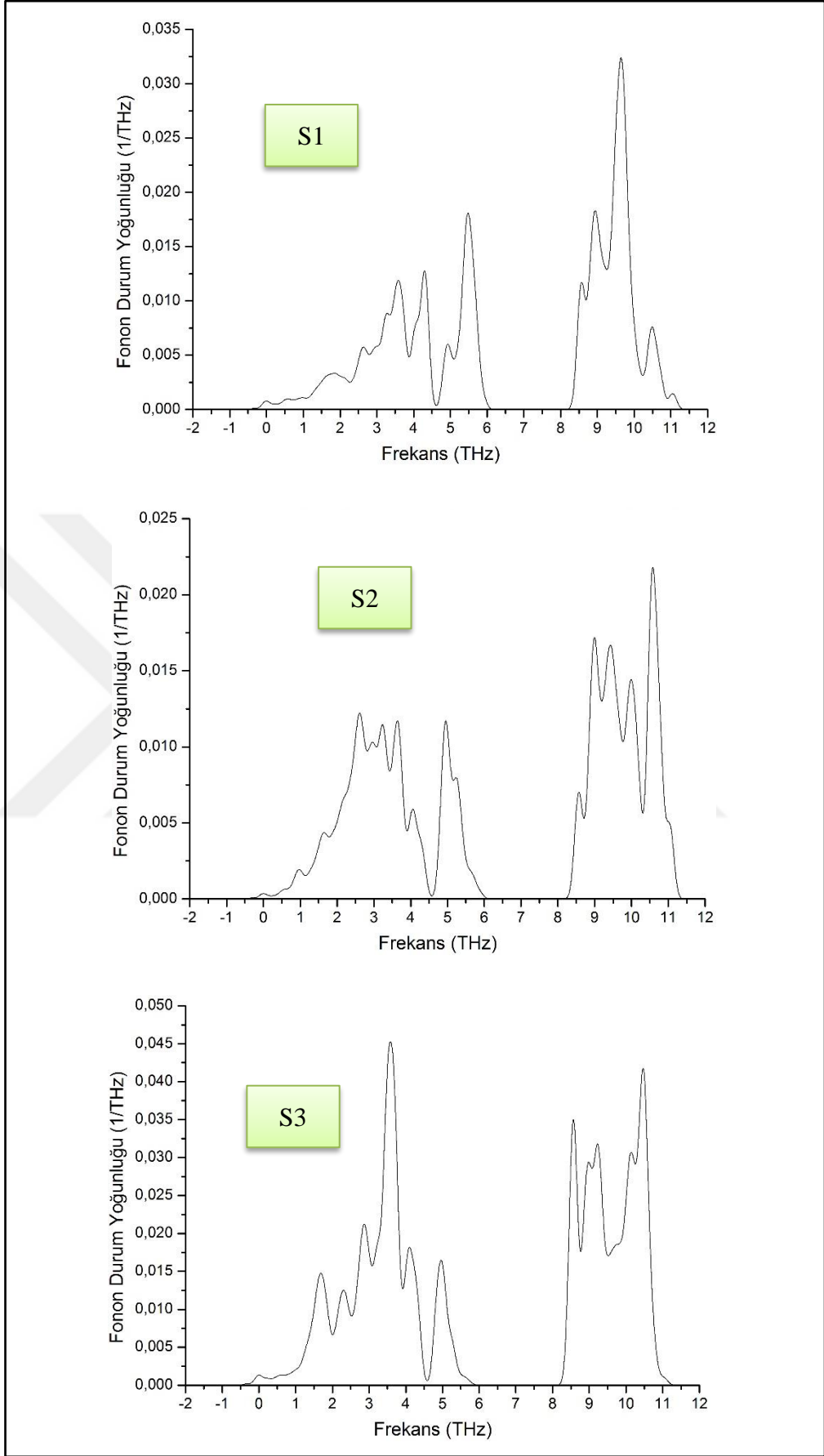
Şekil 4.95: TlGaS<sub>2</sub> için Tam Fonon Durum Yoğunluğu.



Şekil 4.96: Element grupları için Fonon Durum Yoğunluğu.

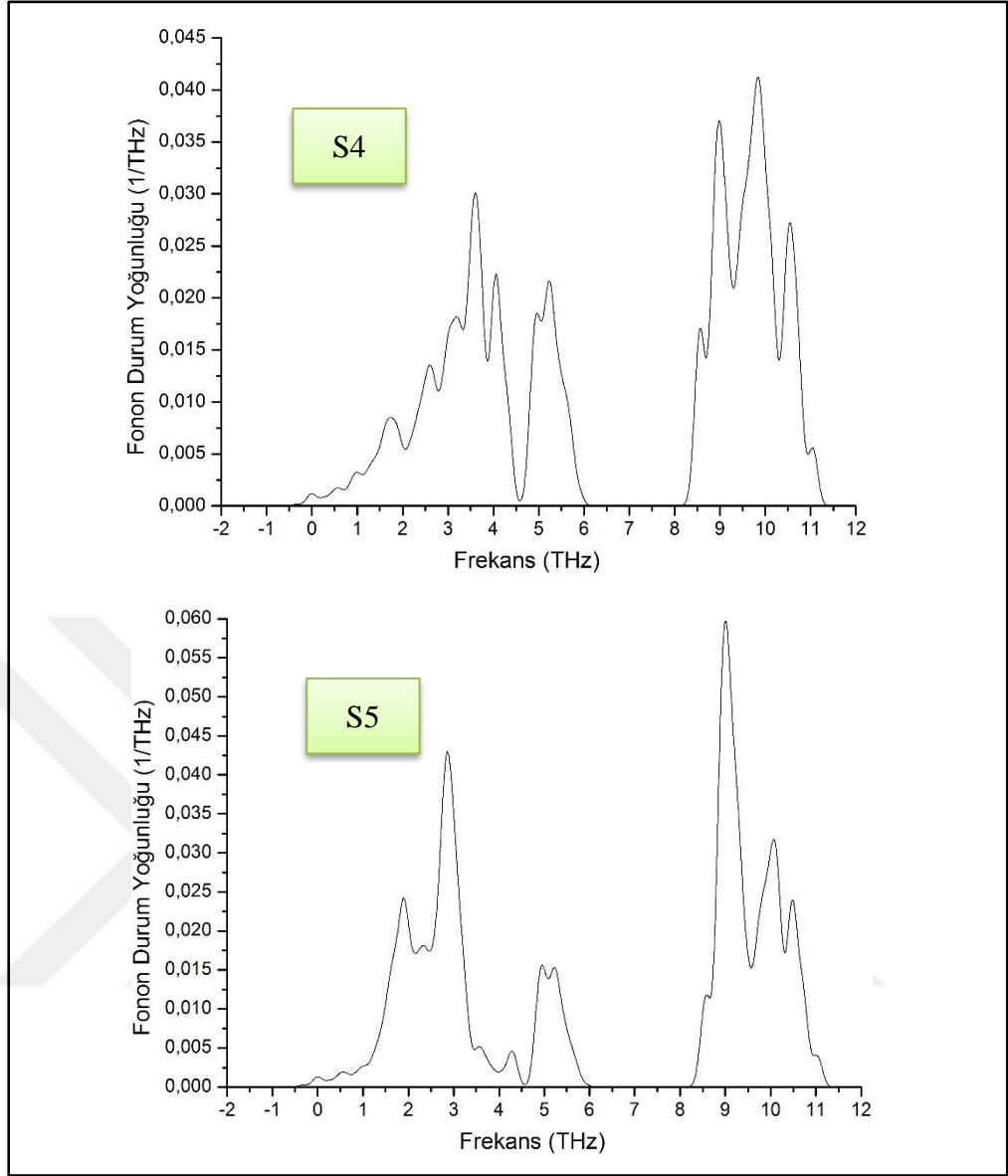


Şekil 4.96: Devam.



Şekil 4.96: Devam.





Şekil 4.96: Devam.

## 4.3. TlInS<sub>2</sub> Sonuçları

### 4.3.1. Yapısal Hesap Sonuçları

Tablo 4.21: TlInS<sub>2</sub> kristali için optimize edilmiş ve deneysel konvansiyonel birim hücre parametreleri. <sup>1</sup>ultrasoft pseudopotential, <sup>2</sup>norm-conserving pseudopotential.

Yöntem	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	Hacim (Å <sup>3</sup> )
Hesap <sup>1</sup>	11,152	11,156	15,480	100,49	1893,66
Hesap <sup>2</sup>	11,192	11,197	15,225	100,59	1875,4
Deneyisel	10,90	10,94	15,18	100,21	1781,5

Ultrasoft pseudopotansiyel kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda optimize edilmemiş konvansiyonel birim hücreye göre a uzunluğu %2,31 fazla, b uzunluğu %1,97 fazla, c uzunluğu %1,98 fazla,  $\beta$  açısı %0,27 az ve hacim %6,30 fazla hesaplanmıştır.

Norm-koruyucu pseudopotansiyel kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda optimize edilmemiş konvansiyonel birim hücreye göre a uzunluğu %2,68 fazla, b uzunluğu %2,35 fazla, c uzunluğu %0,30 fazla,  $\beta$  açısı %0,38 az ve hacim %5,28 fazla hesaplanmıştır.

Tablo 4.22: TlInS<sub>2</sub> kristalinin konvansiyonel birim hücresi için optimize edilmiş atomik yerleşim oranları ve izotropik yer değiştirme parametreleri (Å<sup>2</sup>). <sup>1</sup>ultrasoft pseudopotential, <sup>2</sup>norm-conserving pseudopotential.

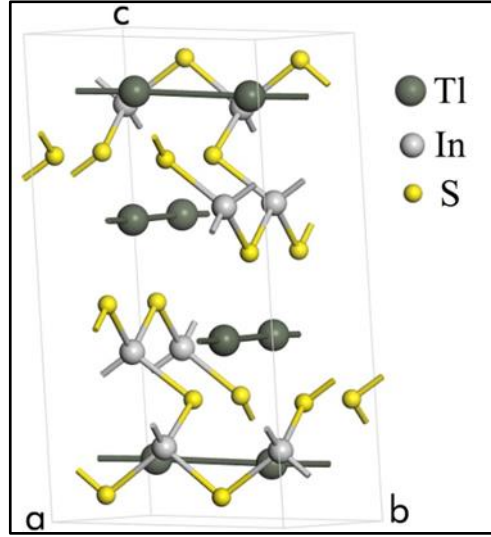
Atom	Yöntem	x' oranı	y' oranı	z' oranı	U <sub>iso</sub>
Tl1	Hesap <sup>1</sup>	0,4653	0,1888	0,1176	0,0529
	Hesap <sup>2</sup>	0,4659	0,1872	0,1202	0,0527
Tl2	Hesap <sup>1</sup>	0,2167	0,0606	0,6214	0,0514
	Hesap <sup>2</sup>	0,2169	0,0615	0,6231	0,0512
In1	Hesap <sup>1</sup>	0,3995	0,1880	0,8452	0,0251
	Hesap <sup>2</sup>	0,3993	0,1883	0,8480	0,0250
In2	Hesap <sup>1</sup>	0,1482	0,0637	0,3462	0,0259
	Hesap <sup>2</sup>	0,1480	0,0634	0,3492	0,0258
S1	Hesap <sup>1</sup>	0	0,9279	0,2500	0,0307
	Hesap <sup>2</sup>	0	0,9276	0,2500	0,0305
S2	Hesap <sup>1</sup>	0	0,4482	0,2500	0,0296
	Hesap <sup>2</sup>	0	0,4470	0,2500	0,0293

Tablo 4.22: Devam.

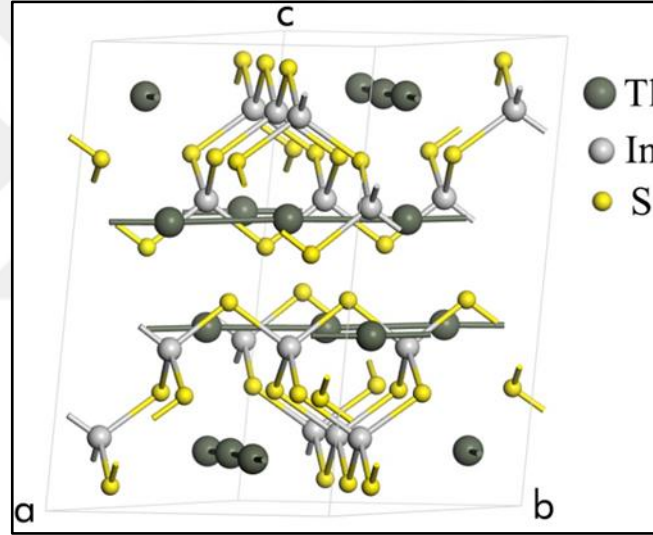
<b>S3</b>	Hesap <sup>1</sup>	0,2023	0,4361	0,0555	0,0387
	Hesap <sup>2</sup>	0,2012	0,4366	0,0503	0,0386
<b>S4</b>	Hesap <sup>1</sup>	0,2604	0,1881	0,2511	0,0284
	Hesap <sup>2</sup>	0,2601	0,1874	0,2512	0,0281
<b>S5</b>	Hesap <sup>1</sup>	0,4525	0,3132	0,5539	0,0449
	Hesap <sup>2</sup>	0,4518	0,3129	0,5485	0,0446

Tablo 4.23: TlGaS<sub>2</sub> kristalinin konvansiyonel birim hücresi için optimize edilmiş anizotropik yer değiştirme parametreleri (Å<sup>2</sup>). <sup>1</sup>ultrasoft pseudopotential, <sup>2</sup>norm-conserving pseudopotential.

Atom	Yöntem	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
<b>Tl1</b>	Hesap <sup>1</sup>	0,058	0,059	0,041	-0,018	0,009	0,001
	Hesap <sup>2</sup>	0,059	0,059	0,040	-0,018	0,009	0,001
<b>Tl2</b>	Hesap <sup>1</sup>	0,058	0,056	0,039	0,018	0,009	0
	Hesap <sup>2</sup>	0,059	0,057	0,038	0,018	0,009	0
<b>In1</b>	Hesap <sup>1</sup>	0,028	0,027	0,021	-0,002	0,006	0
	Hesap <sup>2</sup>	0,028	0,027	0,020	-0,002	0,005	0
<b>In2</b>	Hesap <sup>1</sup>	0,028	0,028	0,022	0,006	0,006	0,001
	Hesap <sup>2</sup>	0,028	0,028	0,021	0,006	0,005	0,001
<b>S1</b>	Hesap <sup>1</sup>	0,030	0,029	0,031	0	0,002	0
	Hesap <sup>2</sup>	0,030	0,030	0,030	0	0,002	0
<b>S2</b>	Hesap <sup>1</sup>	0,030	0,024	0,036	0	0,010	0
	Hesap <sup>2</sup>	0,031	0,024	0,035	0	0,010	0
<b>S3</b>	Hesap <sup>1</sup>	0,043	0,044	0,029	-0,015	0,006	0,001
	Hesap <sup>2</sup>	0,043	0,044	0,028	-0,015	0,005	0,001
<b>S4</b>	Hesap <sup>1</sup>	0,024	0,024	0,037	0,002	0,009	0,003
	Hesap <sup>2</sup>	0,025	0,025	0,036	0,002	0,009	0,003
<b>S5</b>	Hesap <sup>1</sup>	0,043	0,046	0,048	0,022	0,013	-0,004
	Hesap <sup>2</sup>	0,043	0,046	0,046	0,022	0,013	-0,004



Şekil 4.97: TlInS<sub>2</sub> kristali ilkel birim hücresi.



Şekil 4.98: TlInS<sub>2</sub> kristali konvansiyonel birim hücresi.

Tablo 4.24: TlInS<sub>2</sub> kristali için optimize edilmiş ve deneysel ilkel birim hücre parametreleri. <sup>1</sup>ultrasoft pseudopotential, <sup>2</sup>norm-conserving pseudopotential.

Yöntem	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	Hacim (Å <sup>3</sup> )
Hesap <sup>1</sup>	7,887	7,887	15,480	97,392	97,392	90,019	946,8
Hesap <sup>2</sup>	7,916	7,916	15,225	97,466	97,466	90,029	937,7
Deneysel	7,722	7,722	15,180	97,187	97,187	90,210	890,7

Ultrasoft pseudopotansiyel kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda optimize edilmemiş ilkel birim hücreye göre a ve b uzunlukları %2,14 fazla, c uzunluğu %1,98 fazla,  $\alpha$  ve  $\beta$  açıları %0,21 az,  $\gamma$  açısı %0,21 az ve hacim %6,30 fazla hesaplanmıştır.

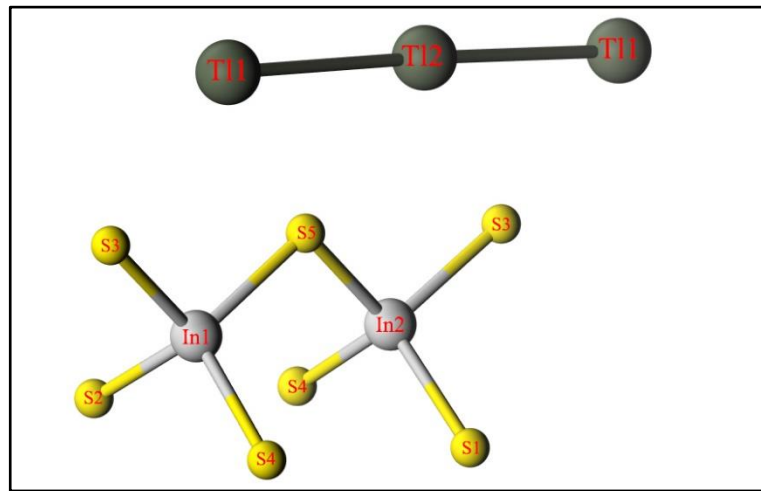
Norm-koruyucu pseudopotansiyel kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda optimize edilmemiş ilkel birim hücreye göre a ve b uzunlukları %2,51 fazla, c uzunluğu %0,30 fazla,  $\alpha$  ve  $\beta$  açıları %0,29 az,  $\gamma$  açısı %0,20 az ve hacim %5,28 fazla hesaplanmıştır.

Tablo 4.25: TIInS<sub>2</sub> kristalinin ilkel birim hücresi için optimize edilmiş ve deneysel atomik yerleşim oranları. <sup>1</sup>ultrasoft pseudopotential, <sup>2</sup>norm-conserving pseudopotential.

Atom	Yöntem	x' oranı	y' oranı	z' oranı	U <sub>iso</sub>
<b>Tl1</b>	Hesap <sup>1</sup>	0,2766	0,6541	0,1176	0,0529
	Hesap <sup>2</sup>	0,2787	0,6531	0,1202	0,0527
<b>Tl2</b>	Hesap <sup>1</sup>	0,1561	0,2773	0,6214	0,0514
	Hesap <sup>2</sup>	0,1554	0,2784	0,6231	0,0512
<b>In1</b>	Hesap <sup>1</sup>	0,2116	0,5875	0,8452	0,0251
	Hesap <sup>2</sup>	0,2110	0,5875	0,8480	0,0250
<b>In2</b>	Hesap <sup>1</sup>	0,0846	0,2119	0,3462	0,0259
	Hesap <sup>2</sup>	0,0846	0,2114	0,3492	0,0258
<b>S1</b>	Hesap <sup>1</sup>	-0,9279	0,9279	0,25	0,0307
	Hesap <sup>2</sup>	-0,9276	0,9276	0,25	0,0305
<b>S2</b>	Hesap <sup>1</sup>	-0,4482	0,4482	0,25	0,0296
	Hesap <sup>2</sup>	-0,4470	0,4470	0,25	0,0293
<b>S3</b>	Hesap <sup>1</sup>	-0,2338	0,6484	0,0555	0,0387
	Hesap <sup>2</sup>	-0,2355	0,6378	0,0503	0,0386
<b>S4</b>	Hesap <sup>1</sup>	0,0723	0,4486	0,2511	0,0284
	Hesap <sup>2</sup>	0,0727	0,4475	0,2512	0,0281
<b>S5</b>	Hesap <sup>1</sup>	0,1393	0,7657	0,5539	0,0449
	Hesap <sup>2</sup>	0,1388	0,7647	0,5485	0,0446

Tablo 4.26: TlInS<sub>2</sub> kristalinin ilkel birim hücresi için optimize edilmiş anizotropik yer değiştirme parametreleri (Å<sup>2</sup>). <sup>1</sup>ultrasoft pseudopotential, <sup>2</sup> norm-conserving pseudopotential.

Atom	Yöntem	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Tl1	Hesap <sup>1</sup>	0,076	0,041	0,041	0,001	0,005	0,007
	Hesap <sup>2</sup>	0,077	0,041	0,040	0,001	0,005	0,007
Tl2	Hesap <sup>1</sup>	0,040	0,075	0,039	0,002	0,006	0,006
	Hesap <sup>2</sup>	0,040	0,076	0,038	0,002	0,006	0,006
In1	Hesap <sup>1</sup>	0,030	0,025	0,021	0,001	0,004	0,004
	Hesap <sup>2</sup>	0,030	0,025	0,020	0,001	0,004	0,004
In2	Hesap <sup>1</sup>	0,022	0,034	0,022	0	0,003	0,005
	Hesap <sup>2</sup>	0,022	0,034	0,021	0	0,003	0,004
S1	Hesap <sup>1</sup>	0,030	0,030	0,031	0,001	0,002	0,002
	Hesap <sup>2</sup>	0,030	0,030	0,030	0,001	0,002	0,002
S2	Hesap <sup>1</sup>	0,027	0,027	0,036	0,004	0,007	0,007
	Hesap <sup>2</sup>	0,027	0,027	0,035	0,004	0,007	0,007
S3	Hesap <sup>1</sup>	0,059	0,028	0,029	0,001	0,003	0,005
	Hesap <sup>2</sup>	0,059	0,028	0,028	0,001	0,003	0,005
S4	Hesap <sup>1</sup>	0,022	0,027	0,037	0	0,004	0,009
	Hesap <sup>2</sup>	0,022	0,027	0,036	0	0,004	0,008
S5	Hesap <sup>1</sup>	0,022	0,067	0,048	-0,001	0,013	0,006
	Hesap <sup>2</sup>	0,022	0,067	0,046	-0,001	0,012	0,006



Şekil 4.99: TlInS<sub>2</sub> kristali için atomik yerleşim şeması.

Tablo 4.27: Optimize edilmiş, deneysel atomik bağ uzunlukları (Å). Simetri numaraları atom etiketlerinin altındadır. <sup>1</sup>ultrasoft pseudopotential, <sup>2</sup>norm-conserving pseudopotential.

Tl1-Tl2 (viii)	Hesap <sup>1</sup>	3,952	In1-S5 (ii)	Hesap <sup>1</sup>	2,485
	Hesap <sup>2</sup>	3,970		Hesap <sup>2</sup>	2,499
	Deneysel	3,870		Deneysel	2,339
Tl1-Tl2 (iv)	Hesap <sup>1</sup>	3,936	In2-S1 (i)	Hesap <sup>1</sup>	2,519
	Hesap <sup>2</sup>	3,946		Hesap <sup>2</sup>	2,533
	Deneysel	3,852		Deneysel	2,370
In1-S2 (vii)	Hesap <sup>1</sup>	2,517	In2-S3 (vi)	Hesap <sup>1</sup>	2,489
	Hesap <sup>2</sup>	2,532		Hesap <sup>2</sup>	2,502
	Deneysel	2,364		Deneysel	2,332
In1-S3 (vii)	Hesap <sup>1</sup>	2,490	In2-S4	Hesap <sup>1</sup>	2,517
	Hesap <sup>2</sup>	2,501		Hesap <sup>2</sup>	2,532
	Deneysel	2,348		Deneysel	2,373
In1-S4 (vii)	Hesap <sup>1</sup>	2,520	In2-S5 (vii)	Hesap <sup>1</sup>	2,484
	Hesap <sup>2</sup>	2,532		Hesap <sup>2</sup>	2,497
	Deneysel	2,365		Deneysel	2,347

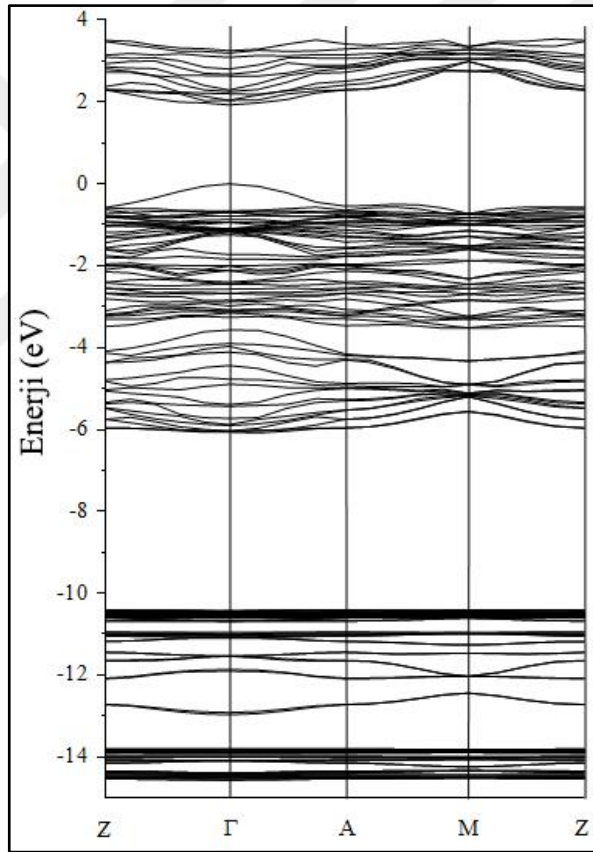
Tablo 4.28: Optimize edilmiş atomik bağlar arası açılar (°).  
<sup>1</sup>ultrasoft pseudopotential, <sup>2</sup> norm-conserving pseudopotential.

Tl1-Tl2-Tl1	Hesap <sup>1</sup>	178,28	S1-In2-S3	Hesap <sup>1</sup>	111,98
	Hesap <sup>2</sup>	178,72		Hesap <sup>2</sup>	108,54
S2-In1-S3	Hesap <sup>1</sup>	109,14	S1-In2-S4	Hesap <sup>1</sup>	114,37
	Hesap <sup>2</sup>	109,25		Hesap <sup>2</sup>	108,58
S2-In1-S4	Hesap <sup>1</sup>	109,07	S1-In2-S5	Hesap <sup>1</sup>	102,98
	Hesap <sup>2</sup>	108,55		Hesap <sup>2</sup>	112,73
S2-In1-S5	Hesap <sup>1</sup>	113,06	S3-In2-S4	Hesap <sup>1</sup>	108,91
	Hesap <sup>2</sup>	113,72		Hesap <sup>2</sup>	108,65
	Deneysel	111,7		Deneysel	107,7
S3-In1-S4	Hesap <sup>1</sup>	108,47	S3-In2-S5	Hesap <sup>1</sup>	105,32
	Hesap <sup>2</sup>	109,24		Hesap <sup>2</sup>	105,16
S3-In1-S5	Hesap <sup>1</sup>	104,47	S4-In2-S5	Hesap <sup>1</sup>	112,83
	Hesap <sup>2</sup>	102,32		Hesap <sup>2</sup>	112,96
S4-In1-S5	Hesap <sup>1</sup>	112,39			
	Hesap <sup>2</sup>	113,47			

### 4.3.2. Elektronik Hesap Sonuçları

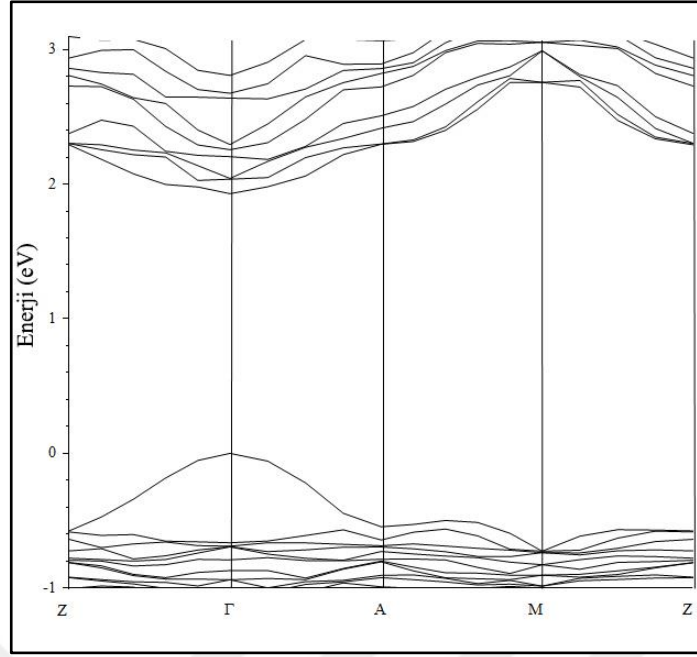
Bant yapısı hesapları, hem deneysel verilere göre oluşturulmuş, optimize edilmemiş hem de ultrasoft ve norm koruyucu pseudopotansiyellere göre optimize edilmiş birim hücreler kullanılarak yapılmıştır. Yöntem kısmında belirtildiği üzere, özel k noktaları üç farklı yol üzerinden gidilerek bant hesabı yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar bant kıyısı civarında ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Kristale ve onu oluşturan elementlere ait elektron durum yoğunlukları grafikleri gösterilmiştir.

#### 4.3.2.1. Optimize Edilmemiş Ultrasoft Pseudopotansiyel Sonuçları

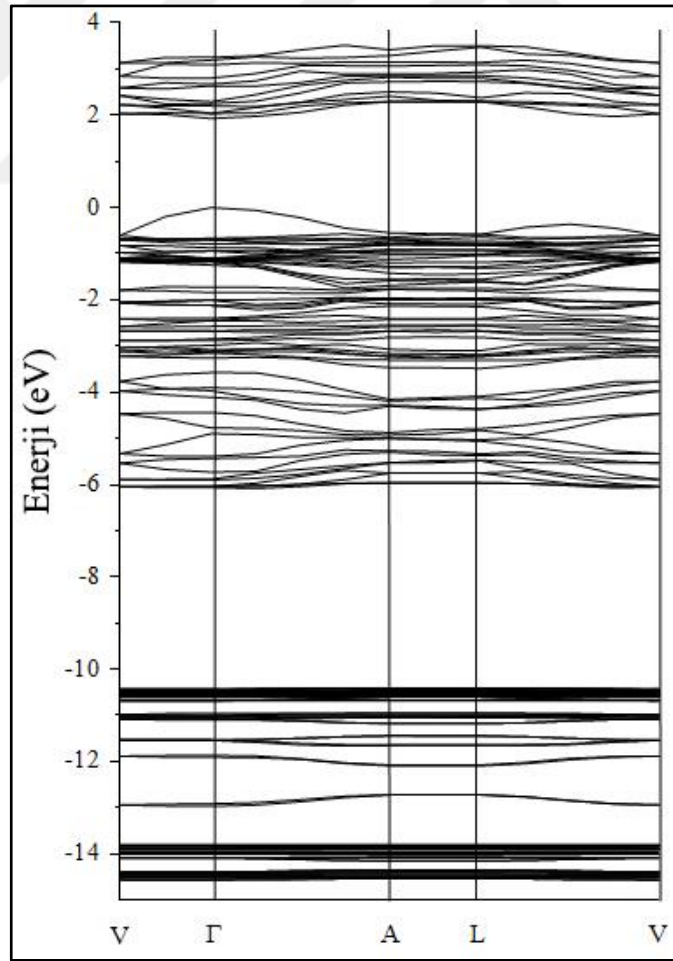


Şekil 4.100: Yol 1 için enerji bant diyagramı.

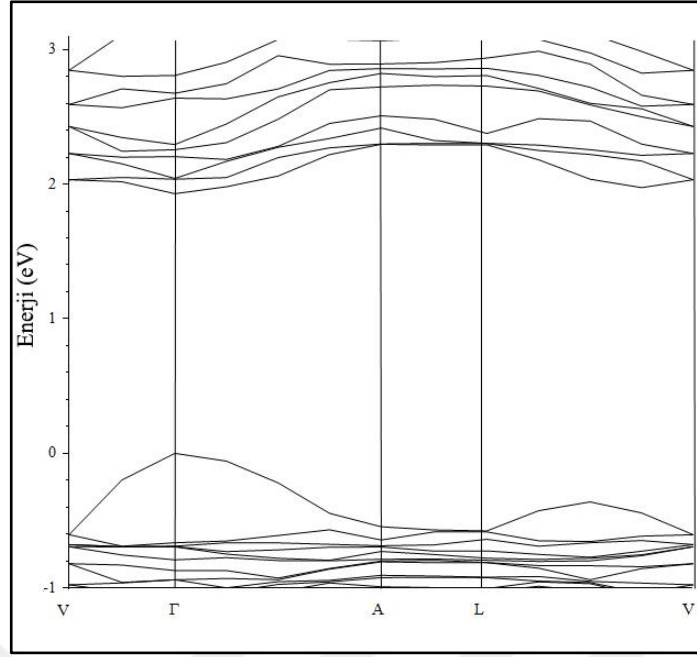




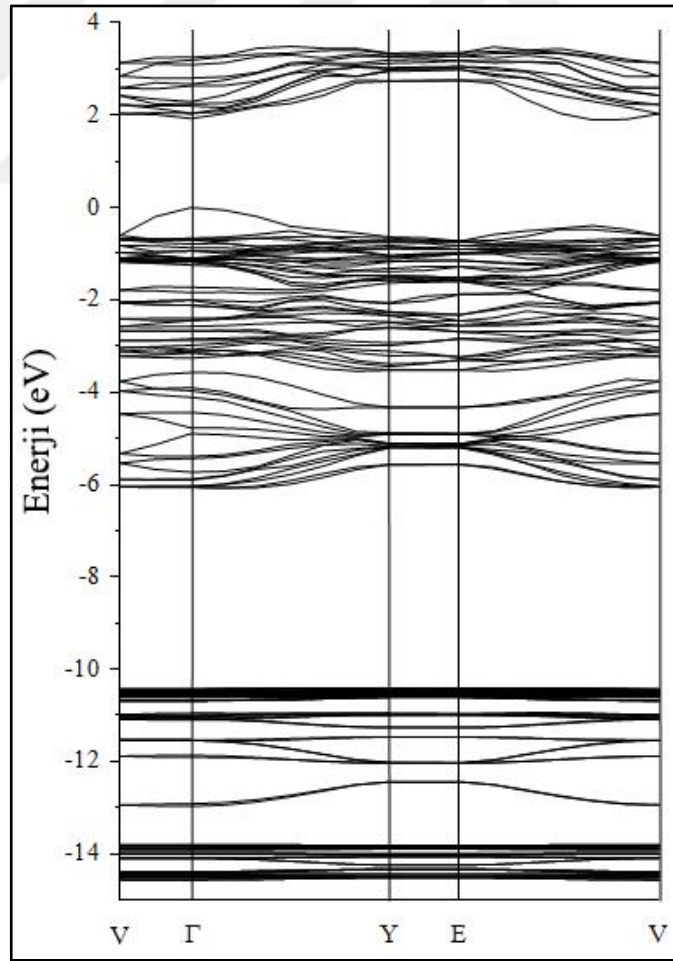
Şekil 4.101: Yol 1 için bant aralığının yakından görünümü.



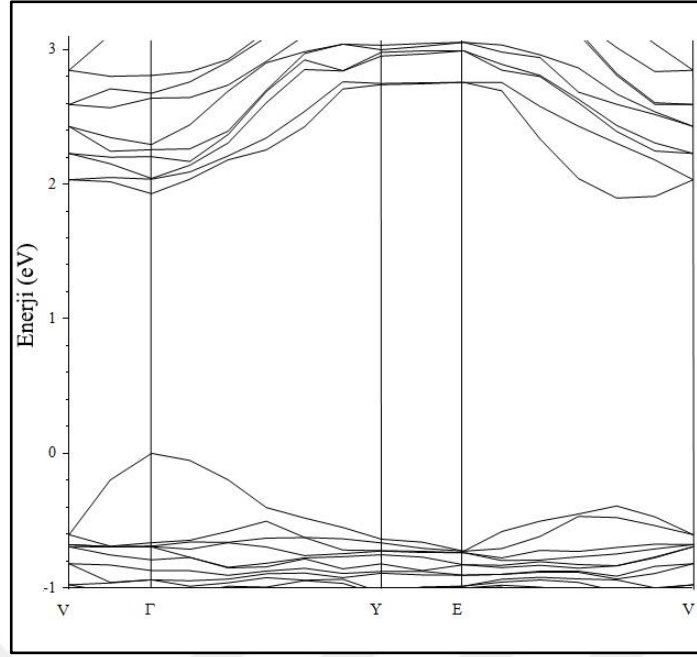
Şekil 4.102: Yol 2 için enerji bant diyagramı.



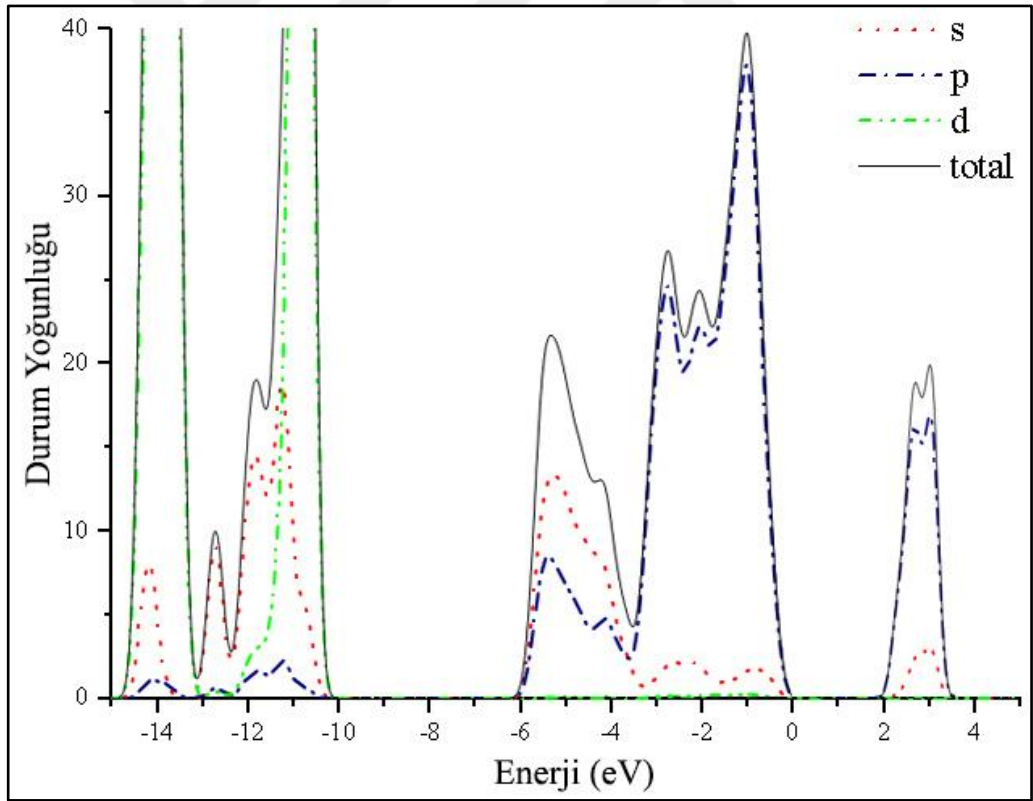
Şekil 4.103: Yol 2 için bant aralığının yakından görünümü.



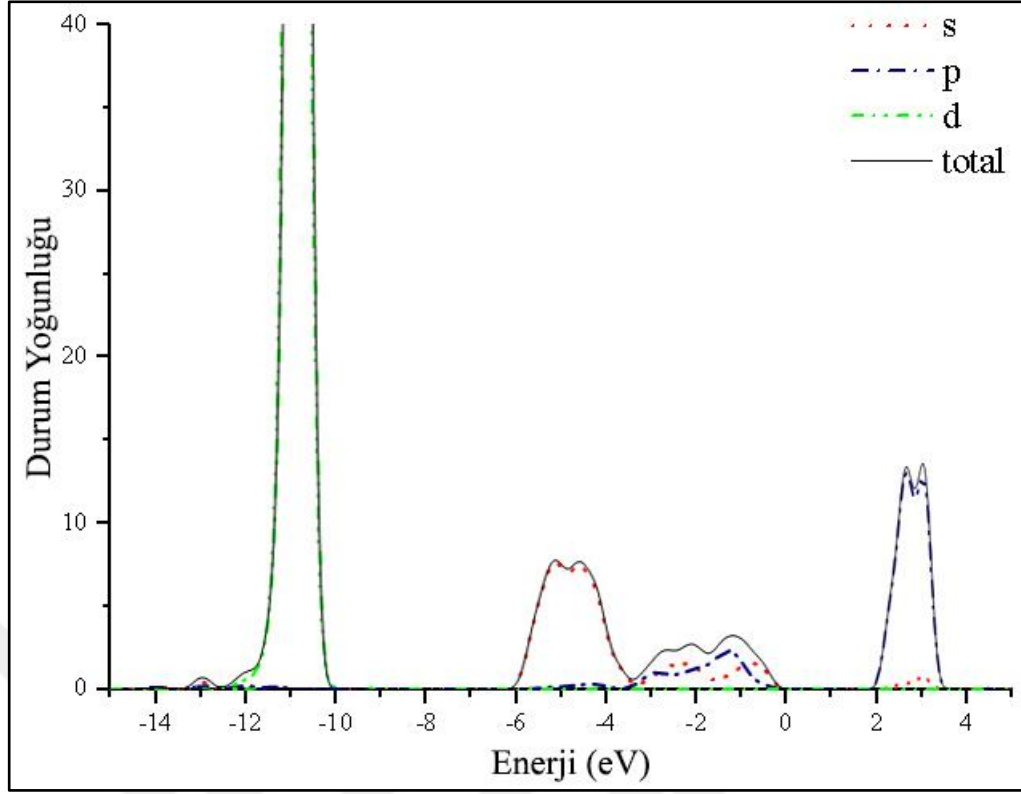
Şekil 4.104: Yol 3 için enerji bant diyagramı.



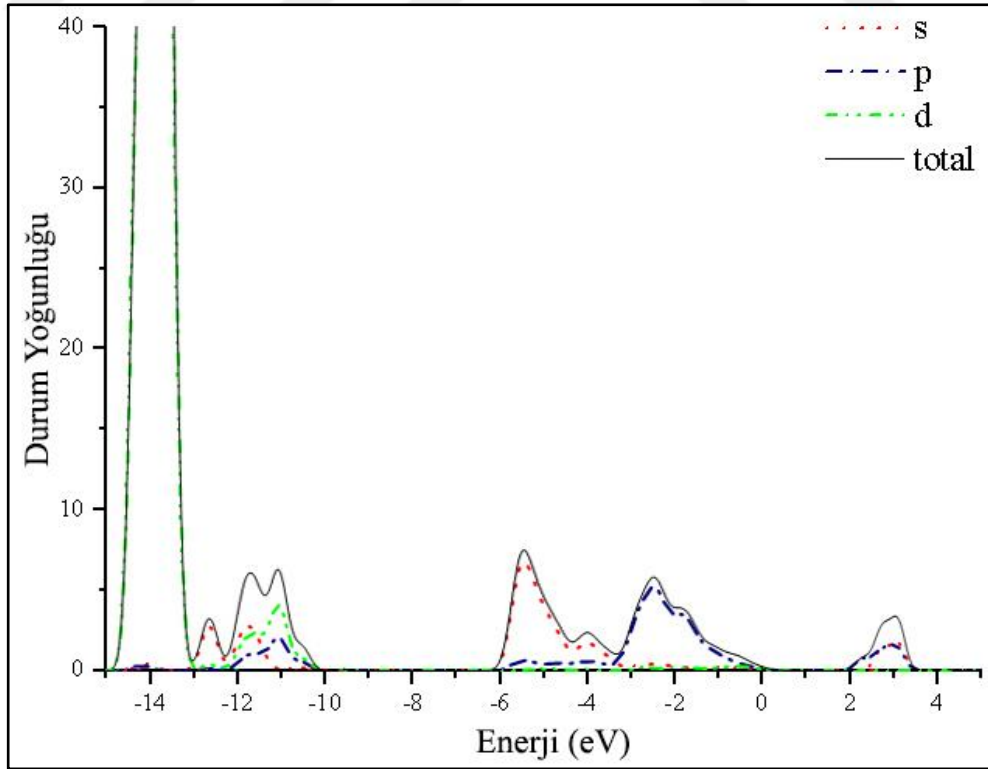
Şekil 4.105: Yol 3 için bant aralığının yakından görünümü.



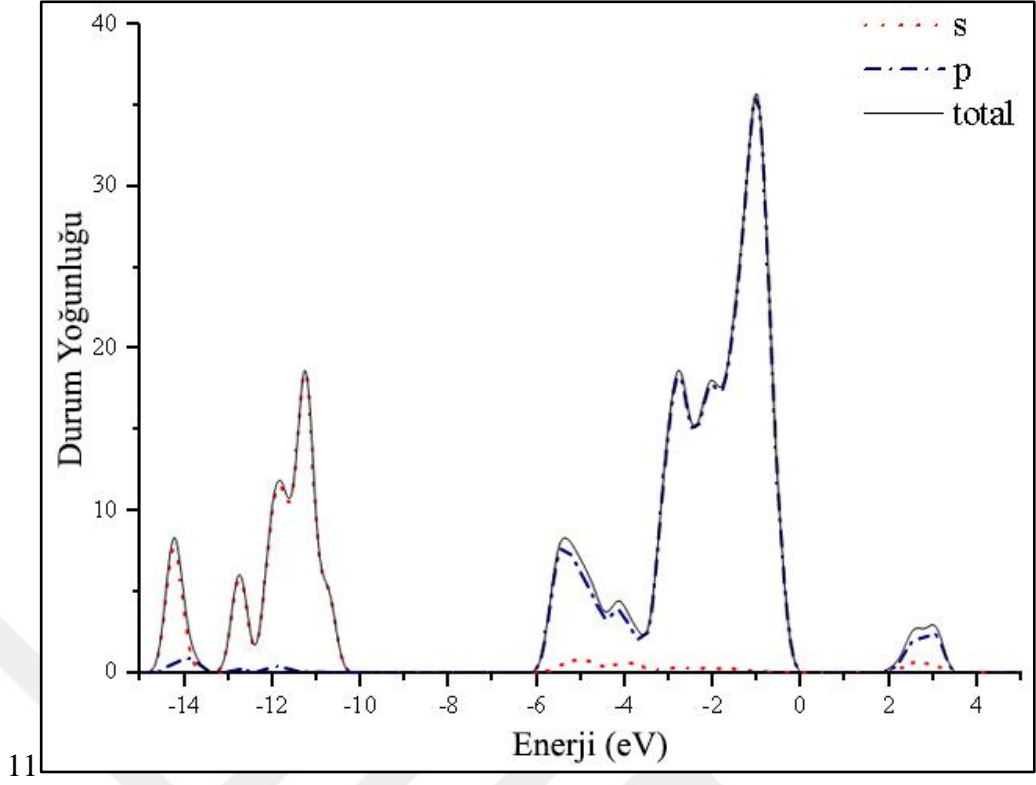
Şekil 4.106: Optimize edilmemiş kristalin elektron durum yoğunluğu.



Şekil 4.107: Optimize edilmemiş kristaldeki Tl atomlarına ait parçalı elektron durum yoğunluğu.

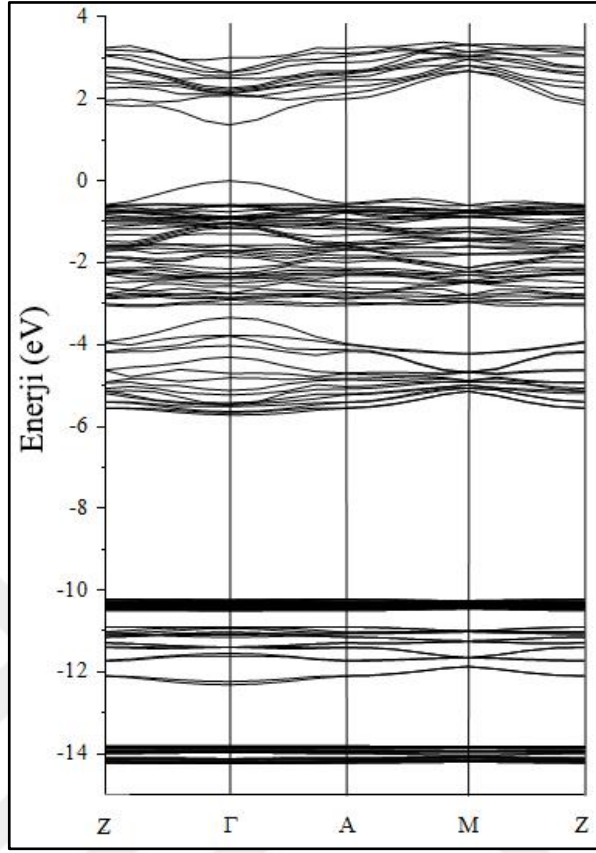


Şekil 4.108: Optimize edilmemiş kristaldeki In atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

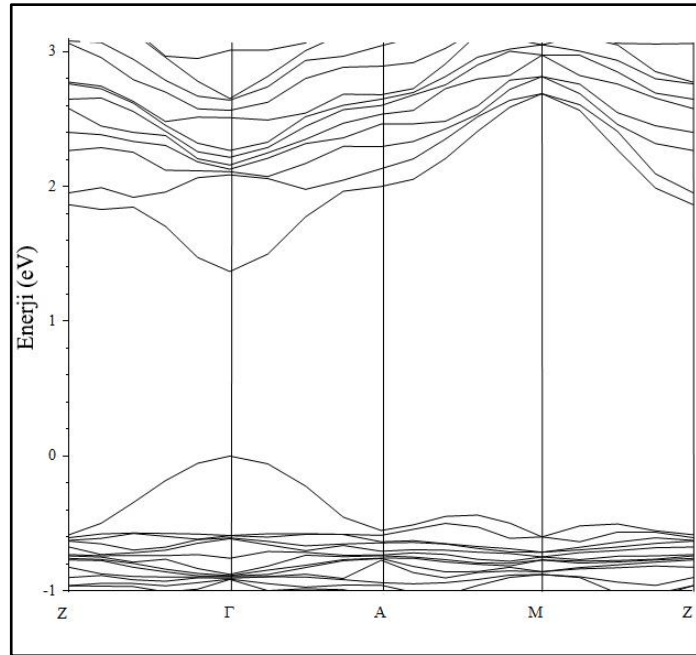


Şekil 4.109: Optimize edilmemiş kristaldeki S atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

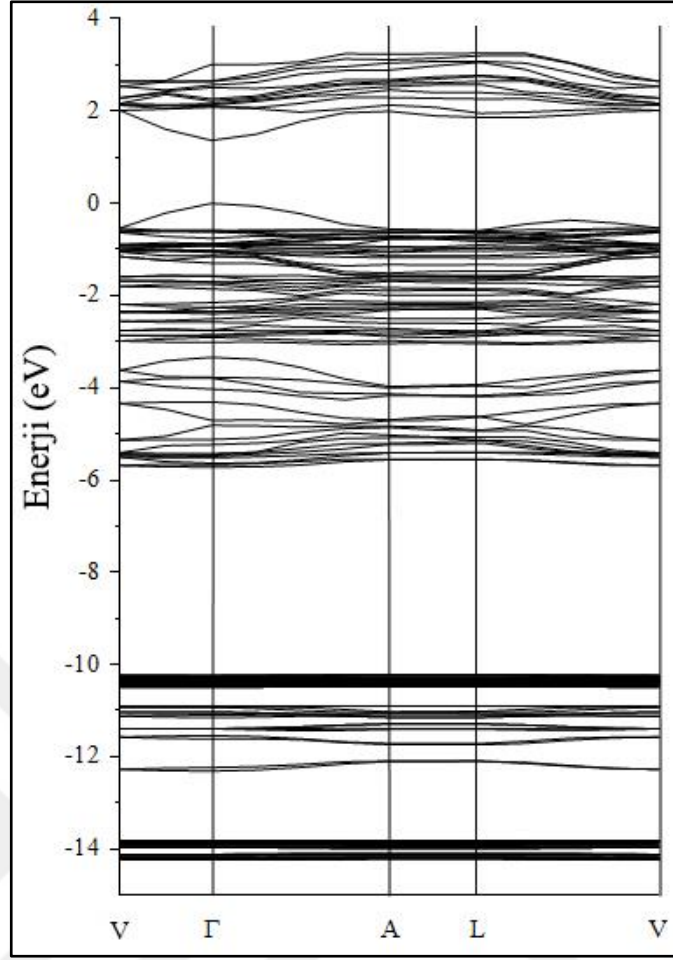
### 4.3.2.2. Optimize Edilmiş Ultrasoft Pseudopotansiyel Sonuçları



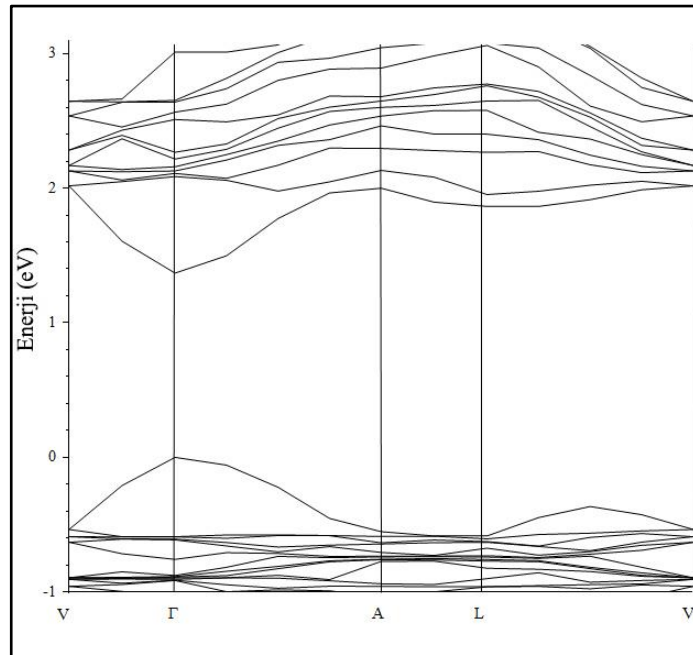
Şekil 4.110: Yol 1 için enerji bant diyagramı.



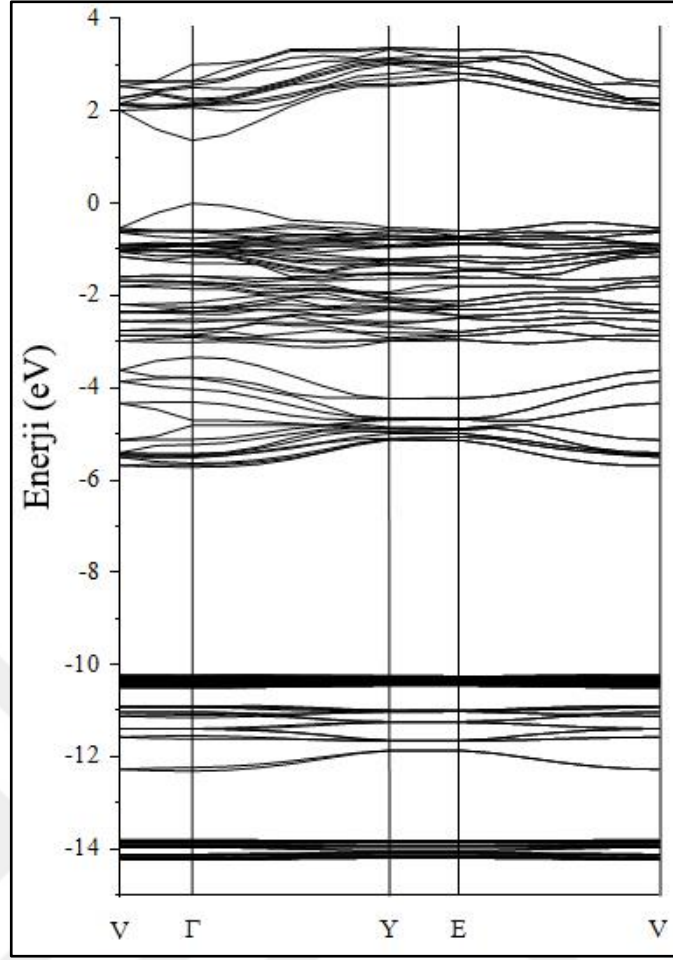
Şekil 4.111: Yol 1 için bant aralığının yakından görünümü.



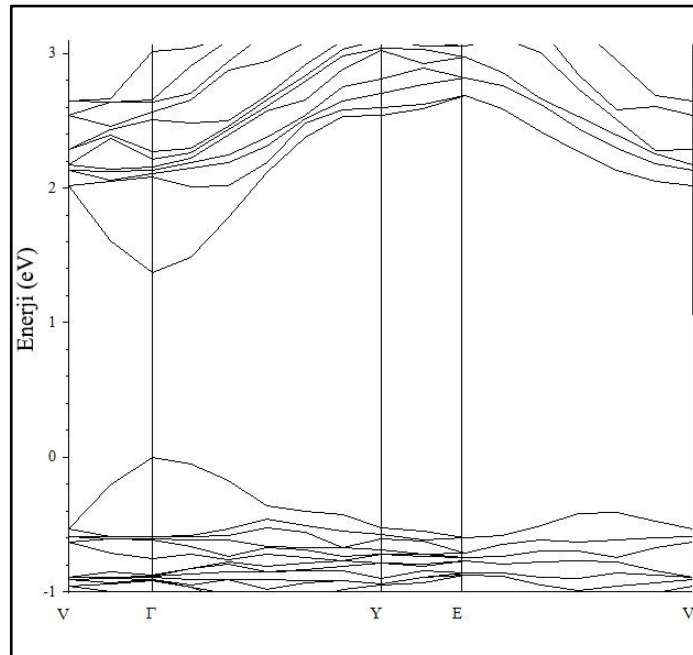
Şekil 4.112: Yol 2 için enerji bant diyagramı.



Şekil 4.113: Yol 2 için bant aralığının yakından görünümü.

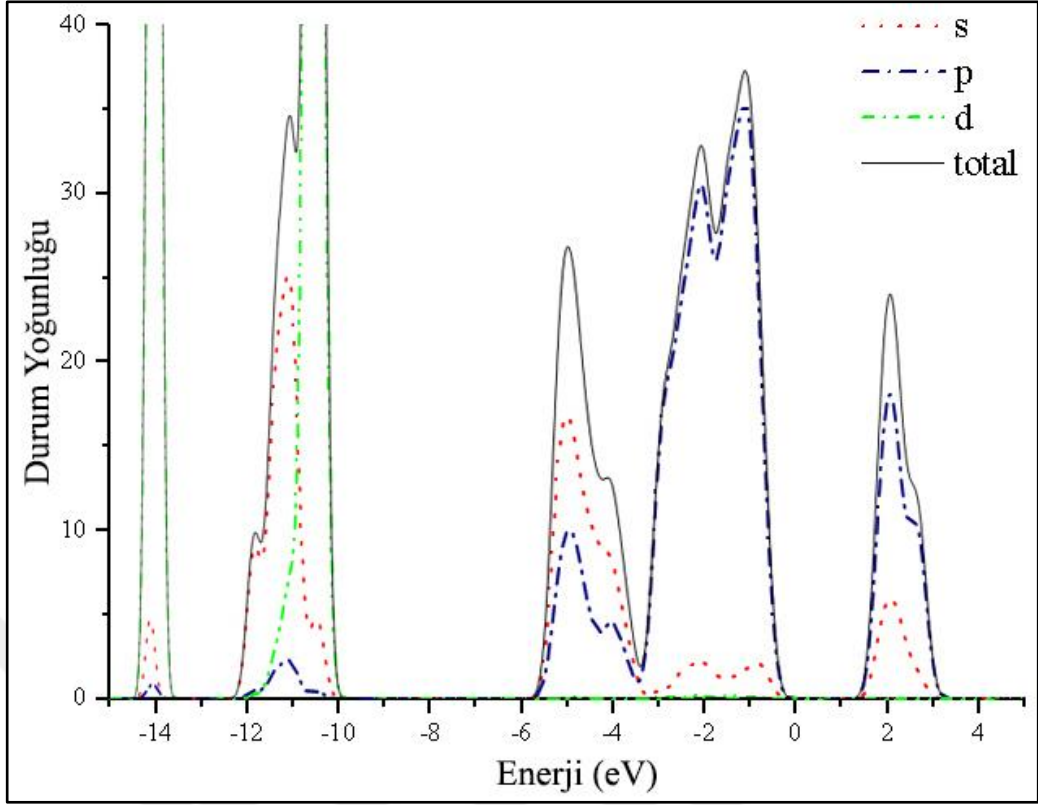


Şekil 4.114: Yol 3 için enerji bant diyagramı.

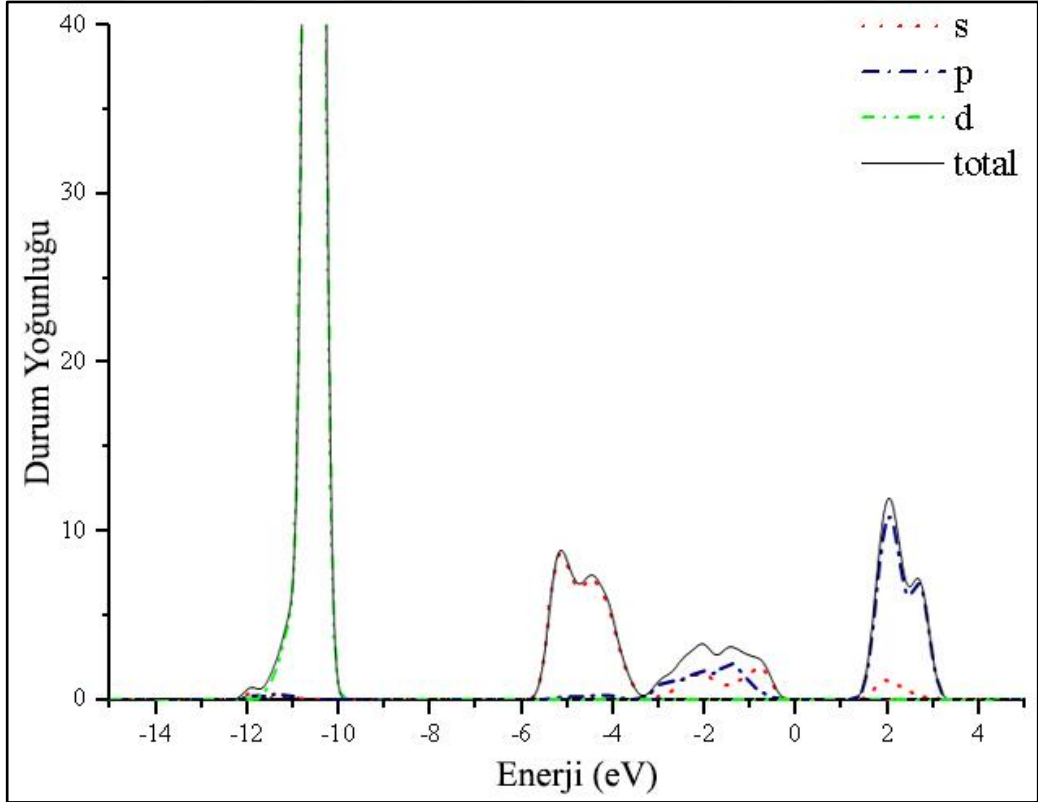


Şekil 4.115: Yol 3 için bant aralığının yakından görünümü.

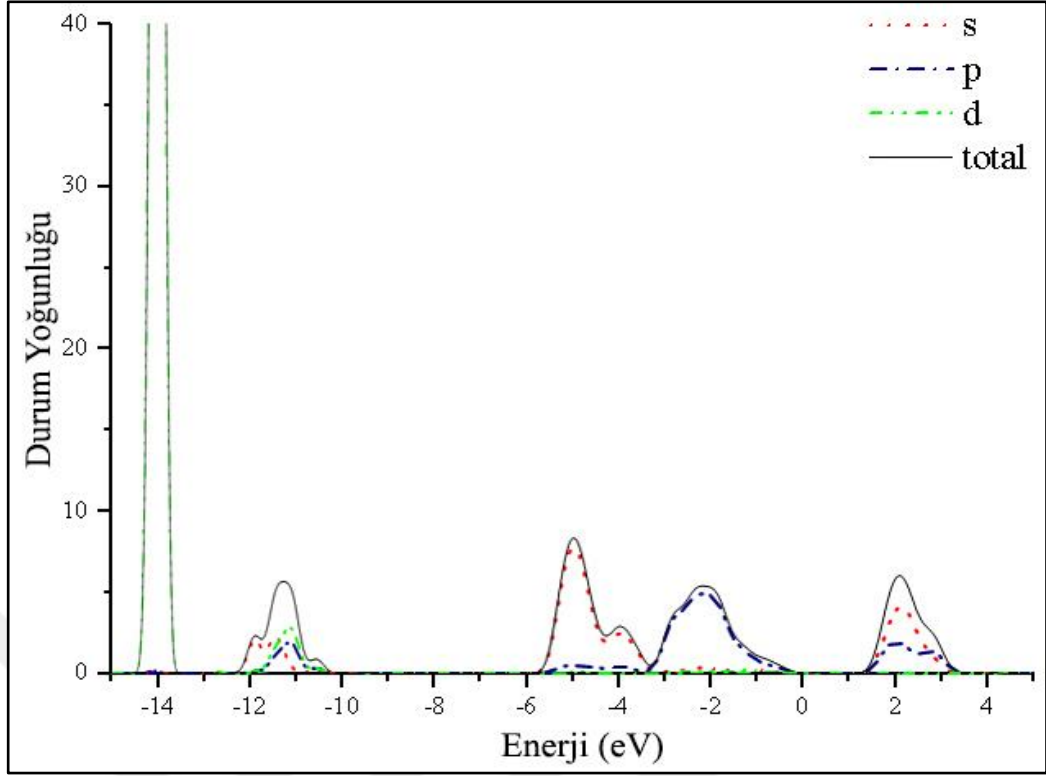




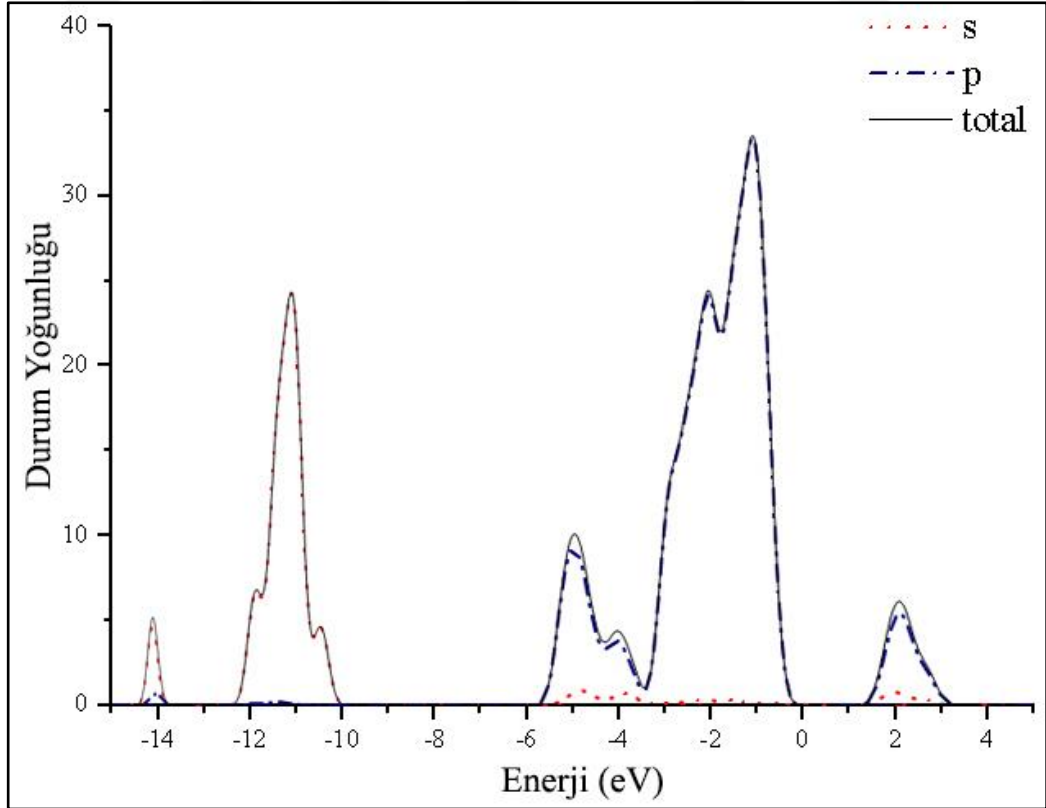
Şekil 4.116: Optimize edilmiş kristalin elektron durum yoğunluğu.



Şekil 4.117: Optimize edilmiş kristaldeki Tl atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

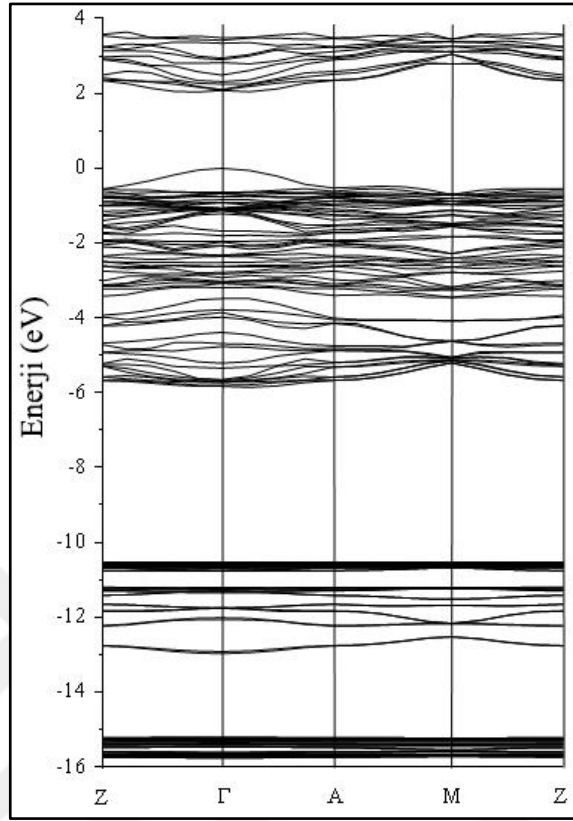


Şekil 4.118: Optimize edilmiş kristaldeki In atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

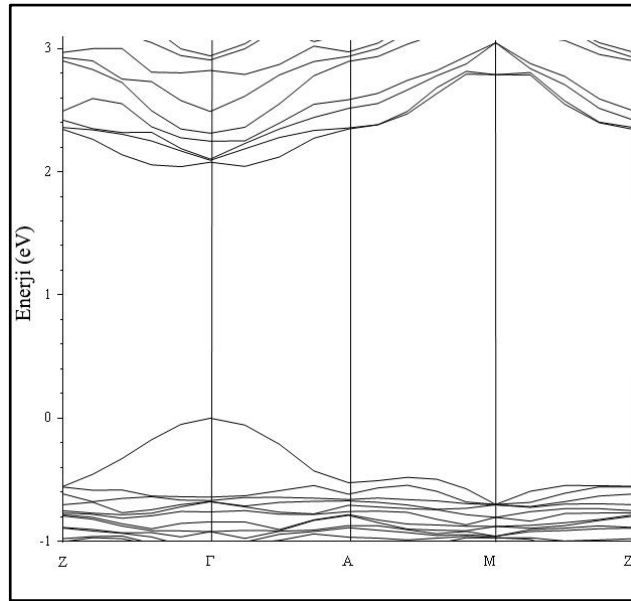


Şekil 4.119: Optimize edilmiş kristaldeki S atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

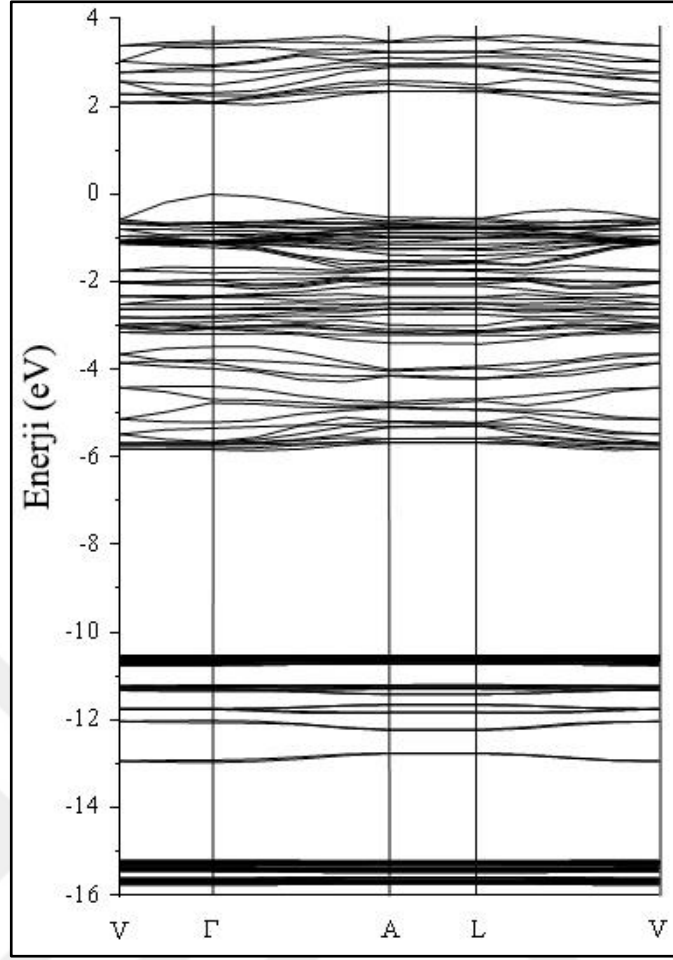
### 4.3.2.3. Optimize Edilmemiş Norm Koruyucu Pseudopotansiyel Sonuçları



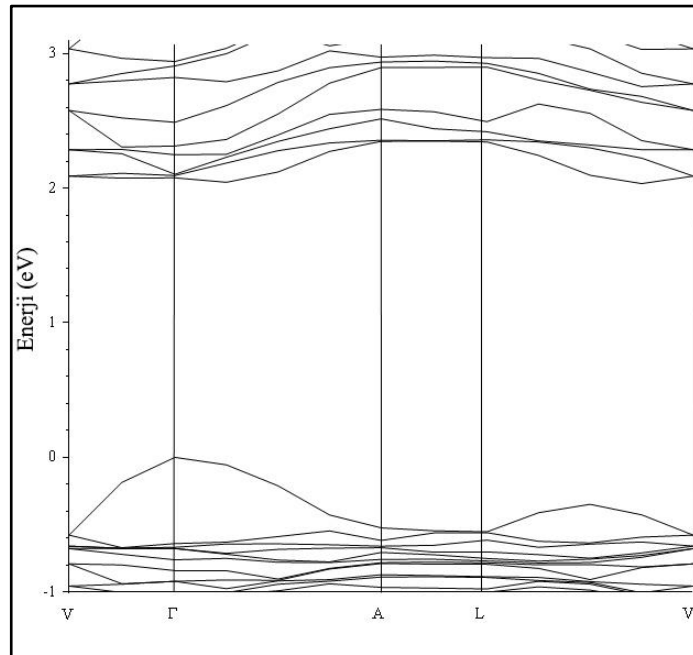
Şekil 4.120: Yol 1 için enerji bant diyagramı.



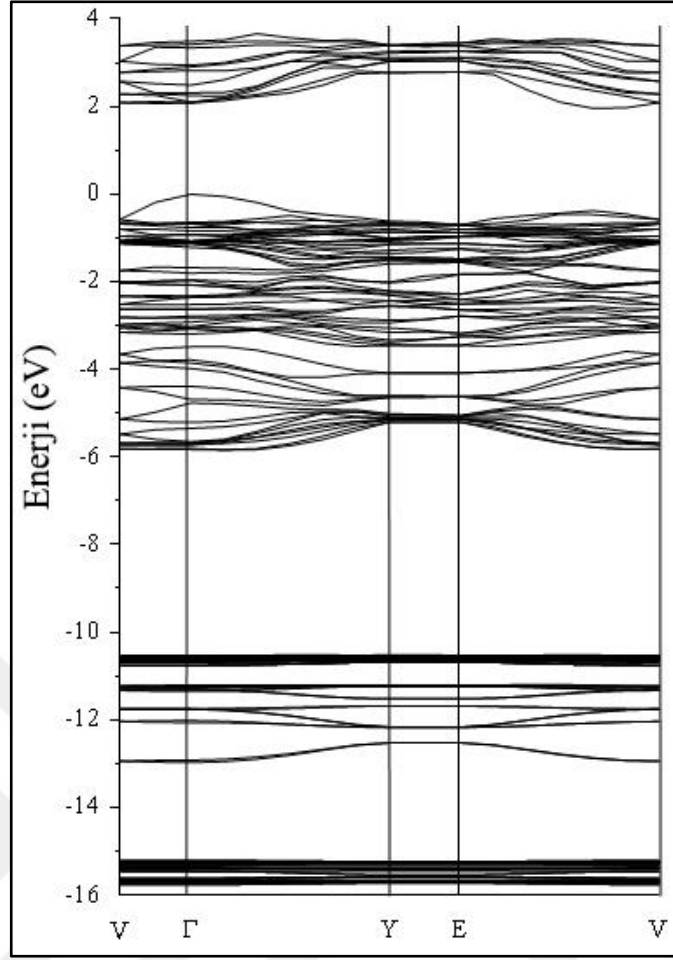
Şekil 4.121: Yol 1 için bant aralığının yakından görünümü.



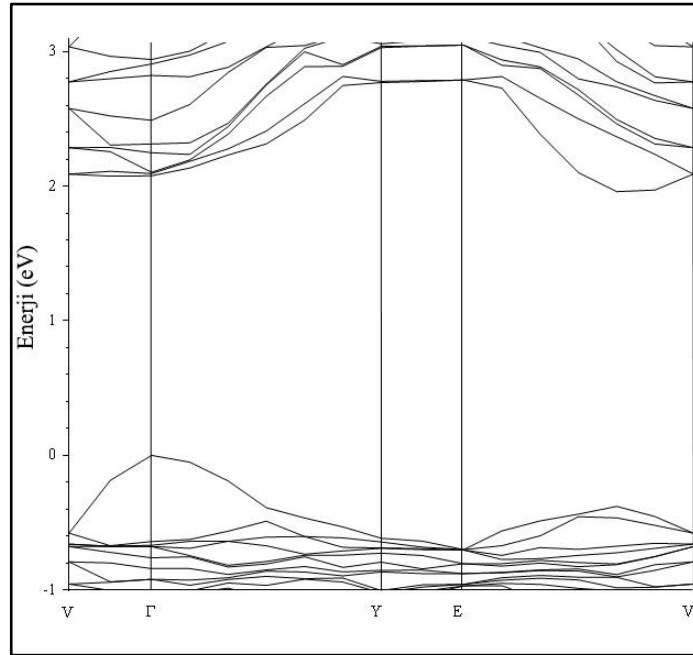
Şekil 4.122: Yol 2 için enerji bant diyagramı.



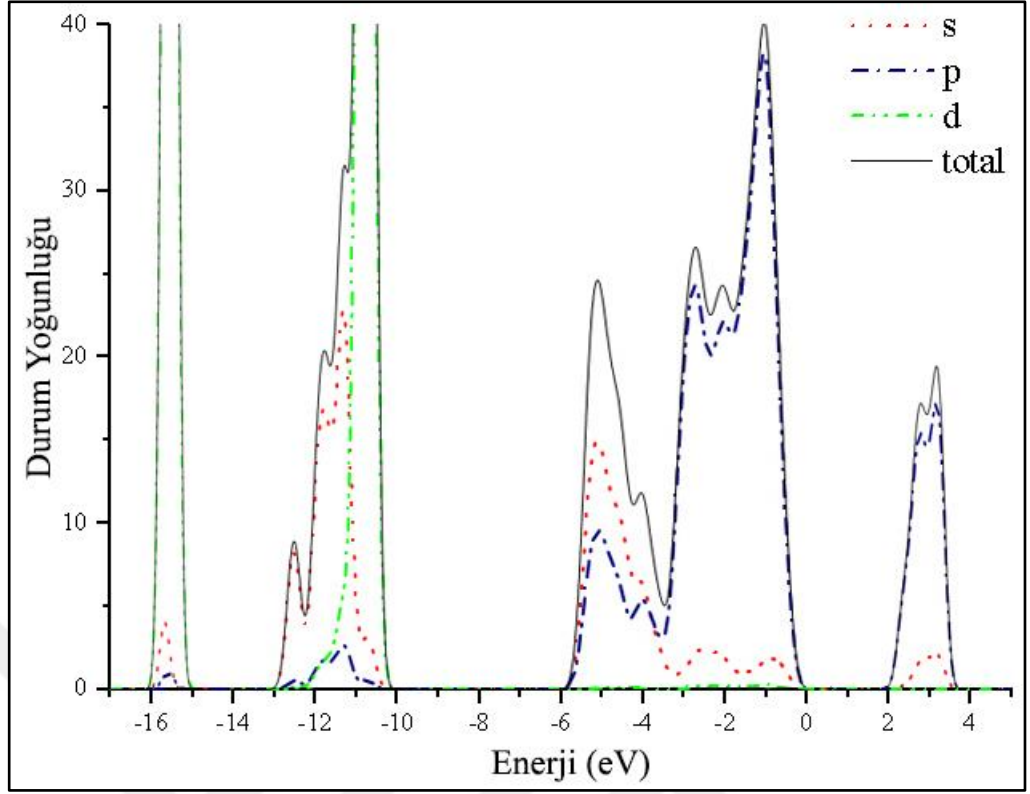
Şekil 4.123: Yol 2 için bant aralığının yakından görünümü.



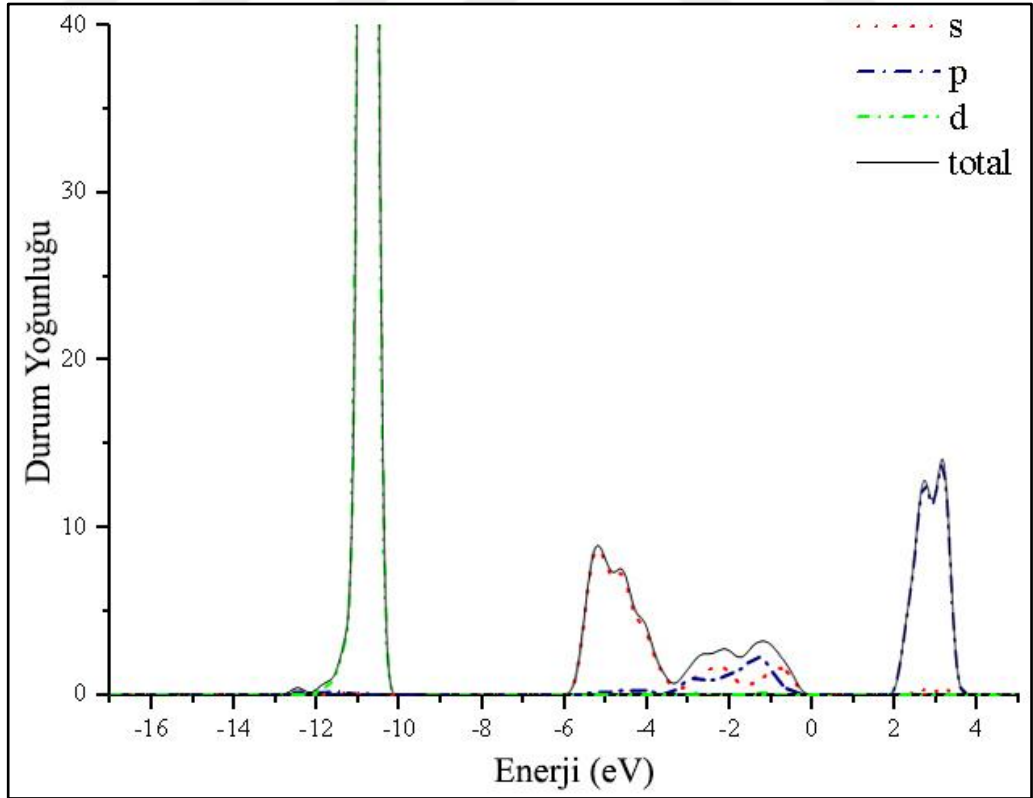
Şekil 4.124: Yol 3 için enerji bant diyagramı.



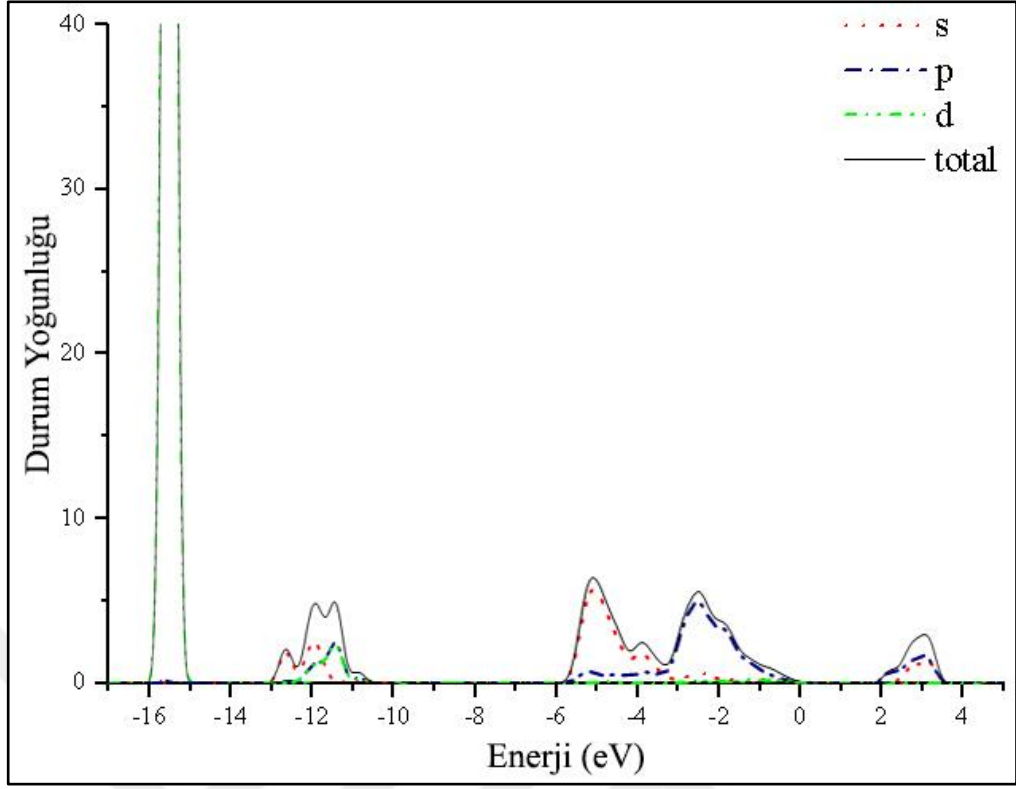
Şekil 4.125: Yol 3 için bant aralığının yakından görünümü.



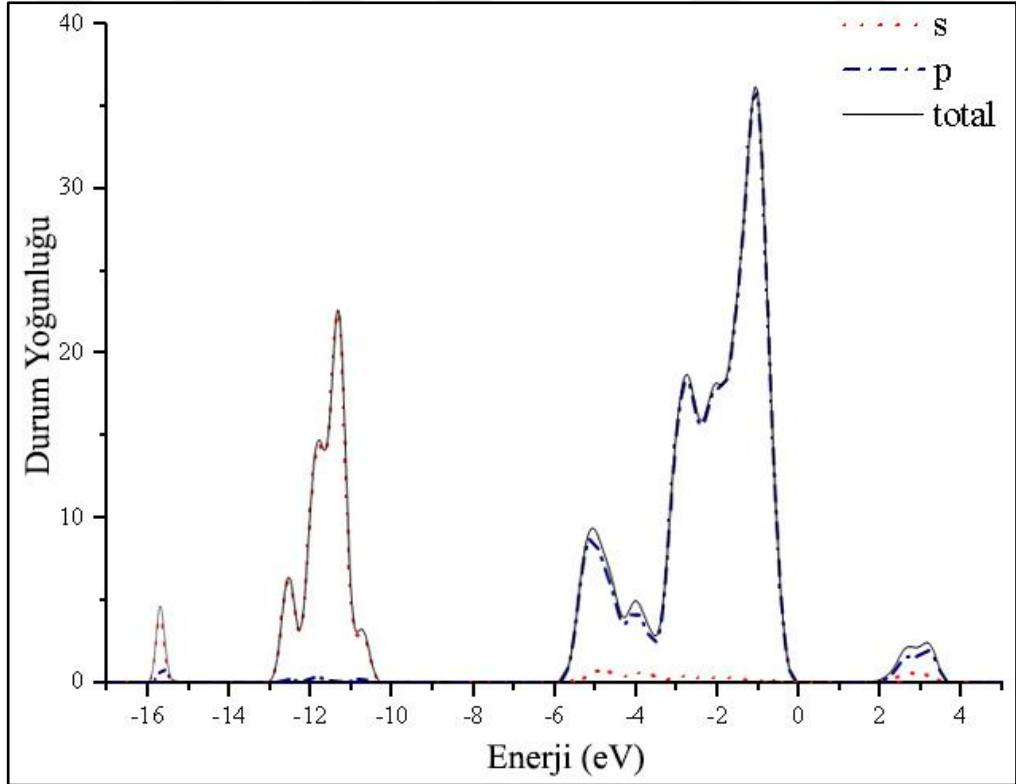
Şekil 4.126: Optimize edilmemiş kristalin elektron durum yoğunluğu.



Şekil 4.127: Optimize edilmemiş kristaldeki Tl atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

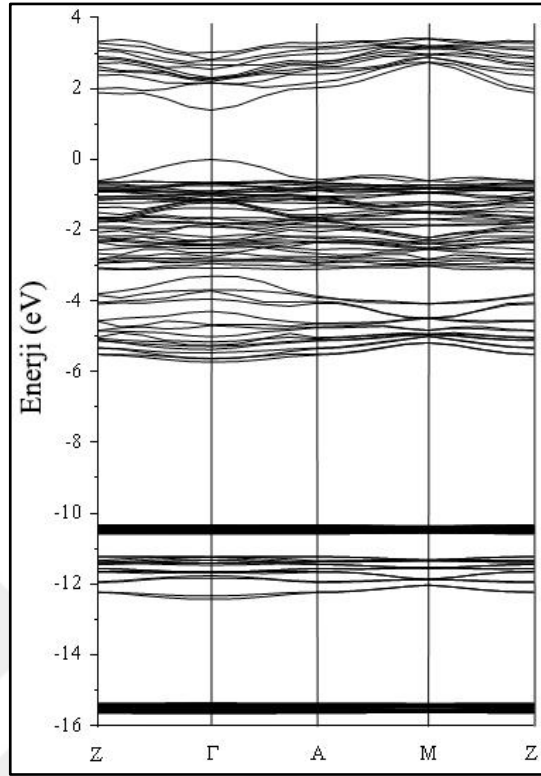


Şekil 4.128: Optimize edilmemiş kristaldeki In atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

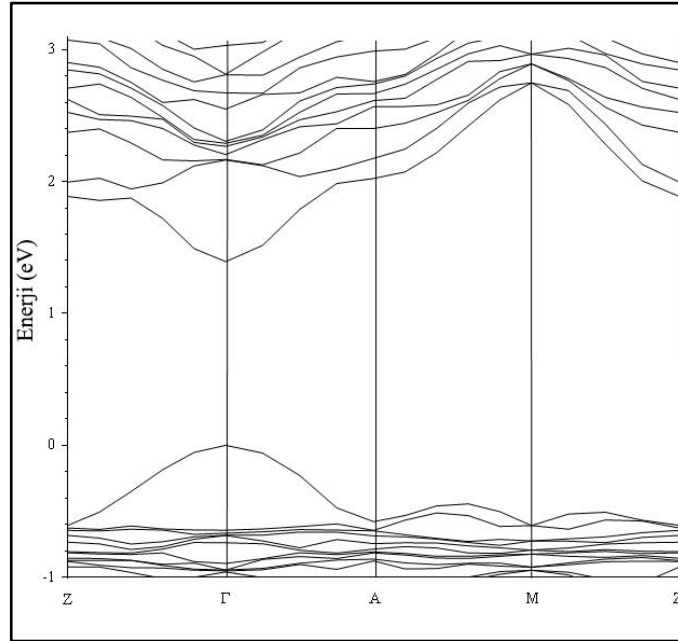


Şekil 4.129: Optimize edilmemiş kristaldeki S atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

#### 4.3.2.4. Optimize Edilmiş Norm Koruyucu Pseudopotansiyel Sonuçları

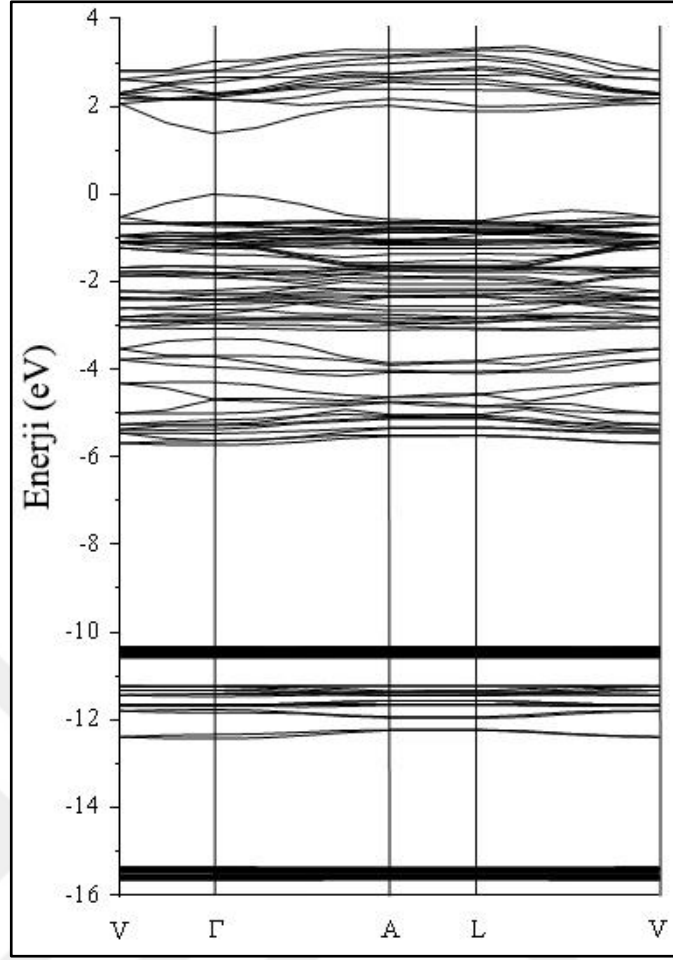


Şekil 4.130: Yol 1 için enerji bant diyagramı.

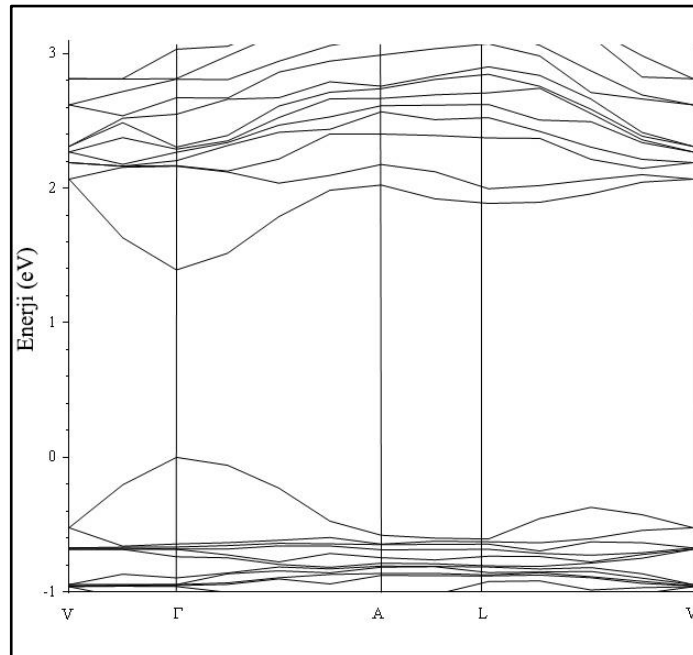


Şekil 4.131: Yol 1 için bant aralığının yakından görünümü.

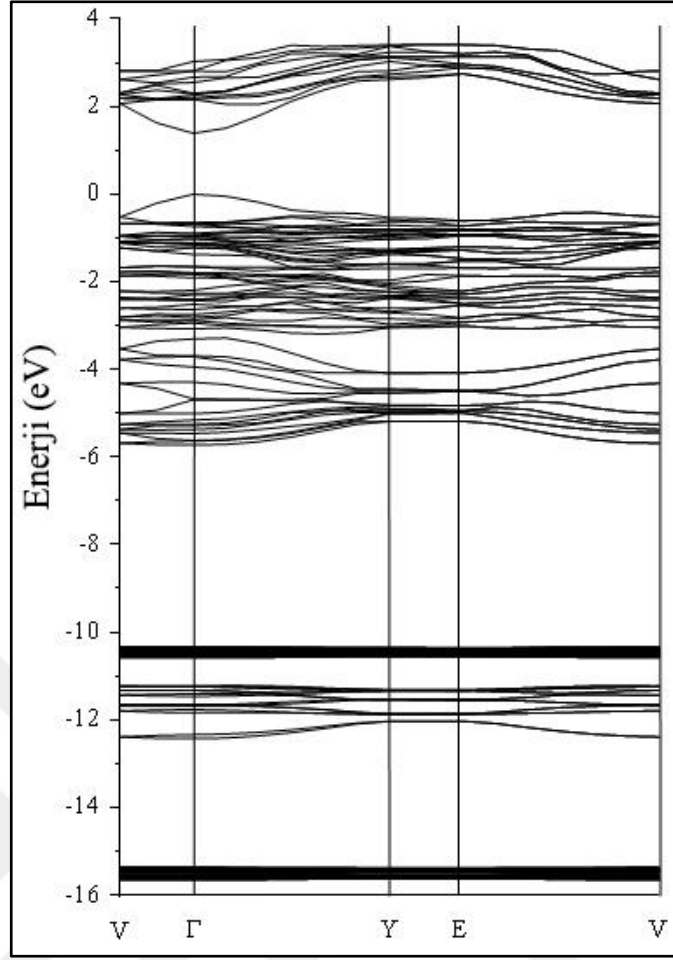




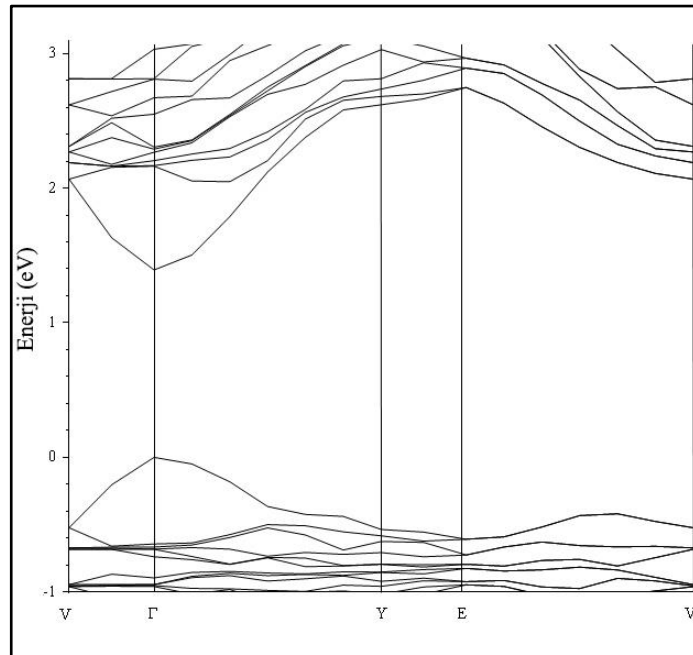
Şekil 4.132: Yol 2 için enerji bant diyagramı.



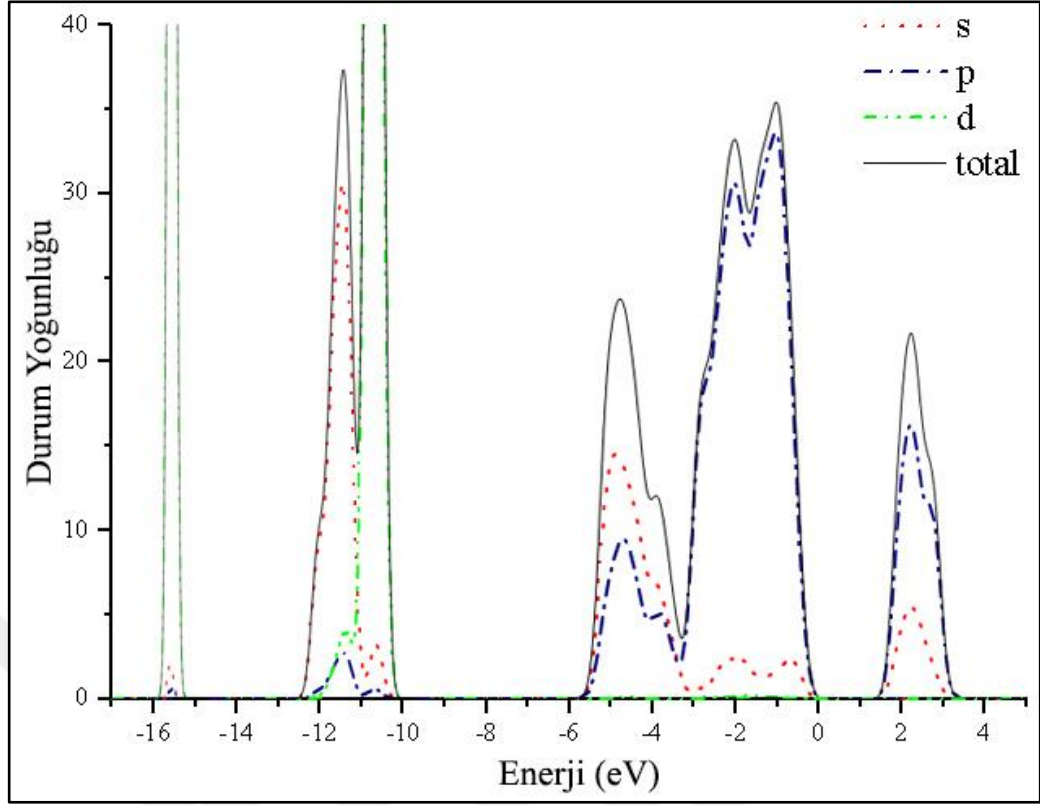
Şekil 4.133: Yol 2 için bant aralığının yakından görünümü.



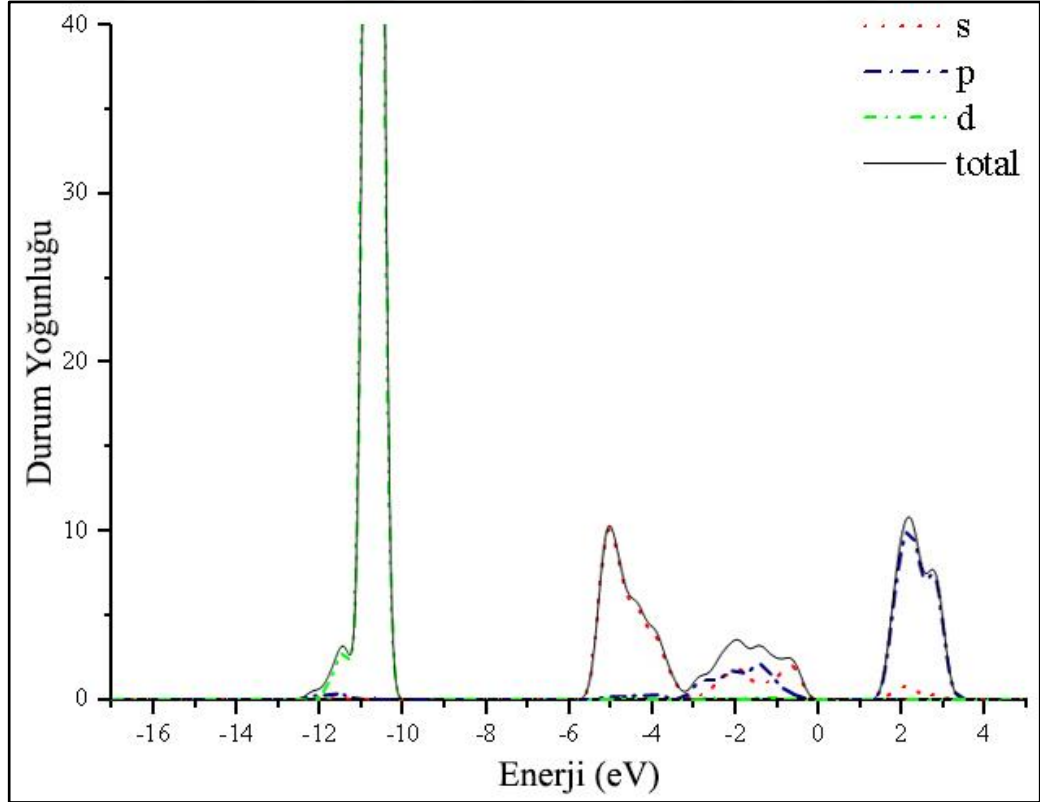
Şekil 4.134: Yol 3 için enerji bant diyagramı.



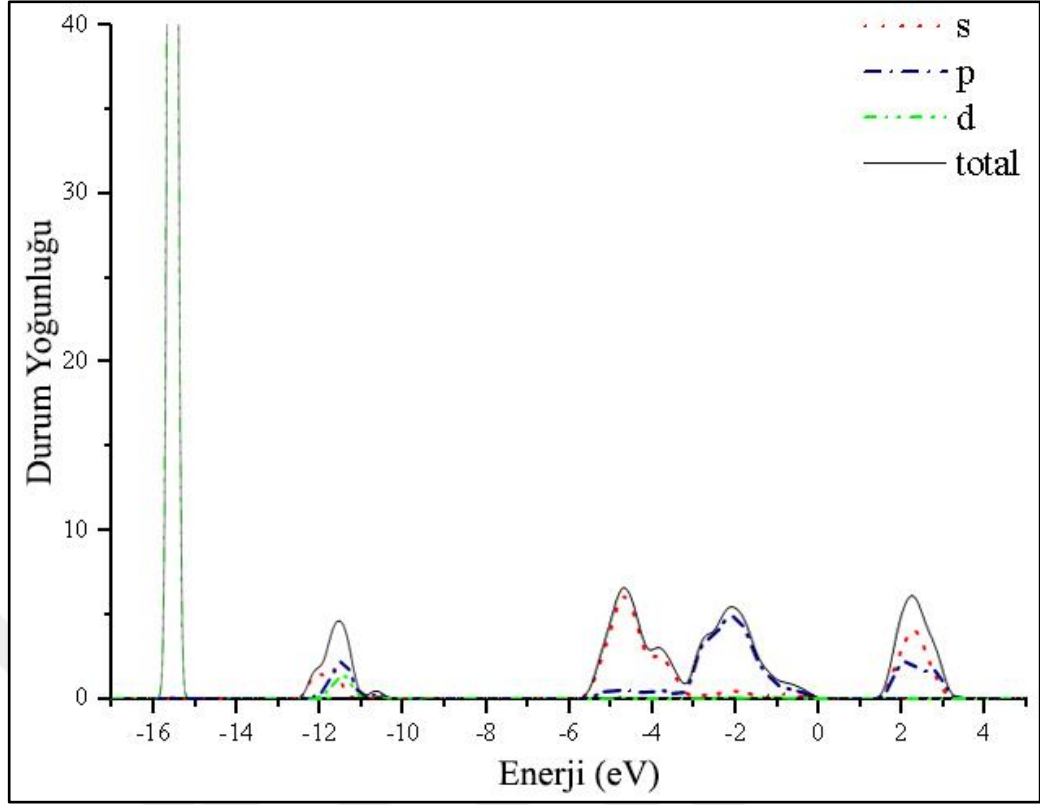
Şekil 4.135: Yol 3 için bant aralığının yakından görünümü.



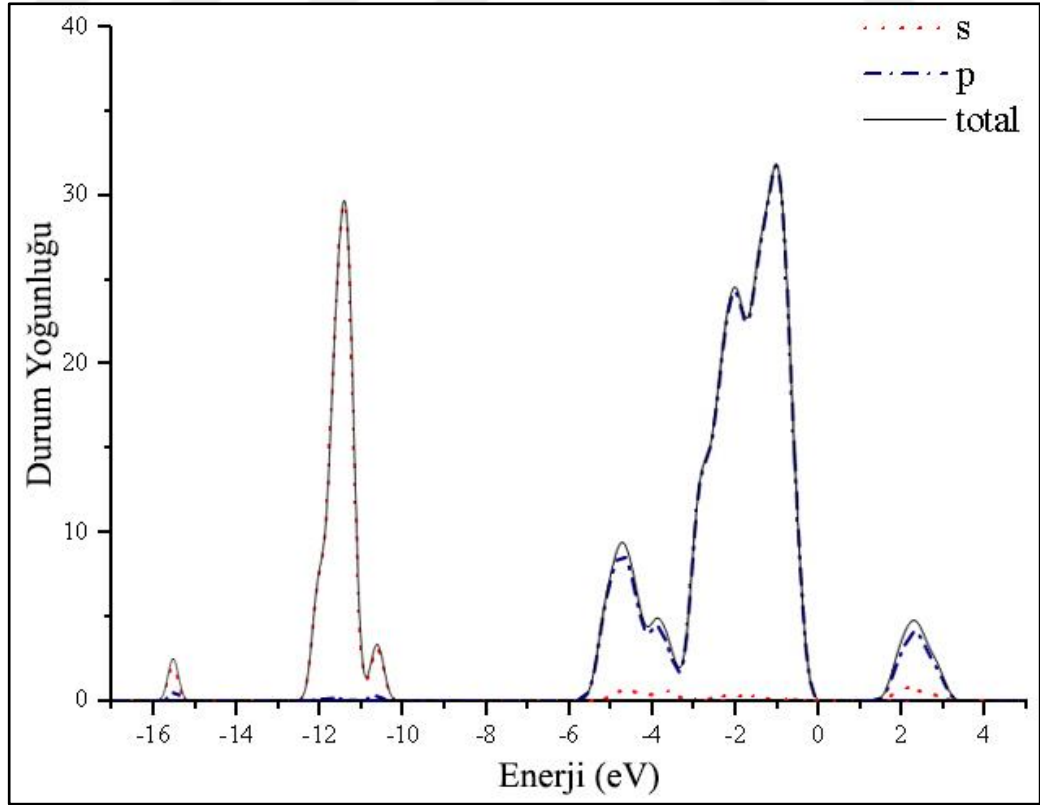
Şekil 4.136: Optimize edilmiş kristalin elektron durum yoğunluğu.



Şekil 4.137: Optimize edilmiş kristaldeki Tl atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.



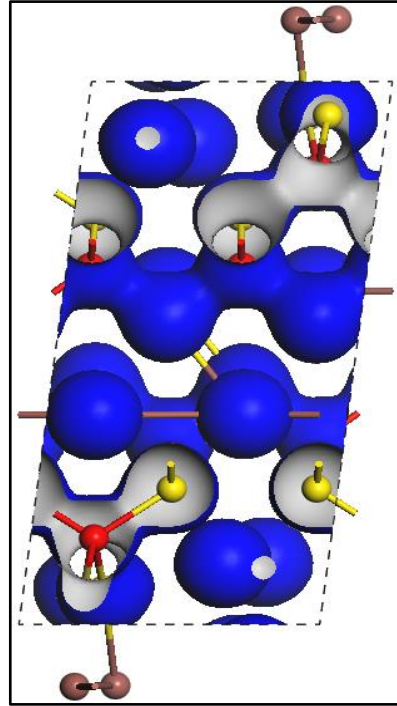
Şekil 4.138: Optimize edilmiş kristaldeki In atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.



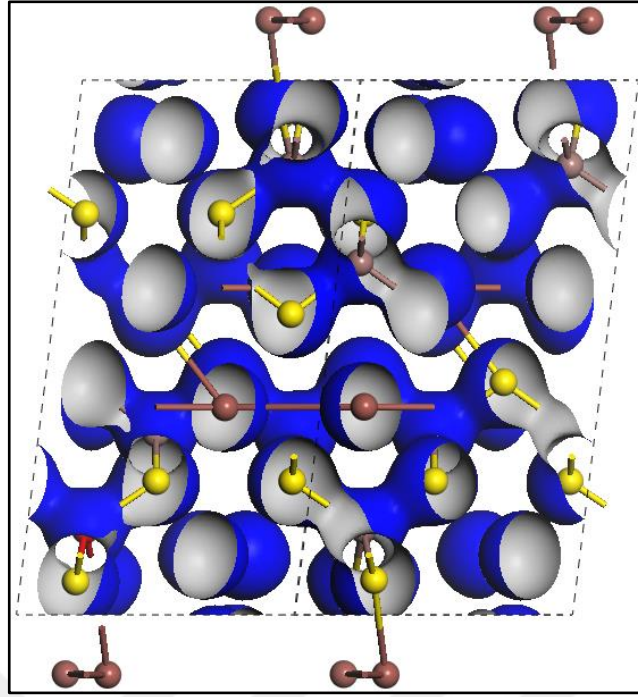
Şekil 4.139: Optimize edilmiş kristaldeki S atomlarına ait elektron durum yoğunluğu.

Tablo 4.29: TIInS<sub>2</sub> kristali için elde edilmiş yasak bant değerleri ve geçiş türleri.

Yöntem	Yol	Yasak Bant Değeri (eV)	Geçiş Türü	Yasak Bant Değeri (eV)	Geçiş Türü
Ultrasoft Deneysel	1	1.929	Doğrudan		
	2	1.929	Doğrudan		
	3	1.929	Doğrudan	1.897(E-V)	Dolaylı
Ultrasoft Optimize edilmiş	1	1.369	Doğrudan		
	2	1.369	Doğrudan		
	3	1.369	Doğrudan		
Norm koruyucu Deneysel	1	2.078	Doğrudan	2.042(G-Z) 2.044(G-A)	Dolaylı
	2	2.078	Doğrudan	2.044(G-A) 2.034(L-V)	Dolaylı
	3	2.078	Doğrudan	1.960(E-V)	Dolaylı
Norm koruyucu Optimize edilmiş	1	1.392	Doğrudan		
	2	1.392	Doğrudan		
	3	1.392	Doğrudan		

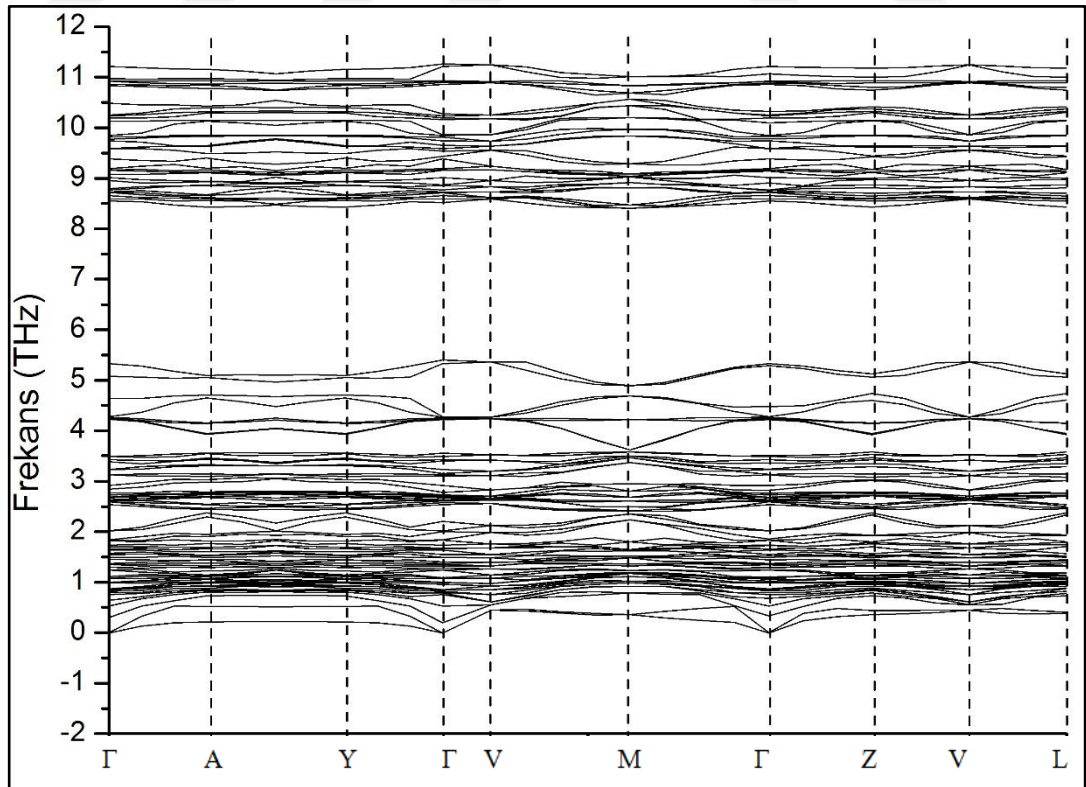


Şekil 4.140: TIInS<sub>2</sub> ilkel birim hücresi için elektron yoğunluğunun [010] doğrultusu boyunca görünüşü.

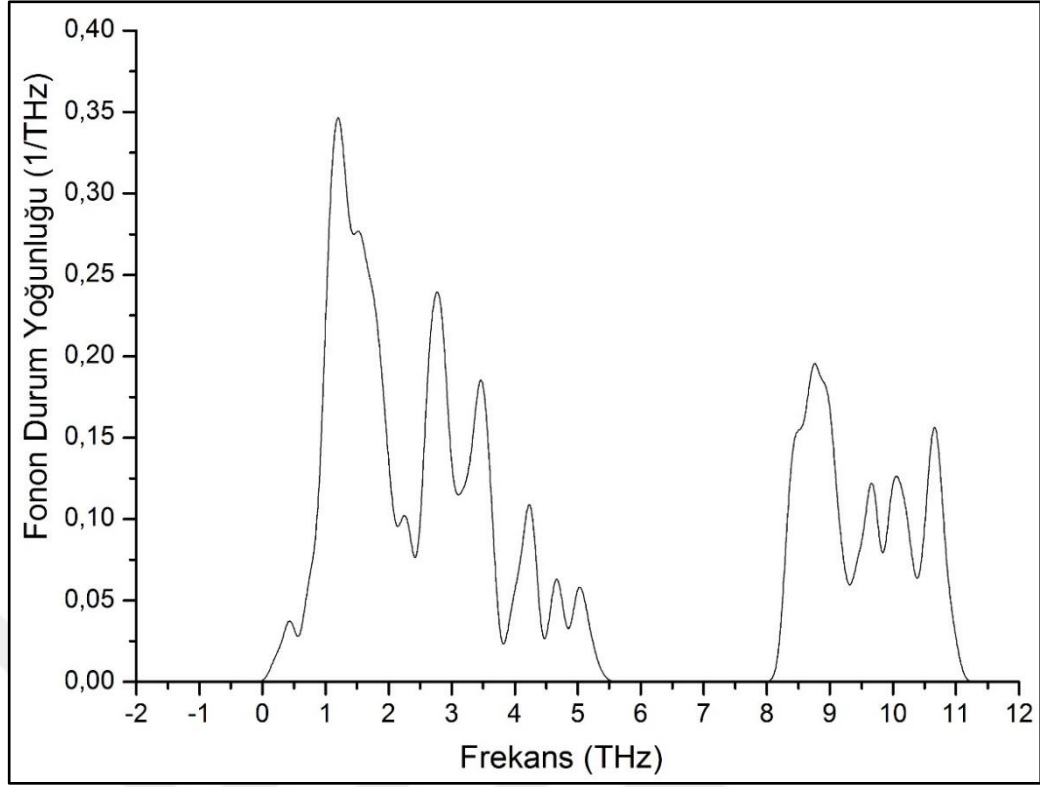


Şekil 4.141: TIInS<sub>2</sub> konvansiyonel birim hücresi için elektron yoğunluğunun [110] doğrultusu boyunca görünüşü.

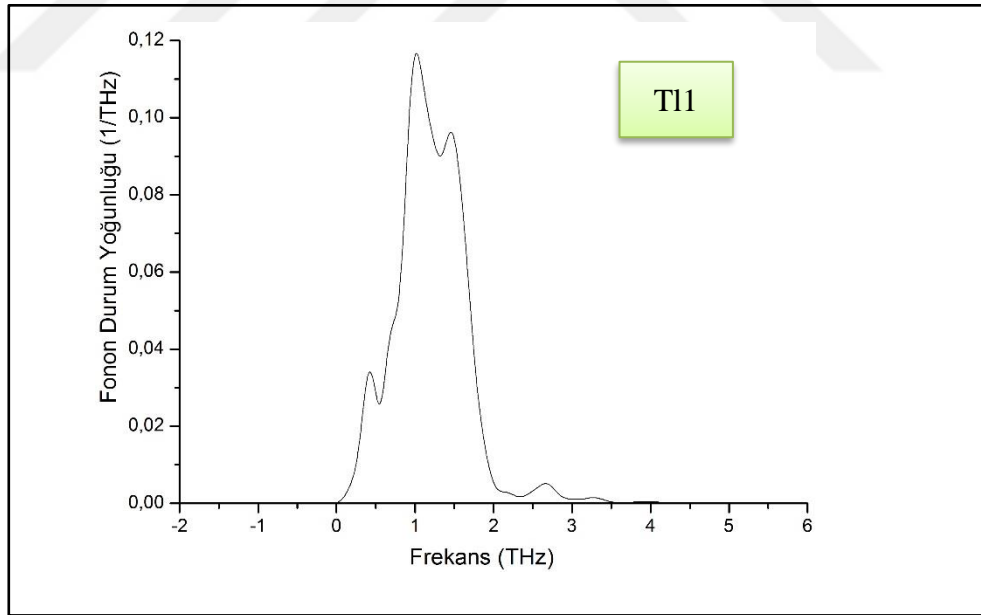
### 4.3.3. Kristal Titreşim Sonuçları



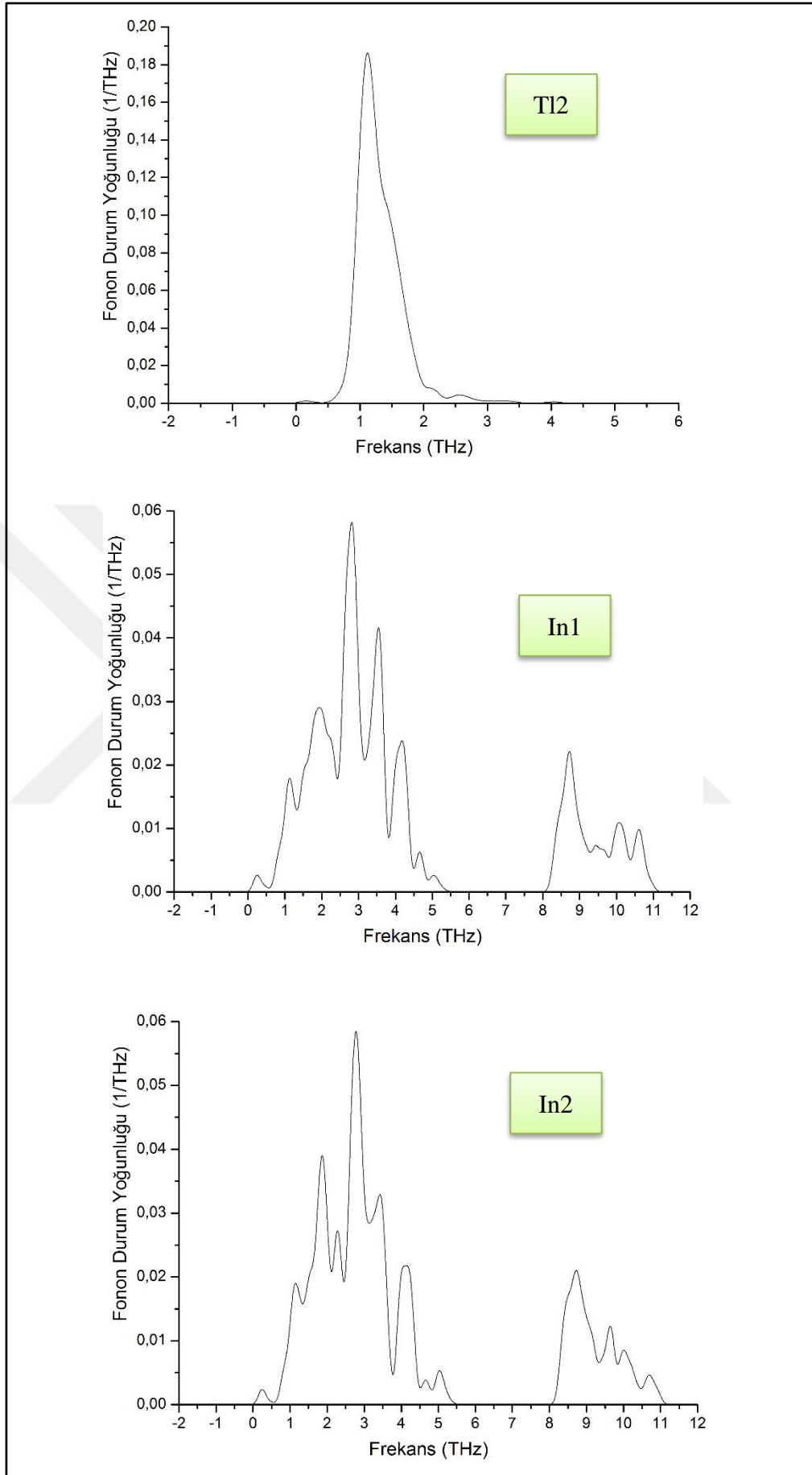
Şekil 4.142: TIInS<sub>2</sub> için Fonon Dispersiyon Grafiği.



Şekil 4.143: TIInS<sub>2</sub> için Tam Fonon Durum Yoğunluğu.

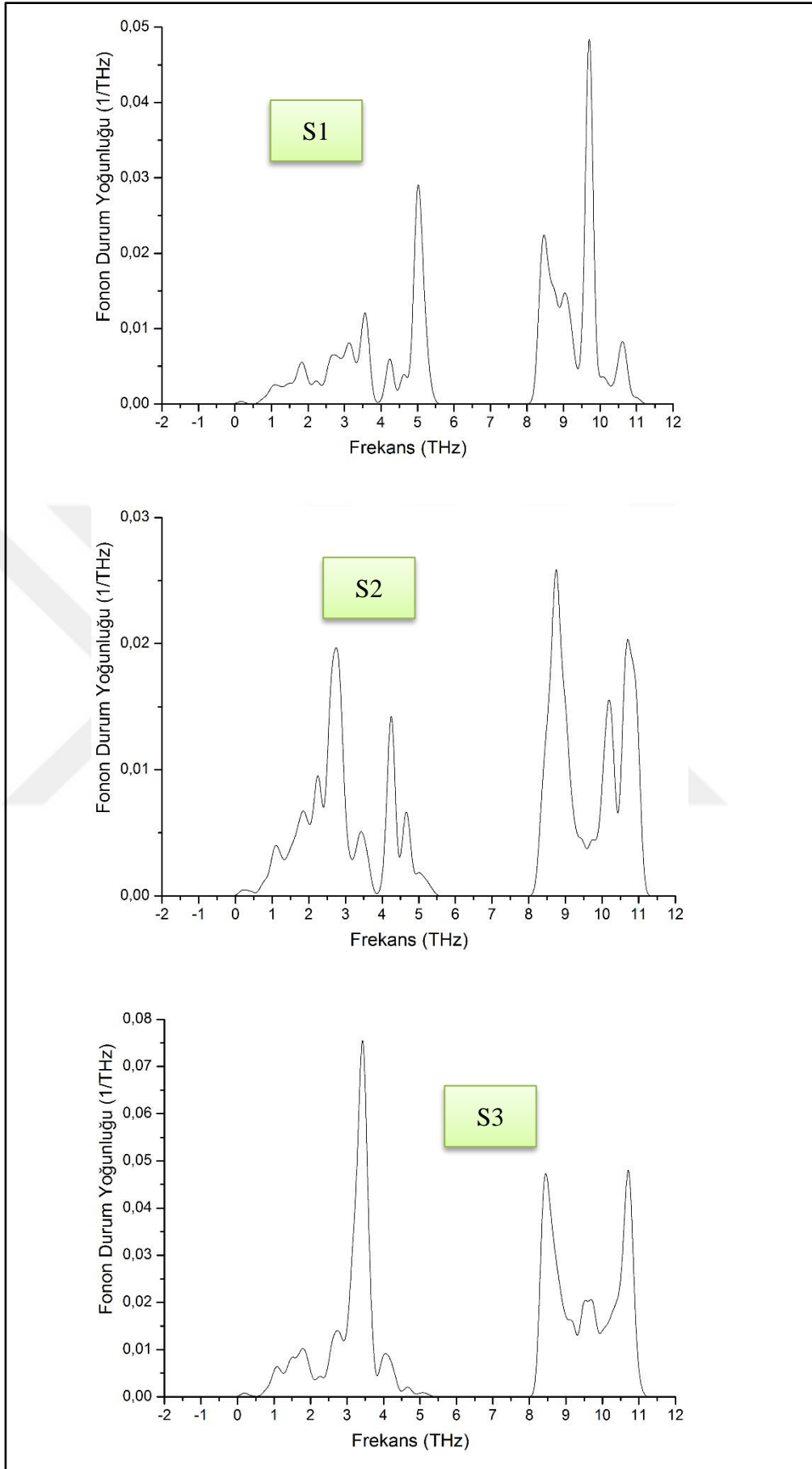


Şekil 4.144: Element grupları için Fonon Durum Yoğunluğu.

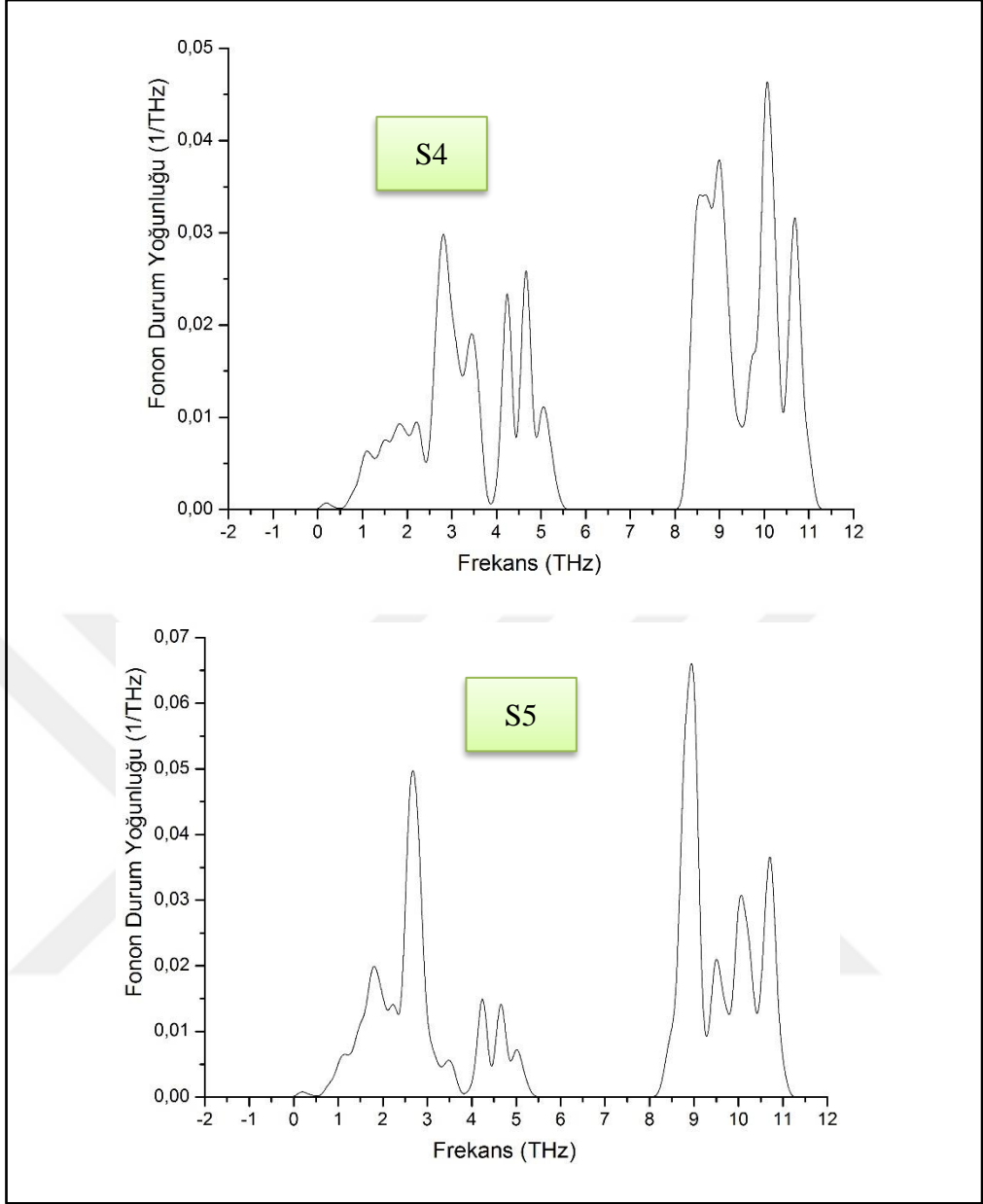


Şekil 4.144: Devam.





Şekil 4.144: Devam.



Şekil 4.144: Devam.

## 5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

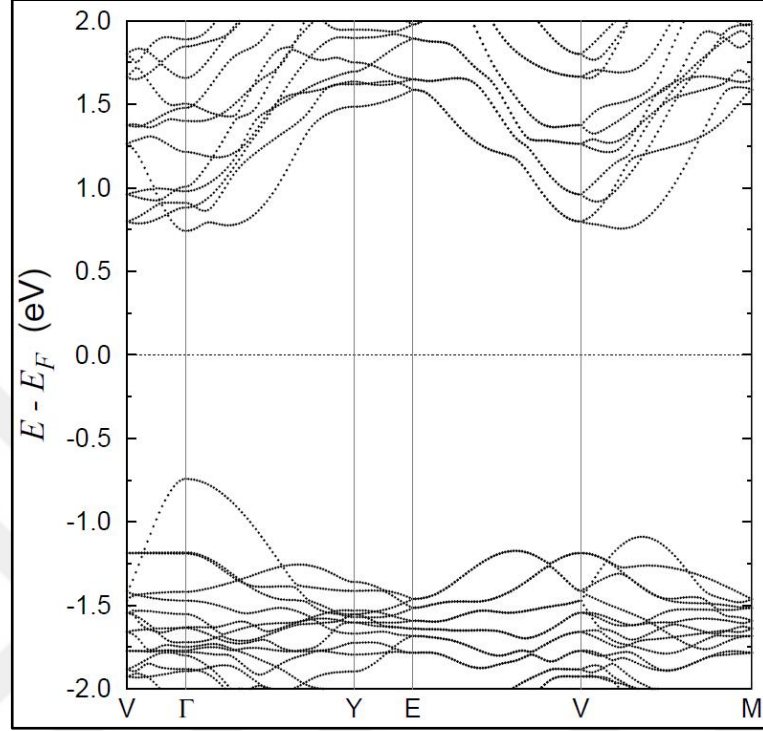
Hesaplar için izlenecek özel k noktalarını belirlenmiş ve literatürde mevcut farklı gösterimlerdeki karşılıklarını gösteren tablo hazırlanmıştır. Hesap kolaylığı açısından özel k noktalarını birleştiren üç farklı yol izlenmiştir. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımına göre hem ultrasoft hem de norm-koruma pseudopotansiyeller ile ilkel birim hücrelerinin yapısal en iyileştirilmesi yapılmış, ilkel ve konvansiyonel birim hücrelerin kristalografik verileri elde edilmiştir. Simetri ögesi içeren atomik uzaklıklar ve açılar sunulmuştur. Elektronik yapı hesapları hem optimize edilmemiş hem de optimize edilmiş kristaller için özel k noktalarını birleştiren her üç yol izlenerek yapılmıştır. Enerji bant diyagramları genel ve İletim Bant Minimumu (İBM) ve Değerlik Bant Maksimumu (DBM) bölgesini ayrıntılı görebilmek için yakın görünümde sunulmuştur. Bantların karakterini anlamak açısından Elektronik Durum Yoğunluğu hesaplanmış, kristalin tamamı ve element grupları için grafiklendirilmiştir. Titreşim özellikleri için özel k noktalarını içeren farklı bir yol izlenmiştir. Fonon Dispersiyon ve Fonon Durum Yoğunluklarını gösteren grafikler oluşturulmuştur.

### 5.1. TlGaSe<sub>2</sub>

Literatürde mevcut kristalografik veriler kullanılarak örgü sabitleri ve atom pozisyonları optimize edilmiştir. Hesaplanan konvansiyonel örgü değerleri  $a=10,899$  Å,  $b=10,894$  Å,  $c=15,967$  Å ve  $\beta=99,651^\circ$  dir. Bu değerler deneysel sonuçlarla oldukça uyumludur. İyileştirilmemiş konvansiyonel birim hücreye göre  $a$  uzunluğu %0,61 fazla,  $b$  uzunluğu %0,49 fazla,  $c$  uzunluğu %3,34 fazla,  $\beta$  açısı %0,47 az ve hacim %4,62 fazla hesaplanmıştır. Optimize edilmiş yapıda ortalama Tl-Tl mesafesi  $\approx 3,9$  Å ve Tl-Tl-Tl açısı  $157^\circ$  dir. Tl atomları düz bir doğru şeklinde değil hafif zigzag şeklinde dizilmişlerdir. Ortalama Ga-Se mesafesi  $2,45$  Å ve Tl-Se mesafesi  $3,23$  Å'dur.

Optimize edilmiş TlGaSe<sub>2</sub> kristalinin elektronik bant yapısı doğrudan geçişli bir yasak bant aralığına sahip olduğunu göstermektedir. İzlenen özel noktalara V-M doğrultusu ilave yapılarak oluşturulan yola göre hesaplanan elektronik bant yapısı Şekil 5.1'de gösterilmiştir. V-M doğrultusunda ilave bir yerel minimum

gözenmiştir. TlGaSe<sub>2</sub>'nin iletkenlik bandında çok yakın minimumlara sahip birkaç vadi vardır. Bu tür vadilerin valleytronik [Rycerz et al.,2007] olgusuna ulaştırabileceği düşünülmektedir. Yine de bu vadiler oldukça sığdır.



Şekil 5.1: TlGaSe<sub>2</sub> kristali için bant aralığının yakından görünümü.

Hesaplanan yasak bant değeri 1,5 eV, deneysel veriler olan  $E_g^d=2.11$  eV ve  $E_g^i= 1.83$  eV'tan düşüktür. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı yarı iletkenler ve yalıtkanlar için deneysel verilerden düşük sonuçlar vermektedir [Jones and Gunnarson, 1989], [Perdew and Levy, M, 1983]. Elektronik Durum Yoğunluğu incelemesine göre; Fermi enerjisi üstündeki boş seviyeler ve  $E_F - 8$  eV'a kadar olan dolu seviyeler s ve p orbitalleri kaynaklıdır. Se-p orbitalleri,  $E_F - 8$  eV'a kadar olan hem bağlayıcı hem de anti bağlayıcı bantlar da mevcuttur. Tl-s ve Ga-s orbitalleri,  $E_F - 8$  eV ve  $E_F - 5$  eV arasındaki bağlayıcı durumlarda mevcuttur.  $E_F$  ve  $E_F - 5$  eV arasındaki anti bağlayıcı durumlar, Tl-s ve Tl-p orbitalleri arasında hibritleşme içerir. Bu bölgede ayrıca Ga-p orbitalleri de mevcuttur. Bununla birlikte daha yakından bakıldığında Değerlik Bant Maksimumu, Tl-s ve Se-p orbitalleri arasındaki bir anti bağlayıcı durumdur. Bu yüzden en yüksek dolu bant, katmanlara dik yöndeki doğrultu boyunca önemli dispersiyona sahiptir. Bu nedenle katmanlar arası etkileşim Tl-Se bağlarından kaynaklıdır. Değerlik Bant Maksimumunun, c

ekseni doğrultusunda uygulanacak zorlanmaya karşı hassas olduğu düşünülmektedir.  $V-\Gamma$  doğrusu katmanlara dik olduğundan, Ga-Se kovalent bağları  $V-\Gamma$  doğrusu boyunca düz bantlar oluşturur. Tl orbitallerinden kaynaklı bantlar  $V-\Gamma$  doğrusu boyunca dispersiyon kazanmışlardır.

Yerel Ga-d, Tl-d ve Se-s durumları Elektronik Durum Yoğunluğu grafiklerinde tepeler oluşturmuştur. Tepeler yakınındaki omuzlar, Ga-d, Tl-d durumları arasındaki Se-s kaynaklıdır. d-elektronları genellikle bu sistemlerin bağlanmasında dikkate alınmasa da Se-s yalın çifti, komşu atomların d-elektronlarıyla güçlü bir şekilde etkileşmektedir. Aynı enerji bölgesinde Ga Elektronik Durum Yoğunluğu Ga-s ve Ga-p durumlarının Se-s elektronları ile etkileşirken Tl-s ve Tl-p orbitallerinin dahil olmadığına işaret etmektedir. Bu nedenle Tl-d elektronlarının hesaplama sırasında dahil edilmesi önemlidir. Tl-d orbitallerinin Tl-p orbitallerine ilave olarak hesaba katılması Tl-Se bağlarına ilave bir doğrusallık getirir.

Boş bantların çoğu Tl-p kaynaklıdır. Ayrıca Ga ve Se atomlarının s ve p orbitalleri de mevcuttur.  $V-\Gamma$  doğrusu boyunca düşük dispersiyona sahip bantlar, katman içi seviyelerdir.  $V-\Gamma$  doğrusu boyunca daha büyük dispersiyona sahip seviyeler katmanlar arası etkileşim ile ilişkili Tl-pz orbitalleri içerir. En düşük boş bantların şekli dolayısıyla bant aralığı, bu bantların Tl bağlantılı olması nedeniyle ağırlıklı olarak Tl atomlarının konumlarına dayanır. Bant aralığı ve doğrudan veya dolaylı olması yapıdaki özellikle Tl atomlarının konumlarındaki küçük değişikliklerle ilişkilidir.  $176^\circ$  Tl-Tl-Tl açısı değerine sahip optimize edilmemiş kristal dolaylı bant aralığına sahip iken  $157^\circ$  Tl-Tl-Tl açısı değerine sahip iyileştirilmiş kristalin doğrudan bant aralığına sahip olduğu gözlenmiştir.

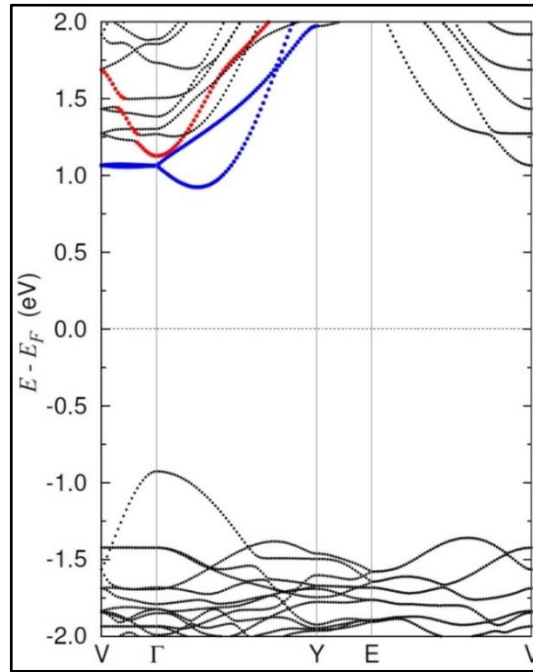
Fonon Dispersiyon grafiğinde 5-6 THz arasında görülen bant önceki bir hesapsal yayında [Hashimzade et al., 2010] Ga atomlarının titreşimlerine atfedilmişken çalışmamızda elementel Fonon Durum Yoğunlukları incelendiğinde Se atomlarına ait olduğu görülmüştür.

## 5.2. TlGaS<sub>2</sub>

Literatürde mevcut kristallografik veriler kullanılarak örgü sabitleri ve atom pozisyonları optimize edilmiştir. Hesaplanan konvansiyonel örgü değerleri  $a=10,406$

$\text{\AA}$ ,  $b=10,406 \text{ \AA}$ ,  $c=15,308 \text{ \AA}$  ve  $\beta=99,953^\circ$ dir. Bu değerler deneysel sonuçlarla oldukça uyumludur. İyileştirilmemiş konvensiyonel birim hücreye göre  $a$  uzunluğu % 1,04 fazla,  $b$  uzunluğu % 1,17 fazla,  $c$  uzunluğu % 0,88 fazla,  $\beta$  açısı % 0,35 az ve hacim % 3,02 fazla hesaplanmıştır. Optimize edilmiş yapıda ortalama Tl-Tl mesafesi  $\approx 3,7 \text{ \AA}$  Tl-Tl-Tl açısı  $177^\circ$ dir. TlGaSe<sub>2</sub> ile kıyaslandığında Tl atomları deneysel verilerden belirgin bir sapmaya uğramadan daha düz bir doğru şeklinde dizilmişlerdir. Örgü sabitleri, Tl atomlarına daha az serbest hareket imkanı sağlayacak şekilde TlGaSe<sub>2</sub>'ye göre daha küçüktür. TlGaSe<sub>2</sub>'de Tl atomları bazı kalkogen komşularına diğerlerine göre daha yakındır. Bu tür asimetrik bağ konfigürasyonu dolu seviyeler hem bağlayıcı hem de anti bağlayıcı seviyeler içerdiğinden TlGaSe<sub>2</sub>'nin toplam enerjisinin düşmesine sebep olur. TlGaS<sub>2</sub> için bu durum söz konusu değildir. Ortalama Ga-S mesafesi  $2,31 \text{ \AA}$  ve Tl-S mesafesi  $3,27 \text{ \AA}$ 'dur.

Optimize edilmiş TlGaS<sub>2</sub>'nin elektronik bant yapısında Değerlik Bant Maksimumu,  $\Gamma$  noktasında ve İletim Bant Minimumu,  $\Gamma$ -Y doğrusu üzerindedir. Dolaylı bant aralığı  $1,815 \text{ eV}$  iken doğrudan bant aralığı  $1,953 \text{ eV}$  değerindedir.  $\Gamma$  noktası civarındaki en düşük boş bantlar renklendirilerek yakın görünümde Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Optimize edilmemiş bant yapısı  $1,768 \text{ eV}$  değerinde dolaylı bant aralığına sahiptir.



Şekil 5.2: TlGaS<sub>2</sub> kristali için bant aralığının yakından görünümü.

Elektronik Durum Yoğunluğu  $\text{TlGaSe}_2$  ile oldukça benzerdir. Bağ yapıları ve bantların kaynağı aynıdır. En yüksek dolu bantlar, Tl-s orbitalleri ile en düşük boş bantlar, Tl-p orbitalleri ile ilişkilidir.

Bant dispersiyonları  $\text{TlGaSe}_2$  ile benzeşmesine rağmen  $\text{TlGaS}_2$  dolaylı bant aralığına sahiptir.  $V-\Gamma$  doğrusundaki düşük dispersiyonlu bantlar katman içi seviyelerdir. Diğerleri katmanlar arası Tl-kalkogen etkileşiminden kaynaklıdır.

Her iki kristal için de Değerlik Bant Maksimumu, katmanlar arası Tl-kalkogen etkileşimi ile İletim Bant Minimumu, Tl-p orbitalleri ile ilişkilidir.  $\text{TlGaSe}_2$  için bantlar biraz karışmış olsa da  $\text{TlGaS}_2$ 'nin İletim Bant Minimumunda yer alan ilk boş bantlar açıkça görülmektedir. Tl-pz orbitalleri kırmızı renkle gösterilmiş parabolik bir bant oluşturmuştur. Bu bant, Ga-s ve S-p anti bağlayıcı karakterine sahipken komşu atomların Tl-pz orbitalleri ile bağlayıcı karaktere sahiptir. Böylece Tl zinciri boyunca bir iletim kanalı oluşur. Komşu katmandaki kalkogenlerin p orbitalleri aynı bantta yer aldığından bu kanallar c eksenini boyunca bağlıdırlar. Böylece kırmızı renkli bant hem  $V-\Gamma$  hem de  $\Gamma-Y$  doğruları boyunca dispersiyona sahiptir. Tl'un diğer iki p orbitalleri, mavi renkli bantlarda görülmektedir. Bu bantlar c eksenini boyunca düzdürler ve Tl-Tl etkileşimi içeren katman içi etkileşimlerle ilişkilidirler. Kırmızı renkli bant, katmanlar arası Tl- kalkogen bağlara, mavi renkli bantlar ise katman içi Tl- kalkogen bağlara bağlıdırlar. Bu üç bağ,  $\text{TlGaS}_2$ 'nin iletim bandında tekli bir vadi oluşturur. Kırmızı renkli bant,  $\text{TlGaSe}_2$ 'de yapı gevşemesi nedeniyle biraz daha aşağı kaymıştır. Bu eşit olmayan kayma iletkenlik bandındaki  $\text{TlGaSe}_2$ 'nin iletkenlik bandında birkaç vadinin oluşmasına neden olmuş ve İletim Bant Minimumu  $\Gamma$  noktasında oluşmuştur.

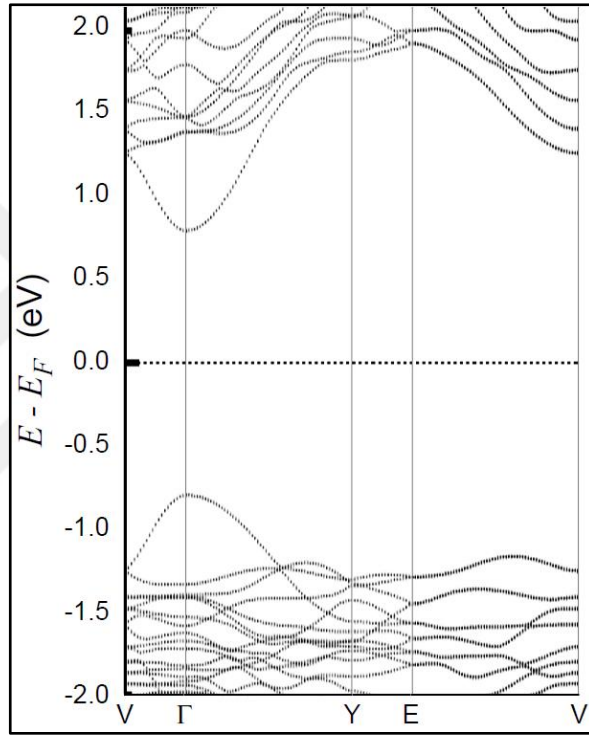
Yapıdaki ufak değişikliklerle evirme simetrisi korunmuş olsa bile İletim Bant Minimumu değişime uğramıştır. Bunun, literatürde mevcut birçok farklı olguyu açıkladığı düşünülmektedir.

### 5.3. $\text{TlInS}_2$

Hesaplanan konvansiyonel örgü değerleri  $a=11,192 \text{ \AA}$ ,  $b=11,197 \text{ \AA}$ ,  $c=15,225 \text{ \AA}$  ve  $\beta=100,59^\circ$ 'dir. İyileştirilmemiş konvansiyonel birim hücreye göre  $a$  uzunluğu %2,31 fazla,  $b$  uzunluğu %1,77 fazla,  $c$  uzunluğu %1,98 fazla,  $\beta$  açısı %0,27 az ve hacim %6,3 fazla hesaplanmıştır. Optimize edilmiş yapıda ortalama Tl-Tl mesafesi  $\approx$

3,97 Å ve Tl-Tl-Tl açısı 178°'dir. Tl atomları neredeyse düz bir doğru şeklinde dizilmişlerdir. Ortalama In-S mesafesi 2,31 Å ve Tl-S mesafesi 3,21 Å'dur. İndiyum Galyum'dan daha büyük yarıçapa sahip olduğu için örgü sabitleri TlGaSe<sub>2</sub> ve TlGaS<sub>2</sub>'den daha büyüktür. *c* değerinin daha küçük olması daha güçlü bir katmanlar arası etkileşime işaret eder. Bu yüzden Tl atomları daha düz bir doğru üzerinde dizilmişlerdir.

Optimize edilmiş kristalin hesaplanan elektronik bant yapısı Şekil 5.3'de gösterilmiştir.



Şekil 5.3: TlInS<sub>2</sub> kristali için bant aralığının yakından görünümü.

Değerlik Bant Maksimumu ve İletim Bant Minimumu  $\Gamma$  noktasındadır. En yüksek dolu bant TlGaS<sub>2</sub> ile aynı bant şekline sahiptir fakat kırmızı renkli parabolik bant önemli ölçüde aşağıya kaymıştır. Bu bant Tl-pz orbitalleri kaynaklıdır ve katmanlar arası etkileşimden büyük ölçüde etkilenir. TlInS<sub>2</sub>'deki kayma oldukça belirgindir. Bunun nedeni katmalar arası etkileşimin daha güçlü olmasıdır. Optimize edilmiş yapı için doğrudan bant aralığı yaklaşık 1.4 eV olarak bulunmuştur. Tl-s orbitalleri en yüksek dolu bantlara katkı sağlarken Tl-p orbitalleri en düşük boş bantlara katkı sağlamaktadır.



Bant karakteri ve Elektronik Durum Yoğunluğu grafikleri  $TlGaS_2$  ile benzeşmektedir.  $TlInS_2$ 'de de Tl-d orbitalleri kalkogenin s orbitalleri ile hibritleşmektedir ve böylece Tl- S bağları ilave bir doğrusallık elde eder. Bu doğrusallığın nedeni Tl'un s ve p orbitalleri arasındaki hibritleşmedir.

Bu üç kristal aynı bağlanma karakterine sahip olmalarına rağmen elektronik yapıları nicel olarak farklılıklara sahiptir. Özellikle  $TlGaSe_2$  önemli niteliksel farklılıklara sahiptir. Bu bileşiklerde Değerlik Bant Maksimumu oldukça stabilken İletim Bant Minimumu kusurlardan veya basınçtan kaynaklanabilecek yapısal değişimlere sıkı derecede bağlılık göstermektedir.

Elde edilen titreşim spektrumlarında negatif frekansların olmaması yapı optimizasyonlarının kararlı minimum noktalarda sonuçlandığını teyit eder. Üçlü kalkogenid bileşiklerin titreşim spektrumunda düşük frekans bölgesinde Tl atomlarının titreşimleri mevcuttur. Tl atomları kovalent bağlar yapmadığı ve yüksek kütle değerine sahip olduğu için düşük sıcaklıklarda ilk Tl atomlarının titreşimleri uyarılır. Ga ve kalkojen arasındaki kovalent bağlar nedeni ile Ga ve kalkojen içeren titreşim modları daha yüksek frekanslarda olup Tl titreşimlerinden bağımsızdırlar. Bağlanma açısından iki tip kalkojen olduğundan kalkojen titreşim bandları ikiye yarırlar. Bu iki band arası yarıma kalkojenin kütlesine bağlıdır. Bu yarı iletken bileşiklerin düşük sıcaklıklarda gözlenen faz geçişlerinde Tl titreşimlerini içeren fononların etkili olması beklenir. En yüksek Tl modları 100 K civarında olduğundan tüm Tl kökenli yapısal değişiklikler bu sıcaklık civarında gerçekleşmelidir.

## KAYNAKLAR

Abdullaev G. B., Allakhverdiev K. R., Nani R. K., Salaev E. Y., Sardarly R. M., (1976), "Far-infrared reflection spectra of TlGaSe<sub>2</sub>", *Physica Status Solidi A*, K115-K117.

Abdullaev N. A., Allakhverdiev K. R., Belenkii G. L., Mamedov T. G., Suleimanov R. A., Sharifov Ya. N., (1985), "Phase transition and anisotropy of thermal expansion in TlInS<sub>2</sub>", *Solid State Communications*, 53, 601-602.

Abdullaev N. A., Mamedov T. G., Suleymanov R. A., (2005), "Negative thermal expansion in the layered semiconductor TlGaSe<sub>2</sub>", *Physica Status Solidi (b)*, 242(5), 983-989.

Abdullaeva S. G., Mamedov N. T., (1986), "Band structure of TlGaSe<sub>2</sub> ternary layered crystals", *Physica Status Solidi (b)*, 133, 171-177.

Aldzhanov M. A., Guseinov N. G., Mamedov Z. N., (1987), "Heat capacity of TlGaSe<sub>2</sub>", *Physica Status Solidi A*, 100, K145-K148.

Aliev V. A., Bagirzade E. F., Gasanov N. Z., Guseinov G. D., (1987), "Electric Conductivity of TlInS<sub>2</sub>, and TlGaSe<sub>2</sub>, Crystals in the Region of Phase Transitions", *Physica Status Solidi A*, 102, K109-K112.

Allakhverdiev K. R., Mamedov T. G., Peresada G. I., Panyatovski E. G., Sharifov Y. N., (1985), "Phase diagrams of TlInS<sub>2</sub>, TlGaS<sub>2</sub>, and TlGaSe<sub>2</sub> layered semiconductors under hydrostatic pressure up to 1.2 GPa", *Fizika Tverdogo Tela*, 27, 927-928.

Allakhverdiev K. R., Sardarly R., Wondre F., Ryan J. F., (1978), "Raman and Infrared Spectra of TlGaSe<sub>2</sub>." *Physica Status Solidi (b)*, 88(1), K5-K9.

Allakhverdiev K. R., Mammadov T. G., Suleymanov R. A., Gasanov N.Z., (2003), "Deformation effects in electronic spectra of the layered semiconductors TlGaS<sub>2</sub>, TlGaSe<sub>2</sub> and TlInS<sub>2</sub>", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(8), 1291-1298.

Argaman N., Makov G., (2000), "Density Functional Theory: An Introduction", *American Journal of Physics*, 68, 69-79.

Ashcroft N. W., Mermin N. D., (1976), "Solid State Physics", Saunders College Publishing.

Ashraf I. M., (2004), "Photophysical Properties of TlGaS<sub>2</sub> Layered Single Crystals", *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 10765-10769.

Belenkii G. L., Abdullaeva S. G., Solodukhin A. B., Suleymanov R. A., (1982), "Peculiarities of thermal expansion of layered crystals.", *Solid State Communications*, 44, 1613-1615.

Becke A.D., (1986), "Density functional calculations of molecular bond energies", *The Journal of Chemical Physics*, 84, 4524-4529.

Becke A.D., (1993), "A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories", *The Journal of Chemical Physics*, 2, 1372-1377.

Bercha D. M., Glukhov K. E., Sznajder M., (2011), "Non-standard anisotropy of the energy spectrum of a layered TlGaSe<sub>2</sub> crystal", *Physica Status Solidi B*, 248 (6), 1446-1452.

Born M., Oppenheimer J. R., (1927), "Zur Quantentheorie der Molekeln", *Annalen der Physik*, 389, 457-484.

Bradley C. J., Cracknell A. P., (1972), "The Mathematical Theory of Symmetry in Solids", Oxford University Press.

Ceperley D. M., Alder B. I., (1980), "Ground state of the electron gas by a stochastic method", *Physical Review Letters*, 45, 566-569.

Chuang S. L., (1995), "Optical processes in semiconductors", Chapter 9 in *Physics of Optoelectronic Devices*, Wiley, New York.

Cole L. A., Perdew J. P., (1982), "Calculated electron affinities of the elements", *Physical Review A*, 25, 1265-1271.

Cuevas J. C., Scheer E., (2010), "Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment", World Scientific, 268.

Delgado G. E., Moraa A. J., Pe' rez F. V., Gonza'lez J., (2007), "Growth and crystal structure of the layered compound TlGaSe<sub>2</sub>" *Physica B*, 39,1 385-388.

Dirac P. A. M., (1926), "On the Theory of Quantum Mechanics", *Proceedings of the Royal Society of London, Series A* 112, 762, 661-677.

Dyar M. D., Gunter M. E., (2007), "Mineralogy And Optical Mineralogy", 2nd Edition, Mineralogical Society of America.

Fermi E., (1928), "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente", *Zeitschrift für Physik*, 48, 73-79.

Fermi E., (1934), "Sopra lo Spostamento per Pressione delle Righe Elevate delle Serie Spettrali", *Nuovo Cimento*, 11, 157-166.

Fock V., (1930), "Naherungsmethode zur Losung des quanten-mechanischen Mehrkörperprobleme", *Zeitschrift für Physik*, 61, 126-148.

Fulde P., (1991), "Electron Correlations in Molecules and Solids", Springer-Verlag, Berlin.

Gasanly N. M., Goncharov A. F., Melnik N. N., Ragimov A. S., Tagirov V. I., (1983), "Optical Phonons and Structure of TlGaS<sub>2</sub>, TlGaSe<sub>2</sub> and TlInS<sub>2</sub> Layer Single Crystals", *Physica Status Solidi (b)*, 116, 427-443.

Gürbulak B., (2001), "The optical investigation of TlGa<sub>0.999</sub>Pr<sub>0.001</sub>Se<sub>2</sub> and TlGaSe<sub>2</sub> single crystals", *Physica B: Condensed Matter*, 293, 289-296.

Gololobov Y. P., Perga V. M., Salivonov I. N., Shchigol E. E., (1992), "Acoustic emission and memory effects in TlGaSe<sub>2</sub> crystals", *Fizika Tverdogo Tela*, 34 (1), 115-118.

Hanias M. P., Anagnostopoulos A. N., Kambas K., Spyridelis J., (1992), "Electrical and optical properties of as-grown TlInS<sub>2</sub>, TlGaSe<sub>2</sub> and TlGaS<sub>2</sub> single crystals", *Materials Research Bulletin*, 27, 25-38.

Hartree D. R., (1928), "The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field: parts I, II, III," *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(03),426-437.

Hashimzade F. M., Huseinova D. A., Orudzhev G. S., Nizametdinova M. A., Ulubey A. M., Allakhverdiev K. R., (2010), "Lattice dynamics of layered ferroelectric semiconductor compound TlGaSe<sub>2</sub>", *Materials Research Bulletin*, 45, 1438-1442.

Heisenberg W., (1926), "Many-body problem and resonance in quantum Mechanics.", *Zeitschrift für Physik*, 38, 6-7, 411-426.

Hellmann H., (1935), "A New Approximation Method in the Problem of Many Electrons", *The Journal of Chemical Physics*, 3, 61-61.

Hehre W. J., Lathan W. A., Ditchfield R., Newton M. D., Pople J. A., (1970), "Gaussian 70 (Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237)".

Henkel W. L., Hochheimer H. D., Carlone C., Werner A., Ves S., Schnering H. G., (1982), "High-pressure Raman study of the ternary chalcogenides TlGaS<sub>2</sub>, TlGaSe<sub>2</sub>, TlInS<sub>2</sub>, and TlInSe<sub>2</sub>", *Physical Review B*, 26, 3211-3221.

Hochheimer H. D., Gmelin E., Bauhover W., von Schnering-Schwarz Ch., von Schnering H. G., Ihringer J., Appel W., (1988), "Study of the ferroelectric phase transition of TlGaSe<sub>2</sub> by dielectric, calorimetric, infrared and X-ray diffraction measurements.", *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 73, 257-263.

Hohenberg P., Kohn W., (1964), "Inhomogeneous Electron Gas", *Physical Review B*, 136, 864-871.

Huseinova D. A., Hashimzade F. M., Orudzhev G. S., Nizametdinova M. A., Allakhverdiev K. R., (2011), "Ab initio Lattice Dynamics and Grüneisen Parameters of TlGaSe<sub>2</sub>" *Japanese Journal of Applied Physics*, 50, 5, 05FE05.

Johnsen S., Liu Z., Peters J. A., Song J. H., Peter S. C., Malliakas C. D., Cho N. K., Jin H., Freeman A. J., Wessels B. W., Kanatzidis M., (2011), “Thallium chalcogenide-based wide-band-gap semiconductors”, *Chemistry of Materials*, 23(12), 3120-3128.

Jones R.O., Gunnarson O., (1989), “The density functional formalism, its applications and prospects”, *Reviews of Modern Physics*, 61, 689-746.

Jones R.O., Gunnarsson O., (1985), “Density-functional formalism: sources of error in local-density approximations”, *Physical Review Letters*, 55, 107-110.

Kahler D., Singh N. B., Knuteson D. J., Wagner B., Berghmans A., McLaughlin S., King M., Schwartz K., Suhre D., Gotlieb M., (2011), “Performance of novel materials for radiation detection:  $\text{Tl}_3\text{AsSe}_3$ ,  $\text{TlGaSe}_2$ , and  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$ ”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 652(1), 183-185.

Kalkan N., Papadopoulos D., Anagnostopoulos A. N., Spyridelis J., (1993), “Structural and photoelectric properties of thallium indium sulphide”, *Materials Research Bulletin*, 28, 693-707.

Kalomiros J. A., Kalkan N., Haniyas M., Anagnostopoulos A., Kambas K., (1995), “Optical and photoelectric properties of  $\text{TlGaSe}_2$  layered crystals”, *Solid State Communications*, 96, 601-607.

Kashida S., Kobayashi Y., (1999), “X-ray study of the incommensurate phase of  $\text{TlInS}_2$ ”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11, 1027–1035

Kashida S., Yanadori Y., Otaki Y., Seki V., Panich A. M., (2006), “Electronic structure of ternary thallium chalcogenide compounds”, *Physica Status Solidi (a)*, 203, 2666-2669.

Kohn W., (1999), “Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals”, *Reviews of Modern Physics*, 71, 1253-1266.

Kohn W., Sham L. J., (1965), “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, *Physical Review A*, 140, 1133-1138.

Langreth D. C., Perdew J. P., (1980), “Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that Works”, *Physical Review B*, 21, 5469-5493.

Langreth D. C., Mehl M. J., (1983), “Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties”, *Physical Review B*, 28, 1809-1834.

Lee C., Yang W., Parr R. G., (1988), “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density”, *Physical Review B*, 37, 785-789.

Levy M., (1979), "Universal variational functionals of electron densities, first order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem", Proceedings of The National Academy of Sciences of The United States Of America (U.S.A.) 76, 6062-6065.

Levy M., (1982), "Electron densities in search of Hamiltonians", Physical Review A, 26, 1200-1208.

Louie S. G., Froyen S., Cohen M. L., (1982), "Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations", Physical Review B, 26,1738-1742.

Löwdin P. O., (1959), "Correlation Problem in Many-Electronic Quantum Mechanics. I. Review of Different Approaches and Discussion of Some Current Ideas", Advances in Chemical Physics, 2, 207-322.

Magyar R., (2003), "Adiabatic Connection And Uniform Density Scaling: A Basis For Improving Density Functional Theory", Doktora Tezi, The State University of New Jersey.

Malsagov A. U., Kulbuzhev B. S., Khamkhoev B. M., (1989), "X-ray-diffraction study of the compounds TlInS<sub>2</sub>, and TlGaS<sub>2</sub> and solid-solutions of Tl<sub>0.98</sub>Cu<sub>0.02</sub>InS<sub>2</sub> and Tl<sub>0.98</sub>Ag<sub>0.02</sub>GaS<sub>2</sub> at 93-293 K.", Inorganic Materials, 25, 184-193.

Mamedov K. K., Abdullaev A. M., Kerimova E. M., (1986), "Heat Capacities of TlInS<sub>2</sub> and TlInSe<sub>2</sub> Crystals at Low Temperatures", Physica Status Solidi (a) 94, 115-119.

Mamedov T. G., Suleimanov R. A., (2003), "Effect of lattice deformation and phase transitions on the electronic spectra of TlGaS<sub>2</sub>, TlGaSe<sub>2</sub>, and TlInS<sub>2</sub> layered semiconductors", Physics of the Solid State, 45(12), 2242-2248.

Mikhailov F. A., Başaran E., Şentürk E., (2002), "Time relaxation of metastable chaotic state in TlInS<sub>2</sub>", Solid State Communications, 122, 161-164.

Mikhailov F. A., Başaran E., Tümbek L., Şentürk E., Mammadov T. G., (2005), "Thermal history and dielectric behavior in the incommensurate phase of TlGaSe<sub>2</sub>", Journal of Non-Crystalline Solids, 351(33-36), 2809-2812.

Monkhorst H. J., Pack J. D., (1976), "Special points for Brillouin-zone integrations", Physical Review B, 13, 5188-5192.

Morrell M. M., Parr R. G., Levy M., (1975), "Calculation of ionization potentials from density matrices and natural functions, and the long-range behavior of natural orbitals and electron density", The Journal of Chemical Physics, 62 (2), 549-554.

Muller D., Hahn H., (1978), "Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. XXIV. Zur Struktur des TlGaSe<sub>2</sub>", Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 438, 258-272.

Mustafaeva S. N., Aliev V. A., Asadov M. M., (1998), "Investigation of dc hopping conduction in TlGaS<sub>2</sub> and TlInS<sub>2</sub> single crystals", *Physics of the Solid State*, 40, 561-563.

Orudzhev G., Shim Y. G., Wakita K., Mamedov N., Jafarova S., Hashimzade F., (2008), "Linearized Augmented Plane Wave Band Structure Calculations and Dielectric Function of Layered TlGaSe<sub>2</sub>", *Japanese Journal of Applied Physics*, 47, 10, 8182–8187.

Panich A. M., (2008), "Electronic properties and phase transitions in low-dimensional semiconductors", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(29), 293202-293243.

Parr R. G., Yang W., (1989), "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford University Press.

Perdew J. P., Zunger A., (1981), "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", *Physical Review B*, 23, 5048-5079.

Perdew J. P., (1985), "Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole", *Physical Review Letters*, 55, 1665-1668.

Perdew J. P., Yue W., (1986), "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation", *Physical Review B*, 33, 8800-8802.

Perdew J. P., Wang Y., (1992), "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", *Physical Review B*, 45, 13244-13249.

Perdew J. P., Burke K., Ernzenhof M., (1996), "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Physical Review Letters*, 77, 3865-3868.

Perdew J. P., Chevary J. A., Vosko S. H., Jackson K. A., Pederson M. R., Fiolhais C., (1992), "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", *Physical Review B*, 46, 6671-6687.

Perdew J. P., (1986), "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas", *Physical Review B*, 33, 8822-8824.

Perdew, J P., Levy, M, (1983) "Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies: Band Gaps and Derivative Discontinuities", *Physical Review Letters*, 51, 1884-1887.

Phillips J. C., Kleinman L., (1959), "New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules", *Physical Review*, 116, 287-294.

Phillips J. C., (1958), "Energy-Band Interpolation Scheme Based on a Pseudopotential", *Physical Review*, 112, 685-695.

Qasrawi A. F., Gasanly N. M., (2004), "Investigation of carrier scattering mechanisms in  $\text{TIInS}_2$  single crystals by Hall effect measurements", *Crystal Research and Technology*, 39, 439-447.

Rud Y., Rud V., Iida S., Morohashi-Yamazaki M., Uchiki H., Mamedov N., (1998), "Ternary and multinary compounds.", *Institute of Physics Conference Series*, 152, 967-969.

Rycerz A., Tworzydło J., Beenakker C. W. J., (2007), "Valley filter and valley valve in graphene", *Nature Physics*, 3, 172-175.

Schwerdtfeger P., (2011) "The Pseudopotential Approximation in Electronic Structure Theory", *ChemPhysChem*, 12, 3143 – 3155.

Seeger K., (1997), "Optical absorption and reflection", Chapter 11 in *Semiconductor Physics*, 6th edition, Springer, Berlin.

Seyidov M. H. Y., Suleymanov R. A., Babaev S. S., Mamedov T. G., Sharifov G. M., (2008), "Effect of External Fields on the Memory Effect of the Incommensurate Phase in the Ferroelectric–Semiconductor  $\text{TiGaSe}_2$ ", *Physics of the Solid State*, 50(1), 108-117.

Seyidov M. Y., Suleymanov R. A., (2010), "Negative thermal expansion due to negative area compressibility in  $\text{TiGaSe}_2$  semiconductor with layered crystalline structure", *Journal of Applied Physics*, 108(6), 063540-063546.

Seyidov M. Y., Suleymanov R. A., Şale Y., (2012), "Unusual Urbach Tail in  $\text{TiGaSe}_2$  Ferroelectric- Semiconductor with Incommensurate Phase", *Journal of Applied Physics*, 112(10), 103106-103112.

Slater J. C., (1951), "A Simplification of the Hartree-Fock Method", *Physical Review*, 81, 385-390.

Szabo A., Ostlund N. S., (1989), "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure", McGraw-Hill, New York.

Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F., Frisch M. J., (1994), "Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields", *The Journal of Physical Chemistry*, 98 (45), 11623–11627.

Thomas L. H., (1926), "The calculation of atomic fields", *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23, 542-548.

Tong B. Y., Sham L. J., (1966), "Application to a self-consistent scheme including exchange and correlation effects to atoms", *Physical Review*, 144, 1-4.

Troullier N., Martins J. L., (1991), "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations", *Physical Review B*, 43 (3), 1993-2006.



Vanderbilt D., (1990), "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism", *Physical Review B*, 41, 7892-7895.

Ves S., (1989), "Effects of hydrostatic pressure on the fundamental absorption edge of  $\text{TlGaSe}_2$ ", *Physical Review B*, 40, 7892-7897.

Volkov A. A., Goncharov Y. G., Kozlov G. V., Allakhverdiev K. R., Sardarly R. M., (1983), "Structure phase-transitions in  $\text{TlInS}_2$  crystal.", *Fizika Tverdogo Tela*, 25.12, 3583-3585.

Vosko S. H., Wilk L., Nusair M., (1980), "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis", *Canadian Journal of Physics*, 58, 1200-1211.

von Weizsacker C. F., (1935), "Zur Theorie der Kernmassen", *Zeitschrift für Physik*, 96, 431-458.

Wang Y. R., Overhauser A. W., (1986), "Comparison of exact exchange energies with local-density approximations" *Physical Review B*, 34, 6839-6842.

Web 1, (2014), [http://www.reciprocalnet.org/edumodules/symmetry/index.htm\\_1](http://www.reciprocalnet.org/edumodules/symmetry/index.htm_1), (Erişim Tarihi: 05/11/2014).

Web 2, (2014), [http://www.uni-saarland.de/fileadmin/user\\_upload/Professoren/fr84\\_ProfMuecklich/lehre/crystallography/Lecture5-Space\\_group.pdf](http://www.uni-saarland.de/fileadmin/user_upload/Professoren/fr84_ProfMuecklich/lehre/crystallography/Lecture5-Space_group.pdf), (Erişim Tarihi: 05/11/2014).

Web 3, (2014), <http://chem-faculty.ucsd.edu/trogler/GroupTheory224/Chap1B.pdf>, (Erişim Tarihi: 05/11/2014).

Web 4, (2014), [http://en.wikipedia.org/wiki/Crystallographic\\_point\\_group](http://en.wikipedia.org/wiki/Crystallographic_point_group), (Erişim Tarihi: 14/11/2014).

Web 5, (2014), <http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/GUZ/KRISTALLOGRAFI/SIMETRI%5B3%5D.pdf>, (Erişim Tarihi: 14/11/2014).

Weeks J. D., Rice S. A., (1968), "Use of Pseudopotentials in Atomic-Structure Calculations", *The Journal of Chemical Physics*, 49, 2741-2755.

Yang S., Wu M., Wang H., Cai H., Huang L., Jiang C., Tongay S., (2017), "Ultrathin ternary semiconductor  $\text{TlGaSe}_2$  phototransistors with Broad-spectral response", *2D Materials*, 4(3), 035021.

Yee K. A., Albright T. A., (1991), "Bonding and structure of gallium thallium selenide ( $\text{GaTlSe}_2$ )", *Journal of the American Chemical Society*, 113, 6474-6478.

Yu P. Y, Cardona M., (1996), "Fundamentals of semiconductors", Springer, Berlin.

Zhang Y., Yang W., (1998), "Comment on "Generalized Gradient Approximation Made Simple"", *Physical Review Letters*, 80, 890-890.

Zupan A., Blaha P., Schwarz K., Perdew J. P., (1998), "Pressure-induced phase transitions in solid Si, SiO<sub>2</sub>, and Fe: Performance of local-spin-density and generalized-gradient-approximation density functionals", Physical Review B, 58, 11266-11272.



## ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Edirne’de doğdu. İlkokulu ve ortaokulu Edirne’nin Keşan ilçesinde okudu. Lise öğrenimini 1994 yılında Tekirdağ Malkara Lisesinde tamamladı. Aynı yıl Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği (İngilizce) Bölümüne girdi. 2001 yılında başladığı Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans eğitimini 2004 yılında tamamladı. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı’nda Doktora eğitimine başladı. 2000 yılından bu yana Millî Eğitim Bakanlığı bünyesindeki okullarda öğretmen olarak görev yapmaktadır. Evli ve iki çocuk babasıdır.