

T.C.
NEVŞEHİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**RbX (X= Sb, Te) BİLEŞİKLERİNİN MANYETİK
ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL
TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

Tezi Hazırlayan
Çiğdem ŞENOL

Tezi Yöneten
Doç. Dr. Nazmiye KERVAN

Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Temmuz 2013
NEVŞEHİR

Doç. Dr. Nazmiye KERVAN danışmanlığında **Çiğdem ŞENOL** tarafından hazırlanan “**RbX (X= Sb, Te) Bileşiklerinin Manyetik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

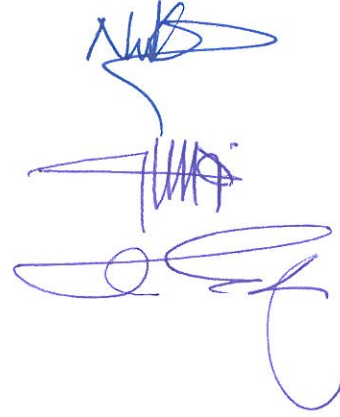
11/07/2013

JÜRİ:

Başkan : Doç. Dr. Nazmiye KERVAN

Üye : Doç. Dr. Murat ATIŞ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Aytekin ERYILMAZ



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun **19 / 07 / 2013** tarih ve **2013 / 21 - 01** sayılı kararı ile onaylanmıştır.

19 / 07 / 2013



Doç. Dr. Şahlan ÖZTÜRK
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

“RbX(X=Sb, Te) Bileşiklerinin Manyetik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi” konulu tez çalışmam boyunca bana her konuda yardım ve katkılarını esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam Doç. Dr. Nazmiye KERVAN’a, hem bilimsel hem de insani vasıflarından dolayı kendisini rehber edindiğim ve beni yönlendiren değerli hocam Prof. Dr. Selçuk KERVAN’a ve yine çalışmalarımın her aşamasında beni destekleyen ve yardımcı olan değerli arkadaşım Yunus ŞENER’e teşekkür eder ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarım süresince aileme bana gösterdiği ilgi ve destekten dolayı sonsuz teşekkür ederim.

**RbX (X= Sb, Te) BİLEŞİKLERİNİN MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN
YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

Çiğdem ŞENOL
Nevşehir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2013
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nazmiye KERVAN

ÖZET

Bu tezde, yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan ilk ilke hesaplamaları ile kaya tuzu ve çinko sülfür yapılı RbX (X= Sb, Te) bileşiklerinin elektronik yapıları, manyetik özellikleri ve yarı-metalik özellikleri incelenmiştir. Her iki yapıya sahip RbSb ve RbTe bileşikleri geçiş metal atomları içermemelerine rağmen yarı-metalik ferromanyetlerdir ve kaya tuzu (NaCl) yapılı bileşiklerin çinko sülfür (ZnS) yapılı bileşiklerden enerji bakımından daha kararlı olduğu bulunmuştur. Kristal yapıdan bağımsız manyetik momentler RbSb için $2\mu_B/f.u.$ ve RbTe için $1\mu_B/f.u.$ olarak hesaplanmıştır. Kaya tuzu yapıya sahip RbSb ve RbTe bileşikler için yarı-metalik bant boşlukları sırasıyla 2.94 ve 3.61 eV iken, çinko sülfür yapıya sahip RbSb ve RbTe bileşikleri sırasıyla 3.00 ve 3.25 eV yarı-metalik bant boşluklarına sahiptir. Örgü bozulmaları her iki yapıdaki RbX (X= Sb,Te) bileşiklerinin yarı-metalik özelliklerini etkilemez.

Anahtar Kelimeler: Yarı-metaller; ilk ilke hesaplamaları; spintronik; ferromanyetizma.

INVESTIGATION OF THE MAGNETIC PROPERTIES OF THE RbX (X = Sb, Te) COMPOUNDS WITH DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Çiğdem ŞENOL

Nevsehir University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, June 2013

Thesis Supervisor: Doç. Dr. Nazmiye KERVAN

ABSTRACT

The first-principles calculations based on the density functional theory has been performed to investigate the electronic structures, magnetic properties and half-metallicity of the RbX (X=Sb, Te) compounds with the rocksalt and zinc-blende structures. The RbSb and RbTe compounds with both structures are half-metallic ferromagnet although these compounds do not contain transition metal atoms and the compounds with the rocksalt structure are found to be more stable energetically than the compounds with the zinc-blende structure. Magnetic moments, independent of crystal structure, are evaluated to be $2 \mu_B/\text{f.u.}$ for RbSb and $1 \mu_B/\text{f.u.}$ for RbTe. The half-metallic band gaps are 2.94 and 3.61 eV for the RbSb and RbTe compounds with the rocksalt structure, respectively, while the RbSb and RbTe compounds with the zinc-blende structure have the half-metallic gaps of 3.00 and 3.25 eV, respectively. The lattice distortion does not affects the half-metallic properties of the RbX (X= Sb, Te) compounds with both structures.

Key Words: Half-metals; first-principles calculation; spintronics; ferromagnetism.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
KISALTIMA ve SİMGELER	x
1. BÖLÜM	
GİRİŞ	1
2. BÖLÜM	
KRİSTALLERDE ELEKTRONLAR VE ENERJİ BANT YAPILARI.....	3
2.1. Bir Kristaldeki Elektronlar	3
2.1.1. Bloch Teoremi.....	3
2.1.2. Tek Boyutlu Kronig-Penney Modeli.....	6
2.1.3. Enerji Bantları	10
2.1.4. Yaklaşık Serbest Elektron Yaklaşımı.....	14
2.1.5. Sıkı Bağ Yaklaşımı	16
2.1.6. Bir Kristaldeki Elektronların Dinamiği.....	19
2.1.7. Fermi Enerjisi.....	23
2.2. Durum yoğunluğu (3D).....	25
2.2.1. Doğrudan Hesaplama	25
2.3. Gerçek Yarı İletkenlerde Bant Yapıları	29
2.3.1. fcc Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi	30
2.3.2. bcc Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi	31
2.3.3. Yarı İletkenlerin Birinci Brillouin Bölgesi	32
2.4. Metallerde Bant Yapıları.....	35

3. BÖLÜM	
YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ.....	39
3.1. DFT Giriş	39
3.2. Çok- Parçacık Problemi	40
3.3. Çok-Parçacık Problemini Çözmek İçin İlk Girişimler.....	42
3.3.1. Serbest Elektron Modeli.....	42
3.3.2. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımları	43
3.3.3. Thomas-Fermi Teorisi.....	44
3.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	45
3.4.1. Hohenberg-Kohn Teoremi	46
3.4.2. Kohn-Sham Eşitliği.....	48
3.4.3. $E_{XC}[n]$ Yaklaşımları (Değiş-Tokuş Korelasyon Yaklaşımları)	51
3.4.4. Daha Ayrıntılı Fonksiyoneller.....	54
3.5. Yoğunluk Fonksiyonel Hesaplamalarında Öz Uyum	56
3.6. Spin-Polarize Sistemler.....	60
3.7. LAPW Yöntemi	62
3.7.1. Genişletilmiş Düzlem Dalga Yöntemi	62
4. BÖLÜM	
WIEN2K PROGRAMI	66
5. BÖLÜM	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	73
5.1. Hacim Optimizasyonu.....	73
5.2. Spin Polarize Durum Yoğunlukları.....	75
5.3. Bant Yapıları	78
5.4. Yarı-Metalik Durumun, Manyetik Momentlerin ve Polarizasyonun Örgü Sabitine Göre Değişimi.....	78
KAYNAKLAR	83

ÖZGEÇMİŞ85

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. NaCl ve ZnS tipi Yapılar.	2
Şekil 2.1. Örgünün periyodikliğine sahip bir periyodik fonksiyon (orta) ile modüle edilen bir düzlem dalga (üst) olarak bir Bloch dalga fonksiyonunun (alt) tek boyutta gösterimi.	4
Şekil 2.2. (a) Bir kristaldeki elektronlar tarafından oluşturulan gerçek kristal potansiyeli (b) Kronig-Penney modelinde kullanılan basitleştirilmiş kristal potansiyeli.	6
Şekil 2.3. Denklem 2.8'in sağ tarafı olan $f(\zeta)$ fonksiyonunun ζ 'ye göre çizimi.	10
Şekil 2.4. Kristaldeki enerji bant kavramının örneği.	11
Şekil 2.5. Kronig-Penney modelinde indirgenmiş bölge temsilinde tek boyutlu $E - k$ ilişkisi.	13
Şekil 2.6. Kronig-Penney modelinde genişletilmiş bölgede tek boyutta $E - k$ ilişkisi.	13
Şekil 2.7. Bir örgüdeki elektron enerjisi (kesintisiz eğri) ve serbest elektronların enerji spektrumu (kesikli eğri).	15
Şekil 2.8. Serbest bir parçacık için enerji-momentum ilişkisi.	15
Şekil 2.9. indirgenmiş bölgede elektron enerjisi.	16
Şekil 2.10. Bir katıdaki atomik enerji seviyelerinin genişlemesi.	18
Şekil 2.11. Tekli atomlardan bir katıya enerji spektrumundaki değişim.	19
Şekil 2.12. Yarı iletkenlerde (a) ve metalde (b) bantların gösterimi.	24
Şekil 2.13. Üç boyutlu yarı iletkenin iletkenlik bandı için durum yoğunluğunun enerjiye bağımlılığı.	29
Şekil 2.14. Bir fcc örgünün birinci Brillouin bölgesi.	30
Şekil 2.15. Bir bcc örgünün birinci Brillouin bölgesi.	32

Şekil 2.16.Yarı iletken kristallerin $E-k$ diyagramları: (a) Ge, (b) Si ve (c) GaAs.....	33
Şekil 2.17.Alüminyumun elektron bant yapı diyagramı.	37
Şekil 2.18.Bakırın elektron bant yapı diyagramı.	37
Şekil 3.1. Web of Science (www.isiknowledge.com)'a göre yoğunluk fonksiyonel teorisi ile ilgili yapılan makalelerin yıllara göre sayısı.	39
Şekil 3.2. Öz uyumlu yoğunluk fonksiyonel hesaplamaları için akış şeması.	57
Şekil 3.3.APW ve LAPW yöntemlerinin ikili temsili.....	63
Şekil 4.1.WIEN2K programının akış diyagramı.....	67
Şekil 5.1.NaCl ve ZnS tipi RbX(X=Sb, Te) bileşiği için hacim optimizasyonu.	74
Şekil 5.2.NaCl ve ZnS tipi RbSb bileşiği için spin-polarize durum yoğunlukları.....	77
Şekil 5.3.NaCl ve ZnS tipi RbTe bileşiği için spin-polarize durum yoğunlukları.....	77
Şekil 5.4.NaCl ve ZnS tipi RbSb bileşiği için yukarı ve aşağı spin band yapıları.....	79
Şekil 5.5.NaCl ve ZnS tipi RbTe bileşiği için yukarı ve aşağı spin band yapıları.....	80
Şekil 5.6.NaCl ve ZnS tipi RbSb bileşiği için yarımetalik durumun, manyetik momentlerin ve polarizasyonun örgü sabitine göre değişimi.	81
Şekil 5.7.NaCl ve ZnS tipi RbTe bileşiği için yarımetalik durumun, manyetik momentlerin ve polarizasyonun örgü sabitine göre değişimi.	82

KISALTMA ve SİMGELER

a	Örgü sabiti
B	Bulk modülü
B'	Bulk modülünün birinci türevi
Bcc	Cisim merkezli kübik örgü
BZ	Birillouin bölgesi
BBB	Birinci Brillouin bölgesi
CP	Car-Parrinello
ϵ	Zorlanma tensörü
E_F	Fermi enerjisi
E_g	Yasak enerji aralığı
E_H	Hartree enerjisi
$E_{xc}(\rho)$	Değiş-tokuş enerjisi
FEM	Serbest elektron modeli
Fcc	Yüzey merkezli kübik örgü
FFT	Fourier geçiş yöntemi
\vec{G}	Ters örgü vektörü
\hat{H}	Hamiltonyen operatörü
$\rho(\vec{r})$	Elektron yoğunluğu
$T(\rho)$	Kinetik enerji fonksiyoneli
V	Hacim
$V_{xc}(\vec{r})$	Değiş-tokuş bağlanma enerjisi
Ψ	Dalga fonksiyonu
EOS	Katıların hal denklemi
HF	Hartree fonksiyonu
KS	Khon-Sham
PW	Düzlem dalga
PW91	Perdew ve Wang'ın 1991 fonksiyonu
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
LDA	Yerel yoğunluk yaklaşımı
GGA	Genelleştirilmiş grandiyent yaklaşımı
FPLAPW	Genelleştirilmiş tam düzlem dalga potansiyeli

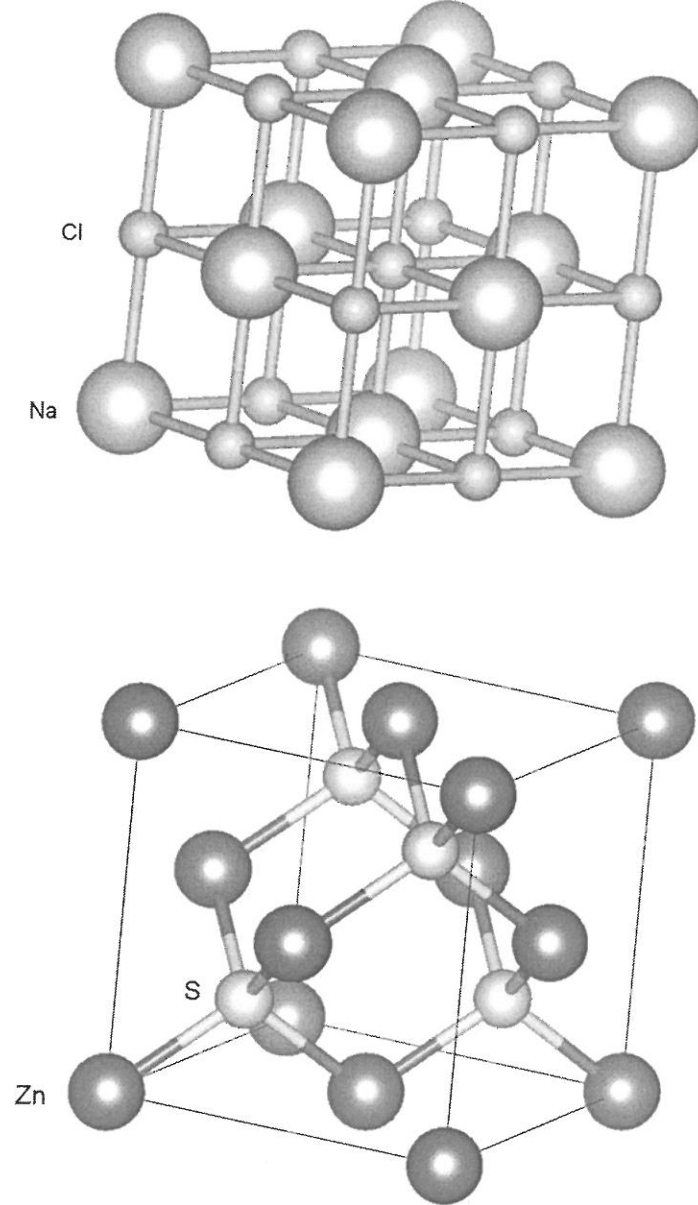
1. BÖLÜM

GİRİŞ

Spintronik, elektronların yüklerine ilave olarak spin serbestlik derecesinin de kullanıldığı yeni ve hızlı gelişen bir alandır [1]. Bir spin kanalının metalik diğer spin kanalının ise yarıiletken ya da yalıtkan olduğu yarımetalik malzemeler, manyetik hafızalar (MRAM), manyetik algılayıcılar gibi spintronik uygulamalar için umut verici malzemelerdir [2]. Yarımetalik özellik, çeşitli perovskit yapılarında [3], tam ve yarı Heusler bileşiklerinde [4-7], seyreltik manyetik yarıiletkenlerde [8] ve metalik oksitlerde [9] gözlenmiştir. Bütün bu malzemeler geçiş metallerini içerir. Son zamanlarda, ZnS yapıya sahip CaP, CaAs ve CaSb piniktid bileşikleri birim formül başına $1.0 \mu_B$ bir manyetik moment ile yarımetalik ferromanyet olarak rapor edilmiştir [10]. Bu piniktid bileşikleri herhangi bir geçiş metali atomu içermez ve yarımetalik ferromanyetizma, 3d geçiş-metali bileşiklerinde önemli olan p-d ve çift değiş-tokuş mekanizmalarından farklıdır. Burada s ve p durumlarının spin polarizasyonu yarımetalik ferromanyetizmaya temel katkıyı sağlar. Bu nedenle bu tip malzemeler sp yarımetalik ferromanyetleri olarak kabul edilir. sp yarımetalik ferromanyetleri küçük manyetik momentlere sahiptirler ve küçük enerji kaybı ve daha düşük kaçak alanlarından dolayı spintronik cihaz uygulamalarında daha fazla tercih edilebilir [11]. Daha sonra, ZnS ve wurtzite yapıya sahip toprak alkali karbidler CaC, SrC ve BaC [12,13], alkali metal nitritler NaN, KN, RbN ve CsN [14,15], toprak alkali nitritler CaN, SrN ve BaN [16], NaCl yapıya sahip alkali metal piniktidler [17] ve NaCl ve ZnS yapıdaki alkali metal sülfidler LiS, NaS ve KS [18] yarımetalik ferromanyetik olarak bildirilmiştir.

Yukarıda bahsedilen çalışmalar bizi 3d geçiş metalleri içermeyen yeni sp yarımetalik malzemeleri bulmaya yöneltti. Bu nedenle bu tez çalışmasında, yoğunluk fonksiyonel teorisi ile NaCl ve ZnS yapıya sahip RbX (X=Sb,Te) bileşiklerinin elektronik yapısı bu malzemelerin spintronik uygulamalar için uygunluğunu araştırmak için çalışıldı.

NaCl ve ZnS tipi yapılar Şekil 1.1'de görülmektedir. NaCl tipi yapı yüzey merkezli kübik bir yapıdır ve bu yapıda, Na atomu (0,0,0) konumunda bulunurken Cl atomu (0.5,0,0) konumunda bulunur. Bu kristal yapının uzay grubu $Fm-3m$ 'dir. ZnS tipi yapı ise yüzey merkezli kübik yapıdır ve bu yapıda, Zn atomu (0,0,0) konumunda bulunurken S atomu (0.25,0.25,0.25) konumunda bulunur. Bu kristal yapının uzay grubu $F-43m$ 'dir.



Şekil 1.1. NaCl ve ZnS tipi Yapılar.

2.BÖLÜM

KRİSTALLERDE ELEKTRONLAR VE ENERJİ BANT YAPILARI

2.1. Bir Kristaldeki Elektronlar

Bir katıdaki bir elektronu modellemek, tüm örgü iyonları ve diğer tüm elektronların birleşik elektrostatik potansiyeline maruz kaldığından dolayı çok daha karmaşıktır. Buna rağmen, bir katıdaki elektronlara etkiyen toplam potansiyel örgünün simetrisini paylaşır ve böylece bir kristal durumundaki örgünün periyodikliğini yansıtır. Bu problemin matematiksel çözümünü kolaylaştırır ve serbest parçacık durumundan modifiye edilen bir katıdaki elektronların enerji spektrumu, dalga fonksiyonları ve diğer dinamik özelliklerinin (örneğin kütle) nasıl anlaşılacağını sağlar.

2.1.1. Bloch Teoremi

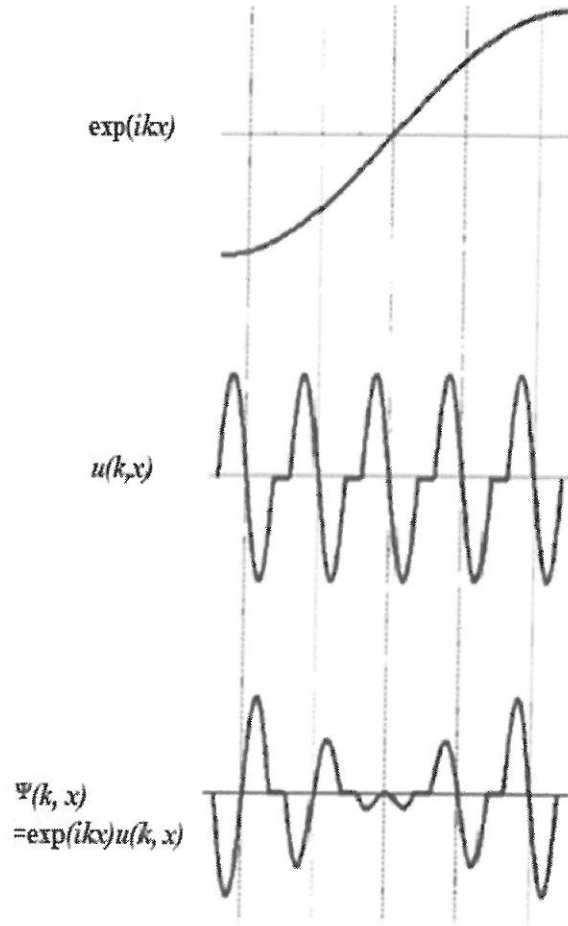
Bloch teoremi periyodik bir potansiyelde gelişen parçacıkların dalga fonksiyonları için güçlü bir matematiksel kolaylık sağlar. Böyle bir potansiyelde Schrödinger denkleminin çözümleri serbest bir parçacık durumunda olduğu gibi saf düzlem dalgalar değildir. Fakat bunlar potansiyel ya da örgünün periyodikliğine sahip bir fonksiyon ile modüle edilen dalgalardır. Böyle fonksiyonlar Bloch dalga fonksiyonları diye adlandırılır ve

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u(\vec{k}, \vec{r}) \quad (2.1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada \vec{k} parçacığın dalga sayısı vektörü (3 boyutta) ya da dalga vektörüdür. \vec{r} parçacığın konumudur ve $u(\vec{k}, \vec{r})$ örgünün periyodikliğini gösteren uzaya bağlı genlik fonksiyonudur:

$$u(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}) = u(\vec{k}, \vec{r}) \quad (2.2)$$

Denklem 2.1' deki ifade Bloch dalga fonksiyonunun kristal örgünün periyodikliğine sahip bir fonksiyon ile modüle edilen, denklem 2.1'de üstel terim ile verilen bir düzlem dalga olduğunu söyler. Bunun bir örneği şekil 2.1'de bir boyutlu durum için gösterilmiştir:



Şekil 1.1. Örgünün periyodikliğine sahip bir periyodik fonksiyon (orta) ile modüle edilen bir düzlem dalga (üst) olarak bir Bloch dalga fonksiyonunun (alt) tek boyutta gösterimi.

Denklem 2.1 ve denklem 2.2 birleştirilerek, \vec{R} herhangi bir örgü vektörü için:

$$\psi(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \psi(\vec{k}, \vec{r}) \quad (2.3)$$

elde edilir. Bir boyutlu durumda, potansiyel ya da örgünün periyodu d olduğunda

$$\psi(\vec{k}, x + d) = \exp(ikd)\psi(\vec{k}, x) \quad (2.4)$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifade dalga fonksiyonunun, $\frac{2\pi}{d}$ 'nin integral katlarından farklı olan k 'nın iki değeri için aynı olduğunu gösterir. Bu yüzden k 'nın izinli değerler dizisi $-\frac{\pi}{d} < k \leq \frac{\pi}{d}$ aralığına sınırlanabilir.

Bloch teoreminin diğer önemli sınırlaması sonsuz olmayan kristaller içindir. Bu durumda, Bloch dalga fonksiyonu için periyodik sınır şartları kullanımı yaygındır yani dalga fonksiyonu kristalin zıt uçlarında aynıdır. N atomlu (periyod d) bir doğrusal periyodik bir zincir varsayarak, periyodik sınır şartları

$$\psi(\vec{k}, x) = \psi(k, x + Nd) = \exp(ikNd)\psi(k, x) \quad (2.5)$$

şeklinde yazılabilir. Bu şu anlama gelmektedir:

$$\exp(ikNd) = 1 \quad (2.6)$$

ya da n bir tam sayı olmak üzere

$$k = \frac{2\pi n}{Nd} \quad (2.7)$$

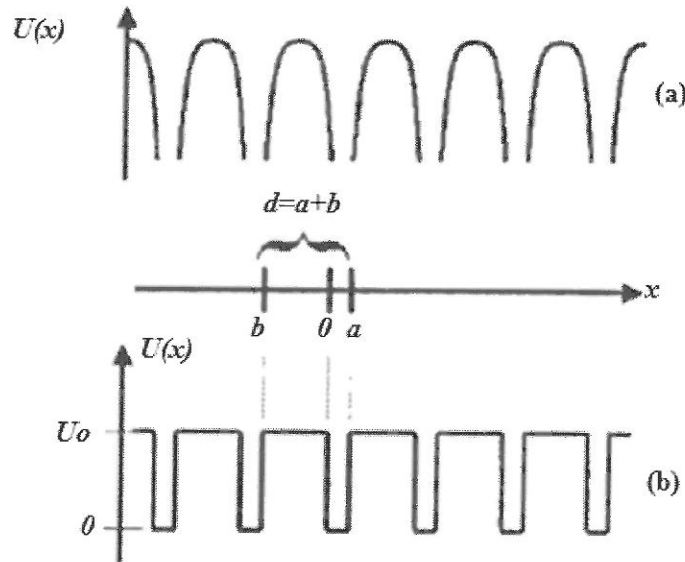
k 'nın değerleri $-\frac{\pi}{d}$ ve $\frac{\pi}{d}$ arasındaki bölgeye sınırlandığı için, n sadece $-\frac{N}{2}$ ve $\frac{N}{2}$ arasında tam sayı değerleri alabilir. Burada bu nedenle n ve k için yalnız N farklı değer vardır.

2.1.2. Tek Boyutlu Kronig-Penney Modeli

Bir parçacığın dalga fonksiyonunu basitleştiren Bloch teoremine ilave olarak, periyodik potansiyeli daha da basitleştirmek için sıklıkla kullanılan Kronig-Penney modeli vardır. Burada önceki kesimde başlanan bir boyutlu formalizm ile devam edilecek. Kronig-Penney modelinde, kristal sonsuz kabul edilir. Bu modelde, bir elektron tarafından oluşturulan gerçek kristal potansiyeli şekil 2.2a'da görülmektedir ve şekil 2.2b'de yaklaşık olarak verilmiştir.

Kronig-Penney modelinin çözümünde sonlu potansiyel kuyu probleminin sonuçları kısmen kullanır. Matematiksel analizi önce lokal olarak, denklem 2.8 ile yaklaşık olarak verilen potansiyelde $-b < x < a$ bölgesinde gerçekleştirilir ve x değişkeni için yeni bir limit durumu vardır.

$$\begin{cases} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + (E - U_0)\psi(x) = 0 & x \in (0, a) \\ \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + E\psi(x) = 0 & 0 < x < a \end{cases} \quad (2.8)$$



Şekil 2.2. (a) Bir kristaldeki elektronlar tarafından oluşturulan gerçek kristal

potansiyeli (b) Kronig-Penney modelinde kullanılan basitleştirilmiş kristal potansiyeli.

Schrödinger denkleminin dalga fonksiyonu çözümü böylece iki farklı uzay bölgesinde $\psi_1(x)$ ve $\psi_2(x)$ olmak üzere iki farklı bileşene sahiptir:

$$\begin{cases} \frac{d^2\psi_1(x)}{dx^2} + \alpha^2\psi_1(x) = 0 & -b < x < 0 \\ \frac{d^2\psi_2(x)}{dx^2} + \beta^2\psi_2(x) = 0 & 0 < x < a \end{cases} \quad (2.9)$$

Burada aşağıdaki eşitlikler tanımlanır:

$$\begin{cases} \alpha = \begin{cases} i\alpha_-, \text{ ile } \alpha_- = \sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}} & 0 < E < U_0 \\ \alpha_+, \text{ ile } \alpha_+ = \sqrt{\frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2}} & U_0 < E \text{ ve } x \geq 0 \end{cases} \\ \beta = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \end{cases} \quad (2.10)$$

Denklem 2.9 için genel çözüm:

$$\begin{cases} \psi_1(x) = A_1 \sin(\alpha x) + B_1 \cos(\alpha x) \\ \psi_2(x) = A_2 \sin(\beta x) + B_2 \cos(\beta x) \end{cases} \quad (2.11)$$

şeklinde açılabilir. Bu ifadeden $\alpha = i\alpha_-$ imajiner olduğunda, $\sin(\alpha x)$ ve $\cos(\alpha x)$ sırasıyla $-\text{isinh}(\alpha_- x)$ ve $\text{cosh}(\alpha_- x)$ olduğu anlaşılmalıdır.

Sınır şartları $\psi(x)$ 'in ve ilk türevi olan $\frac{d\psi(x)}{dx}$ 'in $x=0$ noktasında sürekli olduğunu söyler ve denklem 2.4 ile verilen Bloch teoreminin $x=a$ ve $x=-b$ noktaları arasında açılımı yapıldığındaki dalga fonksiyonunun periyodik şartlarını içerir:

$$\begin{cases} \psi_1(0) = \psi_2(0) \\ \frac{d\psi_1}{dx}(0) = \frac{d\psi_2}{dx}(0) \\ e^{ik(a+b)}\psi_1(-b) = \psi_2(a) \\ e^{ik(a+b)}\frac{d\psi_1}{dx}(-b) = \frac{d\psi_2}{dx}(a) \end{cases} \quad (2.12)$$

Denklem 2.11 ifadesinden yararlanılarak:

$$\begin{cases} B_1 = B_2 \\ \alpha A_1 = \beta A_2 \\ e^{ik(a+b)}[-A_1 \sin(\alpha b) + B_1 \cos(\alpha b)] = A_2 \sin(\beta a) + B_2 \cos(\beta a) \\ e^{ik(a+b)}[\alpha A_1 \cos(\alpha b) + \alpha B_1 \sin(\alpha b)] = \beta A_2 \cos(\beta a) - \beta B_2 \sin(\beta a) \end{cases} \quad (2.13)$$

eşitlikleri elde edilir. A_1 ve B_1 'in terimlerinde A_2 ve B_2 yerlerine konularak:

$$\begin{cases} A_1 \left[e^{ik(a+b)} \sin(\alpha b) + \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta a) \right] + B_1 \left[\cos(\beta a) - e^{ik(a+b)} \cos(\alpha b) \right] = 0 \\ A_1 \left[\alpha e^{ik(a+b)} \cos(\alpha b) - \alpha \cos(\beta a) \right] + B_1 \left[\beta \sin(\beta a) + \alpha e^{ik(a+b)} \sin(\alpha b) \right] = 0 \end{cases} \quad (2.14)$$

şeklinde basitleştirilebilir.

İki bilinmeyenli iki denklemlilik bu sistem, eğer sistemin determinantı sıfır ise sıfır olmayan çözüme sahiptir (yani A_1 ve B_1 'in her ikisi de sıfır değil). Bu, üst denklemdeki ilk köşeli parantezin alt denklemdeki ikinci köşeli parantez ile çarpımından, üst denklemdeki ikinci köşeli parantezin alt denklemdeki ilk köşeli parantezin çarpımı çıkarılarak sıfıra eşitlenmesi anlamına gelir:

$$\begin{aligned} & \left[e^{ik(a+b)} \sin(\alpha b) + \frac{\alpha}{\beta} \sin(\beta a) \right] \left[\beta \sin(\beta a) + \alpha e^{ik(a+b)} \sin(\alpha b) \right] \\ & - \left[\cos(\beta a) - e^{ik(a+b)} \cos(\alpha b) \right] \left[\alpha e^{ik(a+b)} \cos(\alpha b) - \alpha \cos(\beta a) \right] \end{aligned} \quad (2.15)$$

ya da sadeleştirme sonrasında:

$$\cos k(a+b) = \frac{\alpha^2 + \beta^2}{2\alpha\beta} \sin(\alpha b) \sin(\beta a) + \cos(\alpha b) \cos(\beta a) \quad (2.16)$$

elde edilir.

$$\begin{cases} \alpha = \alpha_0 \sqrt{1-\zeta} \\ k = \alpha_0 \sqrt{\zeta} \end{cases}$$

sabitleri kullanarak denklem 2.10 yeniden yazılabilir:

$$\begin{cases} \alpha = \begin{cases} i\alpha_-, \alpha_- = \alpha_0 \sqrt{1-\zeta} \\ \alpha_+, \alpha_+ = \alpha_0 \sqrt{\zeta-1} \end{cases} & \begin{matrix} 0 < E < U_0 \\ U_0 < E \end{matrix} \\ \beta = \alpha_0 \sqrt{\zeta} \end{cases} \quad (2.17)$$

Böylece denklem 2.16 ifadesi

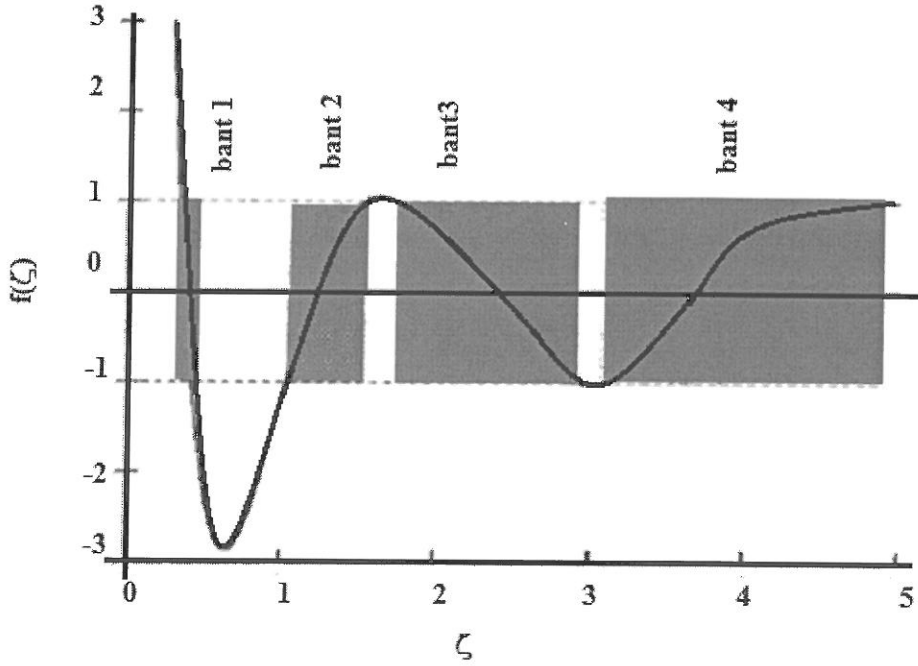
$$\begin{cases} \cos k(a+b) = \frac{1-2}{2\sqrt{\zeta}(1-\zeta)} \sin(\alpha_0 a \sqrt{\zeta}) \sinh(\alpha_0 b \sqrt{1-\zeta}) + \cos(\alpha_0 a \sqrt{\zeta}) \cosh(\alpha_0 b \sqrt{1-\zeta}) \\ 0 < \zeta < 1 \text{ için} \\ \cos k(a+b) = \frac{1-2}{2\sqrt{\zeta}(\zeta-1)} \sin(\alpha_0 a \sqrt{\zeta}) \sin(\alpha_0 b \sqrt{\zeta-1}) + \cos(\alpha_0 a \sqrt{\zeta}) \cos(\alpha_0 b \sqrt{\zeta-1}) \\ 1 < \zeta \text{ için} \end{cases} \quad (2.18)$$

şeklinde basitleştirilebilir.

Bu eşitliklerde, sağ tarafındaki fonksiyonlardaki tek değişken E enerjisi iken sol taraftaki tek değişken dalga sayısı k 'dir. Sonlu potansiyel durumuna benzer şekilde, denklem 2.18'in ζ 'deki bir çözümü enerjinin ve de dalga fonksiyonunun değerlerini belirlemek için (normalizasyondan sonra) olarak tanır.

2.1.3. Enerji Bantları

Kronig-Penney modelinde kristalin sonsuz olduğu varsayılır. Bu yüzden Bloch dalga fonksiyonunun periyodik sınır şartları gereksizdir ve dalga sayısı k sürekli bir aralıkta ve reel olan (yani kompleks olmayan) değerler alabilir. Denklem 2.18 grafikte çok kolay çözülür. Denklem 2.18'in sağ tarafındaki $f(\zeta)$ olarak alınan fonksiyon şekil 2.3 'de çizilmiştir. Burada $E-k$ ifadesinin grafiksel olarak nasıl belirlendiği görülmektedir. Denklem 2.18'in sağ tarafı şekilde gölgeli alan olarak gösterilen -1 ile +1 aralığının da olduğunda, denklem 2.18'in yalnız bir çözümü vardır.

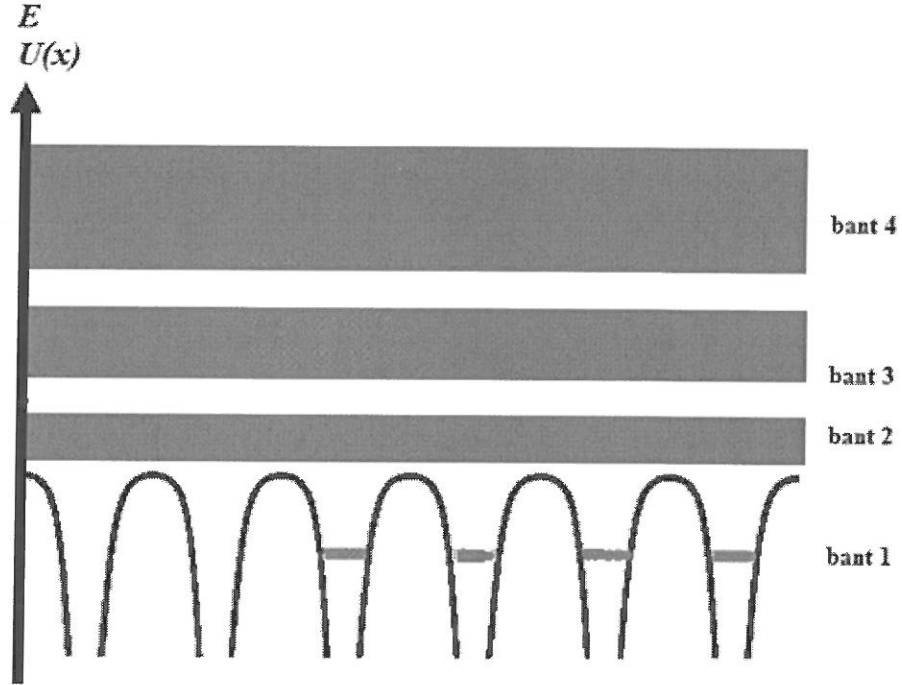


Şekil 3.3. Denklem 2.8'in sağ tarafı olan $f(\zeta)$ fonksiyonunun ζ 'ye göre çizimi.

Denklem 2.18'in sol tarafındaki kosinüsten dolayı, $f(\zeta)$ 'in sadece -1 ve +1 arasındaki değerleri k için izin verilen (reel) değerlere yol açar. Bu durumda oluşan alanlar şekil 2.3' deki gölgeli alanlardır. k bir kosinüs fonksiyonu ile belirlendiği için, k 'nın iki zıt değeri $f(\zeta)$ 'nin aynı değeri için mümkündür. Bu gölgeli alanlarda, izinli enerji bantlarına uygun ζ (veya E) için sürekli değerler aralığı vardır. Ancak ζ 'nin bazı değerleri, şekil 2.3' deki gölgeli olmayan alanlarda meydana gelir ve bu yüzden enerjinin bu değerlerine uyan durumların mümkün olmadığı anlamında yasaklanmıştır.

Bu tür bölgeler yasak enerji aralığı ya da enerji boşluğu diye adlandırılır. Bu enerji bantlarının bir örneği şekil 2.4' de verilmiştir.

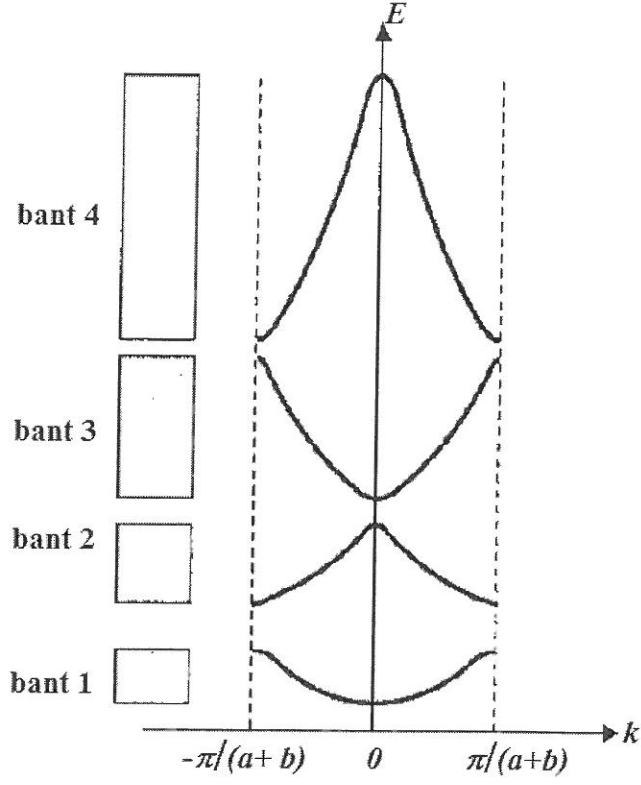
Ayrıca, şekil 2.3'den görülebildiği gibi, k 'nın $-\frac{\pi}{a+b}$ ve $\frac{\pi}{a+b}$ aralığında verilen her değeri için ζ 'nin (böylece E 'nin) birçok değeri mümkündür. Şekil 2.5'de $E-k$ ifadesinin gerçek bir çizimi verilmiştir ve buna enerji spektrumu, bant diyagramı ya da bant yapısı denir. Bu çeşit diyagram kristaldeki bir elektronun özelliklerini belirlemede çok önemlidir. Bu diyagramda kolayca görülebilen ve gerçek kristaller için doğru olan dikkat çekici bir özellik olan enerji bandının eğimi yani $\frac{dE}{dk}$, merkezde ($k=0$) ve uç noktalarda $\left(k = \pm \frac{\pi}{a+b}\right)$ sifıra eşittir.



Şekil 4.4. Kristaldeki enerji bant kavramının örneği.

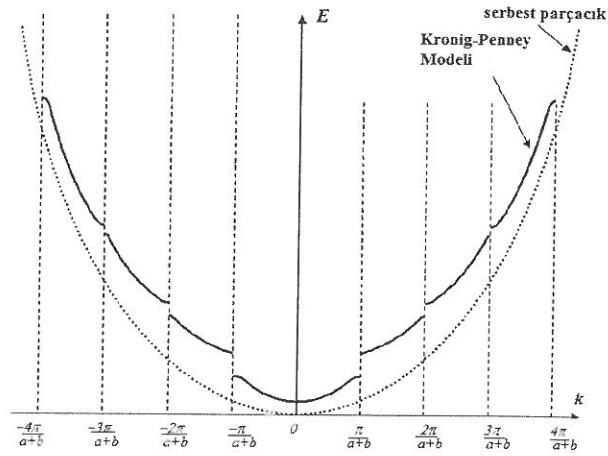
k 'nın değerinin $-\frac{\pi}{a+b}$ ve $\frac{\pi}{a+b}$ arasındaki aralıkta sınırlandırılmış olduğu bu diyagram, genellikle enerjiye karşı k dağılım bağıntısının indirgemiş bölge temsili olarak belirtilir.

Enerji k 'nın periyodik bir fonksiyonu olduğu için, indirgenmiş bölge düzeni sistemin bant yapısı hakkında düşünmek için doğru bir yoldur. İzinli enerji bantları hakkındaki tüm bilgiler birinci Brillouin bölgesini de içerir. Brillouin bölgesinin dışına çıkmak sadece aynı bilgiyi tekrarlar. Genişletilmiş bölge temsiline, k 'nın değerleri üzerindeki önceki sınırlama kaldırılabilir ve $-\frac{\pi}{a+b}$ ve $\frac{\pi}{a+b}$ aralığındaki değerlere sınırlı olması yerine k 'nın herhangi (daha fazla) değerlere sahip olmasına izin verilir. Ancak bu Bloch teoreminden dolayı dalga fonksiyonunu değiştirmez. Birinci Brillouin bölgesi dışındaki k değerleri, bir ters \vec{K} örgü vektörü çıkarılarak birinci Brillouin bölgesi içinde olanlara indirgenebilir. Şekil 2.6' da gösterilen diyagram içine bant diyagramı açılabilir, fakat k 'nın daha büyük değerleri birinci bölge içinde k 'nın karşılıklı değerlerine indirgenebilir. Serbest parçacıklar için farklı olarak, Bloch teoremine konu olan bir kristalde k 'nın daha yüksek değerleri momentumun daha yüksek değerini göstermez. Aslında, bir ters örgü vektörü tarafından tam olarak birbirinden ayrılan momentum değerleri ayırt edilmesi olanaksızdır. Bu durum \vec{k} 'nın momentum ile yapılacak hiçbir şeye sahip olmadığı anlamına gelmez, o parçacık momentumu ile ilgilidir, fakat tanımlıdır ve sadece bir ters örgü vektörü kadar korunur. Eğer \vec{k} 'ya bir ters örgü vektörü eklenirse aynı banttaki enerji aynı kalır. Serbest parçacık durumunda ($\langle p \rangle = \hbar k$) parçacık momentumuna karşılık gelen $\hbar k$ ifadesi, şimdi elektronun ya da kristal momentumunun kuasi-momentumu olarak adlandırılır. Çünkü bu kristal ile elektronun etkileşimini içerir. Bu, kristalin bant yapısını değiştirmeksizin dalga sayısına $\frac{2\pi}{a+b}$ 'nin integral katlarının niçin eklendiğini açıklar. Fakat bir parçacık momentumu olsaydı bu anlamsız olurdu. Bu kuasi-momentumun bir örgüde tam olarak niçin korunumlu olmadığı ve yalnız ters örgü vektörüne karşı korunumlu olmasının sebebi, örgüdeki Hamiltoniyenin dış kuvvetlerin olmadığı bir uzayda olduğu gibi herhangi keyfi yer değiştirmelerde değişmez olmaması, fakat yalnızca bir örgü vektörü ile yer değiştğinde değişmez olması gerçeğiyle ilişkilidir.



Şekil 5.5. Kronig-Penney modelinde indirgenmiş bölge temsiline tek boyutlu $E - k$ ilişkisi.

Şekil 2.6' da serbest parçacık için parabolik şekil karşılaştırma yapmak için noktalı çizgilerle gösterilmiştir. Parabolik şekilden sapma esasen Brillouin bölgesi sınırlarında olmaktadır.



Şekil 6.6. Kronig-Penney modelinde genişletilmiş bölgede tek boyutta $E - k$ ilişkisi.

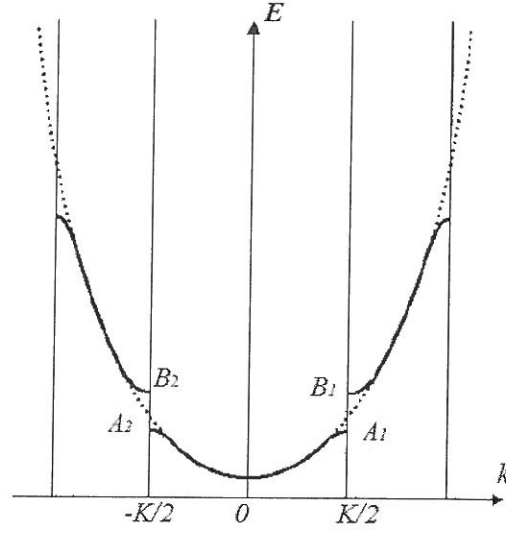
2.1.4. Yaklaşık Serbest Elektron Yaklaşımı

Daha önce ele alınan Kronig-Penney modeli kristallerdeki bant yapısını belirlemek için tek yöntem değildir, fakat en basitidir ve tam analitik çözüme götürmektedir. Yöntemsel olarak iki gruba diğeri ayrılabilen birçok yöntem geliştirilmiştir. Birincisi yaklaşık serbest elektron yöntemini kullanır ve diğeri sıkı-bağ yöntemidir (aşağıda tartışılacak). Bununla birlikte, bunların hepsi aynı olayların sadece farklı açıklamaları iken benzer sonuçlara yol açarlar. Burada Kronig-Penney modeli kullanarak bant yapısı yaklaşık olarak tanımlanmıştır.

Bu yöntem, periyodik potansiyelin küçük bir pertürbasyon olarak serbest elektron durumunda yerine konulması varsayımına dayanır, yani bir pertürbasyon terimi serbest parçacığın dalga fonksiyonu ve enerjisinde bu etkiyi yansıtan Schrödinger denkleminde potansiyel enerjiye eklenir. Bu pertürbasyon küçük olmasına rağmen, matematiksel hesaplamalar serbest elektronun enerji spektrumunda önemli değişiklikler yol açar. Bunun nedeni, periyodik potansiyelin elektronları saçması ve sadece dalgaların yapıcı girişimlerinin kalması ve örgüde bir Bloch fonksiyonu kadar yayabilmesidir. Bunun sonucunda genişletilmiş bölge temsilinde bant diyagramı şekil 2.7' de (düz çizgi) çizilmiştir ve bir serbest elektronunki ile (kesikli çizgiler) karşılaştırılmıştır. Parabolik şekilden sapma Brillouin bölgesi sınırlarında meydana gelir.

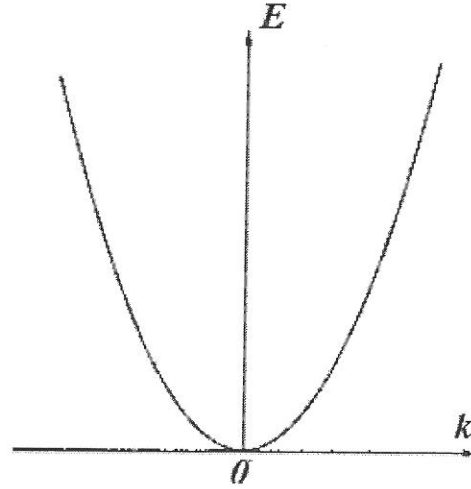
Kesik eğriler, \vec{K} bir ters örgü vektörü olmak üzere $\pm\hbar K/2$ momentumlu elektron dalgalarının atomik örgü düzlemlerinde gerçekleşen yansımalarından kaynaklanır. Basit kübik örgüde, d örgü sabiti olmak üzere $|K| = \frac{2\pi}{d}$ 'dir.

A_1 ve B_1 (A_2 ve B_2) noktalarında bölümler arasında enerji farkı, örgüde periyodik potansiyelin bir sonucu olarak ortaya çıkan enerji aralığıdır. Enerji aralığının değeri periyodik potansiyelin genliğine bağlıdır.



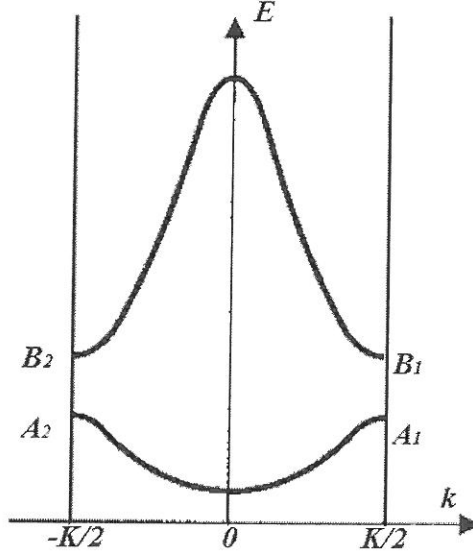
Şekil 7.7. Bir örgüdeki elektron enerjisi (kesintisiz eğri) ve serbest elektronların enerji spektrumu (kesikli eğri).

Periyodik potansiyel sıfıra yaklaştığında enerji aralıkları kapanır ve spektrum şekil 2.8’de görülen serbest bir parçacığın durumundaki gibi olur. Serbest bir parçacık için enerji-momentum ilişkisi parabolik bir şekilde sahiptir.



Şekil 8.8. Serbest bir parçacık için enerji-momentum ilişkisi.

Bant diyagramını aynı zamanda indirgenmiş bölge temsiline çizilebilir, burada enerji spektrumu şekil 2.9’da görüldüğü gibi $\left[-\frac{K}{2}, +\frac{K}{2}\right]$ aralığında en küçük birinci Brillouin bölgesine indirgenmiştir.



Şekil 9.9. İndirgenmiş bölgede elektron enerjisi.

2.1.5. Sıkı Bağ Yaklaşımı

Bir kristalin bant yapısını belirlemek için çoğunlukla kullanılan diğer bir yöntem olan sıkı bağ yaklaşımı, bir elektronun gerçek dalga fonksiyonunun yapısı için temel olarak atomik dalga fonksiyonlarını kullanır.

Ayrık elektron enerji seviyeleri ile başlangıçta izole edilen atomlar bir araya getirildiğinde ve küçük atomlar arası uzaklığın küçük olduğu (genelde $\approx 3 \sim 6 \text{ \AA}$) bir örgüde yerleştirildiğinde, herbir atomun potansiyeli diğer atomların etkisinden dolayı bozulacaktır. Aynı zamanda, farklı atomlardaki elektronların dalga fonksiyonları üst üste gelecektir, yani farklı atomlardaki elektronların bulunma olasılığı uzayda aynı konumda sıfır olmayacaktır. Bu, bir elektron için bir atomdan en yakın komşuya gitmek için sıfırdan farklı olasılıkla sonuçlanır. Bu başlangıç olarak kesikli enerji spektrumlarının genişlemesine neden olur ve yerine sonlu genişlikte enerji bantları oluşturur. Diğer bir deyişle, bir elektron sonsuza kadar belirli bir atomik enerji seviyesinde kalmaz, ancak bir enerji bandında elektronların hareketinin eşit olduğu bir bölgeden diğer bölgeye gider. Matematiksel olarak ifade edildiğinde, lokalize olmuş orbitallerin Bloch süper pozisyonu sıkı bağ dalga fonksiyonunu verir:

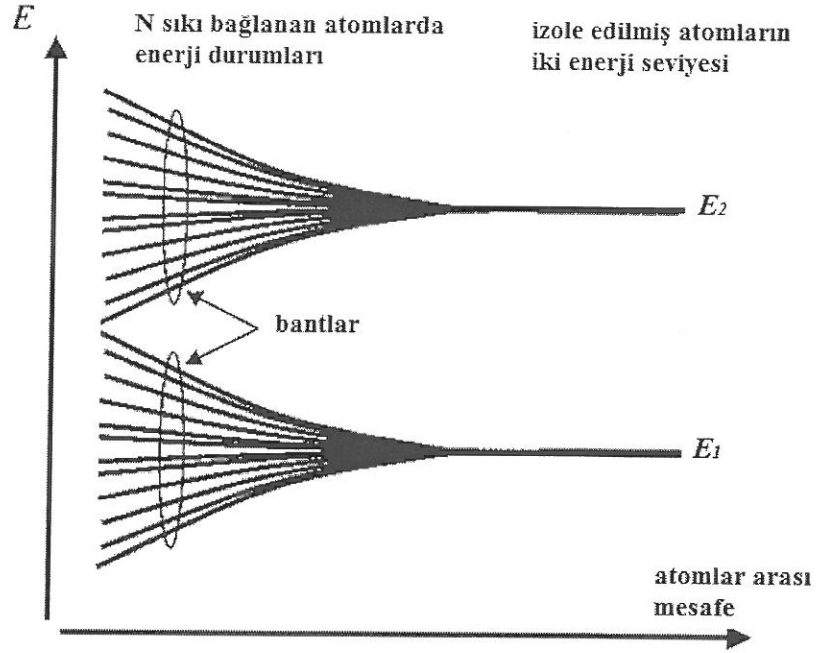
$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{j,n} \beta_j \Phi_j(\vec{r} - \vec{R}_n) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_n) \quad (2.19)$$

Burada β_j , j 'inci orbitalin katkı katsayılarıdır ve $\Phi_j(\vec{r} - \vec{R}_n)$, sırasıyla \vec{R}_n 'de lokalize olmuş atom üzerinde bulunan j 'inci orbitalin kendisidir. Zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde, denklem 2.19 ifadesinin kullanılması enerji bandının hesaplamasına olanak sağlar. Atomik problemin (verilen bir atomun kinetik enerji artı potansiyeli) verilen orbital fonksiyon ile çözümü iyi bir yaklaşımdır ve enerji bellidir yani

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r} - \vec{R}_i) \right\} \Phi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_i) = E_\alpha \Phi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_i)$$

kullanır, burada E_α atomik seviyenin enerjisidir ve Schrödinger denkleminin iki tarafı kompleks eşlenik orbital durumu ile çarpılır ve sonra farklı bölgelerde merkezlenmiş orbitallerin dik olduğu varsayılır. Normalde sadece en yakın komşu çakışan terimleri $t_{i+1,i} = \int d\vec{r} \Phi^*(\vec{r} - \vec{R}_{i+1}) V(\vec{r} - \vec{R}_i) \Phi(\vec{r} - \vec{R}_i)$ korumak yeterlidir. Bu nicelik iki merkez integralin bir parçasıdır ve bu basitleştirme sıkı bağ yaklaşımını yaklaşık bant yapısı hesaplaması için iyi bir başlangıç noktası yapar.

Bizi ilgilendiren dış valans elektronları için, üst üste binen dalga fonksiyonları büyüktür, bu nedenle enerji bandının genişliği birkaç eV'a erişir, yani izole olmuş bir atomun peş peşe enerji seviyeleri arasındaki mesafeyi bile geçer. İçteki atomik kabuğun elektronları için seviye genişlemeleri daha küçüktür, bu yüzden enerji seviyeleri aslında keskin kalır. z en yakın komşu sayısı olmak üzere, seviye genişlemesinin z olduğu tahmin edilebilir ve $t_{ij} \sim t$ alınır ve şekil 2.10 ve şekil 2.11'de gösterilmiştir.

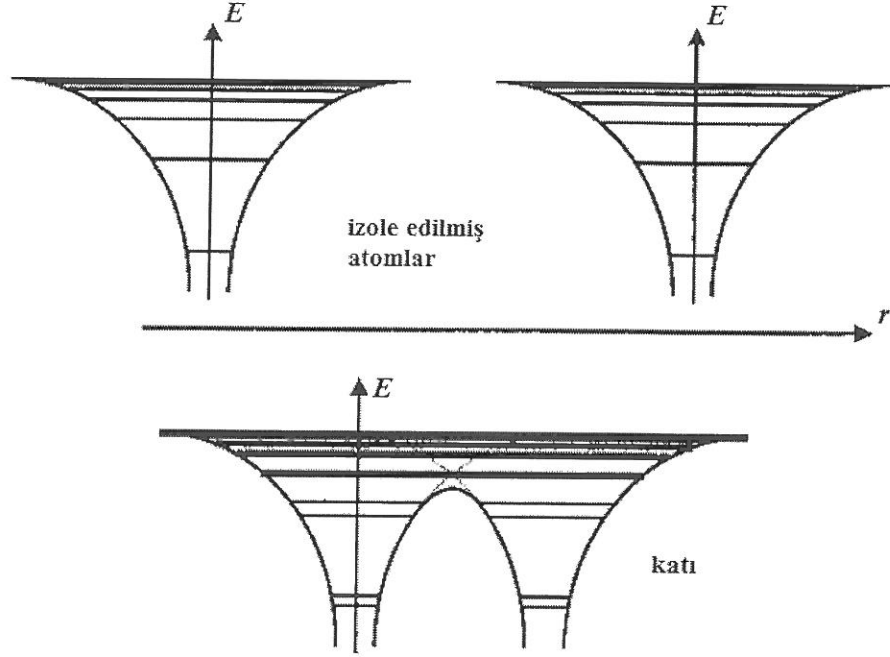


Şekil 10.10. Bir katıdaki atomik enerji seviyelerinin genişlemesi.

Atomlar izole edildiği zaman, bunların hepsi aynı izinli kesikli enerji seviyelerine (örneğin E_1 ve E_2) sahip olur. İç atomik mesafe azaldığında, atomlar bir diğer atomla etkileşir ve izinli enerji seviyeleri yarılr, diğer bazıları azalırken bazıları artar.

Atomlarda sıkıca bağlı elektronlardan başlandığı için, atomların bir araya getirilmesi ve enerji seviyelerinin modifiye edilmesi "sıkı bağ yaklaşımı"nın yöntemidir. Bu, serbest elektron modeli ile başlandığı ve bir pertürbasyon olarak periyodik bir potansiyelin eklenerek ilerlendiği yerde önceki yaklaşık serbest elektron yaklaşımı ile çelişir. Sıkı bağ modeli ile, yaklaşık serbest elektron modelinde elde edilen ile niteliksel benzer bir bant resmine varılır.

Atomlar bir katıda bağlı olduğunda, iki izole edilmiş atomda kesikli enerji seviyelerinin herbiri iki ayrı enerji seviyesine ayrılır.



Şekil 11.11. Tekli atomlardan bir katıya enerji spektrumundaki değişim.

2.1.6. Bir Kristaldeki Elektronların Dinamiği

Bir kristalde elektronların dinamiği, elektronun bir dalga paketi olarak düşünülmesiyle analiz edilebilir. Burada önceki kesimdeki bir boyutlu formalizm ile devam edilecek. Bir dalga paketinin bir ω frekansı ve bir k dalga sayısında merkezli olduğunu varsayırsa, elektronun taşınan enerjisinin yayılma hızını karakterize eden ve grup hızı olarak isimlendirilen bir v_g hızında hareket ettiği kabul edilebilir. Bu hız klasik dalga teorisi ile

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} \quad (2.20)$$

şeklinde tanımlanır.

Kuantum mekaniğinde, bu elektronun hızına karşılık gelecektir. Dalga parçacık ikileminden, dalganın frekansı parçacığın enerjisi $E = \hbar\omega$ ve denklem 2.20 ile ilişkilidir ve böylece

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (2.21)$$

olur.

Bir F dış kuvveti dalga paketi ya da elektron üzerine etkidiği zaman, mekanik bir iş indüklenir, E enerjisi

$$dE = Fdx = Fv_g dt \quad (2.22)$$

miktarı kadar değişir. Burada dx , dt zaman aralığı boyunca üzerine kuvvet sarf edilen mesafedir. F kuvveti o zaman peş peşe

$$F = \frac{1}{v_g} \frac{dE}{dt} = \frac{1}{v_g} \frac{dE}{dk} \frac{dk}{dt} \quad (2.23)$$

ya da denklem 2.21 kullandıktan sonra

$$F = \hbar \frac{dk}{dt} = \frac{d(\hbar k)}{dt} \quad (2.24)$$

şeklinde ifade edilebilir. Diğer yandan denklem 2.21 ifadesinin zamana göre türevi alındığında

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{dk}{dt}$$

ya da

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{d(\hbar k)}{dt} \quad (2.25)$$

elde edilir. Denklem 2.24 ve denklem 2.25'deki $\frac{d(\hbar k)}{dt}$ kaldırılarak

$$F = \left(\frac{1}{\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}} \right) \frac{dv_g}{dt} \quad (2.26)$$

bulunur. Bu ifade,

$$F = m^* \frac{(dv_g)}{dt} \quad (2.27)$$

şeklinde yeniden yazıldığında Newton'un hareket yasasına benzer. Burada m^* ,

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2 E / dk^2} \quad (2.28)$$

şeklinde tanımlanır. m^* Elektronun etkin kütlesi olarak adlandırılır ve katı hal fiziğinde çok önemli bir anlamı vardır. Kuantum mekaniğinde Denklem 2.27 ifadesi, elektron üzerine dış kuvvet uygulandığı zaman, eğer kütle matematiksel ifadelerde elektronun etkin kütlesine dönüştürülürse dinamiğin klasik kanunlarının hala kullanılabileceğini gösterir.

Kütlenin klasik tanımından farklı olarak, etkin kütle sabit değildir fakat elektronun bant yapısına bağlıdır. Etkin kütle, bir katıdaki bir elektronun dinamikleri ve önceki kesimde bulunan bant yapısı arasındaki bir ilişkiyi ifade eder. Bu, ilk etapta bant yapısını belirlemenin nasıl önemli olduğunu gösterir ve bir katıdaki bir elektron boşluktaki elektrondan çok farklıdır.

Örneğin, bir serbest elektron durumunda, enerji spektrumu paraboliktir:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Burada m elektronun kütlesidir. Denklem 2.28 kullanılarak, etkin kütle $m^* = m$ olarak bulunabilir, bunun anlamı serbest bir elektronun etkin kütlesi klasik olarak tanımlanan kütlesine eşittir.

Fakat, enerji spektrumu artık k dalga sayısına göre parabolik olmadığına, örnek olarak şekil 2.7'de gösterildiği gibi, etkin kütle klasik kütleden farklıdır. Böylece, periyodik potansiyelin varlığının klasik kütleden farklı bir etkin kütle değeri ortaya koyduğu görülebilir. Etkin kütle k -uzayında (yani $\frac{d^2 E}{dk^2}$) enerji bantlarının eğriliğinin tersini yansıtır. Bantların yüksek bir eğriliğe sahip olduğu yerde m^* küçüktür, fakat m^* küçük bir eğriliğe sahip bantlar (oldukça düz bant) için büyüktür.

Aynı zamanda $\frac{d^2 E}{dk^2}$ negatif olabileceği için, m^* 'da negatif olabileceği dikkate değerdir. Negatif etkin kütle, elektronun ivmesinin denklem 2.27'de görüldüğü gibi etkiyen dış kuvvete zıt yönde olduğu anlamına gelmektedir. Bu olay dalga-parçacık ikileminden dolayı mümkündür: Bir elektron dalga benzeri özelliklere sahiptir ve bu nedenle elektronun dalga vektörleri Bragg şartına uyduğu zaman örgü düzlemlerinden yansıtılabilir. Deneysel olarak, eğer bir dış kuvvetten bir elektrona verilen momentum örgüden zıt yönde verilen momentum daha az ise bir negatif elektron etkin kütlesi gözlenecektir.

Sonunda, bir elektronun kütlesini ölçmeye yardımcı olan deneylerin sadece etkin kütlesini ve ya en azından onun bileşenlerini belirlemeye yol açtığına dikkat etmelidir.

2.1.7. Fermi Enerjisi

Şimdiye kadar bantlardan oluşan bir katıda elektron enerji spektrumu görüldü. Bu bantlar izin verilen elektron enerji durumlarına karşılık gelmektedir. Katıda birçok elektron bulunduğu için tek bir elektron için enerji spektrumunu bilmek yeterli değildir ancak bu bantlardaki elektronların dağılımı bir katının fiziksel özelliklerini anlamak için ayrıca bilinmelidir. Elektronların önce düşük enerjili atomik orbitalleri doldurduğu yönüde benzer şekilde, bir kristaldeki elektronlar Pauli dışarlama ilkesine uyararak önce en düşük enerjili bantları doldurur.

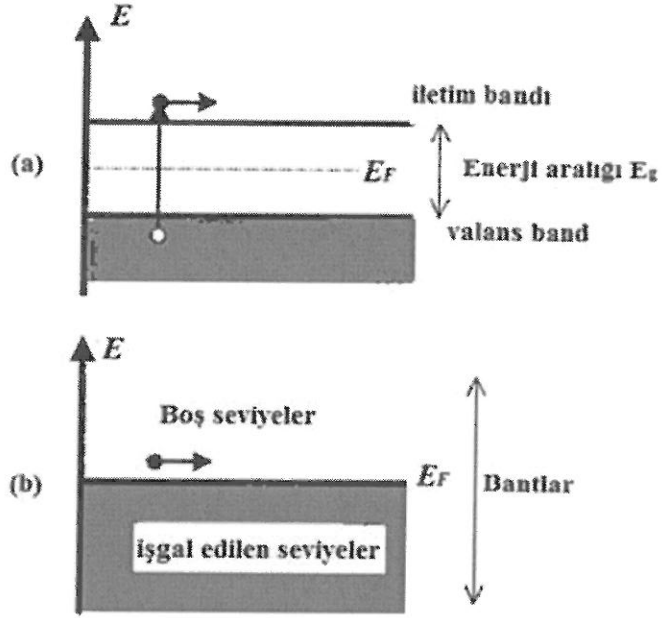
Burada m enerji seviyesi ve n elektronu olan bir katının dengede olduğu düşünölsün. Genellikle bu sayılar oldukça büyüktür ve bir katıda izin verilen enerji seviyelerinin m sayısı (spin dejenereliğinin değeri hesaba katılarak) elektronların sayısı n 'den çok daha büyüktür ($m \gg n$)örneğin 1 cm^3 hacimli demir metali yaklaşık 10^{22} atoma ve yaklaşık 10^{24} elektrona sahiptir. Dengede, hiçbir elektron uyarılmış durumda olmadığında (mutlak sıfır sıcaklığında, 0 K), en düşük n enerji seviyeleri elektronlar tarafından işgal edilecek ve geriye kalan $m-n$ enerji seviyesi boş kalacaktır.

Eğer en yüksek işgal edilen durum bir bant içerisinde ise, bu seviyenin enerjisi Fermi seviyesi olarak adlandırılır ve E_F ile gösterilir. O bant bu yüzden yalnız kısmen doldurulmuş olur. Bu durum genellikle metaller için meydana gelir ve şekil 2.12b'de gösterilmiştir. Yarı iletkenlerde bu durum $T = 0 \text{ K}$ 'de, bütün bantlar ya dolu ya da boştur. Böylece Fermi seviyesi şekil 2.12a'da gösterildiği gibi, tamamen dolu en yüksek enerjili bant (valans bandı) ve en düşük enerjili boş bant (iletkenlik bandı) arasında yer alır. Valans bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji boşluğuna bant aralığı denir ve E_g ile gösterilir.

Çoğu yarı iletkenler E_F bant aralığında bulunmaktadır. Yarı iletkenlerde, izinli enerji seviyelerini içermeyen bir enerji bölgesi vardır ve Fermi enerjisi onun içinde bulunur. Metallerde, Fermi enerjisi izinli enerji bandının içerisinde bulunur.

İzinli enerji bantları ile ilgili olan Fermi seviyesinin yeri bir katının elektriksel özelliklerinin belirlemede önemlidir. Metaller kısmen doldurmuş serbest elektron

bandına sahiptir, çünkü Fermi seviyesi bu bant içinde yer alır, bu metalleri iyi bir elektriksel iletken yapar. Uygulanan bir elektrik alan elektronları kolaylıkla daha yüksek enerji seviyelerinde yer alan boşluk içine çekebilir ve bu yol onların boşlukta hareketini sağlar ve elektriksel ilettime katkıda bulunurlar. Zıt olarak, 0 K'de, çoğu yarı iletkenler Fermi enerjisinin yasak enerji aralığında yer aldığı anlamda tamamen dolu ya da



Şekil 12.12. Yarı iletkenlerde (a) ve metalde (b) bantların gösterimi.

tamamen boş elektron bantlarına sahiptir ve sonuç olarak elektrik alan onları enerjinin bulunduğu ve bu yüzden aynı zamanda boşlukta olmayan yerden çıkaramaz. Yapısal yarı iletkenler düşük sıcaklıklarda zayıf elektriksel iletkenlerdir. Onlar yalnız taşıyıcılar termal olarak bant aralığının bir yanından öbür yanına uyarıldığında iletirler. Aynıısı yalıtkanlar hakkında da söylenebilir. Yalıtkanlar yarı iletkenlerden farklıdır ki, onların enerji aralıkları $k_b T$ 'den daha büyüktür.

Burada $k_b (=1.38066 \times 10^{-23} \text{J.K}^{-1} = 0.08625 \text{meV.K}^{-1})$ Boltzmann sabiti ve T, K derecede sıcaklıktır.

2.2. Durum yoğunluğu (3D)

Elektronik durum yoğunluğu kavramı ya da sadece bir şekilde durum yoğunluğu bir E enerjisi civarında birim enerji aralığında izinli elektron enerji durumlarının (spin dejenereliğinin değeri hesaba katılarak) sayısına karşılık gelir. Kristallerin ve özellikle de yarıiletkenlerin optiksel, termodinamik ve iletim özelliklerini içeren çoğu özellikleri, durum yoğunluğu ile belirlenir. Buna ilaveten, gözönüne alınan düşük boyutlu kuantum yapıları için temel hareketlilikten biri durum yoğunluklarını planlayıp düzenlemek için olanak sağlar. Bu kesimde, düşük boyutlu kuantum yapılarınınine temel olarak hizmet edecek olan hacimsel üç boyutlu bir kristalde durum yoğunluğunun hesabı sunulacak.

İdeal bir kristal, bir yüzey onun periyodikliğini bozacağı için sonsuz olmak zorundaki anlamından gelen periyodik bir yapıya sahiptir. Ancak, gerçek kristaller sonlu bir hacme sahiptir. Kristalde görünen bu iki paradoksal özellik, periyodik sınır şartları (Born-Von Karman) kullanımına dikkat ederek yüzeyleri hesaba katmadığını kabul eden bir yol olduğu kesim 2.1'de görülmüştür. Bu, üç ortogonal yönde periyodik olarak tekrarlanan sonlu hacimli bir örneği düşünmeyi sağlar. Bunun çok önemli bir sonucu, denklem 2.7. aracılığıyla ifade edildiği gibi bir kristalde k dalga sayılı elektron durumlarının kuantizasyonudur.

Bölüm 2.1'de analiz, kolaylık amacıyla öncelikle uzaysal bir x boyutta yapılmıştır. Burada, üç boyutu düşünmek yani $\vec{r} = (x, y, z)$ 'yi kullanmak daha uygun olacaktır.

2.2.1. Doğrudan Hesaplama

Kristalin şeklinin doğrusal boyuları L_x, L_y, L_z ve hacmi $V = L_x L_y L_z$ olan dik paralel bir prizma olduğu varsayılacak. Periyodik sınır şartları, Deklem 2.5'e benzer şekilde, elektron kuantum durumlarının örneğin karşıt yüzeylerinde aynı olmasını gerektirir:

$$\psi(x + L_x, y, z) = \psi(x, y + L_y, z) = \psi(x, y, z + L_z) = \psi(x, y, z) \quad (2.29)$$

Bloch teoremi kullanılarak, bu şartlar

$$\exp(ik_x L_x) = \exp(ik_y L_y) = \exp(ik_z L_z) = 1 \quad (2.30)$$

olur. Ya da

$$\begin{cases} k_x = \frac{2\pi}{L_1} n_x \\ k_y = \frac{2\pi}{L_2} n_y \\ k_z = \frac{2\pi}{L_3} n_z \end{cases} \quad (2.31)$$

Burada k_x , k_y ve k_z üç ortogonal yönde dalga sayıları iken, $n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \dots$ tam sayılardır. Bu, elektron dalga sayısı vektörünün ya da dalga vektörünün kordinatlarının $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ olduğu gerçeğidir. Bu nedenle, periyodik sınır şartlarının temel sonucu, kristaldeki bir elektronun dalga vektörünün sürekli bir değişken olmaması fakat kesikli olmasıdır. Denklem 2.31 aslında k dalga vektörü için bir örgü tanımlar ve bu var olan örgüdeki uzay gerçekte k -uzayı ya da ters uzaydır.

Bu örgüde en küçük birim hücrenin hacmi o zaman $\frac{(2\pi)^3}{L_x L_y L_z} = \frac{(2\pi)^3}{V}$ 'dir. Her hacimde

tam olarak bir örgü noktasının olduğu, bunun anlamının izinli \vec{k} 'nın yoğunluğunun düzgün olduğu ve k -uzayında $\frac{V}{(2\pi)^3}$ 'e eşit olduğu bilinmektedir. Üstelik, bölüm 2'den

\vec{k} dalga vektörünün, elektron dalga fonksiyonlarını ve bu nedenle izinli elektron durumları indekslemek için kullanıldığı anlaşılır. Birim k -uzayında hacim başına elektron durum yoğunluğu:

$$g(\vec{k}) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \quad (2.32)$$

ifadesine eşittir. Buradaki fazladan 2 faktörü elektronların spin dejenereliğinden ortaya çıkar.

Daha önce tanımlanan $g(E)$ durumlar yoğunluğu, k -uzayında böylece onun tam benzeri $g(\vec{k})$ ile ilişkilidir ve

$$g(E)dE = g(\vec{k})d\vec{k} \quad (2.33)$$

yazılır. Burada dE ve $d\vec{k}$ sırasıyla k -uzayında birim hacim ve enerjinin birim aralığıdır. $g(E)$ 'yi elde etmek için önce, bir boyuttaki E - k ilişkisine eşdeğer olan ve verilen bir E enerjisiyle ilişkili k dalga vektörü sayısını veren $E(\vec{k})$ bağıntısı bilinmelidir. Bu önemli bir adımdır, çünkü bir hacimsel yarı iletken kristalin, bir kuantum kuyunun, bir kuantum telin ve bir kuantum noktasının durum yoğunluğundaki farklılıklar ondan ortaya çıkar.

Bir hacimsel yarı iletken kristal için, elektron durum yoğunluğu iletim bandının alt kısmında hesaplanır. Çünkü burada en önemli fiziksel özellikleri doğuran elektronlar bulunmaktadır. Ayrıca enerjinin orijini bu bandın altında seçilir, yani $E_C = 0$ 'dır.

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (2.34)$$

Burada k , dalga vektörü \vec{k} 'nin normu ya da uzunluğudur ve m^* elektronun etkin kütesidir. Bu ifadeler kullanılarak:

$$dE = \frac{\hbar^2}{2m^*} (2k) dk \quad (2.35)$$

yazılabilir. Dik koordinatlar göz önüne alındığında, k -uzayında birim hacim:

$$d\vec{k} = dk_x dk_y dk_z \quad (2.36)$$

şeklinde tanımlanır. Küresel koordinatlar kullandığında:

$$d\bar{k} = d\left(\frac{4\pi}{3}k^3\right) = 4\pi k^2 dk \quad (2.37)$$

eşitliği elde edilir. Böylece, denklem 2.35'in içine yerleştirildiğinde

$$dE = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{1}{2\pi k}\right) d\bar{k} \quad (2.38)$$

elde edilir.

Denklem 2.34'de E'nin terimlerindeki k ifadesi çekilip, denklem 2.38'de yerleştirilirse:

$$dE = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{1}{2\pi \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m^* E}}}\right) d\bar{k} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\hbar^2}{2m^*}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{E}} d\bar{k} \quad (2.39)$$

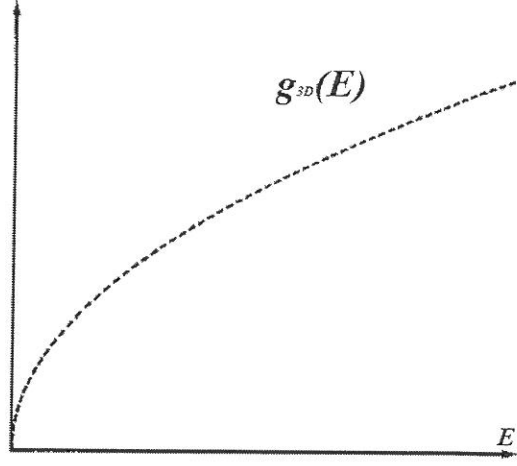
ifadesi elde edilir. Şimdi, denklem 2.33'e yerleştirilerek:

$$g(E) = 2\pi \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} g(\bar{k})$$

elde edilir. Son olarak denklem 2.32 kullanılarak:

$$g_{3D}(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (2.40)$$

elde edilir. Burada "3D" simgesi, bir hacimsel üç boyutlu yarı iletken kristalinin iletkenlik bandına uygun durum yoğunluğunu belirtmek için eklenmiştir. Bu durum yoğunluğu şekil 2.13'de gösterilmiştir. Burada üç boyutlu yarı iletkenin iletkenlik bandı için durum yoğunluğunun enerjiye bağımlılığı görülmektedir. Durum yoğunluğu parabolik bir eğri izler.



Şekil 13.13. Üç boyutlu yarı iletkenin iletkenlik bandı için durum yoğunluğunun enerjiye bağımlılığı.

Eğer enerjinin orijini bandın altında seçilmezse (yani $E_C \neq 0$), o zaman \sqrt{E} 'nin, $\sqrt{E - E_C}$ ile yer değiştireceğine dikkat etmelidir.

2.3. Gerçek Yarı İletkenlerde Bant Yapıları

Üç boyutlu ters örgülü üç boyutlu kristallerde, indirgenmiş bölge temsiline kullanımı kolaylık olarak sadece daha uzun değildir. Esas olarak, farklı bir şekilde elektronik durumların temsili çok karmaşık olur. O zaman bunu açıklamak için, bant yapısı bilgisi üç boyutlu bir kristalden ihtiyaç duyulan dört boyutlu (E, k_x, k_y ve k_z) duruma nasıl yer değiştirilebilir? Bu sorunun cevabı, üç boyutlu Brillouin bölgesinde tek boyutlu E 'ye karşı k çizilerek önemli simetri yönlerinin kesin temsilleri yapmaktır. Yalnız öyle yapılabildiğinde, iki boyutlu sayfada tüm önemli bilgiler elde edilir. Böylece, E - k diyagramına bakıldığında, k -uzayının kesilen farklı bölümleri görülebilir. Buna ilaveten, diyagramı basitleştirmek için k 'nin sürekli olarak değiştiği düşünülür. Aslında k 'nin iki değeri arasındaki farkı $\Delta k = \frac{2\pi}{Na}$ 'dır. Burada örgü parametresi a birkaç angström civarındadır, ve N 'nin büyüklüğü 10^8 mertebesinde. Brillouin bölgesinin kenar uzunluğu da $\frac{2\pi}{a} \approx 6.28 \cdot 10^{10} m^{-1} \gg \frac{2\pi}{Na} \approx 6.28 \cdot 10^{10} m^{-1}$ 'dir. Sonuç olarak, ters örgü ölçeğinde, dalga sayısının sürekli olarak değiştiği kabul edilebilir.

2.3.1. fcc Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi

Bir fcc örgüsünün birinci Brillouin bölgesi şekil 2.14'de gösterilmiştir. Brillouin bölgesinin belirli simetri noktaları işaretlenmiştir. Simetri noktaları için çoğunlukla Roma harfleri Γ, X, W, K ve L kullanılırken simetri yönleri için Yunan harfleri Δ, Λ ve Σ kullanılır. a kenar uzunluklu sıradan kübik birim hücrenin k -uzayındaki standart sembolleri ve konumlarının bir özeti

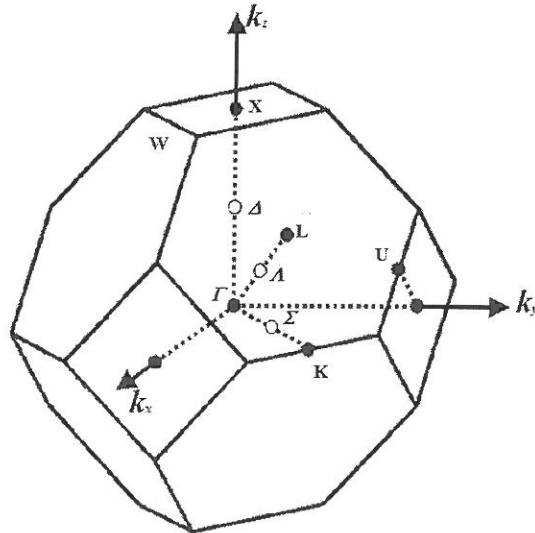
$$\Gamma \quad \frac{2\pi}{a}(0,0,0)$$

$$X \quad \frac{2\pi}{a}(0,0,1)$$

$$W \quad \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, 0, 1\right)$$

$$K \quad \frac{2\pi}{a}\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right)$$

şeklinde verilir.



Şekil 14.14. Bir fcc örgünün birinci Brillouin bölgesi.

Bu noktaların her biri için eşdeğer birçok konumun olabileceğine dikkat etmelidir.

Örneğin $\frac{2\pi}{a}(0,0,\pm 1)$, $\frac{2\pi}{a}(0,\pm 1,0)$ ve $\frac{2\pi}{a}(\pm 1,0,0)$ koordinatlarına yerleşmiş altı eşdeğer

X simetri noktası vardır.

Miller indisleri kullanılarak simetri yönleri

Δ : $\Gamma \rightarrow X$ ($\langle 100 \rangle$ a paralel)

Λ : $\Gamma \rightarrow L$ ($\langle 111 \rangle$ a paralel)

Σ : $\Gamma \rightarrow K$ ($\langle 110 \rangle$ a paralel)

şeklinde ifade edilebilir. Bu gösterimler kristal grup teorisinden gelir. Burada özel yüksek simetri noktaları ve yönlerinde simetri işlemi grupları tanımlanmalıdır. Örneğin, Γ bölge merkezinde ($\vec{k} = (0,0,0)$) simetri grubudur ve örgü nokta grubuna izomorfiktir.

2.3.2. bcc Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi

Benzer şekilde, bir bcc örgünün birinci Brillouin bölgesi temel simetri yönleriyle birlikte şekil 2.15'de görüldüğü gibi tanımlanabilir.

Simetri noktaları Γ , H, P ve N ile ve simetri yönleri Δ , Λ , Σ ve G ile gösterilir.

Çeşitli simetri noktaları:

$$\Gamma \quad \frac{2\pi}{a}(0,0,0)$$

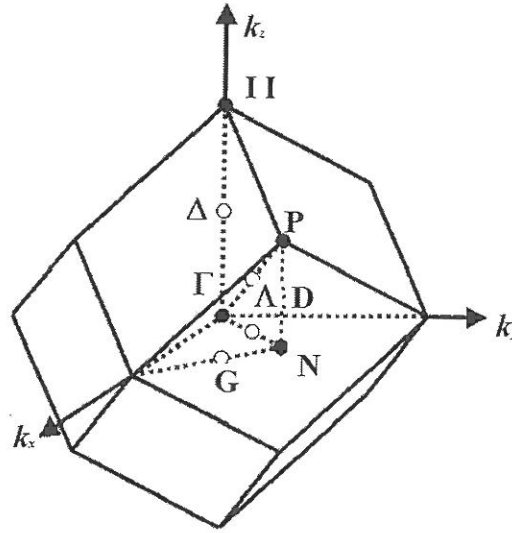
$$H \quad \frac{2\pi}{a}(0,0,1)$$

$$P \quad \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$N \quad \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$$

şeklinde yazılır. Yönleri için Miller indisleri kullanılarak:

- Δ : $\Gamma \rightarrow H$ ($\langle 100 \rangle$ 'a paralel)
 Λ : $\Gamma \rightarrow P$ ($\langle 111 \rangle$ 'a paralel)
 D : $N \rightarrow P$ ($\langle 100 \rangle$ 'a paralel)
 Σ : $\Gamma \rightarrow N$ ($\langle 110 \rangle$ 'a paralel)
 G : $N \rightarrow P$ ($\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 'a paralel)



Şekil 15.15. Bir bcc örgünün birinci Brillouin bölgesi.

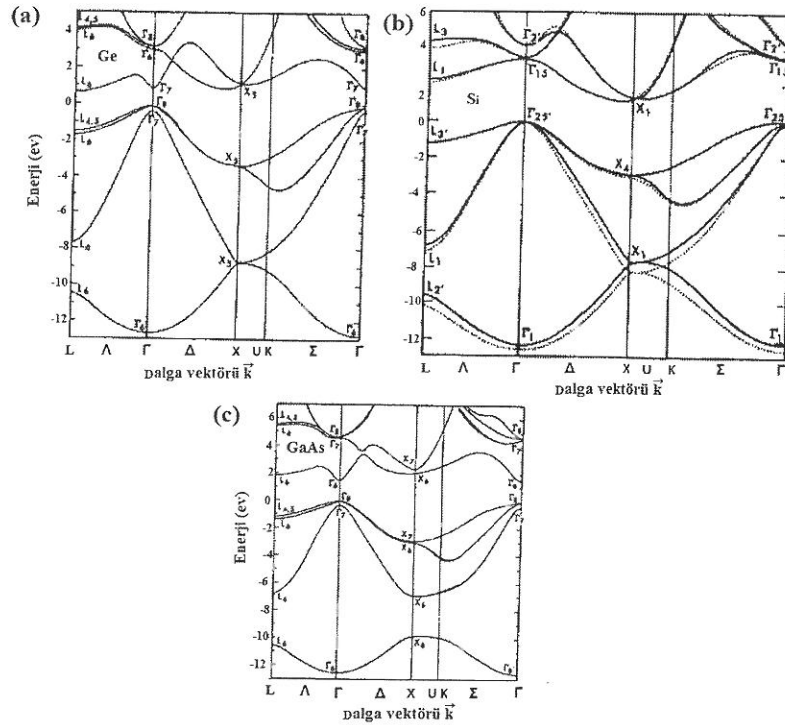
2.3.3. Yarı İletkenlerin Birinci Brillouin Bölgesi

Birçok yarıiletken elmas ya da çinko sülfür örgü yapısına sahiptir. Bu durumlarda, $E-k$ ifadesindeki uç değerler bölge merkezlerinde olur ya da örneğin yüksek simetri Δ (ya da $\langle 100 \rangle$) ve Λ (ya da $\langle 111 \rangle$) yönleri boyunca yer alır. Bir kristalde önemli fiziksel özellikler içeren elektronlar böylece bu yüksek simetri yönleri boyunca izinli E enerjisinin k 'nın büyüklüğüne göre çizilen eğrilerinden elde edilebilir.

Şekil 2.16'da, Ge (şekil 2.16a.), Si (şekil 2.16b.) ve GaAs (şekil 2.16c.) için bant yapılarını karakterize eden $E-k$ diyagramları görülmektedir. Buradaki çizgiler yarıiletkenlerdeki temsili bantları gösterir. Üstteki bantlar iletkenlik bandlarına karşılık gelirken, çizgilerin daha alttaki üç seti valans bandına karşılık gelir. Bu diyagramlardaki

enerji skalasının, valans bandının en üstündeki enerjisi temsil ettiğine dikkat etmelidir. E_V maksimum valans-bant enerjisi, E_C minimum iletkenlik-bant enerjisi ve $E_g = E_C - E_V$ bant aralığıdır.

Şekil 2.16'daki eğriler, iki yönlü karmaşık diyagramlardır. $\langle 111 \rangle$ yönü L noktasına doğrudur, $\langle 100 \rangle$ yönü X noktasına doğrudur. Kristal simetrisinden dolayı, diyagramların $-\vec{k}$ kısımları tam $+\vec{k}$ kısımlarına karşılık gelen ayna görüntüleridir. Böylece diyagramların negatif kısımlarını çıkarmak kolaylık sağlar. Diyagramların sol taraftaki ($\Gamma \rightarrow L$) kısımları, Brillouin bölgesinin geometrisinden beklenildiği gibi sağ taraftaki ($\Gamma \rightarrow X$) kısımlarından daha kısadır.



Şekil 16.16. Yarı iletken kristallerin $E-k$ diyagramları: (a) Ge, (b) Si ve (c) GaAs.

2.3.3.1. Valans Bandı

Tüm durumlarda valans bandının maksimumu bölge merkezinde $k=0$ 'da bulunur. Malzemelerin her birinde valans bandı aslında üç alt banttan oluşmaktadır. Bantların ikisi, üçüncü bant diğer ikisinden ayrılırken, $k=0$ 'da (aynı enerjiye sahip) dejeneredir.

Si'da üstteki iki bant şekil 2.16b'de görüldüğü gibi neredeyse ayırt edilemezdir ve üçüncü bandın maksimumu $k=0$ 'da E_V 'nin altında sadece 0.044 eV'dur.

$k=0$ yakınlarında daha küçük eğriliğe sahip dejenere bantlar aşırı-boşluklu bant olarak adlandırılır ve daha büyük eğriliğe sahip diğeri hafif-boşluklu bant olarak adlandırılır.

2.3.3.2. İletkenlik Bandı

Şekil 2.16'da görülen iletkenlik bantlarının her birinde birçok alt bant vardır. Bu alt bantlar Brillouin bölgesinde çeşitli konumlarda birçok yerel minimum sergiler. Fakat tüm bu alt bantlar arasında en düşük minimumda ve elektronların birikmeye eğilimli olduğu yerde, k -uzayında iletkenlik bandının konumunun mutlak minimumu, malzemedeki malzemeye değişir.

Ge'da iletkenlik bandının (mutlak) minimumu, şekil 2.16a'da görüldüğü gibi, Λ boyunca bölge sınırında ya da $\langle 111 \rangle$ yönünde tam L noktasında meydana gelir. Aslında, sekiz eşdeğer $\langle 111 \rangle$ yön olduğu için, sekiz eşdeğer iletkenlik bant minimumu vardır. Fakat, her minimum komşu bölge ile eşit olarak paylaşılır ve bu yüzden yalnız dört-katlı dejenerelik ya da dördün katları vardır. Daha yüksek enerjilerde meydana gelen iletkenlik bandındaki diğer yerel minimumlara daha az yerleşilmiştir ve bu yüzden daha az önemlidir.

Si'un iletkenlik bandında mutlak minimum noktaları bölge merkezinden $\langle 100 \rangle$ yönde ya da Δ boyunca $k=0.8(2\pi/a)$ 'de meydana gelir. $\langle 100 \rangle$ yönlerin altı-katlı simetrisi, Brillouin bölgesinin içinde altı eşdeğer iletkenlik bandının minimumuna neden olur. Si'un iletkenlik bandındaki diğer yerel minimumlar daha yüksek enerjilerde meydana gelir ve genellikle önemli değildir. Çünkü, bazı çok güçlü kuvvetler taşıyıcıları bu daha yüksek uç noktalarda harekete geçirmediği ya da eğer sıcaklık çok daha yüksek ise, onlar yalnız önemsiz elektron popülasyonuna sahip olacaktır.

Şekil 2.16'da ele alınan malzemeler arasında, iletkenlik bandının minimumu valans bandının maksimumu üzerinde doğrudan bölge merkezinde yer aldığı durumda GaAs

tektir. Ayrıca $\langle 111 \rangle$ yönleri boyunca bölge sınırında L-vadi minimumu, Γ 'da mutlak iletkenlik bandının minimumu üzerinde sadece 0.29 eV uzanır. Oda sıcaklığında termal dengede bile, L-vadisi önemsiz olmayan elektron topluluğu içerir. Γ -vadiden L-vadiye elektronların taşınması, örneğin elektronlar yüksek hıza ulaşana kadar ısıtıldığında, yüksek elektrik alanlarında gerçekleşebilir. Bu geçiş yüksek enerjiyi korur ama boşlukta onları yavaşlatan yüksek etkin kütle verir. Onlar yavaşlatıldığında, onlara kadar yavaşlayarak gelen yeni elektronlara kuvvet uygularlar ve geçiş yapan vadi yükü uyarılmıştır. Bu, kendi kendine titreşen akım durumu ile sonuçlanır ve bazı cihaz işlemleri için örneğin yük-taşımalı elektron cihazları (Gunn diyotlar, vb...) için temel bir özelliktir.

İletkenlik ve valans bantlarının özellikleri ayrı ayrı ele alındıktan sonra, k -uzayında bandın uç noktalarının bağıl konumlarının, kendi içinde önemli bir malzeme özelliği olduğuna dikkat çekilmelidir. İletkenlik bandının minimumu ve valans bandının maksimumu k 'nın aynı değerlerinde meydana geldiği zaman, malzememin doğrudan-boşluk tipi olduğu söylenir. Bunun aksine iletkenlik bandının minimumu ve valans bandının maksimumu k 'nın farklı değerlerinde meydana geldiği zaman, malzeme dolaylı-boşluk tipi diye adlandırılır.

Ele alınan üç yarı iletken, GaAs doğrudan-boşluklu bir malzemeye örnektir, fakat Ge ve Si dolaylı-boşluklu malzemelerdir. Bir yarı iletkenin doğrudan ya da dolaylı özelliği malzemenin sergilenen özellikleri hakkında çok önemli bir etkiye sahiptir özellikle malzemenin optiksel özellikleri hakkında çok önemli bilgiler verir. Örneğin GaAs'ın doğrudan özelliği, onu yarı iletken lazerler ve kızılötesi ışık yayan diyotlarda kullanmak için ideal olarak uygun kılar.

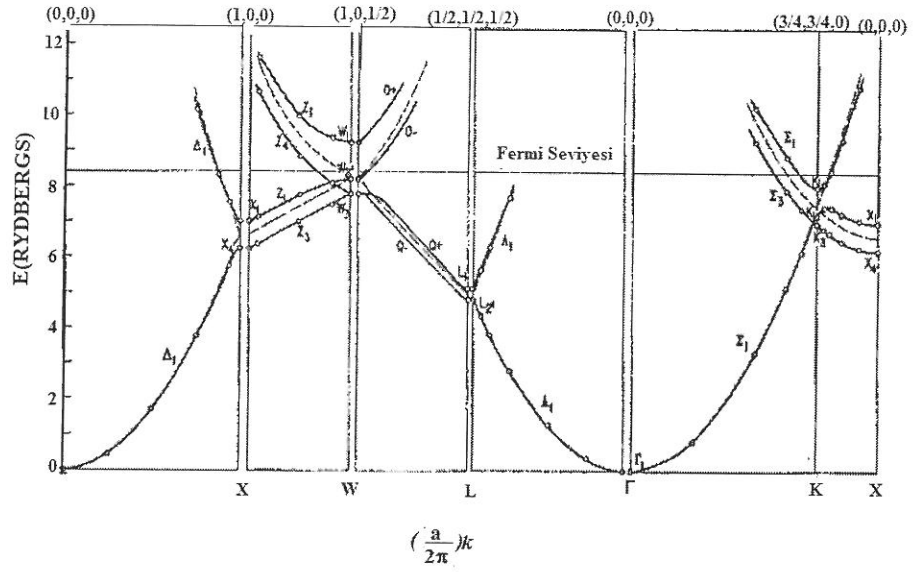
2.4. Metallerde Bant Yapıları

Bu bölümde katı hal cihazlarında çok büyük önemi olan yarı iletkenlerin bant yapılarına değindikten sonra, şimdi metallerin bant yapısı hakkında bilgi verilecek. Şekil 2.17. ve şekil 2.18'de alüminyum ve bakırın elektron bant yapılarının örneklerini görülmektedir. Metaller ve yarı iletkenlerin bant yapıları birbirinden çok farklı davranışlar gösterir. Her şeyden önce, metallerde yasak enerji bölgesi (bant aralığı) bulunmaz. Buradaki

diyagramda çizilen tüm enerji bölgesi metallerde izinlidir. Bu metallere ve yarı iletkenler arasındaki en önemli farktır. Hatta sıfır K sıcaklığında bile, bir metal kısmen elektronlarla dolu bir banda sahiptir ve onun Fermi seviyesi bu bant içinde yer alır. Bir yarı iletkenle karşılaşılan kadar valans ve iletkenlik bandı ayrımı yoktur.

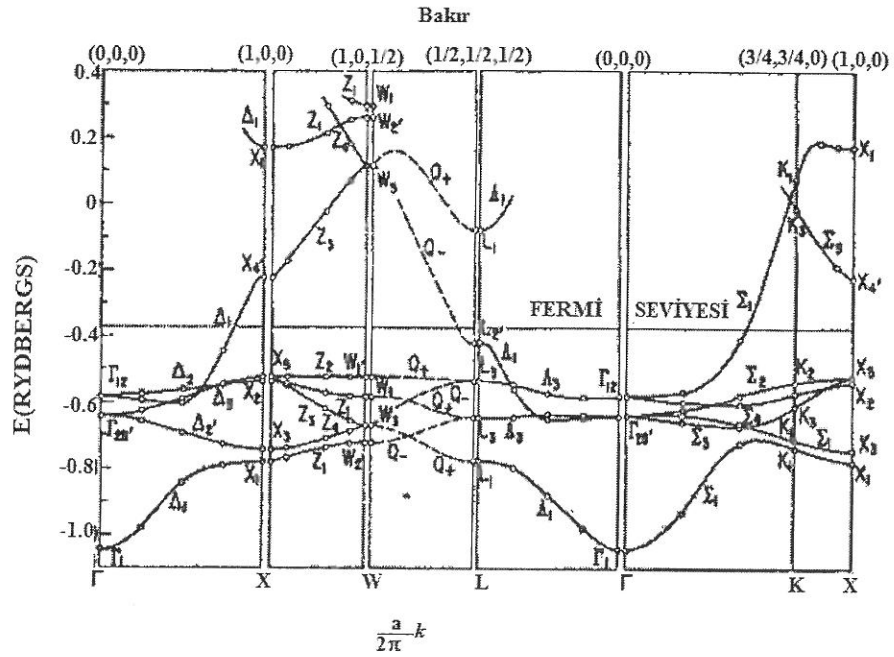
$\Gamma \rightarrow X$, $\Gamma \rightarrow K$ ve $\Gamma \rightarrow L$ yönlerinde bant yapıları yaklaşık paraboliktir ve bu nedenle serbest elektron durumuna benzerdir. Alüminyumdaki elektronlar bu nedenle serbest elektron gibi davranır.

Şekil 2.17. ve şekil 2.18'deki kesikli çizgiler serbest bir elektron için $E-k$ ilişkisini gösterir. Şekil 2.17'de enerji Rydberg birimi ile ifade edilir. Kesikli çizgiler serbest bir elektron için enerji bantlarını göstermektedir. Alüminyumdaki bant yapısının serbest elektronunkine çok yakın olduğu görülebilir. Bakırın enerji spektrumu serbest elektronun $E-k$ ilişkisi ile daha az benzerliğe sahiptir. Bakır ve alüminyum arasındaki önemli fark bakırda E_F 'nin altında dar bantların bulunmasıdır. Bu dar bantlar bakır atomlarının $4d$ -orbitallerinin bir sonucudur. Bu d -orbital kaynaklı bantlarının varlığı çoğu geçiş metallere (demir ve nikel gibi) ve soy metallere (bakır, altın ve gümüş gibi) yaygın bir özelliğidir. Bunlar elektronlar için yüzey tarama etkisi sağlar. Bu d -bant elektronlarının varlığı ya da yokluğu aslında alüminyum ve bakırın görüldüğü sırasıyla gri ve kırmızı rengin kaynağıdır. Gerçekten bakırdaki gibi d -bantları olduğunda, metal yüzeylere ulaşan fotonların hiçbiri yansımaz. Fakat yeterli enerjiye sahip bu fotonlar d -elektronları tarafından soğrulabilir.



Şekil 17.17. Alüminyumun elektron bant yapı diyagramı.

Belirli enerjili fotonların bu “yetersizliğinin” bir sonucu olarak bakır kırmızı görünür. Benzer ifade altının sarı rengi için geçerlidir.



Şekil 18.18. Bakırın elektron bant yapı diyagramı.

Şekil 2.18'de de enerji Rydberg birimi ile ifade edilmiştir. Bakırdaki *4-d* orbitallerine karşılık gelen Fermi enerjisinin hemen altında birkaç dar bant bulunur.

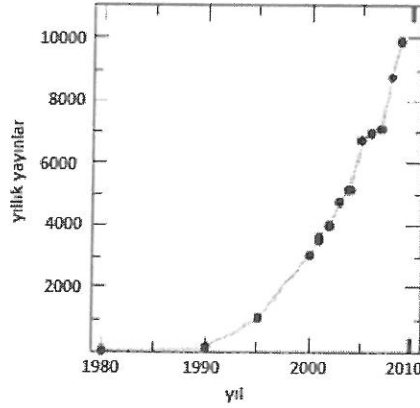
Elektriksel ve termal iletme katkıda bulunan metallerde birçok yaklaşık serbest elektron vardır. Aksine, yarı iletkenler katkısız olduğunda çok sayıda serbest elektrona sahip değildir ve taşıyıcılar katkılama (doping) adı verilen yöntemle sağlanmalıdır. Yarı iletkenlerde katkılama seviyesinin kontrol edilebilirliği, yarı iletkenlerin elektronik ve optik elektronik cihazların yapımında niçin yararlı olduğunun en önemli nedenlerinin birisidir [19].

3.BÖLÜM

YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ

3.1. DFT Giriş

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak malzemelerin özelliklerinin hesaplanması son yıllardaki araştırmaların çok geniş bir kısmını oluşturmaktadır. Yoğunluk fonksiyonel teorisinde Hartree-Fock teorisinde kullanılan çok elektronlu dalga fonksiyonunun yerine temel değişken olarak elektron yük yoğunluğu $n(\vec{r})$ kullanılmaktadır. Görünüşte küçük ama gerçekte çok basit olmayan bu yöntemle son derece karmaşık malzemelerde hızlı ve doğruluğu yüksek hesaplamalar yapılabilmiş ve bundan dolayı yoğunluk fonksiyonel teorisi oldukça sık kullanılan bir araç haline gelmiştir. Şekil 3.1 yoğunluk fonksiyonel teorisi ile ilgili yapılan makalelerin yıllara göre sayısını göstermektedir.



Şekil 19.1. Web of Science (www.isiknowledge.com)'a göre yoğunluk fonksiyonel teorisi ile ilgili yapılan makalelerin yıllara göre sayısı.

Günümüzde, DFT tabanlı hesaplama yöntemleri, malzeme araştırmaları ve kuantum kimyasında önemli araçlar haline gelmişlerdir. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin bu

büyük başarısının kabul edilmesiyle, DFT Walter Kohn ve John A. Pople 1998 yılında Nobel ödülü almışlardır.

Yıllar boyunca, DFT ve Kohn-Sham yaklaşımının ilk hali, dejenere taban durumlar, spin polarize sistemler, görelî sistemler, diamenyetik etkiler, sonlu sıcaklık, uyarılmış durumlar, kesirli işgal sayıları, ya da elektron-boşluk sıvıları gibi çok bileşenli sistemler ve Born-Oppenheimer yaklaşımının geçersiz olduğu sistemler gibi durumları kapsayacak şekilde genişletilmiştir.

3.2. Çok- Parçacık Problemi

Yoğun madde teorisi olan DFT'yi çözmeye çabasındaki temel problem, matematiksel olarak çok sayıda parçacığın etkileşimi ile nasıl başa çıkılacağıdır. İlgilenilen sistem bir atom ya da küçük bir molekül ise parçacıkların sayısı hala oldukça küçüktür, ancak eğer büyük sistemler ele alınıyorsa sistemin dalga fonksiyonunu tanımlamak açıkça olanaksız hale gelir.

Aşılabilir gibi görülen zorluklara rağmen, yine de bir metal ya da diğer malzemeler için herbir parçacığın tek tek koordinatları cinsinden çok-parçacık probleminin tam Hamiltonyenini görelî olmayan durumda yazarak başlayalım. Katı, birbirleri ve her ikisi arasında Coulomb etkileşmesinin olduğu, elektron ve çekirdek olmak üzere iki türden oluşan güçlü çiftlenimli bir sistemdir. Hamiltonyen (SI birimlerinde) böylece aşağıdaki terimleri içerecektir:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_I^2}{M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\bar{\mathbf{R}}_I - \bar{\mathbf{R}}_J|} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\bar{\mathbf{r}}_i - \bar{\mathbf{r}}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\bar{\mathbf{r}}_i - \bar{\mathbf{R}}_I|} \quad (3.1)$$

Burada i, j indeksleri elektronlar için ve I, J atomik çekirdekler için kullanılır, M_i çekirdeğin kütlesini gösterir, m elektronun kütlesidir, \vec{R}_I ve \vec{r}_i çekirdek ve elektron koordinatlarını temsil eder ve Z_I ise atom numarasını gösterir. Bu Hamiltonyen için özvektörleri ve özdeğerleri bulma çabaları yaklaşımlar gerektirir. Öncelikle, çekirdekler elektronlardan çok daha ağırdır ve bu yüzden hızları karşılaştırıldığında bağıl olarak düşüktür. Bu nedenle, elektron gevşemesi için zaman ölçeğinin atom hareketinin zaman ölçeğinden çok daha kısa olduğunu varsayılabilir, böylece elektron bulutunun herhangi bir anda tamamen gevşemiş olduğu varsayılabilir, atomlar bile örneğin titreşir. Bu, elektron ve atom hareketinin zaman ölçeklerini ayırmaya izin veren Born-Oppenheimer (BO) yaklaşımı olarak adlandırılır. Böylece denlem 3.1 'in terimleri, elektron durumları ile ilgili olanları atom çekirdekleri ile ilgili olanlardan ayrı olarak ele alınır. Ayrıca, BO yaklaşımı atom çekirdeği ve elektron bulutu arasındaki Coulomb etkileşimini tanımlayan terimi, yani denlem 3.1 'deki son terimi, elektronlar üzerine etkiyen bir dış potansiyel olarak yeni bir biçime sokmaya olanak sağlar. Born-Oppenheimer yaklaşımı çoğu durumda çok doğru olmasına rağmen her zaman uygulanmaz. Graphane bir örneğidir.

Böylece, bu çok-parçacık problemi, bir dış potansiyelde hareket eden elektronların kuvvetli bir şekilde etkileşen gazı ya da sıvısı için indirgenir ve elektronlar üzerine etkiyen Hamiltonyen:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} = T + W + V_{\text{ext}} \quad , \quad (3.2)$$

şelinde yazılabilir. İlk terim T , elektronların kinetik enerji operatörüdür. İkinci terim W , elektron-elektron etkileşiminden kaynaklanan Coulomb potansiyelidir ve üçüncü terim V_{ext} dış potansiyeldir, yani elektronlar ve çekirdek arasındaki etkileşimden kaynaklanan Coulomb potansiyelidir. Karşılık gelen toplam enerji E , denklemin 3.2 'deki \mathcal{H} 'nin beklenen değeridir yani,

$$E = \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle = T + W + \int d^3r V_{\text{ext}}(\vec{r}) n(\vec{r}) \quad (3.3)$$

burada T ve W sırasıyla kinetik enerji ve elektron-elektron etkileşim operatörlerinin beklenen değerlerini gösterir. Klasik fizikten, kendisi ile etkileşen bir yük yoğunluğunun Coulomb enerjisinin

$$E_{\text{Hartree}} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.4)$$

olduğu bilinmektedir. Bu terime Hartree enerjisi denilir ve denklem 3.3'deki orta terim W 'nin önemli bir parçasıdır. Başlangıçta Hartree enerjisi kendi kendine yapay bir etkileşim içerir. Ayrıca, elektronlar parçacık olduğu için, onların hareketleri her elektron etrafında yük yoğunluğundaki azalmayla ilgili olacaktır. Buna ilave olarak, elektronların kuantum mekaniksel doğası dışarlama prensibinden dolayı özel bir çeşit değişik tokuş korelasyonuna neden olur. Bu fazladan terimler genellikle değişik tokuş korelasyon enerjisi E_{xc} olarak adlandırılarak birlikte gruplandırılır.

3.3. Çok-Parçacık Problemini Çözmek İçin İlk Girişimler

DFT yaklaşımını tanımlamadan önce çok-parçacık problemini çözmek için, daha önce yapılanları kısaca özetlemek öğretici olur. Alüminyum gibi çok basit metal için gerçekten çok iyi çalışan serbest elektron modeli (FEM) ile başlayalım. O zaman, Hartree ve Hartree-Fock yaklaşımları ile ve son olarak da dalga fonksiyonun yerine temel değişken olarak elektron yük yoğunluğu kullanıldığı için DFT'nin ilk biçimi olarak düşünülen Thomas-Fermi modeli ile devam edilecek.

3.3.1. Serbest Elektron Modeli

Metaller için yukardaki elektron problemini ilk çözme girişimi serbest elektron modeli (FEM) oldu. Bu çok basit modelde, metallerde iletim elektronlarının fermiyonların ideal bir gazını oluşturduğu varsayılır, yani elektronların fermiyon istatistiğine uyduğu özelliği ile ideal bir gazda nötür gaz moleküllerinin yaptığına benzer bir yolla

elektronların birbirleriyle etkileştiği varsayılır. İyon merkezleri ve çekirdek sabit olarak alınır.

FEM, başlangıçta Sommerfeld'den dolayı, gümüş ve alüminyum gibi metalleri açıklamada başarılı olmuştur. Ancak bu bir metaldeki iletim elektronlarının serbest olduğu anlamına gelmez. Eğer olsaydı, bu metaller kısa sürede parçalanacaktı ve bilinen oldukça kuvvetli ve dirençli bağlar içeren maddeler olmayacaktı. Daha önce belirtildiği gibi, elektronlar Coulomb etkileşmesi yoluyla birbirleriyle ve çekirdek ile çok güçlü bir şekilde etkileşir. FEM çalışmalarının bu kadar iyi olmasının sebebi Landau hipotezinde formüle edilmesidir. Çok sayıda etkileşen parçacıktan oluşan bir sistemin sahip olduğu düşük uyarılmış durumlarda, kuasiparçacık olarak isimlendirilen parçacıkların kendileri görülebilir ve birçok durumda kuasiparçacık sisteminin enerji spektrumu etkileşen sistemin spektrumuna çok benzerdir. Fiziksel olarak, elektron sisteminde bir kuasiparçacığa diğer elektronların dağılımı ile düzenli bir şekilde çevrilmiş tek bir elektron gözüyle bakılabilir. Bu fikir, boşluk polarizasyonundan dolayı Dirac elektronunun yük normalizasyonuna benzerdir.

Bu yöneki diğer bir fikir, etkili bir potansiyelde hareket eden bağımsız bir elektron üzerine çok-elektron problemini tasarlamaktır. Bu DFT'nin Kohn-Sham formülasyonun kavramsal merkezidir. Bu temel öneme sahiptir, çünkü DFT'nin teoremleri çok genel ve güçlü olmasına rağmen görüleceği gibi, aslında yapılan hesaplamalar için pratik bir yöntem sağlamaz. Bunun için, Kohn-Sham yaklaşımına ihtiyaç duyulur.

3.3.2. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımları

Hartree yaklaşımı elektronların etkileşmediğini varsayar. Böylece her i elektron Schrödinger benzeri denkleminde uyar:

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}\psi_i(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (3.5)$$

Burada elektronlar bir $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ etkin potansiyelde hareket eder. Taban durum, en düşük öz durumların Pauli ilkelerine uyarak işgal edilmesiyle belirlenir. Bu yaklaşımın zorluğu ve büyük sınırlaması $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ 'nin biçimine karar vermektir.

Buna karşılık, Hartree-Fock yönteminde tek-parçacık dalga fonksiyonu $\psi_i(\vec{r})$ 'yi ayırmak yerine sistem için toplam bir dalga fonksiyonu kullanır. Toplam Hartree-Fock dalga fonksiyonu simetrik olur. Böylece iki elektron kuantum sayıları değiştiğinde işareti değişir yani değiş-tokuş etkisi yapısı ile dalga fonksiyonunu kurar. Fakat tek bir Slater determinantının kullanımından dolayı diğer elektron-elektron ilişkisi ihmal edilir. Aslında, değiş tokuş tanımı düşünülmelidir. Denklem 3.2 ile verilen Hamiltonyen Hartree-Fock dalga fonksiyonu üzerine etki eder ve çözüm varyasyon hesabı ile bulunur yani toplam enerji dalga fonksiyonun açılımında katsayılar göre minimize edilir. Spin yörünge çiftleniminin yokluğunda, Hartree-Fock dalga fonksiyonu bir Slater determinantı olarak yazılabilir. Hartree-Fock yaklaşımı büyük bir başarıya sahip olmuştur ve örneğin P3LYP gibi hibrid fonksiyonlarının gelişimine kadar kuantum kimyasında seçilen bir yöntem olmuştur.

3.3.3. Thomas-Fermi Teorisi

Dalga fonksiyonun yük yoğunluğu ile yer değiştirilmesi fikri 1927 de önerilmiştir ve elektronik yapı için Thomas-Fermi yaklaşımı olarak isimlendirilir. Dirac değiş tokuş enerjisini tanımlayan bir terim ilave ederek teoriyi geliştirdi. Sistemin toplam enerjisi E_{TF} olarak yazılır:

$$E_{\text{TF}} = C_1 \int d^3r n(\vec{r})^{5/3} + \int d^3r V_{\text{ext}}(\vec{r})n(\vec{r}) \quad (3.6)$$

şeklinde yazılır. Burada $C_1 = \left(\frac{3}{10}\right)(3\pi^2)^{2/3}$ ve $C_2 = -\left(\frac{3}{4}\right)\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$ dür. ilk terim kinetik enerjiyi tanımlar, daha sonrakiler elektron-çekirdek etkileşmesi, değiş tokuş ve sonuncu ise Hartree terimidir. Yukarıdaki açılımda, çok-elektron sisteminin kinetik enerji ve korelasyon terimleri homojen bir elektron gazı (HEG) varsayılarak

hesaplanır. HEG, DFT’de temel öneme sahiptir ve böylece burada onun tanımı ve ayrıca sık kullanılan r_s parametresinin tanımı tekrarlanacak. Homojen elektron gazının yoğunluğu n :

$$n = \frac{N}{\Omega} \quad (3.7)$$

şeklinde yazılır. Burada N , Ω hacmindeki elektronların toplam sayısıdır. Elektron yoğunluğu sıklıkla

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} \quad (3.8)$$

şeklinde tanımlanan r_s parametresi kullanılarak ifade edilir. Burada, r_s tam olarak bir elektron içeren bir kürenin yarıçapıdır. Yarıçapı daha büyük olanın elektron yoğunluğu daha düşüktür. Atom ve malzemelerde, elektron yoğunluğu homojen olmaktan uzaktır ve HEG yaklaşımının işe yaramadığını ortaya çıkarır. Thomas-Fermi teorisi herhangi nicel etkileyici sonuçlar üretmede başarısızdır, ancak dalga fonksiyonu yerine temel değişken olarak elektron yük yoğunluğunu kullanma fikri çok verimli olmasını sağlar. Sonuç olarak, denklem 3.6’daki tüm terimlerin yük yoğunluğunun integralleri olduğuna yani yük yoğunluğunun fonksiyonları olduğuna dikkat etmelidir.

3.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Aynı elektron sayılı fakat farklı dış potansiyelli fiziksel sistemler taban durumlarında farklı $n(\vec{r})$ yük yoğunluklarına sahiptir. Bu, örneğin her ikisi de 14 elektron içeren fakat çok farklı dış potansiyellere sahip olan C_2H_2 ve N_2 gibi iki molekülün durumda açıktır. İlginç bir şekilde, aynı zamanda tamamen geneldir ve kesin ifadedir ve yoğunluk fonksiyonel teorisinin (DFT) önemli bir parçasını oluşturur. Yukardaki örnek temel değişken olarak n yük yoğunluğunun kullanıldığı DFT’deki temel fikri göstermektedir.

Aşağıda, DFT'nin temel teoremleri verilecektir. Aynı zamanda DFT'nin uygulamalı kullanımında merkezi öneme sahip olan Kohn-Sham ansatzı da tanımlanacaktır. Amaç matematiksel detaylardan ziyade fikirler ve varsayımlar sunmaktır ve bu yüzden sadece teorinin en basit şekli yani dejenere olmayan, göreceli olmayan, spin-polarize olmayan durum açıkça ele alınacaktır.

3.4.1. Hohenberg-Kohn Teoremi

Hohenberg ve Kohn tarafından başlangıçta formüle edilen teoremler DFT'nin teorik temelini oluşturur. Göreceli olmayan zamandan bağımsız Hamiltonyen ile tanımlanan dejenere olmayan bir taban durumlu yüklü spinsiz fermiyonların sistemi (uygulamada, bir paramanyetik elektron sistemi) düşünülecek. Başlangıçta Hohenberg ve Kohn tarafından geliştirilen teori üç ifadeyle özetlenebilir.

1.İfade (Teklik): Herhangi bir gözlenebilirin taban durum beklenen değeri tam taban durum yoğunluğu $n(\vec{r})$ 'nin birim fonksiyonudur.

Bu nedenle örneğin, bir sistemin taban durum toplam enerjisi E daima ve açıkça $E[n]$ olarak yazılabilir.

2. İfade (Varyasyon Prensibi): Tam taban durum yoğunluğu toplam enerji fonksiyonu $E[n]$ 'yi minimum yapar.

Bu ifade en azından prensip olarak taban durum yük yoğunluğunun nasıl bulunacağını bir planını sunar. Sadece bütün olası yoğunlukları dener ve en düşük enerjiyi vereni seçer.

Üçüncü ifade için toplam enerji açılımı olan denklem 3.3'ü yeniden yazmak gerekir. Dış potansiyel ile birleştirilen enerji fonksiyonunun parçası, kinetik enerji ve elektron-elektron etkileşme enerjisini içeren yeni bir $F[n]$ fonksiyonu ile gösterilen geriye kalan terimlerden ayrılır. Toplam enerji fonksiyonu o zaman

$$E[n] = F[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\bar{r}) n(\bar{r}) \quad (3.9)$$

şeklinde yazılabilir.

3. İfade (Evrensellik): $F[n]$ fonksiyonu, $V_{\text{ext}}(\bar{r})$ 'den bağımsız olduğu anlamda genel bir olgudur.

Bu yüzden $F[n]$ 'nin matematiksel biçimi sisteme bakmaksızın aynı olacaktır. Bu plütonyum metali, hidrojen molekülü ve süperiletken bir seramik için aynı olacaktır.

Daha fazla ilerlemek için, Kohn ve Sham'ın yoluyla devam edilecek ve evrensel fonksiyon $F[n] = T[n] + W[n]$:

$$F[n] = T_s[n] + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{xc}}[n] \quad (3.10)$$

şeklinde tekrar yazılır. İlk terim $T_s[n]$, aynı yoğunluklu varsayımsal etkileşmeyen bir elektron gazının kinetik enerjisidir. İkinci terim klasik Coulomb etkileşmesi olarak tanınır. $E_{\text{xc}}[n]$ fonksiyonu değiş tokuş ve korelasyon enerjisi olarak isimlendirilir. Bütün çok-cisim etkileri $E_{\text{xc}}[n]$ 'de bulunur; diğerleri arasında, çok-parçacığın kinetik enerjiye katkısı ve Pauli dışarlama ilkesinin sebep olduğu etkiler. Anlamlı olan $T_s[n]$ terimi için $n(\bar{r})$ yoğunluğu etkileşmeyen parçacık sisteminin taban durum yoğunluğu olmak zorundadır, yani etkileşmeyen V -temsil olmak zorundadır. Bir yoğunluk bazı (lokal) dış potansiyel V_{ext} için Hamiltonyenin taban durum yoğunluğu ise V -temstir. Varyasyon prensibini uygulamak için her deneme yoğunluğunun V -temsil olduğunun araştırılması gereklidir.

İlke olarak, varyasyon ilkesi kullanılarak (Hohenberg-Kohn teoremindeki 2. ifade) denklem 3.9'dan taban durum yük yoğunluğu ve toplam enerjiyi hesaplamak mümkündür. Bunu yapmak için, toplam enerji fonksiyonunda iki geriye kalan bilinmeyen terimler, $E_{\text{xc}}[n]$ ve $T_s[n]$ fonksiyonlarının bilinmesi gerekir.

$E_{xc}[n]$ ile ilişkili olarak, birçok yaklaşık fonksiyon geliştirilmiştir ancak tam fonksiyonu bulmayı umamamız çünkü bu fonksiyon çok-cisim probleminin bütün zorluklarını merkezinde tutar. Daha şaşırtıcı olan, tek parçacık kinetik enerjisi $T_s[n]$ 'yi yoğunluğun bir fonksiyonu olarak tam olarak yazmak için tüm girişimler yine de göz ardı edilmiştir. Bu sonraki zorluk aslında varyasyon yönteminde toplam enerji ifadesini doğrudan kullanmamanın gerçek sebebidir. Bunun yerine Kohn-Sham eşitliği yardımı ile problem çözülür.

3.4.2. Kohn-Sham Eşitliği

Kohn-Sham eşitliğinin temel fikri, başlangıçta çok-parçacık problemini orijinal çok-parçacık sistemi olarak aynı taban durum yoğunluklu ($n(\vec{r})$) etkileşmeyen parçacık sistemi üzerinde tasarlamaktır. Bunun için, deklemler 3.10 ile tanımlanan $F[n]$ ile çok-parçacık sisteminin denklemler 3.9 ile verilen enerji fonksiyonunun varyasyonu gerçekleştirilir:

$$\delta E[n] = 0 \quad (3.11)$$

$$\mu = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = V_{\text{ext}} + \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (3.12)$$

ifadesini verir. Burada μ tamsayı parçacık sayısının gerekliliğine uygun Lagrange çarpanıdır. μ aynı zamanda kimyasal potansiyeldir.

Denklemler 3.12'deki $\delta E[n] / \delta n(\vec{r})$ ifadesi $n(\vec{r})$ 'ye göre $\delta E[n]$ 'nin fonksiyonel türevidir. Fonksiyon

$$F[\mathcal{O}] = \int d^3r f(r, \mathcal{O}(\vec{r}))$$

Şeklinde basit bir forma sahip olduğunda, yani $F, \phi(\vec{r})$ 'ye bağlı bir integral olduğunda (ancak $\phi(\vec{r})$ 'nin gradyenti değildir ya da Laplasyen gibi herhangi daha yüksek mertebeden türevleri değildir), o zaman fonksiyonun türevi

$$\frac{\delta F[\phi]}{\delta \phi} = \frac{\partial f}{\partial \phi}$$

olur.

$$E[n] = T_s[n] + \int d^3r V_{eff}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \quad (3.13)$$

ile verilir ve fonksiyonun türevi standart bir şekilde yazıldığındaki açılım varyasyonu verir,

$$\mu = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{eff} \quad (3.14)$$

Denklem 3.12'nin

$$V_{eff} = V_{ext} + \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (3.15)$$

sağlandığında denklem 3.14 şeklinde yazılabileceği görülür. V_{eff} isminin sebebi artık açıkça görülür. Ona etkileşmeyen elektronların hareket ettiği etkin dış potansiyel olarak bakılabilir. Denklem 3.15'deki son terim değiş-tokuş korelasyon potansiyeli olarak adlandırılır, yani

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (3.16)$$

yazılır. Etkin potansiyel V_{eff} , çok-parçacık problemini tek-parçacık formülasyonuna dönüştürür ve denklem 3. 13'e karşılık gelen Hamiltonyen \mathcal{H}_{eff} ,

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \quad (3.17)$$

şeklinde yazılır ve çiftlenimli Schrödinger benzeri denklemlerin bir kümesini verir, bunlar ayrıca Kohn-Sham (KS) eşitlikleri olarak da adlandırılır

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (3.18)$$

Denklem 3.18 için çözümler $\{\epsilon_{j,i}(\vec{r}) | \epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \epsilon_3 \leq \dots\}$, Kohn-Sham özdeğerleri ve özfonksiyonları (veya orbitaller) diye adlandırılır. Taban durum yoğunluğu aşağıdaki gibi verilir:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.19)$$

Burada toplam \mathcal{H}_{eff} 'in en düşük N öz durumları üzerindedir ve \mathcal{H}_{eff} doğrudan $n(\vec{r})$ 'ye bağlı olduğu için denklem 3.19 ifadesi denklem 3.18'deki N tane tek elektron denklemleri arasındaki çiftlenimi oluşturur. Denklem 3.18 için bilinen çözümlerle, kinetik enerji terimi T_s , denklem 3.18 ile verilen Kohn-Sham eşitliği soldan ψ_i^* ile çarpılarak, i üzerinde toplam ve bütün uzay üzerinden integral alınarak tam olarak hesaplanabilir, yani

$$T_s = \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int d^3r V_{\text{eff}}(\vec{r}) n(\vec{r}) \quad (3.20)$$

yazılır ve böylece $T_i[n]$ fonksiyonunun değerini hesaplayan problem çözülür. Yukarıda özetlenen Kohn-Sham yaklaşımıyla, deneysel veriler kadar çok daha karmaşık şekilli etkileşim hesaplarının sonuçlarının doğrulukla karşılaştırıldığı, çok-elektron sisteminin taban durum özelliklerini hesaplamak mümkün olmuştur.

3.4.2.1. Toplam Enerji

Son olarak, denklem 3.13, denklem 3.15, denklem 3.16 ve denklem 3.20 birleştirilerek, toplam enerji için

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int d^3r V_{xc}[n]n(\vec{r}) + E_{xc}[n] \quad (3.21)$$

açılımı elde edilir. Görünüşe göre toplam enerjinin, beklentinin aksine Kohn-Sham özdeğerlerinin toplamına eşdeğer olmadığı dikkate değerdir. Matematiksel olarak, Kohn-Sham özdeğerleri, elektron sayılarının korunmasını gerektiren sınırlamayı ele almak için tanıtılan Lagrange çarpımlarından başka bir şey değildir.

3.4.3. $E_{xc}[n]$ Yaklaşımları (Değiş-Tokuş Korelasyon Yaklaşımları)

Henüz tartışılacak olan toplam enerji fonksiyonundaki terimlerden biri de değiş-tokuş korelasyon enerjisi E_{xc} 'dir. Bu terim yaklaşık olmak zorundadır ve tam bir varyasyon prensibi yoktur. Bu, yaklaşık enerji fonksiyonunun minimize edilmesiyle elde edilen enerjinin, tam taban durum enerjisinden daha yüksek derecede olacağına garanti olmadığı anlamına gelir. Ayrıca tam taban durum yük yoğunluğu genel anlamda yaklaşık enerji fonksiyonunu minimize etmeyecektir. Ancak varyasyon prensibi yine de kullanılacaktır ve ortaya çıkan yoğunluk taban durum yoğunluğu olarak alınacaktır.

3.4.3.1. Değiş-Tokuş Korelasyon Boşluğu

$E_{xc}[n]$ için yaklaşımlar ele alındığında değiş-tokuş korelasyon boşluğu $n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$ kullanışlı bir kavram olur. Ayrıca bazen Fermi-Coulomb boşluğu diye de adlandırılır ve onun tanımı \vec{r}' 'de bir tane olduğu biliniirse \vec{r} 'de bir parçacığın bulunma olasılığı olan çift-korelasyon fonksiyonunu içerir. Değiş-tokuş korelasyon boşluğunun fiziksel kaynağı, elektronların elektrik alanı dışarıda bırakacak şekilde hareketlerini ilişkilendirecek olmasıdır. Elektron eşit ve zıt bir yük içeren elektron yoğunluğundaki bir boşluk ile soldan çevrilidir. Kohn-Sham denkleminde görüldüğü gibi değiş-tokuş korelasyon enerjisi, o zaman fiziksel olarak değiş-tokuş korelasyon boşluğu ile elektronlarının etkileşiminden kaynaklanan enerji olarak yorumlanabilir. Böylece, değiş-tokuş korelasyon enerjisi

$$E_{xc}[n] = \int d^3r d^3r' n(\vec{r}) W(\vec{r}, \vec{r}') n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (3.22)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $W(\vec{r}, \vec{r}')$ etkileşme potansiyelidir. Elektron-boşluk sistemlerinin yük nötralliği doğrudan

$$\int d^3r' n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') = -1 \quad \forall \vec{r} \quad (3.23)$$

şeklindeki yük korunumu toplam kuralına yol açar. Bu toplam kuralın, elektronun toplam yükü ve değiş-tokuş korelasyon boşluğu sıfıra vardığı için, sağlanması gerekir. İlginç bir sonucu da şudur ki, eğer etkileşme potansiyeli $W(\vec{r}, \vec{r}')$ sadece parçacıklar arasındaki mesafeye bağlıysa yani $W = W(|\vec{r}, \vec{r}'|)$ şeklinde ise, o zaman sadece değiş-tokuş korelasyon boşluğunun küresel ortalaması E_{xc} 'ye katkıda bulunur.

3.4.3.2. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA), tam $E_{xc}[n]$ 'nin LDA fonksiyonu ile yer değiştirmesinden oluşur:

$$E_{xc}^{LDA} [n] = \int d^3r n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n). \quad (3.24)$$

Burada $\epsilon_{xc}(n)$, $n(\vec{r})$ yoğunluklu homojen bir elektron gazının parçacığı başına değiş-tokuş ve korelasyon enerjisidir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisinin varyasyonu olarak denklem 3.16 ile tanımlanan değiş-tokuş korelasyon potansiyeli LDA'nın basit bir formu olarak düşünülür. Denklem 3.24'ün varyasyonu

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\partial(n\epsilon_{xc})}{\partial n} \quad (3.25)$$

Şeklinde yazılır. $\epsilon_{xc}(n)$ için birçok ifade geliştirilmiştir. LDA değiş-tokuş korelasyon boşluğunun küresel olduğu ve çeşitli fiziksel kriterlere dayanan diğer bağıntılar kadar denklem 3.23 ile verilen yük korunumu toplam kuralını sağladığı gösterilebilir. Yaygın kullanılan tüm fonksiyonların spin serbestlik derecesini adresleyebilmek için aslında spin yoğunluk fonksiyonları olduklarına dikkat etmelidir. Spin yoğunluk fonksiyonlarında spin yukarı için ve spin aşağı için olmak üzere iki yük yoğunluğu tanımlar.

LDA homojen elektron gazından elde edildiği için yalnız yavaş değişen yoğunluklu sadece sistemler için iyi çalışması beklenir. Ancak, LDA uygulanabilirliği bunun ötesine gider ve homojen olmayan olarak kabul edilen sistemler için bile iyi sonuçlar üreteceği kanıtlanmıştır. Bu başarı için bir neden, eğer etkileşme potansiyeli sadece parçacıklar arasındaki mesafeye bağlıysa yaklaşık boşluğun gerçek boşluğa çok benzer olmak zorunda olmadığı gerçeğinden bulunmalıdır. E_{xc} 'ye etki edecek olan tek parçası olduğu için küresel ortalamanın iyi bir yaklaşım olduğu oldukça açıktır. LDA'nın bu kritere uygun olduğu açık bir şekilde doğrulanmıştır. Tam boşluk kötü bir şekilde üretilir ancak küresel ortalama çok iyi üretilir. LDA'nın yük korunumu toplam kuralına uyması için diğer bir sebep de, hataların sistematik bir iptalinin sunulmasının zorunlu olmasıdır.

3.4.4. Daha Ayrıntılı Fonksiyoneller

LDA beklenenden çok daha iyi çalışmasına rağmen, sistematik hatalar yapar. Örneğin LDA, çok küçük örgü parametreleri ve çok büyük hacimsel modüle sebep olan bağlanmayı abartır. DFT'nin ortaya çıkışından beri, yoğunluk gradyentlerinde LDA'yı daha yüksek mertebeye çıkarmaya çalışılmıştır, fakat bu 1990'lara kadar geliştirilen son yararlı açılım değildir.

3.4.4.1. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)

Yük yoğunluğu ve grandiyentleri gibi bazı genel yöntemlere bağlı olduğu var sayılan E_{xc} üzerinde yapılan genel bir yaklaşım, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımları (GGA) diye adlandırılan bir yaklaşım ailesine yol açmaktadır. İfadede bulunan yoğunluğun birinci dereceden gradyentinin büyüklüğüne izin verilirse, değiş-tokuş korelasyon enerjisi

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r n(\vec{r}) f(n, |\nabla n|) \quad (3.26)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $f(n, |\nabla n|)$ çeşitli kriterlere göre çok iyi davranan sonuç fonksiyonunun modellendiği bazı fonksiyonlardır. Perdew ve arkadaşları bu yolla fonksiyonları kurmuştur. GGA'daki değiş-tokuş korelasyon potansiyeli $n, |\nabla n|, \nabla^2 n$ ve $\nabla n \cdot \nabla |\nabla n|$ tipindeki terimleri içeren karmaşık bir ifade olur. Fonksiyon

$$F[\varnothing] = \int d^3r f(\vec{r}, \varnothing(\vec{r}), \nabla \varnothing(\vec{r}))$$

biçiminde olduğunda, fonksiyonun türevi:

$$\frac{\delta F[\varnothing]}{\delta \varnothing} = \frac{\partial f}{\partial \varnothing} - \nabla \cdot \frac{\partial f}{\partial \nabla \varnothing}$$

şeklindedir. Değiş-tokuş korelasyon boşluğunu modelleyerek LDA ötesine gitmek ya da kurulan bu gibi alternatifler için girişimler, genellikle yerel olmayan ya da yarı yerel olmayan yoğunluk yöntemi olarak sınıflandırılır. Perdew ve arkadaşları tarafından geliştirilen yöntemler, aynı zamanda gradyent kullanılarak ortalama boşluğun tanımı geliştirilirken, LDA'nın çekici özelliklerini koruyan fonksiyonları verir. Birçok durumda bu fonksiyonlar LDA'dan daha üstündür ve bu nedenle modern DFT hesaplamalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

3.4.4.2. Orbital-Bağımlı Fonksiyoneller

GGA birçok yönden, LDA'ya göre bir adım önde olmasına rağmen, hala kuvvetli bir şekilde bağlantılı sistemler ile ilgili olan uzun süreli problemleri çözmez. Bu çeşit sistemlere örnek, geçiş metal oksitler, lantanitler, aktinitler ve ağır fermiyon sistemlerdir. Görünüşe göre, korelasyonun tanımlanmasında gelişmeye yer vardır. Kendi kendine etkileşme düzetmesinde (SIC), elektron-elektron etkileşimesinin bilinen işlemlerinde sunulan yapay kendi kendine etkileşimler ortadan kaldırmaya çalışılır. Kendi kendine etkileşimler Hartree-Fock yaklaşımında ve tam değiş-tokuş (EXX) yöntemlerinde tam olarak iptal edilmiştir. Ancak bu yöntemler başka dezavantajlara sahiptir. Bir başka yöntem de, U parametresi aracılığıyla oluşturulan orbital-bağımlı etkileşimdeki $LDA+U$ 'dur. Tarihsel olarak, elektronik yapı hesaplamalarında bir Hubbard U 'nun etkisini dahil etmek için ilk girişimler Lopez-Aguilar ve Costa-Quintana tarafından yapılmıştır. Fakat bundan önce bile Hartree-Fock yaklaşımında bunun nasıl yapılacağı tartışmasının yolu vardır. Yaklaşık bir on yıl sonra Anisimov ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği NiO'e uygulamaları ve Boring ve arkadaşlarının bağımsız çalışmaları olan Ce metaline uygulamaları gelir.

3.4.4.2. Hibrid Fonksiyoneller

LDA ve GGA fonksiyonları katı hal için iyi çalışır fakat atomlar ve moleküller için daha az çalışır. Kuantum kimyasında, bu nedenle, B3LYP benzeri hibrid (karma) fonksiyonlar çok popüler olmuştur. Hibrid fonksiyonları orbital-bağımlı Hartree-Fock parçası ile açık yoğunluk fonksiyonunun birleştirilmesiyle oluşturulur. Parametrelerdeki katsayılar atomik ve moleküllere fit edilmesiyle belirlenir [20].

3.5. Yoğunluk Fonksiyonel Hesaplamalarında Öz Uyum

Hohenberg-Kohn teoremi enerjinin değişken olduğunu gösterir ve bu kullanımda kolaylık sağlar. Gerçek taban durum yoğunluğu enerjisi en aza indiren yoğunluktur. Yaklaşımlar $E_{xc}[\rho]$ için yapıldığı zaman, LDA gibi, artık doğru bir varyasyon prensibi yoktur ve tam taban durum enerjisinden daha yüksek olacak şimdiki yaklaşık enerji fonksiyonelinin minimize edilmesiyle enerjinin elde edilmesinin garantisi yoktur. Açıkça o zaman, farklı yaklaşımların bağlı niteliği hangisinin daha düşük enerji verdiğini belirleyerek tespit edilemez. Ayrıca, doğru taban durum yoğunluğu genelde yaklaşık fonksiyonellerin kullanılarak belirlendiği gibi toplam enerjisi minimize eden yoğunluk değildir. Aslında tam taban durum yoğunluğunun yaklaşık fonksiyonellerden belirleyeceği şey için reçete yoktur. Bu yüzden, hesaplamalar yaklaşık enerjinin minimize edilmesiyle devam eder, ancak sonuçta elde edilen enerji gerçek taban durum enerjisinden daha düşük (ya da daha yüksek) olmalıdır. Enerji fonksiyoneli için iyi bir yaklaşım iyi bir enerji ve yoğunluk vermeli ve prosedür gerçek enerji fonksiyoneli için tam olur.

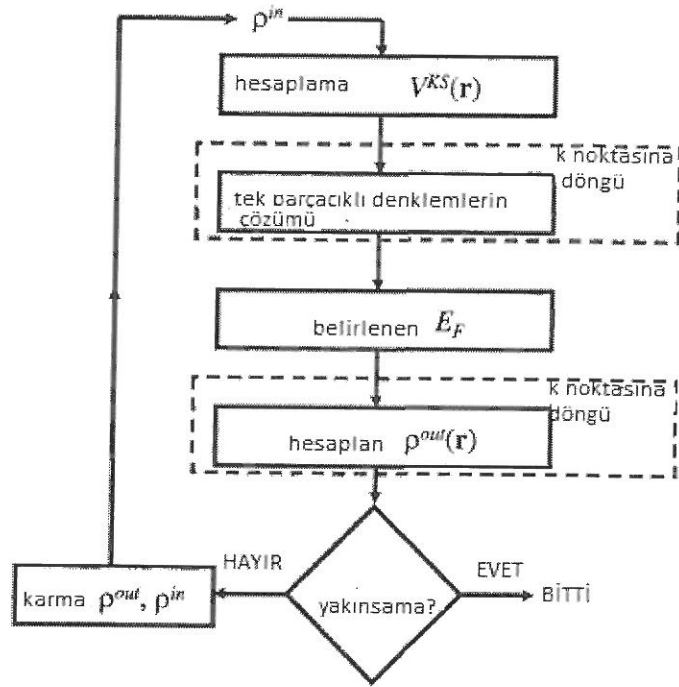
$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{ei}[\rho] + E_H[\rho] + E_{ii}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.28)$$

Bu ifadede görülen tek parçacığın kinetik enerjisi $T_s[\rho]$ bilinmediği için, minimasyon KS denklemleri aracılığıyla yürür. O zaman varyasyon, orbitallerle ya da temel bir küme açılımında $c_{i\alpha}$ katsayıları ile ilgilidir. Belirlenmiş bir baz ile, değişebilen yalnızca parametreler vardır, aksi takdirde baz fonksiyonlarını belirleyen ek parametreler vardır. Herhangi bir durumda, bu problem şu şekilde ifade edilebilir:

$$E[\rho] = E_{ii}[\rho] + \sum_{\text{occ}} \epsilon_i + E_{xc}[\rho] - \int d^3r \rho(\vec{r}) \left(V_{xc}(\vec{r}) + \frac{1}{2} V_H(\vec{r}) \right) \quad (3.29)$$

Denklem 3.29 ile verilen enerji fonksiyonelinin minimize ederek katsayıları bulmak, orbitallerin ortonormal kalmasını sağlayan kısıtlamaya maruz bırakmaktır.

$c_{i\alpha}$ 'ya göre toplam enerjinin doğrudan minimasyonu, Bendt ve Zunger tarafından önceleri önerilmiştir ve Car-Parrinello'nun (CP) ve ilgili yöntemlerin merkezinde yer almaktadır. Yine de, potansiyel hesaplamadaki avantajlarına rağmen bu çeşit yaklaşım düzlem dalga olmayan baz kümelerinin kullanıldığı yöntemler için henüz popüler olmamıştır. Bu optimizasyon probleminin karmaşıklığının bir sonucu, çok yerel uç noktalı yüksek derecede lineer olmayan nesnel fonksiyoneller ve küçük problemler için bile binlerce ya da yüzlerce parametrenin olmasıdır.



Şekil 20.2. Öz uyumlu yoğunluk fonksiyonel hesaplamaları için akış şeması.

$$\{T + V_{ei}(\bar{r}) + V_H(\bar{r}) + V_{xc}(\bar{r})\} \varphi_i(\bar{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\bar{r}) \quad (3.30)$$

$$\rho(\bar{r}) = \sum_{occ} \varphi_i^*(\bar{r}) \varphi_i(\bar{r}) \quad (3.31)$$

Bu karışıklıklardan dolayı, geçmişte baskın olan yaklaşım, yukarıda verilen denklem 3.30 ve denklem 3.31'in sırayla tekrarlı bir şekilde çözülmesiyle yoğunluğun artırılmasıdır. Bu, şekil 3.2'de gösterilen standart kendi kendine tutarlılık döngüsünün temelidir.

$$(\mathbf{H} - \epsilon_i \mathbf{S}) \mathbf{c}_i = 0 \quad (3.32)$$

Denklem 3.32'nin köşegen olduğu yük yoğunluğunun verilmesi, orbitallerin ortonormal olduğunu ve gözden kaçan orbitallerin olmadığını temin eder. Bu tüm yerel uç değerleri neredeyse ortadan kaldırır. Elde edilen yük yoğunluğu denklem 3.31 kullanılarak özvektörlerden oluşturulur ve daha sonra bir sonraki tekrarı için artırılmış girişlere yer vermek için giriş ile karıştırılır. En basit karışım düzeni saf karışımdır:

$$\rho_{iç}^{j+1} = (1-\alpha)\rho_{iç}^j + \alpha\rho_{dış}^j \quad (3.33)$$

Burada üst simge tekrarlama sayısını ifade eder ve α bir karışım parametresidir. Yeterince küçük α için, iterasyon yakınsar. Ancak yakınsamanın yarıçapı küçük olabilir ve özellikle metalik ve / ya da manyetik sistemler için birim hücrenin büyüklüğü artarken hızlı bir şekilde küçülme olur.

Optimizasyon için bu, hiyerarşik bir yaklaşımdır. Köşegenleştirme bir optimizasyon (kalanların minimasyonu) olarak görülmelidir, bu hiyerarşinin en alt seviyesidir. Bir optimizasyon (giriş ve çıkış yoğunlukları arasındaki farkın minimize edilmesi) gözüyle bakılan bir sonraki seviye, kendi kendine tutarlı bir yük yoğunluğu için araştırmadır.

Tam özvektörler, yük yoğunluğunun yetersiz olduğu daha önceki iterasyonları içeren kendi kendine tutarlılık için iterasyonların her adımında mevcut bulunan tek parçacık Hamiltonyeni için (denklem 3.32) hesaplanır. Ancak bunlar az ilgilidir; ilgili olan özvektörler sadece kendi kendine tutarlı yük yoğunluğu için olanlardır. Daha önceki iterasyonlarda, yaklaşık özvektörler de hizmet etmişti. Bu gözlem, CP yönteminde yararlı bir fikir verir ve düzlem dalga olmayan yaklaşımları hızlandırmak için yollar önerir.

Özvektörlere ve giriş yük yoğunluğuna optimize edilecek bağımsız nicelikler olarak bakılabilir. Kendi kendine tutarlılık için iterasyon minimuma doğru hareketin bir dizisinden başka birşey değildir. Hiyerarşik yaklaşımda, özvektör hareketleri geçerli yoğunluk için kesin çözümdür, fakat yük yoğunluğunun hareketleri karışım ile belirlenir. Gerçek yük yoğunluğu göz önüne alındığında, özvektörlerin tek bir hareketi gerçek minimumu verir. Bununla birlikte, tek parçacık Hamiltonyeninin yoğunluğa

karmaşık doğrusal olmayan bağılılığı yük yoğunluğunun daha az etkili hareket etmesini sağlar.

CP yönteminde, özvektör hareketleri tam köşegenleştirmeden ziyade arıtmanın tekrarına dayanmaktadır. Tekrarlı köşegenleştirmenin bir ya da daha fazla adımı, bir yük yoğunluğu hareketini kurmak için kullanılan arıtılmış özvektörleri oluşturmak için kullanılır. Düzlem dalga baz kümeleri için, algoritmaya bağlı FFT tam köşegenleştirme için ihtiyaç duyulan zamanın küçük bir kısmında bu arıtmaları yapmak için kullanılabilir. Böylece ihtiyaç duyulan iterasyonların toplam sayısında bir artış görülmesine rağmen, maliyeti özellikle büyük sistemler için çok daha düşüktür. Bu, en azından bir parça da olsa, CP yönteminin verimliliğinin temelini oluşturur.

CP'ye benzer algoritmaların niçin sıklıkla ortaya çıktığı sorunu, düzlem dalga olmayan yöntemlerine henüz büyük ölçüde uygulanmamıştır. Elbette yük yoğunluğu ile birlikte dalga vektörlerinin iterasyonla arıtılmasının temel fikri, bir baz kümesinin kullanıldığı herhangi bir yöntem için uygulanabilir. İlk komplikasyon, algoritmaya dayalı CP yapmaya değer olduğu için, iterasyon ile arıtmaya dayanan bir özvektör hareketinin tam köşegenleştirme kullanılandan çok daha hızlı olabilmesidir. İkincisi, bu arıtmaların doğru özvektörlere hızlı bir şekilde yakınsama eğiliminde etkili olması gerektiğidir. Bu, LAPW yöntemi dahil edilerek, dik olmayan baz setleri ve zayıf durum matrisleri ile teknik olarak zor olabilir.

Düzlem olmayan dalgaların baz kümelerinin temel varoluş nedeni, malzemeler için zor pseudo potansiyeller ile denklem 3.32 ile verilen sürekli eşitliğin boyutunu azaltmaktır. Düzlem dalga metoduna dayalı olarak, Hamiltonyen matrisinin sentezini yapmak, onu köşegen hale getirmekle karşılaştırıldığında genellikle önemsizdir.

İterasyon ile arıtmada önemli bir adım dalga fonksiyonları üzerinde Hamiltonyenin etkisidir. Bu ya Hamiltonyen matrisini sentezleyerek ve daha sonra matris-vektör çarpımları yaparak ya da doğrudan CP yöntemindeki gibi yapılabilir.

3.6. Spin-Polarize Sistemler

Spin-polarize sistemler için DFT'nin geliştirilmesinde, yük yoğunluğu bir manyetizasyon yoğunluğu $m(\vec{r})$ ile değerlendirilir. Bu genel olarak sürekli üç boyutlu bir vektör alanıdır, yani $m(\vec{r})$ 'nin hem büyüklüğü hem de yönü konumdan konuma değişir. Özellik olarak, manyetizma yoğunlukla lineer değildir, yani manyetizasyonun yönü aslında konumdan konuma değişiklik gösterir. Bu lineer olmama özelliği birçok sebepten kaynaklanır, örneğin spin spirallere yol açan Fermi yüzey etkileri, üç köşeli örgü sistemlerindeki gibi değiş-tokuş etkileşmelerinin engellenmesi ya da spin-yörünge ve değiş-tokuş arasındaki U_3P_4 'dekine benzer ve MnSi'un sarmal manyetik düzenine yol açan Dzyaloshinski-Moriya etkileşimine benzer diğer rölativistik etkiler. Ancak birçok ilginç manyetik sistemler ya lineerdir ya da yaklaşık olarak lineerdir. Bu durumda ilk tartışılan $m(\vec{r})$ 'nin yöne bağlılığı bir işarete zorlar ve bu nedenle teori, biri spin-yukarı yoğunluğu $\rho_\uparrow(\vec{r})$ ve diğeri spin-aşağı yoğunluğu $\rho_\downarrow(\vec{r})$ olmak üzere iki skaler alan terimiyle formüle edilir. O zaman

$$\rho(\vec{r}) = \rho_\uparrow(\vec{r}) + \rho_\downarrow(\vec{r}) \quad (3.34)$$

ve

$$m(\vec{r}) = \rho_\uparrow(\vec{r}) - \rho_\downarrow(\vec{r}) \quad (3.35)$$

olur.

Bu durumda Hohenber-Kohn teoremi, spin yoğunluklarının varyasyonel bir fonksiyoneli olan gerçek taban durum toplam enerjisinin durumu için geliştirilir.

$$E = E[\rho, \mathbf{m}] = E[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \quad (3.36)$$

Eşitliğin ilk kısmı lineer olmayan durumda uygulanır. Enerji o zaman denklem 3.28'deki gibi ayrılmış olabilir. Coulomb terimleri toplam yoğunluğun fonksiyonellerine kalır, fakat T_s ve E_{xc} iki spin yoğunluğunun fonksiyoneli olur.

Varyasyon prensibi spin yoğunluk fonksiyonel teorisinin spin polarize KS denklemlerini oluşturmak için istenir.

$$(T + V_{ei}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc,\sigma}(\vec{r}))\varphi_{i\sigma}(\vec{r}) = \epsilon_{i\sigma}\varphi_{i\sigma}(\vec{r}) \quad (3.37)$$

burada σ spin indeksidir ve elektron sayımı ile tekrar belirlenen en yüksek işgal edilen yörünge ile

$$\rho_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{occ} \varphi_{i\sigma}^*(\vec{r})\varphi_{i\sigma}(\vec{r}) \quad (3.38)$$

olur ve

$$V_{xc,\sigma} = \frac{\delta E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\delta \rho_{\sigma}(\vec{r})} \quad (3.39)$$

yazılır. Daha sonra toplam enerji ifadesi

$$E = E_H + \sum_{occ} \epsilon + E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] - \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} V_H(\vec{r})\rho(\vec{r}) - \int d^3\vec{r} \{ \rho_{\uparrow}(\vec{r})V_{xc,\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})V_{xc,\downarrow}(\vec{r}) \} \quad (3.40)$$

olur. Burada Coulomb sisteminin Hartree potansiyelinin iki katlı Hartree enerjisi olduğu gerçeği üstü kapalı olarak kullanılıyor.

Bu eşitlikler spin-polarize olmamış durumda olduğu gibi kendi kendine tutarlı olacak şekilde çözülmelidir. Farklılıklar şunlardır:

1. Yoğunluk iki spin yoğunluğu ile yer değiştirilir.
2. İki spin bileşeni için KS orbitallerinin ayrı kümeleri vardır ve tek parçacık denklemlerinin iki kümesinin onları elde etmek için çözülmesi gerekir.
3. V_{xc} spin bağımlıdır; bu açık bir şekilde spine bağlı olan tek parçacık Hamiltonyeninde tek terimdir.

4. Toplam enerji açılımında E_{xc} iki spin yoğunluğunun bir fonksiyoneldir. E_{xc} spin polarize çözümlerden yanadır, T_s spin polarize çözümlere karşıdır. Bir malzeme manyetik olsun ya da olmasın bu terimler arasındaki dengeye bağlıdır.

Son olarak ilave serbestlik derecesi spin yoğunluğu içerdiğinden dolayı, spin polarize KS denklemleri genellikle farklı sabit spin konfigürasyonlarına karşılık gelen çok fazla kendi kendine tutarlı çözümlere sahiptir. Bunları belirleyen taban durumdur (en düşük enerji) ve eğer gözden kaçırılmış herhangi bir çözüm varsa ayrıntılı bir araştırma gerektirebilir. Bununla birlikte değişmez spin-moment yöntemi olarak bilinen zorlamalı yoğunluk fonksiyonel tekniği ferromanyetik sistemlerde araştırmayı büyük ölçüde kolaylaştırır.

3.7. LAPW Yöntemi

3.7.1. Genişletilmiş Düzlem Dalga Yöntemi

LAPW yöntemi esas olarak Slater'in orijinal genişletilmiş düzlem dalga (APW) yönteminin değişikliğe uğramış bir halidir. Bu nedenle LAPW yönteminin açıklamasına başlamadan önce, APW yönteminin konu ile ilgili yönleri ve LAPW yönteminin değişikliği için nedenler gözden geçirilecek.

Slater, APW yöntemini geliştirdiği 1973'deki makalesinde, açık ve kesin olarak yöntemin özünü ve onun nedenini belirtmiştir: Bir atom çekirdeği yakınında potansiyel ve dalga fonksiyonları bir atomda şunlara benzerdir, onlar güçlü bir şekilde değişen ama yaklaşık küreseldir. Diğer taraftan, atomlar arasındaki boşlukta hem potansiyel hem de dalga fonksiyonları düzdür. Bu nedenle boşluk bölgelere ayrılır ve bu bölgeler içinde farklı baz açılımları kullanılır: üst üste gelmeyen atom merkezli küre içinde Schrödinger denklemlerinin radyal çözümleri (şekil 3.3) ve aradaki bölgede kalan düzlem dalgalar.

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} \sum_G c_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\hat{r}) & r \in S \end{cases} \quad (3.41)$$

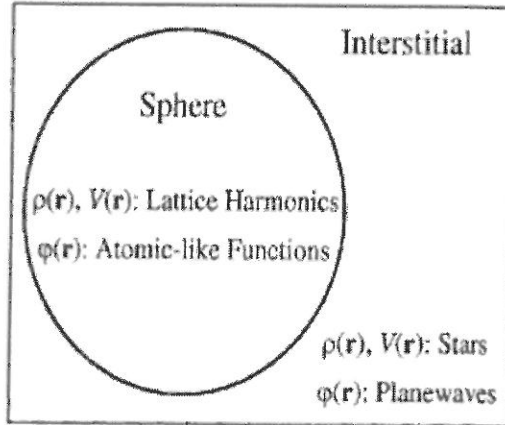
Burada φ bir dalga fonksiyonudur, Ω hücre hacmidir, u_l ise

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] ru_l(r) = 0 \quad (3.42)$$

ifadesinin düzgün bir çözümdür. Burada c_G ve A_{lm} genişleme katsayılarıdır. E_l bir parametredir, V kürede potansiyelin küresel bileşenidir ve Rydberg birimleri varsayılmıştır. Denklem 3.42 ile tanımlanan radyal fonksiyonlar küre sınırında yok olan aynı Hamiltonyenin herhangi bir öz durumu için ortogonaldir. Bu Schrödinger denkleminde dikkat edilerek görülür,

$$(E_2 - E_1) ru_l(r) u_2(r) = u_2 \frac{d^2 ru_l(r)}{dr^2} - u_l \frac{d^2 ru_2(r)}{dr^2} \quad (3.43)$$

burada $u_1(r)$ ve $u_2(r)$ farklı E_1 ve E_2 enerjilerinde radyal çözümlerdir. Üst üste binme bu bağıntı kullanılarak ve kısmi integral alınarak oluşturulmuştur: Eğer ya $u_1(r)$ ya da $u_2(r)$, diğer terimler ortadan kalkarken küre sınırlarında yok olursa, yüzey terimleri de yok olur.



Şekil 21.3. APW ve LAPW yöntemlerinin ikili temsili.

Şekil 3.3'de APW ve LAPW yöntemlerinin ikili temsili görülmektedir. Starlar ve örgü harmonikleri düzlem dalgaları simetrik yapar ve küresel harmonikler yoğunluk ve potansiyeli temsil etmek için kullanılır.

Slater, radyal fonksiyonlar E_l özdeğere eşit olmak koşuluyla küresel bir potansiyelde çözümler iken, düzlem dalgalar sabit bir potansiyelde Schrödinger denkleminin çözümleri olduğuna dikkat ederek seçtiği bu özel fonksiyonları kullanır. Potansiyel için bu yaklaşım basittir ama bazı durumlarda uygun olabilir. Aslında muffin-tin (MT) yaklaşımı geçiş metallerinin ve bileşiklerin özelliklerini açıklamak için APW kodlarında yaygın olarak kullanılırdı. MT yaklaşımları sıkı paketli malzemeler için (fcc ve ideal $\frac{c}{a}hcp$) çok iyidir. Bu daha az iyidir ama bcc ve ilgili olan malzemeler (örneğin CsCl yapı) için yine de uygundur ve yer simetrisi ve koordinasyon azalması olarak giderek daha az güvenilir hale gelir.

Denklem 3.41 tarafından tanımlanan ikili gösterim, kinetik enerji için iyi davranışlı iken küre sınırlarında sürekli olmayı garantilemez. Bundan dolayı, bu sınırlamayı dayatmak gereklidir. APW yönteminde bu, düzlem dalgaların küresel harmonik genişlemesi yoluyla $c_{\vec{G}}$ 'nin terimlerinde A_{lm} katsayılarını tanımlayarak yapılır. Her lm bileşenlerinin katsayısı küre sınırlarında eşleşir. Bu nedenle bir kısım cebirden sonra

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l(R)} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} j_l \left(|\vec{k} + \vec{G}| R \right) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{G}) \quad (3.44)$$

olur. Burada başlangıç kürenin merkezinde alınır ve R küre yarıçapıdır. Bu nedenle A_{lm} düzlem dalga katsayıları, $c_{\vec{G}}$ ve enerji parametreleri E_l tarafından tam olarak belirlenir. Bunlar APW yönteminde varyasyon katsayılarıdır. \vec{G} ile gösterilen ve kürelerdeki radyal fonksiyonlarla eşleşen aradaki tek düzlem dalgalardan oluşan özel fonksiyonlar genişletilmiş düzlem dalgalardır, ya da APW'lerdir.

Eğer E_l varyasyon katsayısından ziyade sabit bir parametre olarak alınsaydı, APW yöntemi bir baz olarak APW'lerin kullanımıyla basitçe aynı olurdu. Bu standart sürekli denklem ile sonuçlanır. Sürekli denklemin çözümü o zaman bant enerjileri ve dalga fonksiyonları ortaya çıkaracaktır. Ne yazık ki bu uygulanabilir bir yol değildir. APW'ler

küre içinde Schrödinger denkleminin çözümleridir, ancak sadece E_l enerjisinde; bant enerjileri bu referansdan saparken, onların dalga fonksiyonlarında değişikliklere izin verecek varyasyonel özgürlüğü yoktur. Dolayısıyla E_l bant enerjisine eşit küme olmalıdır. Bu, enerji bantlarının (sabit bir k-noktasında) tek köşegenleştirmeden elde edilemeyeceği anlamına gelir. Sürekli determinantı enerjinin bir fonksiyonu olarak çözmek ve onun köklerini belirlemek gereklidir.

APW yöntemiyle bir başka zorluk da, muffin-tin yaklaşımından sapmış seviyenin ötesinde genel bir kristal potansiyelini kullanmak için onu genişletmenin zor olmasıdır (ama imkânsız değildir). Bu, E_l 'nin en uygun varyasyonel seçiminin bu durumdaki bant enerjileri için E_l 'yi kümeleyerek daha fazla verilmeyeceğindedir. Özellikle farklı bantlar kürenin içinde (örneğin d_{z^2} v.s. $d_{x^2-y^2}$) genel olarak farklı orbital özelliklerine sahip olacaktır. Ancak küresel olmayan bir potansiyelde bu orbitaller farklı etkin potansiyelleri görür ve bu radyal fonksiyonları belirlemek için kullanılan küresel ortalamadan farklıdır [21].

4. BÖLÜM

WIEN2K PROGRAMI

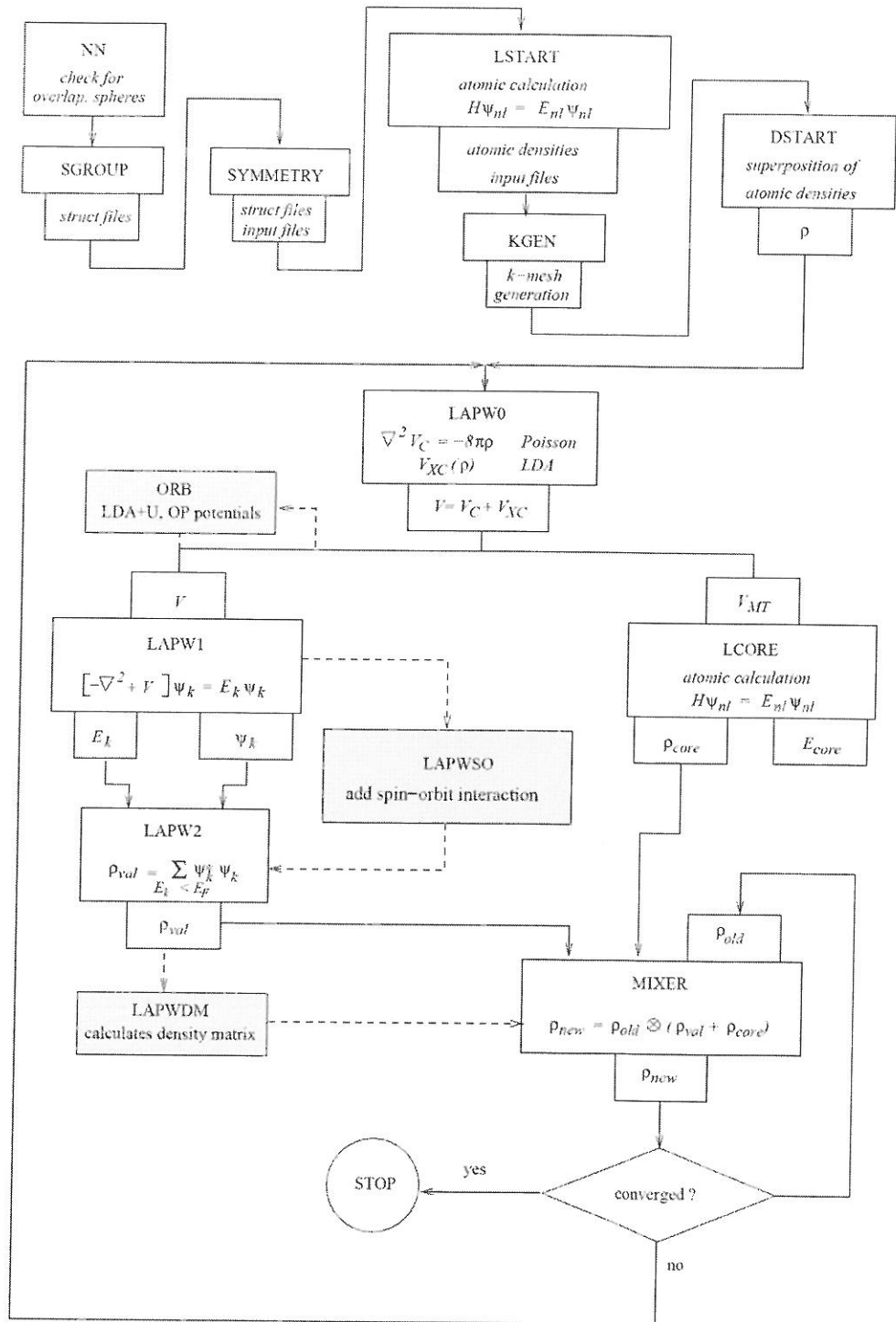
WIEN2k paket programı, birbirleri ile c kodları ile bağı bağımsız programlardan oluşur. Bu farklı programların WIEN2k paket programı altında kullanımı ve akış diyagramı Şekil 4.1'de verilmiştir. Akış diyagramındaki programlar aşağıda açıklanmıştır:

4.1. NN (Nearest Neighbor Distances)

Bu program, birim hücredeki atomik konumların bulunduğu "case.struct" dosyasını kullanarak bütün atomların en yakın komşu uzaklıklarını hesaplar ve ilgili atomik kürelerin çakışıp çakışmadıklarını kontrol eder. Çakışma durumunda kullanıcıya ekranda uyarı verir. Ayrıca bu program kullanıcı tarafından programa girilen f sayısını kullanarak en yakın komşu uzaklığının f katı mesafeye kadar bir sonraki en yakın komşu uzaklıklarını hesaplar ve bu bilgileri "case.outputnn" dosyasına yazar. Negatif f değerleri için sadece özdeş olmayan atomlar için uzaklıklar yazılır.

4.2. SGROUP

Bu program "case.struct" dosyasındaki örgü tipi, örgü sabitleri ve atomik konumları kullanarak kristal yapının uzay grubunu ve özdeş olmayan atomların nokta grubunu belirler. Uzay grubu olmayan eşdeğer atomların tüm nokta gruplarını belirler. Bu program ayrıca mümkün olan daha küçük birim hücreleri bularak birim hücrenin başlangıç noktasını kaydırır ve yeni "case.struct_sgroup" dosyasını oluşturur.



Şekil 22.1. WIEN2K programının akış diyagramı.

4.3. SYMMETRY

Bu program “case.struct” dosyasındaki örgü tipi ve atomik konumları kullanır. NSYM parametresi sıfır olarak ayarlanmış ise program uzay grubu simetri operatörlerini üretir ve “case.struct st” dosyasına bu bilgileri yazar. NSYM > 0 durumunda program üretilen simetri operatörleri ile mevcut simetri operatörlerini karşılaştırır ve uyumsuzluk olması durumunda uyarı verilir. Buna ek olarak her bir atomik konumun nokta grubu belirlenir.

4.4. LSTART

Lstart, relativistik atomik LSDA kodudur. Bu program Hartree atomik birimini kullanır, fakat enerji değerleri tüm çıkış dosyalarına Rydberg birimine çevrilerek yazılır. Lstart programı, SCF hesaplamaları için başlangıç yoğunluğunu oluşturan dstart programı tarafından kullanılan atomik yoğunlukları ve SCF hesaplamaları için gerekli in0, in1, inc ve inm uzantılı giriş dosyalarını kullanır.

4.5. KGEN

Bu program, değiştirilmiş tetrahedron integrasyon şemasında kullanılabilen özel bir nokta gridinde indirgenemez Brillouin bölgesindeki (IBZ) k örgüsünü oluşturur. kgen programı kullanıcıdan Brillouin bölgesindeki (BZ) toplam k sayısını ister. Kgen programı ayrıca, simetrisinin uygun olduğu durumlarda k örgüsünün yüksek simetri doğrultularından kaydırılıp kaydırılmayacağını kullanıcıya arayüz vasıtası ile sorar. “case.klist” dosyası lapw1 programı tarafından, “case.kgen” dosyası ise tetra ve lapw2 programları tarafından kullanılır. EF anahtarı TETRA olarak ayarlanırsa k uzayı integrasyonu için tetrahedron yöntemi kullanılır.

4.6. DSTART

Bu program, Lstart programı tarafından oluşturulan atomik yoğunlukların üst üste gelmesi ile oluşturulan “case.clmsum” başlangıç kristal yük yoğunluğunu oluşturur. Örgü harmoniklerinin LM değerleri ve iç yük yoğunluğunun Fourier katsayıları hakkındaki bilgiler “case.in1” ve “case.in2” dosyalarından alınır. Hesaplamaların spin

polarize olduğu durumlarda spin yukarı ve spin aşağı yuk yoğunluklarının her ikisi için de çalıştırılmalıdır.

4.7. LAPW0

lapw0 kodu, toplam elektron yoğunluğunu kullanarak değiş tokuş korelasyon potansiyeli ve Coulomb potansiyelininden oluşan toplam potansiyeli hesaplar. Program kuresel kısmı ureterek “case.vsp” dosyasına, kuresel olmayan kısmı ise “case.vns” dosyasına yazar. Spin polarize sistemler için spin yoğunlukları “case.clmup” ve “case.clmndn” şeklinde iki dosya ile ikişer potansiyel dosyası oluşturulur. Bu dosyalar “case.vspup”, “case.vnsup”, “case.vspdn” ve “case.vnsdn” şeklinindedir.

4.8. ORB

orb kodu, orbital kuantum sayılarına (l, m) bağlı olan ve sadece atomik kurelerin içinde sıfırdan farklı potansiyeller gibi orbitale bağlı potansiyelleri hesaplar. Potansiyelin yarıçap vektöründen bağımsız olduğu kabul edilmiş ve lapwdm kodu ile hesaplanan yoğunluk matrisine ihtiyaç duyar. Fark Fourier potansiyelleri program içine dahil edilmiştir.

4.9. LAPW1

lapw1 kodu, Hamiltonian ve çakışma matrisini kurar ve kosegenlerştirme ile bulunan ozdeğerleri ve ozvektorleri bularak “case.vector” dosyasına yazar. Bunun yanında standart LAPW baz seti ve APW+lo yontemi de WIEN2k programında desteklenir ve baz setleri en yuksek verimliliği sağlamak için karıştırılabilir. “case.vns” dosyası mevcut ise tam potansiyel hesaplaması yapılır. Hamilton ve çakışma matris elemanlarının karmaşık sayılardan oluşan tersleme simetrisi olmayan kristal yapılar için lapw2c kodu ile bağlantılı olarak lapw1c kodu kullanılmalıdır.

4.10. LAPWSO

lapwso kodu, ikinci varyasyon prosedüründe spin-yörünge (SO) iflenimini içerir ve

skalar relativistik dalgafonksiyonlarını kullanarak lapw1 kodunun bulunduğu “case.vektorso” dosyasında saklanan özdeğerleri ve özvektörleri hesaplar. SO çiflenimi, skalar relativistik öz durumların uzayında köşegenleştirildiği için küçük olmak zorundadır. Spin-yörünge etkisinin büyük olduğu durumlarda “case.in1” dosyasındaki EMAX parametresini arttırarak lapw1 kodundan daha fazla öz durumların hesaba katılması gerekli olabilir.

4.11. LAPW2

lapw2 programı “case.energy” ve “case.vector” dosyalarını kullanır ve Fermi enerjisini ve her k vektörü ve işgal edilen her durum için elektronik yük yoğunluklarını hesaplar. Daha sonra atomik kürelerin içindeki kısmi yükler integrasyon yapılarak elde edilir. Ayrıca çekirdek kuvvetlerine Pulay düzeltmeleri yapılır. Tersleme simetrisi bulunmayan sistemleri için lapw2c programı kullanılır. Her durum ve k vektörü için kısmi yükler “case.help031”, “case.help032” gibi dosyalara yazılır. Tercihen -qtl anahtarı kullanılarak bu kısmi yükler “case.qtl” dosyasına da yazdırılabilir. Meta-GGA hesaplamaları için enerji yoğunlukları “case.vrepval” dosyasına yazılır. Band yapısı çizimleri için kısmi yükleri elde etmek için -band seçeneği kullanılır.

4.12. SUMPARA

Sumpara, WIEN2k programı paralel çalıştırıldığında farklı paralel işlemler ile elde edilen yoğunlukları ve nicelikleri birleştirir.

4.13. LAPWDM

lapwdm programı, orb kodunda üretilen orbital bağımlı potansiyeller için gererken yoğunluk matrisini hesaplar. Ayrıca ince yapı alanına dipol ve orbital katkısını ve orbital momentini hesaplar. Spin-yörünge çiflenim işlemcisine benzer olan X operatörünün ortalama değerini de hesaplar. Atomik kürelerin içinde sıfırdan farklılık olmalıdır ve radyal ve açılal iki operatörün çarpımı şeklinde yazılabilir.

4.14. LCORE

lcore kodu, rölativistik LSDA atomik kodunun değiştirilmesi ile yazılmıştır. Potansiyelin küresel kısmı için kor durumlarını hesaplar. Bu programın çalışması sonucunda kor özdeğerleri, kor yoğunluklarının bulunduğu “case.clmcor” dosyası ve atomik kuvvetlere kor katkısı elde edilir.

4.15. MIXER

mixer kodu, kor, yarı kor ve valans durumlarının elektron yoğunluklarını toplayarak yeni toplam yoğunluğu oluşturur. Yoğunlukların uygun normalizasyonu kontrol edilir ve ara bölgedeki sabit yük yoğunluğunun eklenmesi ile daha iyi hale getirilir. İyi bilindiği gibi yeni yoğunlukların basitçe alınması SCF iterasyonunda kararsızlığa yol açar. Bu nedenle SCF döngülerini kararlı hale getirmek gereklidir. WIEN2k programında bunu yapmak için çıkış yoğunluğu ile eski giriş yoğunluğu bir sonraki iterasyonda kullanılacak yeni yoğunluğu elde etmek için karıştırılır.

4.16. TETRA

Bu program, geliştirilmiş tetrahedron yöntemi ile toplam ve kısmi durum yoğunluklarını (DOS) hesaplar. Tetrahedron yöntemi sadece bir k noktası için çalışmaz ve tetra programı otomatik olarak Gaussian genişleme düzenine geçer. lapw2 kodu tarafından üretilen “case.qtl” dosyasındaki kısmi yükleri kullanarak durum yoğunluklarını (DOS) retir.

4.17. SPAGHETTI

Bu program “case.output1” yada “case.outputso” da yazdırılan öz değerler kullanılarak bir enerji bant eğrisi oluşturulur.

4.18. IRREP

Bu program tüm k-noktaları ve her bir öz değer için indirgenemez gösterimi belirler. Bu enerji bantları ve kendi bağlantısını analiz etmek için özellikle kullanışlıdır.

4.19. LAPW3

Bu program Fourier dönüşümü ile yük yoğunluğu gelen X-ray yapısı faktörleri hesaplar.

4.20. LAPW5

Bu program seçilen bir dış şekil çizgisi ile çizimi için kullanılabilen iki boyutlu bir koordinat düzleminde kristalin belirli bir düzlemde yük yoğunluğunu oluşturur. Girdi dosyalarına bağlı olarak değerlik ya da ek dosyaları kullanarak fark yoğunlukları oluşturulabilir. Spin polarized durumlar toplam yoğunlukları, up-, dn- ve aynı zamanda spin yoğunlukları oluşturulabilir.

4.21. AIM

Bu program Barder'in "moleküllerde atomlar" teorisine göre elektron yoğunluğunun topolojisini analiz eder.

4.22. LAPW7

Bu program lapw7 elektronik bantlar ve k noktalarının verilen bir set için konumsal boyutlar üzerinde dalga fonksiyonu verilerini oluşturur.

4.23. OPTIMIZE

Bu program farklı hacimlerde c/a oranlarına karşılık gelen yeni yapı dosyalarının bir serisini oluşturur ya da farklı örgü parametrelerini içeren yapı dosyalarını oluşturur. "case_initial.structure" dosyası mevcut değilken bu orijinal "case.struct" dosyasından oluşturulacaktır [22].

5. BÖLÜM

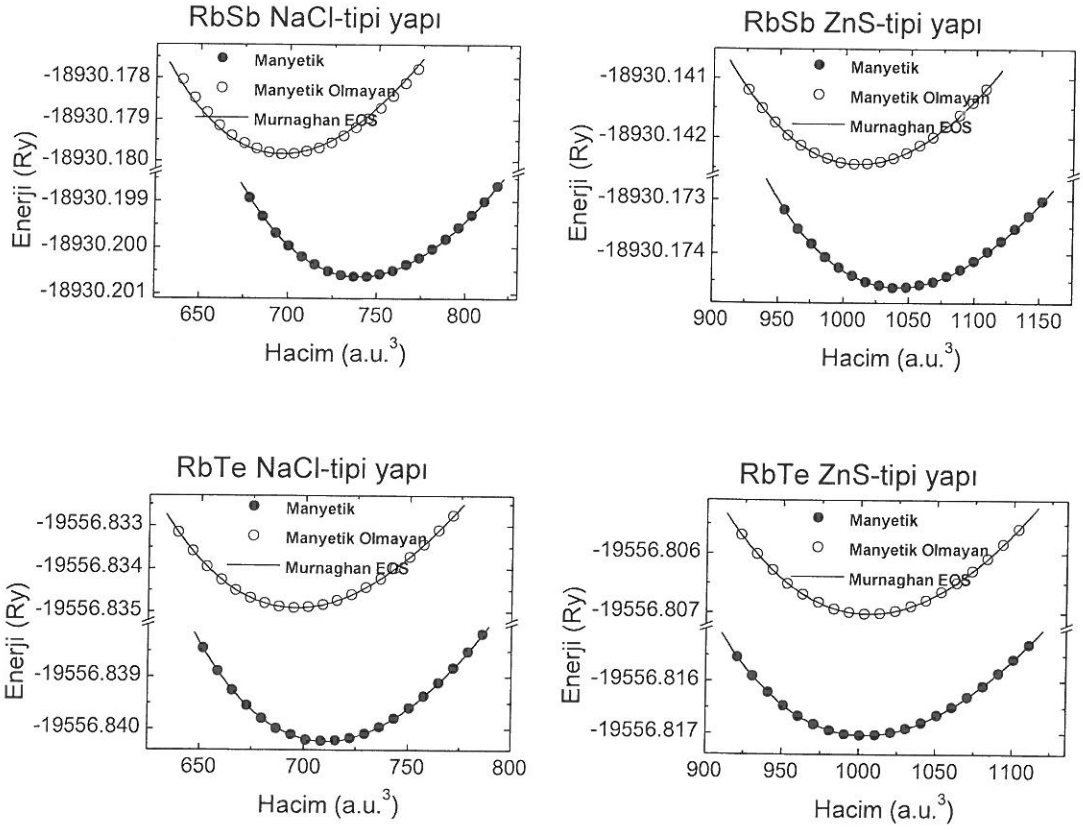
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Elektronik yapı hesaplamaları, öz uyumlu FPLAPW yöntemini [23] içeren yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı WIEN2K programı [22] ile yapılmıştır. Değiş tokuş korelasyon düzeltmesi için Perdew-Burke-Ernzerhof genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) [24,25] kullanılmıştır. Relavistik etki skaler yaklaşımda dikkate alınmıştır ancak manyetik özellikler üzerinde etkisi küçük olduğundan spin-yörünge etkileşmesi ihmal edilmiştir. Bu yöntemde uzay, atomları temsil eden küreler ve ara bölgedeki boşluklar olarak ikiye ayrılmıştır. Baz fonksiyonları, kürenin içinde küresel harmoniklere bağlı olarak boşluklarda ise Fourier açılımı olarak alınmıştır. Baz setlerinin yakınsaması kesme parametresi $R_{mt}K_{max}=7$ ile kontrol edilmiştir. Burada R_{mt} en küçük atomik yarıçap, K_{max} ise düzlem dalga açılımında en büyük ters örgü vektörüdür. Yük yoğunluğu Fourier açılımındaki en büyük vektör (G_{max}) 12 olarak alınmıştır. Valans ve kor durumlarını ayıran kesme enerjisi $-6 R_y$ olarak alınmıştır. Öz uyum döngülerinde yük yakınsaması 0.0001e olarak seçilmiştir. Küre şeklinde düşünülen atomların yarıçapları hesaplamalarda 2.5 a.u. olarak alınmıştır. Brillouin bölgesi integrasyonu için her öz uyum döngüsünde yük yoğunluğunu oluşturma amacıyla indirgenemez bölgedeki 286 tane özel k noktası alınarak tetrahedrom yöntemi [22] kullanılmıştır. Brillouin bölgesinin tamamındaki k noktası sayısı ise 10000'dir.

5.1. Hacim Optimizasyonu

Paramanyetik ve ferromanyetik durumlar için NaCl ve ZnS tipi yapılardaki RbX (X=Sb, Te) bileşiklerinin hacim optimizasyonu taban durumu birim hücre parametrelerini belirlemek için yapılmıştır. Toplam enerjinin hacime göre değişimi Murnaghan [26] durum denklemi ile incelenmiştir. Toplam enerji, hacmin fonksiyonu olarak NaCl ve ZnS tipi yapılar için olmak üzere iki kristal yapıda çizildi. NaCl ve ZnS tipi kristal yapılar için toplam enerjinin hacime göre değişimi manyetik ve manyetik olmayan

durumlar için Şekil 5.1’de görülmektedir. Her iki yapı için de ferromanyetik fazın enerji olarak daha kararlı olduğu görülmektedir. Hesaplanan kararlı örgü sabitleri, manyetik ve manyetik olmayan durumlar arasındaki enerji farkları ve hacim modülleri NaCl ve ZnS tipi yapılar için Tablo 1’de verilmiştir.



Şekil 23.1. NaCl ve ZnS tipi RbX (X=Sb, Te) bileşiği için hacim optimizasyonu.

Tablo 1. NaCl ve ZnS tipi RbX (X=Sb, Te) bileşikleri için hesaplanan kararlı örgü sabitleri (a), manyetik ve manyetik olmayan durumlar arasındaki enerji farkları (ΔE) ve hacim modülleri (B).

Bileşikler	NaCl tipi yapı			ZnS tipi yapı		
	a (Å)	ΔE (eV)	B (GPa)	a (Å)	ΔE (eV)	B (GPa)
RbSb	7.597	0.283	8.3097	8.516	0.438	4.8540
RbTe	7.494	0.072	9.0813	8.410	0.136	5.4258

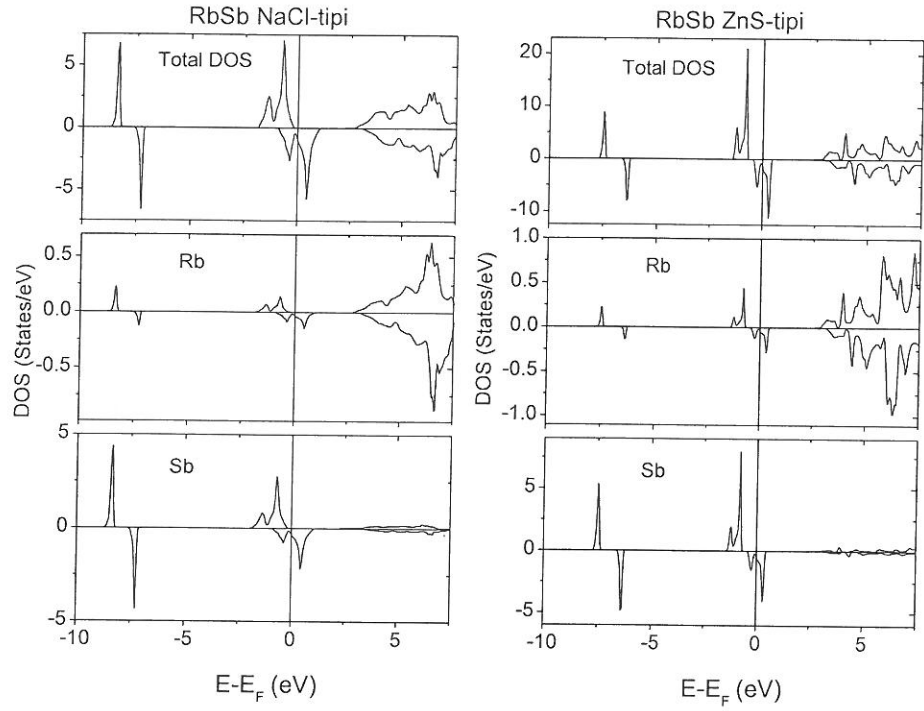
5.2. Spin Polarize Durum Yoğunlukları

Şekil 5.2 ve Şekil 5.3 NaCl ve ZnS tipi yapılarıdaki RbX (X=Sb, Te) bileşiklerine ait spin-polarize toplam ve atomlara ait durum yoğunluklarını optimize edilmiş örgü sabitleri için göstermektedirler. RbSb ve RbTe bileşiklerinin toplam durum yoğunlukları, şekil olarak genellikle birbirlerine benzemektedirler. Durum yoğunluklarından görülebileceği gibi aşağı spin bandı metalik, yukarı spin bandı ise yarıiletkenidir. Yukarı spin bandında görülen enerji aralığı Fermi seviyesinde yarımetalik ferromanyetizmayı oluşturan %100 spin polarizasyonuna neden olur. Valans bandının en yüksek değerleri (VBM) ile iletim bandının en düşük değerleri (CBM) ve enerji boşlukları Tablo 2.'de verilmiştir.

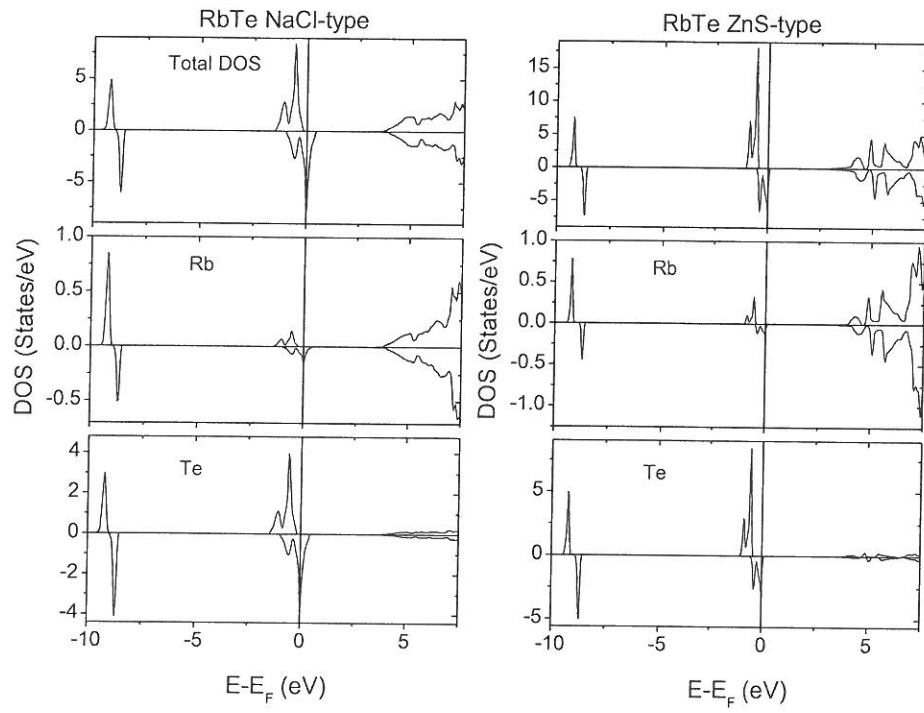
Tablo 2. RbX (X=Sb, Te) bileşikleri için valans bandının en yüksek değerleri (VBM), iletim bandının en düşük değerleri (CBM), enerji boşlukları, toplam (M_{tot}), Rb (M_{Rb}), X (M_X) ve ara bölge (M_{in}) manyetik moment değerleri.

Compound	VBM (eV)	CBM (eV)	Band Gap (eV)	M_{tot} (μ_B)	M_{Rb} (μ_B)	M_X (μ_B)	M_{in} (μ_B)
RbSb-RS	-0.207	2.737	2.944	2.000	0.036	0.804	1.160
RbSb-ZB	-0.673	2.328	3.001	2.000	0.038	0.760	1.202
RbTe-RS	-0.157	3.449	3.606	1.000	0.012	0.510	0.478
RbTe-ZB	-0.449	2.835	3.284	1.000	0.015	0.490	0.495

Spin çevirme boşluğu, spin yukarı bandındaki bir elektronun spin aşağı iletim bandına uyarılmasıyla spin yukarı valans bandının üst bölgesinde boşluk oluşmasına neden olan enerji miktarıdır ve valans bandının en yüksek değerinin mutlak değerine eşittir. Sıfırdan farklı spin çevirme enerjileri NaCl ve ZnS yapıdaki RbX (X=Sb, Te) bileşiklerinin gerçek yarımetalik ferromanyet olduklarını göstermektedir. Fermi enerjisi yakınlarındaki band, çoğunlukla Sb-p/Te-p orbitallerinden kaynaklanırken, iletim bandı genellikle Rb-d orbitallerinden oluşmaktadır. Manyetik atom içermeyen bu bileşiklerde manyetik momentler Sb-p/Te-p durumlarının spin yarımalarından dolayı ortaya çıkmaktadırlar. Manyetik moment değerleri Kristal yapıya bağlı değildir ve RbSb bileşiği için $2 \mu_B/\text{f.u.}$ RbTe bileşiği için ise $1 \mu_B/\text{f.u.}$ olarak bulunmuştur. Hesaplanan manyetik moment değerleri Tablo 2.'de verilmiştir. Toplam manyetik moment değerleri $M_{\text{tot}} = n-8$ formülü ile hesaplanabilir. Burada n , birim formül başına valans elektronlarının sayısıdır. Her iki Kristal yapı için de toplam manyetik momente ana katkı Sb ve Te atomlarından ve ara bölgeden gelirken Rb atomunun katkısı oldukça azdır. Benzer durum NaCl tip Kristal yapıya sahip NaS ve Ks bileşiklerindedeki görülmüştür [18].



Şekil 24.2. NaCl ve ZnS tipi RbSb bileşiği için spin-polarize durum yoğunlukları.



Şekil 25.3. NaCl ve ZnS tipi RbTe bileşiği için spin-polarize durum yoğunlukları.

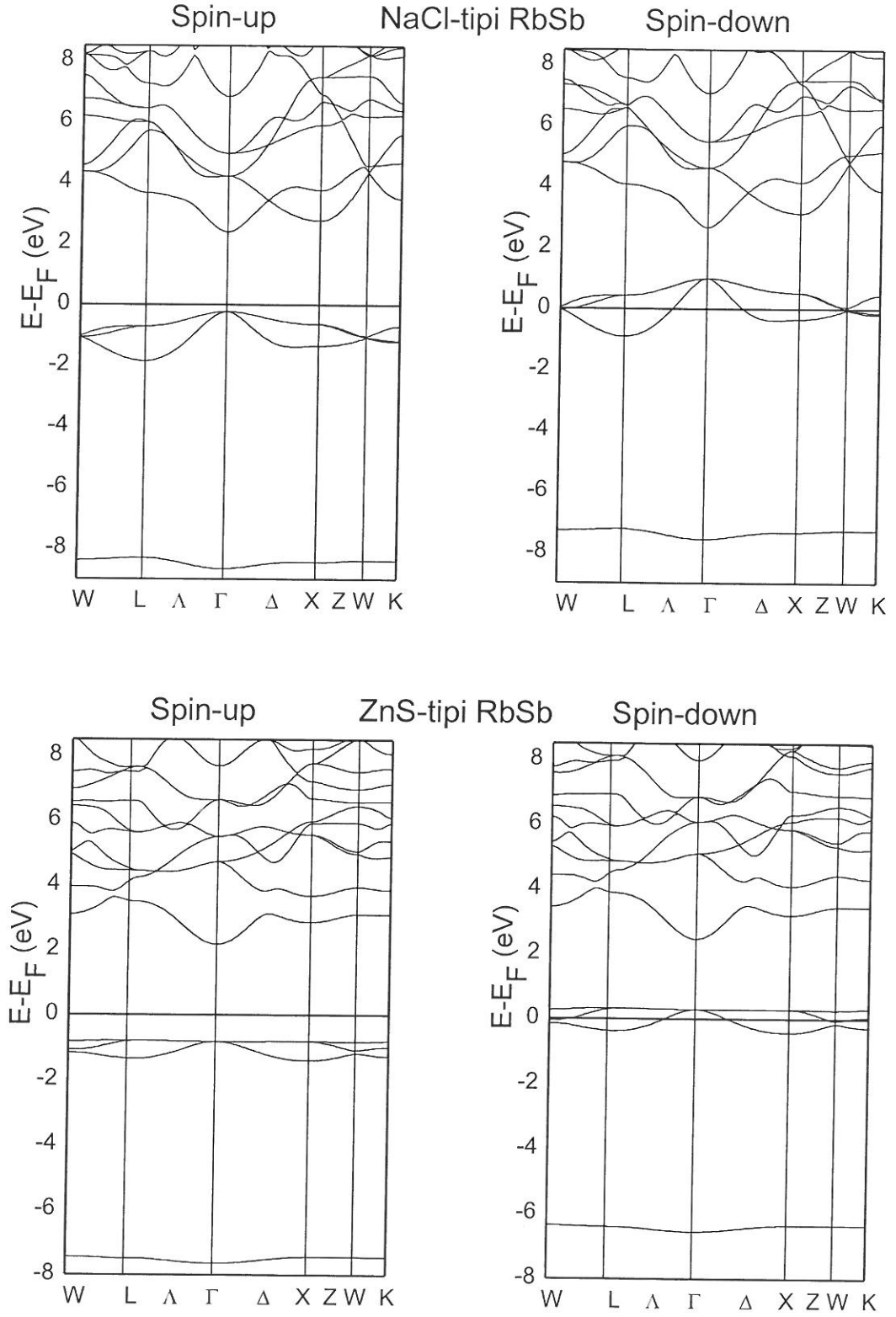
5.3. Bant Yapıları

RbX (X=Sb, Te) bileşiklerine ait band yapıları kararlı örgü sabiti için spin yukarı ve spin aşağı durumlar için Şekil 5.4, Şekil 5.5'de çizilmiştir. Açıkça görülebileceği gibi spin aşağı band yapısındaki eğriler Fermi seviyesini kesmektedirler. Bu da metalik yapının varlığını göstermektedir. Spin yukarı bandında görülen enerji aralığı Γ noktasındaki işgal edilen en yüksek bandın ve işgal edilmeyen en düşük bandın enerjilerinden hesaplanır.

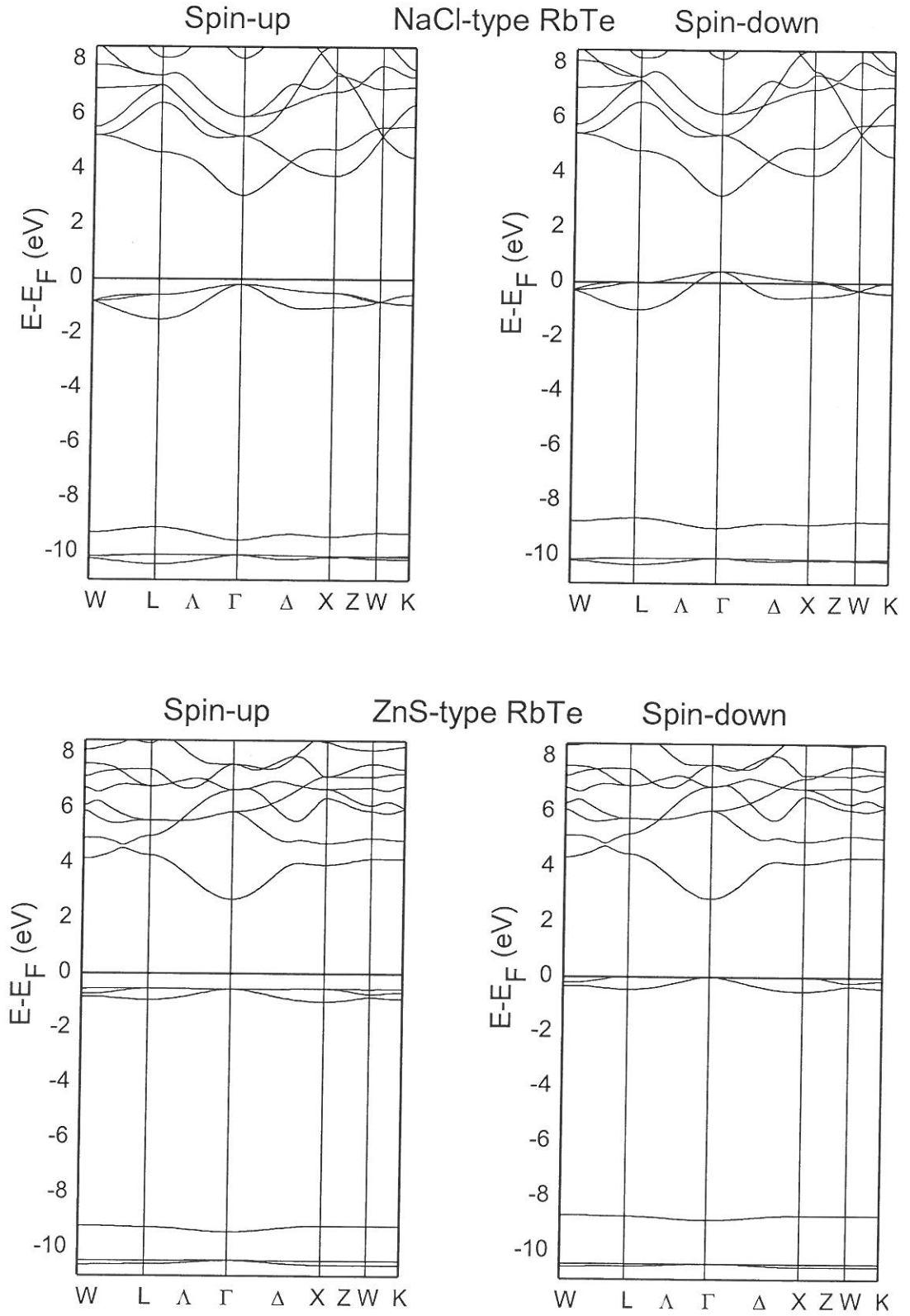
5.4. Yarı-Metalik Durumun, Manyetik Momentlerin ve Polarizasyonun

Örgü Sabitine Göre Değişimi

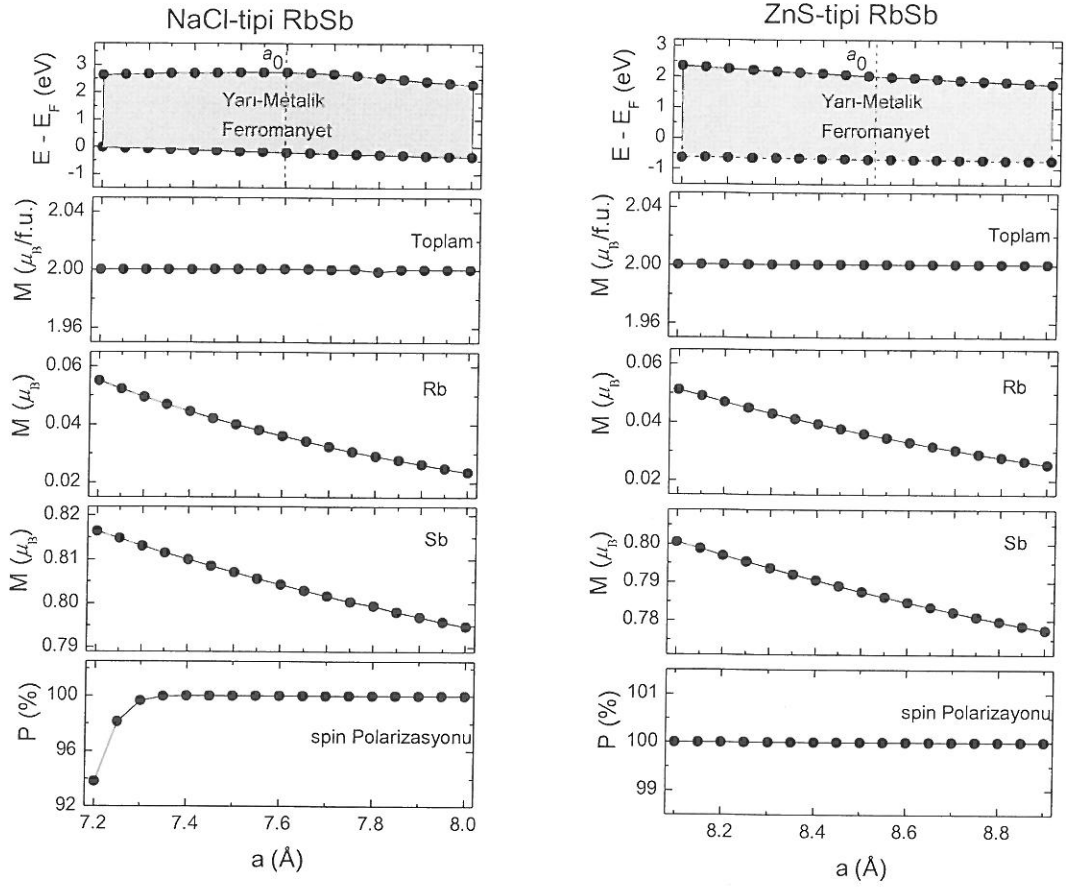
Yarımetalik durumun örgü sabitine göre nasıl değiştiği ince film uygulamaları için önemlidir. Çünkü alttaşın birim hücre parametresine göre yarımetalik yapının birim hücre sabitlerinde değişimler olabilmektedir. Bu nedenle yarımetalik durumun birim hücre parametresine göre nasıl değiştiğini görmek için optimize edilmiş birim hücre parametresinin altında ve üstünde hesaplamalar yapılmıştır. Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'den örgü sabitinin değişmesiyle yarımetalik durumun kararlı olduğu görülmektedir. Bu şekillerde ayrıca toplam, Rb ve X atomlarının manyetik momentleri ve spin polarizasyonlarının örgü sabitine göre değişimleri görülmektedir. Toplam manyetik moment değerleri örgü sabitine göre değişmezken Rb ve X atomlarına ait manyetik moment değerleri örgü sabiti artarken azalmaktadır. RbX (X=Sb, Te) bileşiklerine ait polarizasyon değerleri ise çoğunlukla %100 değerindedir. Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlara göre RbX (X=Sb, Te) bileşikleri spintronik uygulamalar için uygun malzemeler olarak belirlenmiştir.



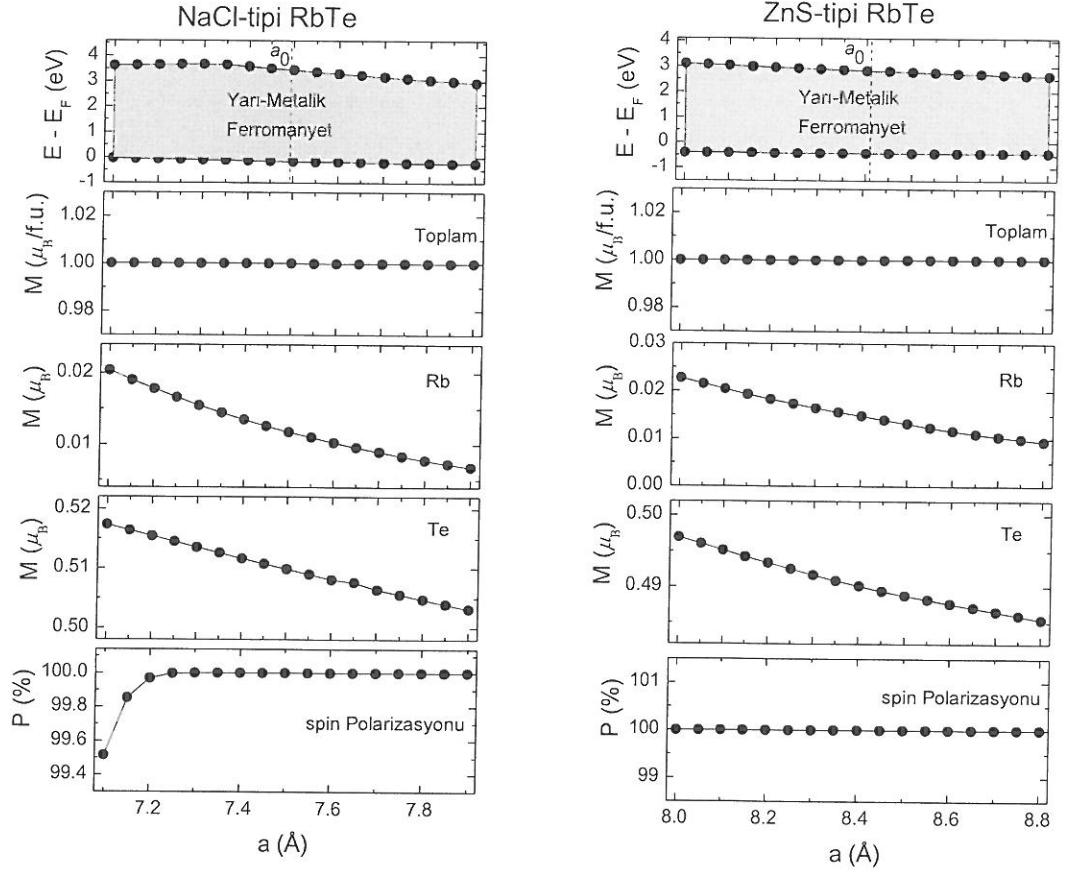
Şekil 26.4. NaCl ve ZnS tipi RbSb bileşiği için yukarı ve aşağı spin band yapıları.



Şekil 27.5. NaCl ve ZnS tipi RbTe bileşiği için yukarı ve aşağı spin band yapıları.



Şekil 28.6. NaCl ve ZnS tipi RbSb bileşiği için yarımetalik durumun, manyetik momentlerin ve polarizasyonun örgü sabitine göre değişimi.



Şekil 29.7. NaCl ve ZnS tipi RbTe bileşiği için yarımetalik durumun, manyetik momentlerin ve polarizasyonun örgü sabitine göre değişimi.

KAYNAKLAR

1. Prinz, G.A., Magnetoelectronics, Science, 282, 1660-1663, 1998.
2. Pickett, W.E. , Moodera, J.S., Half Metallic Magnets, Phys.Today, 54, 39, 2001.
3. Zhu, Z.H., Yan, X.H., Half Metallic Properties of Perovskite BaCrO₃ and BaCr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ superlattice: LSDA+calculations, J. Appl. Phys, 106, 023713, 2009.
4. Liu, G.D., et al., Mn₂CoZ (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb) compounds: Structural, electronic, and magnetic properties, Phys. Rev. B, 77, 14424, 2008.
5. Kervan, S., Kervan, N., Half Metallicity in the full-Heusler Fe₂MnP compound, Intermetallics, 24, 56–59, 2012.
6. Kervan, N., Half-metallicity in the full-Heusler Co₂ScP compound: A density functional study J. Magn. Magn. Mater. 324, 4114–4117, 2012.
7. Galanakis, I., et al., Origin and Properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys, Phys. Rev. B, 66, 134428, 2002.
8. Saeed, Y., et al., Ab-initio calculations of Co-based diluted magnetic semiconductors Cd_{1-x}CoxX (X¼S, Se, Te), J. Magn. Magn. Mater., 322, 3214–3222, 2010.
9. Dedkov, Y.S., et al, Evidence for the half-metallic ferromagnetic state of Fe₃O₄ by spin-resolved photoelectron spectroscopy, Phys. Rev. B, 65, 064417, 2002.
10. Kusakabe, K., et al., New half-metallic materials with an alkaline earth element, J. Phys.: Condens. Matter, 16, S5639, 2004.
11. Gao, G.Y., Yao, K.L., Half-metallic *sp*-electron ferromagnets in rocksalt structure: The case of SrC and BaC, Appl. Phys. Lett., 91, 082512 - 082512-3, 2007.
12. Gao, G., et al., Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaC, SrC, and BaC from first principles, Phys. Rev. B, 75, 174442, 2007.
13. Zhang, C.-W., Yan, S.-S., Half-metallic ferromagnetism in wurtzite MC (M= Ca, Sr, Ba and Mg) Solid State Commun., 149, 387-392, 2009.
14. Lakdja, A., et al., Half-metallic ferromagnetism in the hypothetical RbN and CsN compounds: First-principles calculations, Comp. Mater. Sci., 67, 287–291, 2013.
15. Yan, E., Half-metallic properties in rocksalt and zinc-blende MN (M=Na, K):

- A first-principles study, *Physica Physica B: Condensed Matter B*, 407, 879– 882, 2012.
16. Gao, G.Y., et al., A first-principles study of half-metallic ferromagnetism in binary alkaline-earth nitrides with rock-salt structure, *Phys. Let. A*, 372, 1512– 1515, 2008.
 17. Gao, G.Y., et al., Bulk and surface sp half-metallic ferromagnetism in alkali metal pnictides with rocksalt structure: a first-principles calculation, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21, 275502, 2009.
 18. Gao, G.Y., et al., Half-metallic ferromagnetism in rocksalt and zinc-blende MS ($M^{1/4}\text{Li}$, Na and K): A first-principles study, *J. Magn. Magn. Mater.*, 323, 2652– 2657, 2011.
 19. Razeghi, M., *Fundamentals of Solid State Engineering*, Pd Edition Northwestern University, 2006.
 20. Wills, J. M., *Full-Potential Electronic Structure Method*, Springer Series in Solid-State Sciences, London New York, 2010.
 21. Singh, D.J., *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method* second edition, Naval Research Laboratory, Washington, D.C., USA, 2006.
 22. Blaha, P., et al., *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. Universit Wien, Austria, 2001, ISBN: 3-9501031-1-2.23. Singh, D., *Planes Waves, Pseudo-Potentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1994.
 23. Singh, D., *Planes Waves, Pseudo-Potentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1994.
 24. Perdew, J. P., et al., Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, *Phys. Rev. B*, 54, 16533, 1996.
 25. Perdew, J. P., et al., Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865, 1996.
 26. Murnaghan, F.D., The Compressibility of Media under Extreme Pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 244-247, 1944.

ÖZGEÇMİŞ

Çiğdem Şenol 1987 yılında Van'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Van'da tamamladı. 2007'de kazandığı İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden 2011 yılında mezun oldu. Aynı yıl Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalında Yüksek Lisansa başladı.

Adres: Dönemeç Köyü Edremit
VAN
Telefon: 0 543 392 14 31
e-posta : csenol11@nevsehir.edu.tr