

T.C
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KÜBİK SPİNEL YAPIDAKİ ZnM_2O_4 (M = Co, Rh, Ir)
BİLEŞİKLERİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK
VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN AB-INITIO
YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

Pınar KAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

KIRŞEHİR 2017

T.C
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KÜBİK SPİNEL YAPIDAKİ ZnM_2O_4 (M = Co, Rh, Ir)
BİLEŞİKLERİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK
VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN AB-INITIO
YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

Pınar KAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN

KIRŞEHİR 2017

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Prof. Dr. Gökay UĞUR

Üye

Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN

Üye

Doç. Dr. Nihat ARIKAN

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım.

.....2017

Prof. Dr. Levent KULA

Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Pınar KAYA

**ZnM₂O₄ (M = Co, Rh, Ir) KÜBİK SPİNEL YAPIDAKİ BİLEŞİKLERİN
YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN
AB-INITIO YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Pınar KAYA

AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2017

ÖZET

Bu tezde ZnM₂O₄ (M = Co, Rh, Ir) kübik spinel bileşiklerin elektronik, yapısal, fonon ve elastik özellikleri geliştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) metodu yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) içerisinde kullanılarak hesaplandı. Elektronik bant yapıları ve yapısal sabitler (a_0 ve u) mevcut teorik deneysel sonuçlarla uyumlu çıktı. Elastik sabitleri, (C_{ij}), Shear modülü (G) ve fonon dispersiyon eğrileri ilk defa bu çalışmada hesaplandı. ZnCo₂O₄ hariç diğer kübik spinel yapıdaki bileşikler dinamiksel olarak kararlı olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk fonksiyonel teorisi, elektronik bant yapısı, elastik özellikler, fonon frekanslar, spinel oksit bileşikler

Sayfa adedi: 97

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN

**INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL, ELECTRONIC, ELASTIC AND
VIBRATIONAL PROPERTIES OF ZnM_2O_4 (M =Co, Rh, Ir) CUBIC SPINEL
STRUCTURE BY AB-INITIO METHOD**

(Master of Science Thesis)

Pınar KAYA

Ahi Evran University, Institute of Science

June 2017

ABSTRACT

In this thesis, the structural, elastic, vibrational and electronic of properties the ZnM_2O_4 (M = Co, Rh, Ir) compounds, in cubic spinel structure have been investigated using Generalized Gradient Approximation (GGA) method within density functional (DFT) theory. The calculated values of the (u and a_0) structural constant and electronic band structures in good agreement with the theoretical results and experimental. Elastic constant (C_{ij}), Shear modulus and phonon dispersion curves are calculated for the first time using. It is observed that except for the $ZnCo_2O_4$ other compounds are dynamically stable in cubic spinel structure.

Key Words: Density Functional Theory, electronic band structure, elastic properties, phonon frequencies, spinel oxide compounds

Page Number: 97

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, karşılaőtığım tüm zorlukların çözümlenmesinde yakın ilgisini esirgemeyen danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN'a teşekkür ederim. Ayrıca çalıőmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, sorunlarıma çözümler bulan, çalıőmalarımı daha verimli bir şekilde tamamlamamı sağlayan, Sayın Yard. Doç. Dr. Abdullah CANDAN'a ve emeği geçen herkese teşekkür ederim.

Baőtta annem Hediye KAYA, Babam İsmail KAYA olmak üzere, eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi yardım ve desteklerini esirgemeyen tüm aile fertlerime çok teşekkür ederim.

Zor zamanlarımda yanımda olup yardım ve desteklerini esirgemeyen arkadaşlarımla Semra AYDIN, Leyla KAYA ve Pınar Turhal' a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1.GİRİŞ	1
2.KRİSTAL YAPILARLA İLGİLİ TEMEL TEORİK BİLGİLER.....	3
2.1. KRİSTAL YAPILAR	3
2.1.1. İlkel Örgü Hücresi.....	3
2.1.2. İki Boyutlu Örgü Türleri.....	4
2.1.3 Üç Boyutlu Kristal Örgü Tipleri	5
2.2. BRAVAİS ÖRGÜ.....	7
2.3. MİLLER İNDİSLER	8
2.4. ELEKTRONİK BANT YAPISI.....	10
2.5. BAZI KRİSTAL YAPILAR	12
2.5.1 Cisim Merkezli Kübik Yapı.....	12
2.5.2.Sodyum Klorür Yapı.....	13
2.5.3 Sezyum Klorür Yapı	14
2.5.4 Elmas Yapı.....	14
2.6. TERS ÖRGÜ VEKTÖRLERİ	15
3. ÇOK PARÇACIKLI SİSTEM.....	18
3.1. BORN-OPPENHEİMER YAKLAŞIMI.....	18
3.2. DALGA FONKSİYONU YAKLAŞIMI	20
3.2.1. Hartree Yaklaşımı	20
3.2.2. Hartree-Fock Yaklaşımı.....	21
3.3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (YFT).....	22
3.3.1. Hohenberg ve Kohn Teoremi.....	23
3.3.2. Kohn-Sham Denklemleri	27
3.3.3. Değiş-tokuş Korelasyon Enerjisi	31
3.3.3.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı(LDA)	32
3.3.3.2 Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)	33
3.3.3.3 Pseudopotansiyel yaklaşımı	34

4. MATERYAL VE METOT	37
4.1. KÜBİK SPİNEL BİLEŞİKLERİN KRİSTAL YAPISI.....	37
4.1.1. Yüzey Merkezli Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi ve Yüksek Simetri Noktaları	37
4.2. YARI İLETKENLERİN BANT YAPISI	38
4.2.1. Elektronik Durum Yoğunluğu	39
4.2.2. Doğrudan ve Dolaylı Geçişli Yarı iletkenler	39
4.3. ELASTİK SABİTLER.....	40
4.3.1. Kübik Kristal Sistemi.....	44
4.3.2. Elastik Özelliklerin Hesaplanması	46
4.3.2.1. Polikristal malzemeler: Reuss-Voigt-Hil yöntemi	48
4.3.2.2. Bulk modülü (B)	49
4.3.2.3. Shear modülü (kayma modülü G).....	49
4.3.2.4. Poisson oranı (σ).....	50
4.3.2.5 Young modülü (E)	50
4.3.2.6 Anizotropi faktörü (A).....	51
4.4. FONON PROGRAM	51
4.4.1. Temel İlişkiler.....	52
4.4.2. Süper Hücre ve Kuvvet Sabitleri	53
4.4.3. Direkt Metot ve Denklemler	55
4.4.4. Süper Hücre Dinamiksel Matris.....	56
4.4.5. MedeA (Material Desing) Programı	57
4.4.6. VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) Programı	58
5. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	60
5.1. ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) Bileşiklerinin Yapısal Özellikleri	61
5.2. ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) Bileşiklerinin Elektronik Özellikleri.....	62
5.3. ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) Bileşiklerinin Elastik Özellikleri	67
5.4. ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) Bileşiklerinin Fonon Özellikleri	68
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	71
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	84

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil. 2. 1. Wigner-Seitz ilkel birim hücresi.....	4
Şekil. 2. 2. İki boyutlu eğik örgü ve bu eğik örgüde seçilen değişik birim hücreler ...	4
Şekil. 2. 3. İki boyutlu uzayda özel tip örgüler.....	5
Şekil. 2. 4. Birim hücreler.....	7
Şekil. 2. 5 .Eşdeğer olan ve eşdeğer olmayan örgü noktaları	7
Şekil. 2. 6. Miller İndisler	9
Şekil. 2.7. Katılarda izinli veya yasak enerji bantları	11
Şekil. 2.8. İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri.....	12
Şekil. 2.9. Cisim merkezli kübik yapı.....	13
Şekil. 2.10. Sodyum klorürün kristal yapısı.....	13
Şekil. 2.11. Sezyum klorürün kristal yapısı	14
Şekil. 2.12. Elmas yapısı.....	14
Şekil. 2.13. Basit kübik yapının ters örgü vektörleri	16
Şekil. 2.14. Yüzey ve cisim merkezli kübik yapının ters örgü vektörleri.....	17
Şekil. 4. 1. Kübik spinel AB_2O_4 bileşiğinin kristal yapısı	37
Şekil. 4. 2. Yüzey merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları	38
Şekil. 4. 3. Bir yarı iletken için doğrudan ve dolaylı bant geçişleri.....	40
Şekil. 5. 1. Kübik spinel ZnM_2O_4 bileşiğinin kristal yapısı	60
Şekil. 5. 2. $ZnCo_2O_4$ bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı.....	64
Şekil. 5. 3. $ZnCo_2O_4$ bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.....	64
Şekil. 5. 4. $ZnRh_2O_4$ bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı.....	65
Şekil. 5. 5. $ZnRh_2O_4$ bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.....	65
Şekil. 5. 6. $ZnIr_2O_4$ bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı	66
Şekil. 5. 7. $ZnIr_2O_4$ bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.....	66
Şekil. 5. 8. $ZnCo_2O_4$ bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri.....	69
Şekil. 5. 9. $ZnRh_2O_4$ bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri.....	70
Şekil. 5. 10. $ZnIr_2O_4$ bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri	70

TABLULAR DİZİNİ

Tablo. 2. 1. Uzay Kafeslerin Kristal Sistemlere Göre Sınıflanması	6
Tablo. 4. 1. C_{ij} ile C_{ijmn} arasındaki bağıntı.....	45
Tablo. 5. 1. ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) bileşikler için hesaplamalarda kullanılan E_{cut} ve k- noktalarının değerleri	60
Tablo. 5. 2. ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) bileşikler için hesaplanan örgü $a_0(\text{Å})$ ve içyapı (u) sabitleri, Bulk modülleri (B)	61
Tablo. 5. 3. ZnM_2O_4 (M= Co, Rh, Ir) birleşikleri için hesaplanan, doğrudan band aralıkları ($\Gamma - \Gamma$, L - L, X - X) ve dolaylı bant aralıkları ($\Gamma - L$, $\Gamma - X$) (bütün enerjileri eV cinsindedir).	63
Tablo. 5. 4. ZnM_2O_4 (M= Co, Rh, Ir) birleşiklerinin Bulk modülü $B(GPa)$, kayma modülü $G(GPa)$, B/G oranı , Young modülü E(GPa), elastik Anizotropi faktörü (A) ve Poison oranı (σ)	68
Tablo. 5. 5. ZnM_2O_4 (M= Co, Rh, Ir) birleşiklerinin Elastik sabitleri $C_{ij}(GPa)$	68

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
\mathbf{a}_0	Örgü sabiti
\mathbf{u}	içyapı sabiti
\mathbf{B}	Bulk modülü
\mathbf{E}	Young modülü
\mathbf{A}	Elastik anizotropi faktörü
\mathbf{G}	Shear modülü
fcc	Yüzey merkezli kübik örgü
C_{ij}	Elastik sabiti
$\boldsymbol{\varepsilon}$	Zorlanma tensörü
E_{cut}	Kesme enerjisi
E_F	Fermi enerjisi
E_g	Bant aralığı
$E_{xc}(\mathbf{n})$	Değiş-tokuş enerjisi
$\vec{\mathbf{G}}$	Ters örgü vektörü
\hat{H}	Hamiltonyen operatörü
$\mathbf{n}(\vec{\mathbf{r}})$	Elektron yoğunluğu
\mathbf{T}	Kinetik enerji
$V_{xc}(\mathbf{r})$	Dışsal potansiyel
$V_{xc-e}(\vec{\mathbf{r}})$	Değiş-tokuş bağlanma enerjisi
σ	Poison oranı
Ψ	Dalga fonksiyonu
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
HF	Hartree fonksiyonu
KS	Khon-Sham
PW	Düzlem dalga

Simgeler	Açıklama
TA	Enine akustik mod
TO	Enine optik mod
YFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
DOS	Durum Yoğunluğu
medeA	Materials design
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
TB-mBJ	Tran-Blaha düzeltilmeli Becke-Johnson
TCO	Saydam iletken oksit
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package
XRD	X-ışını difraktometisi

1.GİRİŞ

Saydam iletken oksitler (TCOs), spektrumun görünür bölgesi içerisinde yer alan ve oldukça düşük emilimdeki elektromanyetik dalgalara sahip aynı zamanda elektriksel açıdan iletken olan malzemelerdir. Bu malzemeler genellikle ince film teknolojisinden yararlanılarak sentezlenir ve güneş pilleri, görüntü ekranları gibi opto-elektrik devre parçalarında kullanılır. Ayrıca bunlar n-tipi ve p-tipi iletken maddeler olarak üretilebildiği için geniş bir yelpazede güç tasarrufu sağlayan opto-elektronik teknolojide uygulama alanlarına sahiptir [1, 2]. Saydam iletken oksit malzemeler hem saydam optik hem de yüksek elektriksel iletkenlik gösteren bir malzeme grubudur. Bu malzeme grubu; saçılma, reaktif ısı biriktirme, kimyasal buhar tekniği, lazer aşındırma ve günümüzde en sık tercih edilen sol-gel metodu gibi farklı birçok yöntemlerle sentezlenebilir. Sol-gel yöntemi, büyük yüzeyli filmlerin meydana getirilmesi ve düşük maliyetli olmasından ötürü tercih edilmektedir [3-7].

Günümüzde endüstride çoğunlukla n-tipi (SnO_2 ; F, In_2O_3 ; Sn ve ZnO; Al) TCO' lar kullanılmaktadır. Fakat p-tipi (CuMO_2 (M=Al, Cr, B, Sc, In) ve SrCu_2) TCO' lar genellikle düşük iletkenliğe yada dolaylı bant aralığına sahip olduklarından istenilen aygıt performansı göstermezler. ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) spinel bileşikler potansiyel p-tipi TCO malzemelerdir.

Çinko spinel ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) bileşikleri birçok deneysel ve teorik çalışmanın öznesi olmuştur [8, 11, 16, 20-23]. ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) spinel bileşiklerinin yapısal ve elektronik özellikleri Heyd-Scuseria ve Ernzerhof (HSE06) fonksiyoneli kullanılarak Amini ve arkadaşları tarafından hesaplanmıştır [8]. Onlar bu çalışmada ($\Gamma - \Gamma$) doğrudan bant aralığı değerliğini ZnCo_2O_4 için 3,8 eV, ZnRh_2O_4 için 2,91 eV ve ZnIr_2O_4 için 2,53 eV olarak bulmuşlardır. 2013 yılında Volnianska ve arkadaşları Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) [9] içerisinde Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisini kullanarak ZnRh_2O_4 spinelinin yapısal ve elektronik özelliklerini Quantum-Espresso [10] kodu ile incelemiştirler [11]. Onlar yaptıkları bu çalışmada örgü sabitini 8,67 Å olarak rapor etmişlerdir. ZnCo_2O_4 spinelinin elektronik ve optik özelliklerini yakın zamanda Samanta ve arkadaşları

hem PBE [12, 13] hem de Tran-Blaha düzeltmeli Becke-Johnson [15, 16] potansiyellerini kullanarak çalışmışlardır [16]. Onlar tarafından $ZnCo_2O_4$ bileşiğinin ($\Gamma - \Gamma$) doğrudan bant aralığı değerlerini PBE ile 0,773 eV, TB-mBJ fonksiyoneli ile 3,354 eV olarak bulmuşlardır. CRYSTAL09 [17] paketi ve hybrid Becke three-parameter Lee–Yang–Parr (B3LYP) [18, 19] fonksiyonu ile Ramo ve arkadaşları [20] $ZnIr_2O_4$ 'ün elektronik özellikleri üzerinde kusur ve düzensizliğin etkisini irdelenmiştir. Dekkers ve arkadaşları 2007 X-ışını kırınım yöntemini kullanarak p-tipi TCO $ZnCo_2O_4$, $ZnRh_2O_4$ ve $ZnIr_2O_4$ alaşımlarının örgü sabitleri sırayla 8,104 Å, 8,48 Å ve 8,507 Å olarak ölçmüşler. Titreşimli lazer depolama yöntemi ile bant aralığını ise sırasıyla 2,26 eV, 2,74 eV ve 2,97 eV olarak ölçmüşlerdir [21]. Sharma ve arkadaşları tarafından [22] yapılan bir deneysel çalışmada $ZnCo_2O_4$ spinelinin örgü sabitini XRD yöntemi ile 8,120 Å olarak ölçülmüştür. $ZnRh_2O_4$ spinelinin optik özellikleri ve elektronik yapısı Singh ve arkadaşları [23] tarafından deneysel bir çalışmada araştırılmış olup $ZnRh_2O_4$ için ($\Gamma - \Gamma$) doğrudan bant aralığı yaklaşık 1,2 eV olarak bulunmuştur. TCO' lar geniş alana sahip, ucuz cam ve esnek plastik maddeler olduğundan ince film elektroniği ve optoelektronik uygulamalarda kullanılan cazip malzemelerdir [24]. Mansourian ve arkadaşları $ZnRh_2O_4$ spinel bileşiğinin bant aralığını LDA yöntemini kullanarak 1.65 olarak hesaplamışlardır [25]. $ZnRh_2O_4$ elektronik yapısı yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan düzlem dalga (FLAPW) [26] ile Wimmer ve arkadaşları tarafından hesaplanmıştır [27]. Deneysel çalışmada [28] örgü sabiti Singh ve arkadaşları tarafından 8,506 Å olarak hesaplanmıştır. $ZnCo_2O_4$ spinel bileşiğinin örgü sabiti Lotgering tarafından 8,05 Å [29] olarak hesaplanmıştır [30]. Bu spinel bileşiğinin örgü sabitini Bing Guo ve arkadaşları yaptığı deneysel çalışmayla 8,0573 Å olarak bulmuşlardır [31]. David ve arkadaşlarının ise yaptığı PBE yöntemini kullanarak bant aralıklarını $ZnCo_2O_4$, $ZnRh_2O_4$ ve $ZnIr_2O_4$ spinel bileşikler için sırasıyla 3.86 eV, 2.87 eV ve 2.45 eV olarak bulmuşlardır [32].

Bu tezde ikinci bölümde kristal yapılar, üçüncü bölümde çok parçacıklı sistem ve yoğunluk fonksiyonel teorisi, dördüncü bölümde materyal metod, beşinci bölümde bulgular ve tartışmalar ve altıncı bölümde ise sonuç ve öneriler ele alınmıştır.

2. KRİSTAL YAPILARLA İLGİLİ TEMEL TEORİK BİLGİLER

Bu bölümde kristal yapılar ve ters örgüler hakkında kısa bilgiler verilmiştir.

2.1. KRİSTAL YAPILAR

Kovalent, iyonik, Vander Waals veya metalik bağlarla atomlar bir araya gelerek sıkı sıkıya paketlenmiş bir katıyı oluşturabilir. Bu atomlar katılarda rastgele veya düzenli bir şekilde yerleşmiş olarak bulunabilir. Atomların katı içerisinde düzensiz dağılmasıyla amorf yapılar oluşturulur. Cam, lastik, plastik ve odun gibi maddeler bu yapılara örnek olarak verilebilir. Bir katıda bulunan atom veya atom gruplarının periyodik yani düzenli bir sıra ile dizilmesiyle, kristal yapılar oluşur [33]. Kristal yapıların uygulamalarda atomik dizilimleri mükemmel değildir. Ancak kristalografide sonsuz geometrik noktalarda dizilen mükemmel yapılardır. Tüm örgü noktaları geometrik eşdeğerdedir. Bir örgü noktası konum vektörüne mükemmel simetrik öteleme sergiler.

$$\vec{r}_{123} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad (2.1)$$

Eş. 2.1 başlangıç noktası keyfi olarak seçilmiş bir örgü noktasının konum vektörünü belirler. \vec{a} , \vec{b} ve \vec{c} temel öteleme vektörlerinde öteleme simetriktir [34].

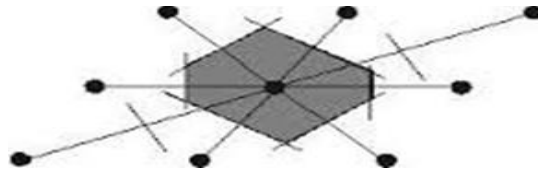
2.1.1. İlkel Örgü Hücresi

Verilen bir örgü için \vec{a} , \vec{b} ve \vec{c} vektörleri seçildikten sonra, bu vektörlerin üzerine kurulan paralel yüzlüye ilkel hücre denir. İlkel hücre en küçük hacime sahip hücredir. Bir kristal yapı için ilkel hücredeki atom sayısı veya ilkel baz daima aynıdır. Her ilkel hücre için daima bir örgü noktası vardır. Eğer ilkel hücre sekiz köşesinin her birinde bir atom bulunan paralel kenar prizma ise, her örgü noktası sekiz hücre tarafından paylaşıldığından hücredeki toplam örgü noktası $8 \times \frac{1}{8} = 1$ dir.

Bir paralel kenar prizmanın eksenleri $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ olsun, basit vektör analizine göre hacmi aşağıdaki gibi verilir.

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

İlkel hücreyle ilişkili duruma getirilen baza ilkel baz denir. İlkel bazlar en az atom içeren bazlardır. İlkel bazı seçmenin diğer bir gösterimide Şekil 2.1' deki gibi gösterilmektedir [35].

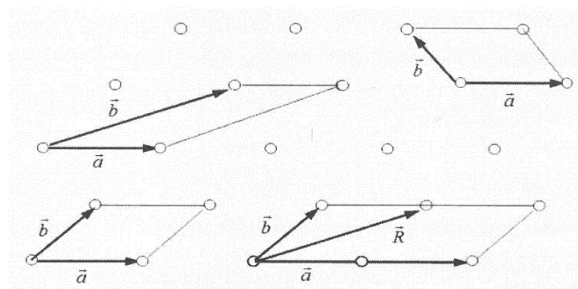


Şekil. 2. 1. Wigner-Seitz ilkel birim hücresi

Bu şekilde elde edilen ilkel birim hücreye Wigner-Seitz ilkel birim hücresi denir. Verilen bir örgüde Wigner-Seitz ilkel birim hücresini oluşturmak için; bir örgü noktası seçilir, buna en yakın komşularını birleştiren doğrular çizilir, bu doğruların orta dikmeleri olan doğru parçaları seçilir ve arada kalan en küçük kapalı alan bulunur [36].

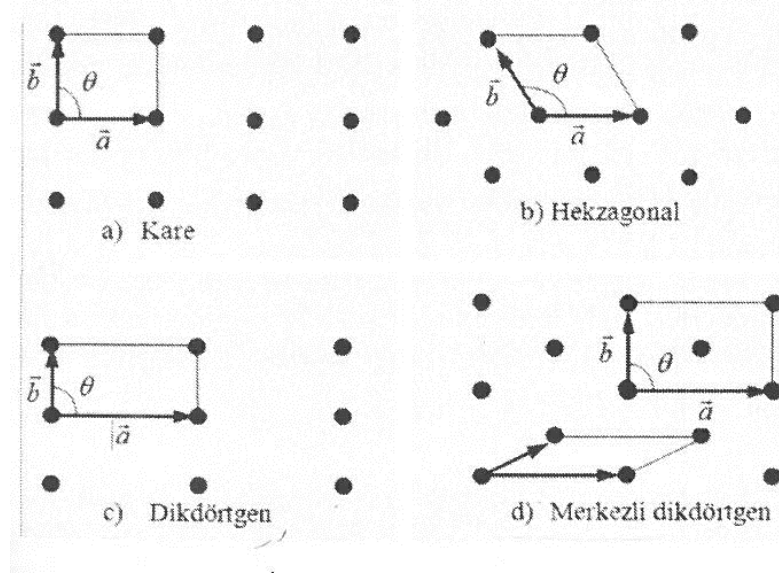
2.1.2. İki Boyutlu Örgü Türleri

Kristal örgüler; örgü öteleme (öteleme simetrisi), yansıma, ayna simetrisi veya tersleme işlemleri altında aynı kalır.



Şekil. 2. 2. İki boyutlu eğik örgü ve bu eğik örgüde seçilen değişik birim hücreler

İki boyutlu eğik örgü olarak bilinen bu örgü herhangi bir örgü noktası etrafında π ve 2π radyanlık dönme yaptığında değişmez kalır ve Şekil. 2.2 ‘deki gibi gösterilir. Bu dönmeler örgü düzlemine dik olan bir eksen etrafında yapıldığından bu eksene dönme ekseni denir. $\frac{2\pi}{3}, \frac{2\pi}{4}, \frac{2\pi}{6}$ radyanlık dönmeler ayna yansıması veya daha değişik simetri işlemleri altında aynı kalabilir.



Şekil. 2. 3. İki boyutlu uzayda özel tip örgüler.

Şekil. 2.3 ‘de gösterildiği gibi iki boyutlu bir uzayda dördü özel ve biri eğik örgü olmak üzere beş değişik örgü tipi elde edilebilir [36].

2.1.3 Üç Boyutlu Kristal Örgü Tipleri

Örgü parametrelerinin farklı kombinasyonları sonucu farklı geometrik şekillerde kristal sistemler oluşmuştur. Bunlar triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, hekzagonal ve trigonal kristal sistemlerdir [35].

Tablo. 2. 1. Uzak Kafeslerin Kristal Sistemlere Göre Sınıflandırılması

7 KRİSTAL SİSTEMİ	14 BRAVAİS ÖRGÜ	ÖRGÜ ÖTELEME VEKTÖRLERİ VE AÇILARI	SİMETRİ ELEMENLARI
Triklinik	<i>Basit</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	<i>Yok</i>
Monoklinik	<i>Basit</i> <i>Taban Merkezli</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	<i>Bir adet 2-kat dönme ekseni</i>
Ortorombik	<i>Basit</i> <i>Taban Merkezli</i> <i>Cisim Merkezli</i> <i>Yüz Merkezli</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	<i>Üç adet karşılıklı dik 2-kat dönme eksenini</i>
Tetragonal	<i>Basit</i> <i>Cisim Merkezli</i>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	<i>Bir adet 4-kat dönme eksenini</i>
Kübik	<i>Basit</i> <i>Cisim Merkezli</i> <i>Yüz Merkezli</i>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	<i>Köşeler boyunca uzanan dört adet 3-kat dönme eksenini</i>
Trigonal	<i>Basit</i>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	<i>Bir adet 3-kat dönme eksenini</i>
Hekzagonal	<i>Basit</i>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120$	<i>Bir adet 3-kat dönme eksenini</i>

On dört Bravais örgü nokta dizileri izin verilen uzaysal simetriten tarafından belirlenir. Bu durum bir örgü noktası ile atomları bir grupta ilişkilendirebilir ve yapısal düzenlemeler için yeni olanaklar sağlar. Her örgü noktası bir grup atomlarla ilişkilendirilirse, gruptaki atomun konumu “ \hat{j} ” vektörü yazıldığında belirlenir.

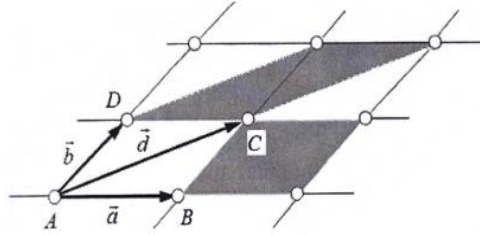
$$\vec{r}_{123} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} + \vec{R}_j \quad (2.3)$$

Eş. 2.3’deki R_j konum vektörü (n_1, n_2, n_3) noktalarıyla bağlantılıdır.

Örgü noktalarına yerleşen atom gruplarına baz denir. Bir kristal yapı, örgü noktaları ile bazlarının toplamından oluşur. Kristal yapı, örgü noktalarıyla ilişkili atomların geometriksel düzenlenmeleridir. Bir kristal yapıdaki büyüklüğün bir örgü noktasında toplanması nedeniyle atomlar ya da grup noktaları örgü noktalarıyla ilişkilendirilebilir. Tek kristal yapı içeren örgüler bir kaç atom bazından oluşurken, biyolojik malzemelerde bu özellikler yüzlerce atomdan oluşur [34].

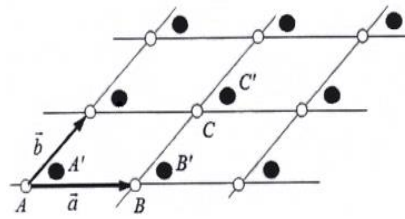
2.2. BRAVAİS ÖRGÜ

Kristal örgüler Bravais veya Bravais olmayan örgüler olmak üzere ikiye ayrılır. Bütün örgü noktaları eşdeğer olan ve aynı cins atomlardan oluşan örgüye Bravais örgü denilir. Şekil 2.4 'deki gibi gösterilir.



Şekil. 2. 4. Birim hücreler

Bravais olmayan örgüde ise örgü noktalarının kendi aralarında eşdeğer değildir.



Şekil. 2. 5 .Eşdeğer olan ve eşdeğer olmayan örgü noktaları

Şekil 2.4' deki A, B ve C örgü noktaları eşdeğer noktalardır. Aynı şekilde Şekil 2.5' deki A', B' ve C' örgü noktaları da eşdeğer olan noktalardır. Fakat A ile A' noktası ve B ile B' eşdeğer noktası değildir [37].

2.3. MİLLER İNDİSLER

Kristalin düzlemlerini belirlemek için, düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktaların koordinat başlangıcına olan uzaklıktan yararlanılabilir. Fakat bazı durumlarda, kristal eksenine paralel düzlemlerin kristal eksenlerini sonsuzda kesmesi durumunda zorluklarla karşılaşılır. Sonsuz büyüklüklerle işlem yapılmadığından bu büyüklüğün değiştirilmesi gerekir. Bundan dolayı verilen bir düzlemin kristal eksenini kestiği noktaların koordinat başlangıcına olan uzaklıklarının terslerinden türetilen büyüklükler kullanılarak miller indisler bulunur.

Miller indislerinde, yapı analizi açısından düzlemin konumu aşağıdaki kurallara göre belirlenir.

a) Düzlem için x , y ve z kesitleri koordinat eksenlerinde belirlenir. Bu durumda x , y , z a , b ve c nin bir katı olduğu belirtilir ve aşağıdaki,

$$\frac{x}{a}, \quad \frac{y}{b}, \quad \frac{z}{c}; \quad (2.4)$$

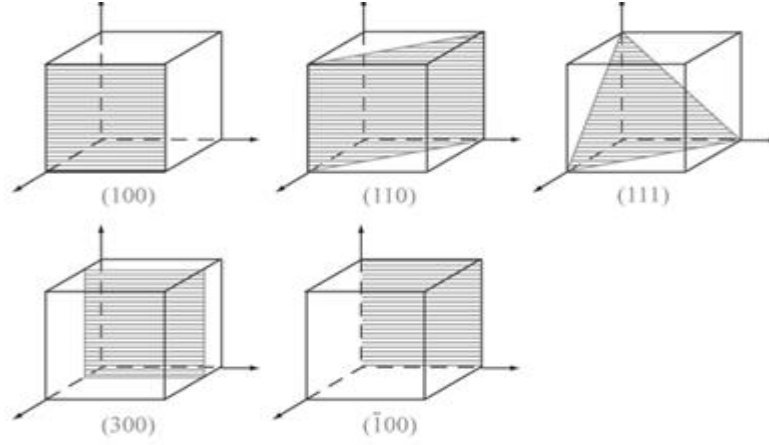
oranlar oluşturulur.

b) Ters formları da

$$\frac{a}{x}, \quad \frac{b}{y}, \quad \frac{c}{z}; \quad (2.5)$$

olarak yazılır.

c) P düzleminde alınan üçlü miller indisler (hkl) olarak ifade edilir. (hkl) bir düzlemi belirler. Eğer düzlem orijin tarafının eksi eksenini keserse buna karşılık gelen indisin işareti eksi olur ve indisin üzerine eksi işareti konulur ($h\bar{k}l$) [36]. Bir kübik kristalin miller indisleri; (100), (110), (111), (300) ve ($\bar{1}00$)



Şekil. 2. 6. Miller İndisler

şekildeki gibi gösterilir. (hkl) düzleminin normali koordinat eksenleriyle α, β ve γ açılarını yaptığına göre Eş. 2.3' den yararlanılarak;

$$d_{hkl} = x \cos \alpha = y \cos \beta = z \cos \gamma \quad (2.6)$$

elde edilir.

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1 \quad (2.7)$$

Eş. 2.6 ve Eş. 2.7' de $\cos \alpha, \cos \beta, \cos \gamma$ çözümlenerek;

$$d_{hkl} = \frac{1}{\left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{y^2} + \frac{1}{z^2}\right)^{1/2}} \quad (2.8)$$

elde edilir. Miller indislerinin tanımına göre;

$$h = n \frac{a}{x} \quad k = n \frac{b}{y} \quad l = n \frac{c}{z} \quad (2.9)$$

Eş. 2.9, Eş. 2.8' de yerine yazılırsa;

$$d_{hkl} = \frac{n}{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)^{1/2}} \quad (2.10)$$

elde edilir. Bu eşitlikteki n , miller indisleri elde edilirken kullanılan en küçük ortak çarpandır. Eş. 2.10' da örgü sabiti a olan basit kübik kristalde (111) düzlemleri arasında d_{111} uzaklığı;

$$d_{111} = \frac{n}{\left(\frac{1^2}{a^2} + \frac{1^2}{a^2} + \frac{1^2}{a^2}\right)^{1/2}} = \frac{n}{\left(\frac{3}{a^2}\right)^{1/2}} = \frac{na}{\sqrt{3}} \quad (2.11)$$

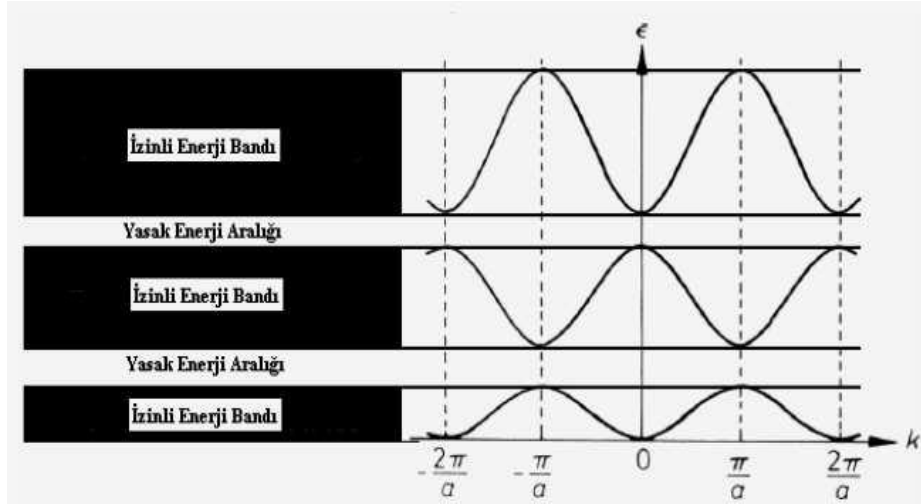
olarak hesaplanır [36].

2.4. ELEKTRONİK BANT YAPISI

Atomlar bir araya gelerek maddeleri meydana getirir. Yaklaşık 10^{-8} ile 10^{-10} m büyüklüğünde parçacıklar olan atomlar, pozitif yüklü çekirdek ve çekirdeğin etrafını saran negatif yüklü elektronlardan oluşur. Çekirdeğin etrafında bulunan elektronlar yüksek hızlarda hareket ederler. Çekirdeğe yakın elektronlar daha düşük potansiyel enerjiye sahiptirler. Bunun nedeni Coulomb kanununa göre bağlanmalarıdır. Çekirdeğin yakınında bulunan elektronlar daha yüksek kinetik enerjiye sahip olmasından dolayı, elektronların çekirdeğe yakın bölgelerdeki hızı da daha fazladır.

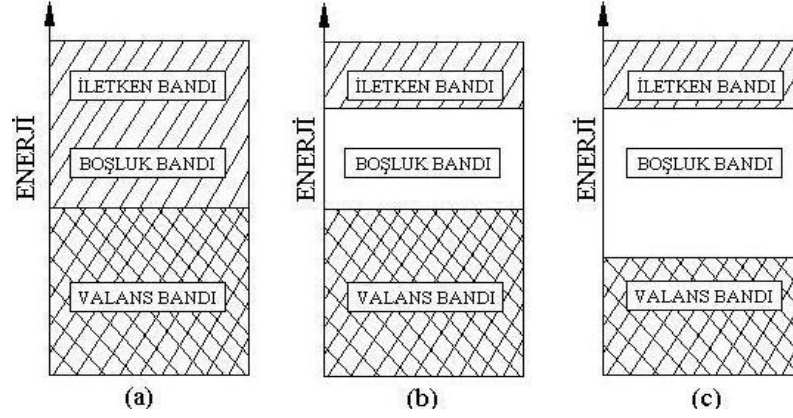
Çekirdek pozitif yüklü, elektronlar negatif yüklü olmasına rağmen elektronlar çekirdeğin üzerine düşmezler. Bunun nedeni çekirdeğe yakın bulunan elektronların kinetik enerji kazanıp potansiyel enerji kaybetmeli ve belirli mesafelerde denge haline gelmesindedir. Bu yörünge kararlı olduğundan, çekirdeğe yakın olan elektronlar en düşük enerji yörüngelerinde hareket ederler. Bu yörüngeler de Pauli dışarlama ilkesine göre en fazla iki elektron bulunabilir. Bunların yönleri zıt olup spin yukarı (\uparrow) ve spin aşağı (\downarrow) şeklindedir.

Atomlar katılarda düzenli örgü biçiminde dizilir ve sıkı paketli yapıya sahiptirler. Şekil 2.7 'de görüldüğü gibi aralarında yasak enerji aralıkları bulunan, bir araya gelen atomların birleştirilmesiyle oluşan bant aralıkları gösterilmiştir.



Şekil. 2.7. Katılarda izinli veya yasak enerji bantları

Atomlar arası mesafe azaldığı zaman, elektron dalga fonksiyonları üst üste gelip Pauli dışarlama ilkesini ihmal etmek için enerji bantlarını oluşturur. Katının özelliklerini belirlemede düşük enerji bantlarını dolduran elektronların önemi yoktur. Katının özelliğini yüksek enerji bantlarını dolduran elektronlar belirler. Katıların yapısını belirlemede iletkenlik ve değerlik bantları arasındaki yasak enerji aralığı önemlidir. Fermi enerji seviyesi elektron tarafından doldurulan en yüksek enerji seviyesidir. Fermi seviyesine yakın bantlarda katıların pek çok özelliği elektronların davranışıyla belirlenir. Bir katının yalıtkan, yarı iletken veya metal olduğu enerji bantlarının doluluğuna bağlıdır. Şekil. 2.8 'de katıların bant aralığına göre iletken, yarı iletken ve yalıtkan olduğu gösterilmiştir.



Şekil. 2.8. İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri
(a) İletken (b) Yarı iletken (c) Yalıtkan

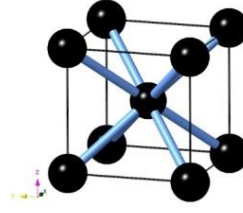
Metallerde bant aralıkları iç içe geçmesinden dolayı elektronlar serbest halde hareket eder. Elektronlar küçük bir enerji ile daha yüksek enerji seviyelerine çıkabilir. Eğer valans bandı ile iletkenlik bandı arasında (0.15 – 4.7eV) yasak enerji aralığı (E_g) varsa malzeme yarı iletkendir. Yasak enerji aralığı 5 eV’ den büyük olan malzemeler ise yalıtıcıdır [38].

2.5. BAZI KRİSTAL YAPILAR

Üç boyutlu uzayda örgü öteleme vektörü ve bu vektörleri bir araya getiren açılar arası sınırlamalar sonucu yedi kristal sistem elde edilir. Bu sistemlerin sadece köşelerindeki örgü noktalarında atomlar bulunuyorsa bunlar basit kristal örgülerdir. Bu yedi kristal sisteminin sahip olduğu simetri özelliklerini bozmayacak şekilde örgü noktalarına eklenen atomlarla on dört adet Bravais örgü elde edilir [36].

2.5.1 Cisim Merkezli Kübik Yapı

Na, Rb, K, Li ve Cs gibi alkali metaller cisim merkezli kübik (BCC) yapıda kristalleşir ve Şekil 2.9’ daki gibi gösterilir.

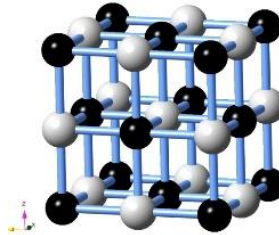


Şekil. 2.9. Cisim merkezli kübik yapı

Her köşe atomu sekiz komşu birim hücre tarafından ortaklaşa kullanıldığında $8 \times \frac{1}{8} = 1$ olur. Merkeze yerleşmiş atomdan da 1 katkı daha gelerek birim hücre başına düşen atom sayısı 2 olur [35].

2.5.2.Sodyum Klorür Yapı

Yemek tuzu olarak da bilinen sodyum klorür (NaCl) Na^+ ve Cl^- iyonları tarafından oluşan iyonik bağlı bir bileşiktir. Na^+ ve Cl^- tarafından oluşturulan bazların yüzey merkezli kübik (FCC) yapının örgü noktalarına yerleştirilmesiyle elde edilir. Bu atomlar arasındaki uzaklık kübik birim hücrenin cisim köşegeninin yarısı kadardır. NaCl yapının uzay grubu 225 ($Fm\bar{3}m$) dir. Bu yapıdaki kübik bileşiklere örnek olarak; BaS, CaO, NaF, LiCl, MgO, NaBr, NiO, RbF, ZrO ve KBr verilebilir. Kristal yapısı Şekil 2.10' daki gibidir.



Şekil. 2.10. Sodyum klorürün kristal yapısı

Na^+ ve Cl^- atomlarının konumları;

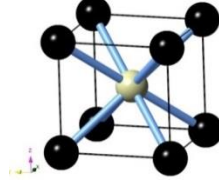
$$\text{Na}^+ \rightarrow \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(0, 0, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$$

$$\text{Cl}^- \rightarrow (0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

olarak verilir [39].

2.5.3 Sezyum Klorür Yapı

Sezyum klorür CsCl Cs⁺ sezyum iyonu ile Cl⁻ klor iyonlarının iki basit kübik yapının iç içe girmesiyle oluşur.

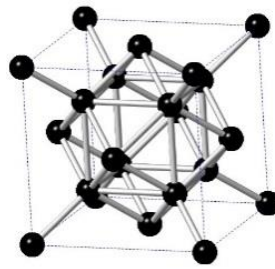


Şekil. 2.11. Sezyum klorürün kristal yapısı

Şekil 2.11'deki gibi gösterilir. Sezyum klorür yapıda her atom, diğer atomun oluşturduğu basit kübik örgünün merkezinde bulunacağından en yakın sekiz komşuya sahiptir [39].

2.5.4 Elmas Yapı

Uzay örgüsü yüzey merkezli kübik yapı olan elmas yapı; $(0,0,0)$ ve $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ koordinatlarında bulunan iki özdeş atoma sahiptir. Karbon, Silisyum, Germanyum ve kalay elmas yapıda kristalleşirler [34]. Şekil 2.12' deki gibi gösterilir.



Şekil. 2.12. Elmas yapı

Elmas örgü bağıl olarak boştur. Bu yapıda birbirine dokunan komşu kürelerin merkezleri arasındaki uzaklık, kübik örgü köşegeninin dörtte biri kadardır [36].

2.6. TERS ÖRGÜ VEKTÖRLERİ

Brillouin bölgesi, katıhal fiziğinde elektron enerjisi, bant kuramı gibi pek çok kırımın koşullarını belirler. Brillouin bölgesi olarak bilinen Şekil. 2.1'de gösterilen ters örgüdeki Wigner-Seitz ilkel hücresidir. Ters örgüdeki Wigner-Seitz hücresi, katıların kuramında özel öneme sahiptir [35].

Ters örgüler periyodik yapıların analitik olarak incelenmesinde önemli yer tutar. Bir örgüye ters örgü diyebilmek için örgüye ait temel örgü vektör biriminin gerçek uzaydaki vektör biriminin tersi olması gerekmektedir. Bir kristalde hareket eden elektronlar hem gerçek hem de ters örgüde tanımlanabilir. İşlemlerin kolaylaştırılması için ters örgü çok sık kullanılan bir ifadedir. Metallerin ve yarı iletkenlerin fiziksel özellikleri, kimyasal özellikleri ve iletkenlik özelliklerinin birçoğu genellikle ters örgülerle açıklanır.

Bir düzlem dalga genel olarak;

$$\psi = \psi_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.12)$$

ifade edilir. Burada ψ_0 dalganın genliği, \vec{k} dalga vektörü ve \vec{r} ise konum vektörüdür. Gerçek uzayda bir düzlem dalga bir Bravais örgü içine yollanırsa düzlem dalganın periyodu ile örgünün periyodu aynı olur. \vec{k} dalga vektörü kırımın kuramının bir sonucu olarak $\vec{k} = \vec{G}$ biçiminde ifade edilir. $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ Bravais örgünün periyodik olmasını sağlar. Burada \vec{G} Bravais örgünün periyodikliğini sağlayıp ayrıca dalga vektörlerini oluşturan düzlem dalgaların ters örgüsü olarak da bilinir. \vec{r} ise gerçek örgüde Bravais örgünün bir setidir ve

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 1 \quad (2.13)$$

sınırlandırılması getirilir [40]. Sonuç olarak \vec{k} vektörü \vec{G} ile sembolize edilen ters örgü vektörüdür.

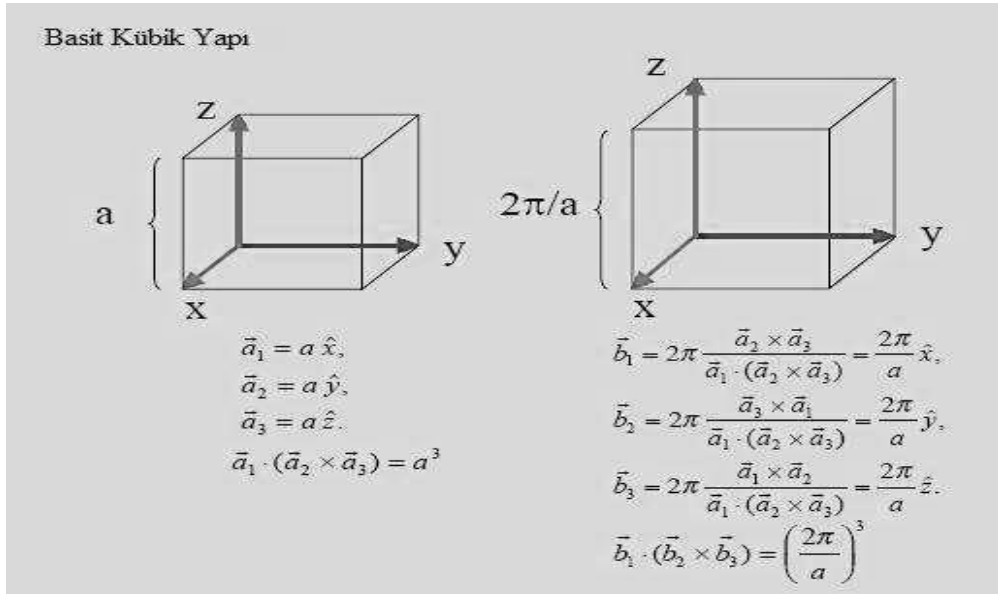
$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (2.14)$$

olarak verilir.

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} \quad (2.15)$$

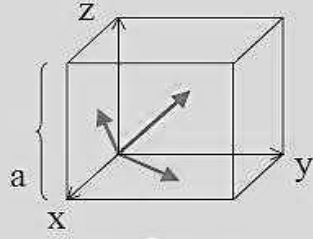
Burada h, k, l tam sayılardır. $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ kristal örgünün ilkel vektörleri $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ ise ters örgünün ilkel vektörleridir [35].

Şekil. 2.13 ve Şekil. 2.14' de basit kübik örgü (SC), cisim merkezli kübik örgü (BCC) ve yüzey merkezli kübik örgü (FCC) için gerçek örgü ve ters örgü vektörleri arasındaki ilişkiler verilmiştir.



Şekil. 2.13. Basit kübik yapının ters örgü vektörleri

FCC Yapı



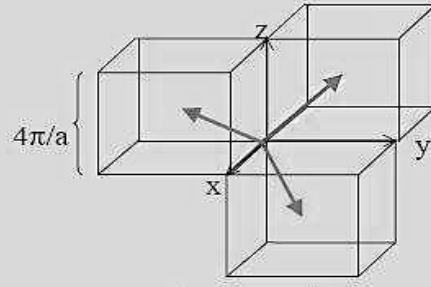
$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}),$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}),$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x}).$$

$$\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = a^3 / 4$$

BCC Yapı



$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}),$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}),$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}).$$

$$\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) = \frac{1}{2} \left(\frac{4\pi}{a} \right)^3$$

Şekil. 2.14. Yüzey ve cisim merkezli kübik yapının ters örgü vektörleri

3. ÇOK PARÇACIKLI SİSTEM

İki boyutlu kare potansiyel veya hidrojen atomu için Schrödinger dalga denklemini kesin olarak çözülebilir ve sistemin izin verilen bütün enerj durumları bulunabilir. Atomlar, moleküller, kristaller, alaşımlar ve katılar gibi çok-parçacıklı sistemlerde elektron sayısı artıkça, sistem karmaşık bir hale gelmektedir. Bu sistemlerin çok parçacıklı Schrödinger denklemi;

$$H \psi (R, r) = E \psi (R, r) \quad (3.1)$$

gibi gösterilir. Burada $\psi(R, r)$ çok elektron dalga fonksiyonu, E sistemin toplam enerjisi, H ise Hamiltonyen operatördür, R iyonların konumunu, r ise elektronların konumlarını göstermektedir. Atomik birim sistemindeki gösterimi ise

$$H = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{M_I} \left(\frac{\nabla_I^2}{2} \right) - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_i} \frac{Z_I Z_j}{|\vec{R}_I - \vec{R}_j|} \quad (3.2)$$

şeklindedir. Bu denklemde R_I elektron ve çekirdeğin koordinatları, Z_I atom sayısı, M_I ise iyon kütleleridir. Birinci ve ikinci terim sırasıyla elektronun ve çekirdeğin kinetik enerjilerini, üçüncü terim çekirdek ve elektronlar arası Coulomb çekim alanını, dördüncü terim elektronlar arası, beşinci terim ise çekirdekler arası Coulomb itme etkileşimidir [41]. Bu sistemin Schrödinger dalga denkleminin çözülmesi imkansızdır. Çözümü daha basit bir hale getirmek için bazı yaklaşımlar yapmak gerekir. Bu yaklaşımlardan bir tanesi Born-Oppenheimer yaklaşımıdır.

3.1. BORN-OPPENHEIMER YAKLAŞIMI

Bazı iyi tanımlanmış atom gruplarının özellikleri tanımlanmak istendiğinde, izole edilmiş bir molekül veya mineralin kristal yapısını oluşturan atomlar göz önüne

alınabilir. Born-Oppenheimer yaklaşımı bir veya iki elektronlu sistemlerden daha karmaşık yapılara sahip olan sistemin Schrödinger denklemini çözmeye çalışan yaklaşımlardan birisidir [38]. Atomların kuantum mekaniği uygulamalarında ortaya çıkan en önemli özelliklerinden biri, atomik çekirdeklerin elektronlardan çok daha ağır olmasıdır. Bir çekirdek içindeki her bir proton veya nötron, elektron kütlesinden yaklaşık 1836 kat daha büyük bir kütleyle sahiptir. Bu durumda, elektronların çekirdeğe göre çok daha hızlı bir şekilde hareket ettiği anlamına gelir. Sonuç itibari ile, atomik çekirdeklerin sabit konumları için, elektron hareketlerini tanımlamayan Eş. 3.1 çözülür. Daha sonra bir çekirdek topluluğualanı içinde hareket eden, elektronların en düşük enerji konfigürasyonu veya durumu belirlenir. En düşük enerji elektronların taban durum enerjisi olarak kabul edilir. Çekirdeklerin ve elektronların farklı matematiksel problemlere ayrılması Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinir [42]. Bu yaklaşım dikkate alındığında Eş. 3.2'deki çekirdeğin kinetik enerjisini ifade eden ikinci terim ihmal edilebilir. Aynı zamanda çekirdekler arası Coulomb itme etkileşimi sabit düşünülduğünde son terimde ihmal edilebilir. Bu durumda;

$$H = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{l=1}^{N_i} \frac{Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.3)$$

elde edilir. Bu ifade N_e tane elektronun N_i tane çekirdeğin alanında hareketini tanımlayan elektronik Hamiltonyen eşitliğidir.

$$\psi_e = \psi_e(R, r) \quad (3.4)$$

$$\epsilon_e = \epsilon_e(R) \quad (3.5)$$

Eş. 3.4 elektronların hareketini, Eş. 3.5 ise elektronların enerjisini gösterir. Bu yaklaşım, elektron ile çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılmadığı zaman geçerli değildir [43].

3.2. DALGA FONKSİYONU YAKLAŞIMI

3.2.1. Hartree Yaklaşımı

Elektronik Schrödinger denklemini çözmek için ilk adım Hartree tarafından atılmıştır. Hartree değişim metodunu kullanarak çok cisim dalga fonksiyonlarını tek elektronlu dalga fonksiyonlarına dönüştürerek sistemi daha basit hale getirir. Kristal içindeki elektronlar yaklaşık olarak tek parçacık dalga fonksiyonlarının hesaplanılmasına izin verir ve böylece diğer ilgili özellikler de hesaplanabilir.

Hartree değişim metodunu kullanarak, çok-elektronlu sistemin Hamiltonyen denklemini ifade etti. N elektronlu sistem için N tane denklem vardır. N tek elektronlu dalga fonksiyonlarının her biri, çarpım şeklinde çok elektronlu dalga fonksiyonu oluşturur. Bu denklemler zamandan bağımsız Schrödinger denklemine benzer [38].

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.6)$$

Eş. 3.6' daki gibi ifade edilir [41]. Fakat Hartree yaklaşımı dalga fonksiyonları için tüm önemli kriterleri sağlamaz. Bu eşitlikte değiş tokuş korelasyon enerjisi hesaba katılmadığı için günümüzde çok kullanılmamaktadır.

Elektronlar yer değiştirdiği zaman dalga fonksiyonunun işaret değiştirmesinin nedeni elektronların fermiyon olmasından kaynaklanır. Bu antisimetri prensibi olarak bilinir. İki elektronun değiş tokuş edilmesi Hartree çarpımının işaretini değiştirmez bu ciddi bir eksiklik [42]. Pauli dışarlama ilkesini ihmal ettiği için eksik bir yaklaşımdır. Hartree aynı zamanda teorisinde;

$$\psi(r_1 \sigma_1, r_2 \sigma_2, \dots, r_N \sigma_N) = \prod_i^N \psi_i(r_i, \sigma_i) \quad (3.7)$$

kullanılarak dalga fonksiyonunu elde etmiştir. Bu eşitliğe göre elektronlar birbirlerinden bağımsız hareket eder. Bu doğru bir ifade değildir. Çünkü Coulomb etkileşiminden dolayı elektronlar birbirlerine bağlıdır. Ayrıca, Hartree yaklaşımı $N-1$ elektronun yapılanmasında, kalan elektronların nasıl etkilendiğini göstermekte başarısız olur [44].

3.2.2. Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree-Fock yaklaşımı antisimetrik dalga fonksiyonlarını kullanarak çok elektronlu dalga fonksiyonlarından, tek elektronlu dalga fonksiyonuna geçişi, Hartree teorisinden daha iyi ifade eder. Hartree-Fock dalga fonksiyonuna daha iyi bir yaklaşım önermek için Slater determinantını kullanmıştır. Bir Slater determinantında, N elektron dalga fonksiyonu, antisimetri kuralını sağlayacak şekilde tek elektron dalga fonksiyonlarını birleştirilerek oluşturulur. Bu toplam dalga fonksiyonu tek elektron dalga fonksiyonlarından elde edilen bir matrisin determinantı aşağıdaki gibi ifade edilir [42].

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det|\psi_1\psi_2 \dots \psi_N| \quad (3.8)$$

Bu eşitlik N elektronlu sistem için Slater determinantıdır. Satırlar bir elektronun farklı orbitallerde bulunma olasılığını gösterir. Sütunlar ise orbitalde farklı elektronların bulunma olasılığını gösterir. Determinatta iki satırın yeri değiştirilirse determinantın işareti değişir. Bu durum da dalga fonksiyonu antisimetrik olur. İki tane özdeş sütun varsa determinantın değeri sıfır olur. Bu durum Pauli dışarlama ilkesine karşılık gelir. Birçok uygulamada işlemleri daha basit hale getirmek için Slater determinantının sağ alt köşesinden üst köşesine uzanan köşegen elemanları kullanılır [45]. $1/\sqrt{N!}$ katsayısı normalizasyon çarpanıdır. Eş. 3.8' deki ikinci terim $N \times N$ boyutlu bir matrisin determinantıdır. Bu ifade elektronun değiş tokuşunun fiziksel bir tanımını verir. Hartree-Fock hesabında atomik çekirdeklerin konumları sabit olarak düşünülür. Amaç N tane etkileşen elektronun dalga fonksiyonunu

belirlemektir. İlk iş çözülecek denklemleri tanımlamaktır. Her bir elektron için Schrödinger denklemi,

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] X_j(x) = E_j X_j(x) \quad (3.9)$$

şeklinde yazılır. Sol taraftaki üçüncü terimdeki potansiyel ifadesi, Hartree katkısı olarak adlandırılır.

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' \quad (3.10)$$

Bu katkı elektronlar birbirine yaklaştığında bütün elektronlar tarafından meydana gelen elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb etkileşimidir [42].

3.3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (YFT)

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT), fizikte kuantum mekaniksel modellemede, kimya ve malzeme biliminde malzemelerin elektronik yapısının araştırılmasında, atom ve moleküllerde ise yoğunluk fazlarının incelenmesinde kullanılmaktadır [46]. Bu özellikleri teoride kullanılarak periyodik tabloda bulunan bütün atomların, moleküllerin, kristallerin veya alaşımların davranışlarını tanımlayan temel denklemin yani Schrödinger denkleminin çözümleri bulunarak çok elektronlu sistemlerin temel durum özellikleri belirlenebilir.

Atomik ve moleküler özelliklerin elektron yoğunluğundan hesaplanmasına ilişkin ilk fikir Enrico Fermi ve Pauli Dirac tarafından ideal elektron gazı üzerine yaptıkları çalışmalar sonucu, yarı klasik bir yaklaşım olarak bulunmuştur. Thomas ve Fermi atomların varlığını elektron gazı içerisindeki pozitif potansiyel bölgelerinde bulunabileceğini belirtmişlerdir. Sonra Slater tarafından $X\alpha$ yöntemi kullanılarak Hartree-Fock yaklaşımı daha basit bir hale getirilmiştir. Atomlar ve katılar için geliştirilen $X\alpha$ yöntemi molekül içinde kullanılmıştır [47]. Bu yöntem yerine daha

doğru sonuçlar veren Kohn-Sham tipi YFT yöntemlerinden değiş tokuş korelasyon enerjisinin kullanılmasıyla elde edilen sonuçlar deneysel verilerle uyum içindedir. Bu yaklaşımlar, çok elektronlu dalga fonksiyonlarına dayalı geleneksel yöntemlere kıyasla hesaplanma kolaylığı getirmiştir.

3.3.1. Hohenberg ve Kohn Teoremi

Hohenberg ve Kohn teoremi YFT' nin başlangıç noktasındaki ilk tartışma konusu olmuştur. Temel teoremlerin yanısıra, çok parçacıklı sistemlerin elektron yoğunluğundan yola çıkarak sistemin taban durumunu belirlemek için geliştirilmiştir. Hohenberg ve Kohn'un ispatlamış olduğu teoremler iki temel matematiksel teorem ve 1960 yılların ortalarında türettikleri bir dizi denklem üzerine inşa edilmiştir. Hohenberg ve Kohn tarafından ispatlanan teoremler;

Teorem 1: $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğu bir elektron sisteminde dış potansiyel ile belirlenir. Böylece çok elektronlu dalga fonksiyonu ve sistemin diğer özellikleri tamamen belirlenmiş olur. Bu teorem bir f fonksiyonelinin olduğunu varsayar fakat nasıl bulunabileceği hakkında bilgi vermez. Bu da teoremin eksik bir yanıdır.

Teorem 2: Tüm elektron sistemleri için, $n(\vec{r})$ yoğunluğunun fonksiyoneli olan bir $E[n(\vec{r})]$ evrensel fonksiyonel tanımlanabilir [48]. Bu teoremin sonucuna göre $E[n(\vec{r})]$ fonksiyoneli bilinirse uyarılmış elektronlar dışında temel durum enerjisi ve yoğunluğu da belirlenebilir. Yani $E[n(\vec{r})]$ fonksiyoneli tek başına temel durum enerjisini belirlemede yeterlidir [49].

N elektronlu sistemin uzayın sonlu bölgesinde etkileşimi göz önünde bulundurulduğunda, $\frac{1}{2}$ spine sahip N tane elektrondan oluşan sistemin Hamiltonyen denlemi;

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{W} \quad (3.11)$$

eşitlikteki gibi olur. \hat{T} kinetik enerji operatörüdür ve aşağıdaki gibi gösterilir.

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \frac{(-i\hbar\nabla_i)^2}{2m} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \int d^3r \hat{\psi}^\dagger(r\sigma) \nabla^2 \hat{\psi}(r\sigma) \quad (3.12)$$

“ $V_{ext}(r)$ ” dış kaynaklarla etkileşen parçacıkların zamandan bağımsız potansiyeli olmak üzere;

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^N V_{ext}(r_i) = \int d^3r V_{ext}(r) \hat{n}(r) \quad (3.13)$$

$$\hat{n}(r) = \sum_{i=1}^N \delta^{(3)}(r - r_i) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \hat{\psi}^\dagger(r\sigma) \hat{\psi}(r\sigma) \quad (3.14)$$

şeklinde verilir. W ise parçacık-parçacık etkileşimi;

$$\begin{aligned} \hat{W} &= \sum_{i,j=1; i<j}^N w(r_i, r_j) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1; i\neq j}^N w(r_i, r_j) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'=\uparrow,\downarrow} \int d^3r \int d^3r' \hat{\psi}^\dagger(r\sigma) \hat{\psi}^\dagger(r'\sigma') w(r, r') \hat{\psi}(r'\sigma') \hat{\psi}(r\sigma) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Eş. 3.12 ile Eş. 3.15’ deki r_i , i . parçacığın konumunu temsil etmektedir. σ_i , Z yönündeki spin yönelimi (σ_i ile gösterilen iki yönlendirme $\uparrow\downarrow$ veya $\pm \frac{1}{2}$) göstermektedir. $\hat{\psi}^\dagger(r\sigma)$, r noktasında spini σ olan bir parçacığın alan operatörünü açıklar.

$$\{\hat{\psi}(r, \sigma), \hat{\psi}(r'\sigma')\} = \{\hat{\psi}^\dagger(r\sigma), \hat{\psi}^\dagger(r'\sigma')\} = 0 \quad (3.16)$$

$$\{\hat{\psi}(r\sigma), \hat{\psi}^\dagger(r'\sigma')\} = \delta^3(r - r') \delta\sigma\sigma' \quad (3.17)$$

Bu noktadaki etkileşimi detaylı belirtmek gerekli değildir. Bu sadece W ’ nin simetrik olduğu $w(r, r') = w(r', r)$ ve spinden bağımsız olduğu durumda düşünülür [50].

Elektron yoğunluğu $n(r)$ sadece üç tane uzaysal koordinatın fonksiyonu olduğu için çok büyük sistemlere bile hesaplama kolaylığı getirir. Elektronun taban durumundaki tek parçacıklı olasılık yoğunluğu;

$$n(r) = N \sum_{\sigma} \int dx_2 \dots \int dx_N |\psi_0(r, \sigma, x_2, \dots, x_N)|^2 \quad (3.18)$$

gibi verilir. Buradaki $\int dx_1 = \sum \sigma_1 \int d^3 r_1$ kısaltılmış notasyon, spin dizisindeki uzaysal koordinatın integral üzerindentoplamını ifade eder. Böylece Hohenberg-Kohn teoremi düşünüldüğünde taban durumundaki sistem dejenere değildir. Elektron yoğunluğu dalga fonksiyonlarından elde edildiğinden Schrödinger denkleminin taban durum yoğunluğu dış potansiyel $V(r)$ ' nin bir fonksiyonelidir. Bundan dolayı $n_0[V](r)$ şeklinde yazılabilir. İki potansiyel $V(r)$ ve $V'(r)$ farklı olarak düşünülür. $V'(r) \neq V(r) + c$ sabit değişkenle ilişkili değildir.

İlk aşamada iki farklı potansiyel üretilemez. ψ_0 ve ψ_0' dalga fonksiyonunun aynı olduğu varsayılırsa Schrödinger denklemini yeniden türetildiğinde $V - V' = E_0 - E_0'$ olur. Bu $V'(r) \neq V(r) + c$ şartı ile çelişkilidir. Bu nedenle potansiyel ve dalga fonksiyonu arasında benzer olmayan bir ilişki vardır. İkinci aşamada ise iki farklı taban durumunda farklı dalga fonksiyonları ve taban durum yoğunlukları üretilir.

$$\begin{array}{l} \psi_0 \\ \psi_0' \end{array} \rightarrow n_0(r) \quad (3.19)$$

$\psi_0' \neq e^{-ic\psi_0}$ ı kanıtlamak için aksi durum varsayılmalıdır. ψ_0 ve ψ_0' aynı $n_0(r)$ yoğunlukta üretilirse taban durum $V'(r)$ ile ilişkilendirilir.

$$E_0' = \langle \psi_0' | \hat{H} | \psi_0' \rangle \quad (3.20)$$

Rayleigh-Ritz varyasyonel ilkesi kullanılarak iki tane dalga fonksiyonu elde edilir.

$$E'_0 \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | \hat{H} + \hat{V}' - \hat{V} | \psi_0 \rangle = E_0 \int d^3 r [v'(r) - v(r)] n_0(r) \quad (3.21)$$

Bu ifadede önemli olan E'_0 sağ tarafta ki ifadeden daha az olmasıdır.

$$E_0 \langle \psi_0' | \hat{H} | \psi_0' \rangle = \langle \psi_0' | \hat{H}' + V - V' | \psi_0' \rangle = E'_0 + \int d^3 r [v(r) - v'(r)] n_0(r) \quad (3.22)$$

Eş. 3.21 ve Eş. 3.22' in sağ tarafında bulunan ψ_0 ve ψ_0' yoğunlukları aynıdır. Daha sonra Eş. 3.21 ve Eş. 3.22 toplandığında;

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 \quad (3.23)$$

elde edilir.

Hohenberg ve Kohn tarafından yapılan özgün çalışmalar sonucu potansiyel ve taban durum yoğunluğu ile ilişkili fonksiyonelin toplam enerji bağıntısı;

$$E_{v_0}[n] = \langle \psi[n] | \hat{T} + \hat{V}_0 + \hat{W} | \psi[n] \rangle \quad (3.24)$$

şeklinde gösterilir. Öyle ki bu bağıntı verilen bir dış potansiyel $V_0(r)$ ile ilişkilidir. Burada; $n(r)$ N -parçacıklı sistem için durum yoğunluğu ve $\psi(n)$ bu yoğunluk tarafından türetilen taban durum dalga fonksiyonudur. Rayleigh-Ritz prensibinin sonucu olarak, $E_{v_0}[n]$ aşağıdaki varyasyonel niteliklere sahiptir.

$$E_{v_0}[n] > E_0 \quad \text{için,} \quad n(r) \neq n_0(r)$$

$$E_{v_0}[n] = E_0 \quad \text{için,} \quad n(r) = n_0(r) \quad (3.25)$$

Böylece birbiriyle etkileşmeyen $n(r)$ taban durum yoğunluğundaki N elektronlu sistemin Euler denklemi bulunabilir.

$$\frac{\delta}{\delta n(r)} \left[E_{v_0}[n] - \mu \int d^3 r' n(r') \right] = 0 \quad (3.26)$$

Burada Lagrange çarpanı olan μ toplam elektron sayısının doğruluğunu sağlar. Eş. 3.26 temel durum yoğunluğunu bulmak için, Eş.3.11 ise herhangi bir sistemin Schrödinger denklemini çözmede önemli role sahiptir. Eş. 3.23 yeniden yazılırsa;

$$E_{v0}[n] = F[n] + \int d^3r n(r)V_0(r) \quad (3.27)$$

dış potansiyel üzerindeki toplam enerji fonksiyonelinin bağımlılığını verir. Enerjinin geriye kalan kısmı;

$$F[n] = \langle \psi[n] | \hat{T} + \hat{W} | \psi[n] \rangle = T[n] + W[n] \quad (3.28)$$

gibi olur. Herhangi bir N elektronlu sistem için aynı elektron-elektron etkileşmesi her koşulda dış potansiyel bunun üzerinden harekete eder.

$$\frac{\delta F[n]}{\delta n(r)} + V_0(r) = \mu \quad (3.29)$$

gibi gösterilir [51].

İlkel olarak Hohenberg ve Kohn Teorisi hiçbir yaklaşım içermez. Kinetik ve etkileşme fonksiyonellerini tanımlayan tam ve açık bir formu henüz belirlenmemiştir. Bu nedenle bu fonksiyoneller için bazı yaklaşımlar kullanılmıştır.

3.3.2. Kohn-Sham Denklemleri

1964 yılında Hohenberg ve Kohn çok parçacıklı sistemlerin dalga fonksiyonunu çözmek için elektron yoğunluğunu kullandılar. Bunun nedeni, temel durumdaki elektronun yoğunluğu bilirse sistemin tüm enerji hallerinin bulunabilir olmasıdır. 1965 yılında Kohn ve Sham değişimsel yaklaşıma basit bir form vererek Hamiltonyen denklemini yeniden yazdılar [38].

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.30)$$

Kohn-Sham denklemi denilen bu denklem zamandan bağımsız Schrödinger denklemine benzer. Aradaki fark elektronların potansiyelinin, elektron yoğunluğu olarak verilmesidir. Eş. 3.30' de sol taraftaki $V(\vec{r})$, $V_H(\vec{r})$ ve $V_{xc}(\vec{r})$ olmak üzere üç potansiyel terim vardır. Bunlardan birincisi $V(\vec{r})$ elektron ve atomik çekirdekler arasındaki etkileşmeyi tanımlar. İkincisine $V_H(\vec{r})$ Hartree katkısıdır.

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (3.31)$$

olarak gösterilir. Bu potansiyel bütün elektronlar tarafından tanımlanan toplam elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb itmesi olarak bilinir. Üçüncü $V_{xc}(\vec{r})$ potansiyeli ise tek-elektron dalga fonksiyonundaki değiş-tokuş korelasyon potansiyelidir. Bu potansiyel aşağıdaki gibi gösterilir [42].

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})} \quad (3.32)$$

Sistemin taban durum enerjisi, elektron yoğunluğunun fonksiyonu olarak gösterilirse;

$$E_0 = \min_{n \rightarrow N} \left(F[n] + \int n(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \right) \quad (3.33)$$

Buradaki $\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N$ toplam elektron sayısıdır ve değeri sabittir. $F[n]$, V_{Ne} potansiyelinden bağımsız bir fonksiyondur. Burada $F[n]$ kinetik enerjiyi, klasik coulomb etkileşimini ve klasik olmayan coulomb etkileşmesini içerir.

$$F[n] = T[n] + J[n] + E_{ncl}[n] \quad (3.34)$$

Bu eşitlikte sadece $J[n]$ bilinir. $J[n]$ klasik elektrostatik itme terimidir.

$$J[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (3.35)$$

Asıl sorun $T[n]$ ve $E_{ncl}[n]$ ifadelerini bulmaktır. Thomas-Fermi modeliyle bunu açıklayamamaktadır. Bu sorunu çözmek için Kohn-Sham 1965'te bir yaklaşım önerdi. Bu yaklaşım etkileşimsiz bir referans sisteminin kinetik enerjisini, gerçek etkileşen bir referans sistemiyle aynı yoğunlukta hesaplamayı önerir.

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i^* | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (3.36)$$

$$n_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 = n(\vec{r}) \quad (3.37)$$

Burada T_s bir sistemdeki etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisidir. Kohn-Sham tarafından fonksiyonel aşağıdaki gibi açıklanır.

$$F[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] \quad (3.38)$$

gibi gösterilir.

E_{xc} değiş-tokuş korelasyon enerjisi olarak tanımlanır.

$$E_{xc} = (T[n] - T_s[n] + E_{ee}[n] - J[n]) \quad (3.39)$$

E_{xc} enerjisi bilinmeyen bütün terimleri içerir. Bu terimleri belirlemek için öncelikle bazı sorular üzerinde durmalıyız. Referans sistemimizle etkileşmeyen sistemdeki orbitalleri nasıl belirleyebiliriz. Başka bir deyişle, potansiyel V_s ' yi gerçek sistemimizle aynı yoğunlukla karakterize edilen bir Slater determinantını sağlayacak şekilde nasıl tanımlayabiliriz? Bu problemi çözmek için, etkileşen sistemin enerjisi Eş. 3.37' de tanımlandığı gibi ifade edilebilir.

$$E[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] + E_{Ne}[n] \quad (3.40)$$

$$E[n] = -\frac{1}{2} \int \sum_i^N \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n] \\ + \int V_{Ne} n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.41)$$

olur [52]. Bu ifadede $\psi_i(\vec{r})$ Kohn-Sham orbitallerinin bütün dolu durumlar üzerindeki toplamıdır. Kohn-Sham orbitalleri formalizmine göre ortonormal değildir.

$$\int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij} \quad (3.42)$$

Şimdi $\Omega[\{\psi_i\}]$ fonksiyoneli N_{occ} orbitalleriyle tanımlayalım;

$$\Omega[\{\psi_i\}] = E[n] - \sum_i^{N_{occ}} \sum_j^{N_{occ}} \varepsilon_{ij} \int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.43)$$

Burada ε_{ij} , Eş. 4.42' yi kurmak için gerekli olan Lagrange çarpanıdır. $E[n]$ ' nin minimum olması için;

$$\delta\Omega[\{\psi_i\}] = 0 \quad (3.44)$$

olmalıdır. Bu ifade;

$$h_{eff} \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \sum_j^{N_{occ}} \varepsilon_{ij} \quad (3.45)$$

eşitliğini sağlar. Eş. 3.45 $V_{eff}(\vec{r})$;

$$\begin{aligned}
V_{eff}(\vec{r}) &= V(\vec{r}) + \frac{\delta J[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r})} \\
&= V(\vec{r}) \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \\
&= V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})
\end{aligned} \tag{3.46}$$

şeklinde verilir. $V_{xc}(\vec{r})$ değiş-tokuş korelasyon potansiyelidir. Bundan dolayı verilen bir $V_{eff}(\vec{r})$ için tek elektron denklemlerinin,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \tag{3.47}$$

çözülmesiyle;

$$n(\vec{r}) = \sum_i^{N_{occ}} |\psi_i(\vec{r})|^2 \tag{3.48}$$

bulunur. Eş. 3.46, Eş. 3.47, Eş. 3.48 denklemlerine Kohn-Sham denklemleri denir [53]. Kohn-Sham eşitlikleri çok parçacık karmaşık problemi, öz-uyumlu tek-parçacıklı eşdeğer bir sistemin Schördinger denklemini değiştirerek çözüme ulaşmaya çalışmasına rağmen değiş-tokuş ve korelasyon kısmı tam olarak çözülememektedir [53, 54, 55,56].

3.3.3. Değiş-tokuş Korelasyon Enerjisi

Pauli dışarlama ilkesine göre iki elektron aynı kuantum seviyesinde bulunamaz. Bu nedenle iki elektronun değişimi antisimetrik olmalıdır. Dalga fonksiyonunun antisimetrik olması Coulomb enerjisinin azalmasına neden olur. Antisimetriden dolayı enerjideki bu azalma değiş-tokuş enerjisi olarak adlandırılır.

Düzgün elektron yoğunluğu kullanılarak bu fonksiyonel tam olarak türetilebilir. Elektron yoğunluğu bütün uzay noktalarında sabittir. Kimyasal bağları

tanımlayan ve materyallerdeki değişikliklere sebep olan durum elektron yoğunluğundaki değişmeler olduğundan, bu durum herhangi bir malzemede, sınırlı değerlere sahip olacak şekilde ortaya çıkabilir. Bundan dolayı düzgün elektron gazının, Kohn-Sham denklemlerinde kullanılması pratik bir yol sağlar. Bunun yapılabilmesi için her bir konumdaki değiş-tokuş korelasyon potansiyelini, belirli bir konum için, o konumda gözlenen elektron yoğunluğuna sahip düzgün elektron gazının bilinen değiş-tokuş korelasyon potansiyeli olarak uyarlanmalıdır [42].

Değiş-tokuş korelasyon enerjisini hesaplamak kesin olarak mümkün değildir. Bundan dolayı Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) gibi yaklaşımlar kullanılmıştır.

3.3.3.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı(LDA)

YFT’de Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) çok elektronlu sistemlerdeki etkileşimleri bulmak için değiş-tokuş korelasyon enerjisini E_{xc} belirlemede en yaygın yöntemdir [41]. Bu yaklaşım Kohn-Sham tarafından önerilmiş olup hem hesaplama kolaylığı sağlamış hem de doğru sonuçlar vermiştir. LDA’ da sistem her noktada aynı elektron yoğunluğuna sahip olduğu düşünülür ve her noktadaki elektron çevresindeki aynı yoğunluklu diğer elektronların çok cisim etkileşmesine maruz kaldığı varsayılır. Bu durumda sistemin LDA’ da değiş tokuş-korelasyon enerjisi;

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3 r n(r) e_{xc}^{unif}(n(r)) \quad (3.49)$$

ile ifade edilebilir. Buradaki $e_{xc}^{unif}(n(r))$ ifadesi, $n(r)$ yoğunluğuna sahip homojen elektron gazının parçacık başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Bu enerji Monte-Carlo yöntemi kullanılarak elde edilebilir. LDA uzaysal olarak hızlı bir şekilde değişmeyen yoğunluklar için iyi bir yaklaşımdır. Bu şart gerçek elektronik sistemlerle birebir uyuşmaz. Ama LDA sistemin de doğru sonuçlar verdiği görülmüştür. Eş.3.49’da yer alan E_{xc} ’ yi hesaplamak için farklı yöntemler

önerilmiştir. Bunlar arasında yaygın olarak kullanılan yaklaşım Ceperley-Alder yaklaşımıdır [56]. E_{xc} ' yi ikiye ayırdığımızda;

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (3.50)$$

gibi yazılır. Burada E_x ve E_c Hartree biriminde

$$E_x = -\frac{0,4582}{\tau_s} \quad (3.51)$$

gibi yazılır.

$$E_c = \begin{cases} -0,0480 + 0,0311 \ln \tau_s & \tau_s \geq 1, \\ -0,0116 \tau_s + 0,002 \tau_s \ln \tau_s & \tau_s < 1, \end{cases} \quad (3.52)$$

ile verilir. Eşitliklerde yer alan τ_s yoğunlukla ilişkili olup, bu ilişki $\rho^{-1} = \frac{4\pi}{3} \tau_s^3$ şeklindedir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli ise;

$$V_{xc} = E_{xc} - \frac{\tau_s}{3} \frac{dE_{xc}}{d\tau_s} \quad (3.53)$$

gibi ifade edilir [41]. Bu şart gerçek elektronik sistemlerle birebir uyuşmaz. Ama LDA sisteminde doğru sonuçlar vermiştir.

3.3.3.2 Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)

YFT için yerel yaklaşımlar dışında yerel olmayan yaklaşımlarda önerilmiştir. Bu yaklaşımların önerilmesinin nedeni, bazı malzemelerin yoğunluk gradyentinin büyük değerlere sahip olmasıdır. Bu yaklaşımda yoğunluğun uzaysal değişimi hesaba katılmaktadır ve homojen olmayan elektron gazı kullanılmaktadır [44].

GGA her sistemde LDA' dan daha iyi sonuçlar vermez fakat pek çok sistemlerde bağ uzunlukları ve toplam enerjiyi LDA' dan daha iyi tahmin etmiştir. GGA

sayesinde geliştirilmiş fonksiyonellerin araştırılmasında önemli ilerlemeler sağlanmıştır. GGA'da spin polarizesiz sistemler için değiş-tokuş korelasyon enerjisi;

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r f(n(r), \nabla n(r)) \quad (3.54)$$

şeklinde verilir. LDA'da e_{xc}^{unif} inputu tek olmasına rağmen, GGA'da f fonksiyonu tek değildir. Bu nedenle GGA için çok farklı formlar önerilmiştir [43].

Son yıllarda GGA'da gelişmeler devam etmektedir. Ayrıca yeni bir sınıf olan "meta-GGA" fonksiyonelleri önerilmiştir. Bu fonksiyoneller, yoğunluk ve birinci mertebeden gradyente bağlılığının yanı sıra;

$$\tau(r) = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} |\nabla \varphi_i(r)|^2 \quad (3.55)$$

ifade edildiği gibi Kohn-Sham orbitallerinin kinetik enerji yoğunluğuna da bağlıdır. Bu durumda meta-GGA fonksiyoneli;

$$E_{xc}^{MGGA}[n] = \int d^3r g(n(r), \tau(r)) \quad (3.56)$$

şeklinde olur. Bu yolla bazı fiziksel özellikler için GGA'nın doğruluğu artırılabilir [41].

3.3.3.3 Pseudopotansiyel yaklaşımı

Tüm elektron dalga fonksiyonu yaklaşımında bütün elektronlar için dalga fonksiyonu tanımlanır. Bunun hesaplanması fazla zaman alır. Bu olumsuzluğu en aza indirmek için pseudopotansiyel yaklaşımı geliştirilmiştir. Bu yaklaşımda, sistemi daha basit bir hale getirmek için bağ şiddeti kuvveti ve kimyasal olarak aktif olmayan kor elektronlarının Coulomb potansiyeli yerine, valans elektronlarını etkileyen daha düzenleyici bir etkin potansiyel kullanılır. Bu etkin potansiyelde, kor

elektronları donmuş olarak kabul edilir ve polarize olmayan rijit iyon çekirdekleri ile beraber düşünülür [44].

Eş. 3.1'de verilen Schrödinger denkleminde yer alan ψ dalga fonksiyonu, değerlik elektronlarından gelen etkisi az olan \emptyset fonksiyonu ile iyon korlarından kaynaklanan \emptyset_c fonksiyonları toplamı şeklinde yazıldığında;

$$\psi = \emptyset + \sum_c b_c \emptyset_c \quad (3.57)$$

elde edilir [57, 58]. Eşitliğin sağ tarafında görülen b_c katsayısı \emptyset_c nin ortogonal olmalarını sağlayan ve;

$$\langle \psi | \emptyset_c \rangle = 0 \quad (3.58)$$

Bu ifade normalizasyon sabiti olarak bilinir. Böylece Eş. 3.57 ve Eş. 3.58'den yararlanılarak Eş. 3.1 yeniden yazılırsa;

$$H\emptyset + \sum_c (\varepsilon - E_c |\emptyset_c\rangle \langle \emptyset_c|) \emptyset = \varepsilon \emptyset \quad (3.59)$$

elde edilir. Bu eşitlikte yer alan E_c ifadesi, kor bölgesindeki öz değerlerden biridir. Bu eşitlikten yararlanılarak;

$$(H + V_R)\emptyset = E\emptyset \quad (3.60)$$

$$(T + V_{ps})\emptyset = \varepsilon\emptyset \quad (3.61)$$

yazılabilir. Eş. 4.61' da yer alan V_R , itici bir potansiyel operatörüdür. Bu operatör Philips ve Kleinman tarafından [59];

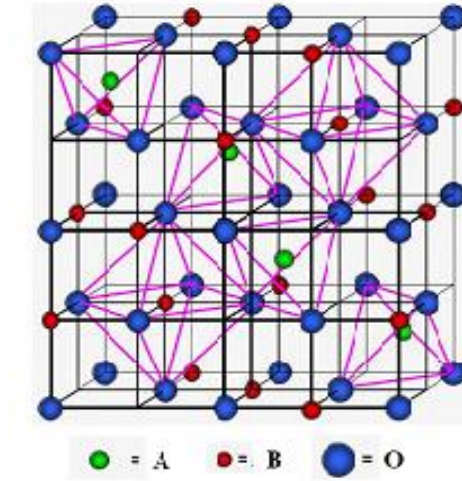
$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (3.62)$$

ile tanımlanır. Eş. 3.62' de yer alan V_{ps} , itici bir potansiyel olan V_R ile etkin potansiyel olan V_A 'nın birbirleriyle yaptıkları etkileşmelerden oluşan zayıf etkili bir potansiyeldir. Bu şekilde tanımlanan V_{ps} potansiyeline pseudopotansiyel ve \emptyset 'ye ise pseuda dalga fonksiyonu denir.

4. MATERYAL VE METOT

4.1. KÜBİK SPİNEL BİLEŞİKLERİN KRİSTAL YAPISI

Kübik Spinel bileşikler, uzay grubu Fd-3m (#227) şeklinde olup, stokiyometrik yapısı AB_2O_4 türündedir. Bu bileşiklerin birim hücresi; 32 tane oksijen iyonu 16 tane oktohedral boşluklara yerleşen katyon ve 8 tane tetrahedral katyonu içermektedir. Geniş bir bileşik aralığına sahip olan bu yapılara; FeO_4 , Fe_2VO_4 , $MnFe_2O_4$, Na_2WO_4 , Co_2TiO_4 , $SnZn_2O_4$, $SiMg_2O_4$, $SiZn_2O_4$, Al_3O_3N , $LiCrGeO_4$, $SnMg_2O_4$ v.b örnek olarak verilebilir [60].



Şekil. 4. 1.Kübik spinel AB_2O_4 bileşiğinin kristal yapısı

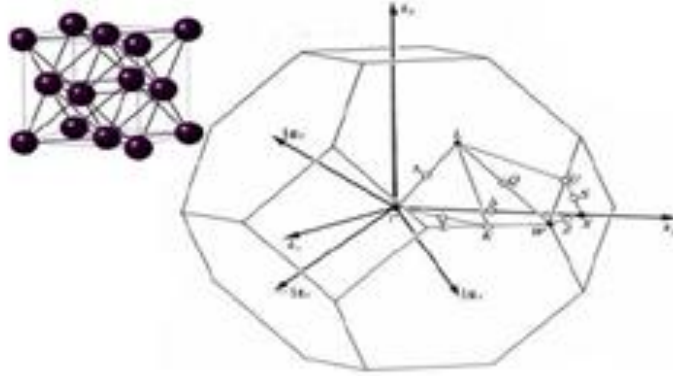
4.1.1. Yüzey Merkezli Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi ve Yüksek Simetri Noktaları

En küçük hacmi olan birinci birillouin bölgesi, ters örgünün orijinden çizilen ve ters örgü vektörlerini ortadan kesen düzlemlerin oluşturduğu bölgedir. Bu bölge aynı zamanda ters örgü de Wigner-Seitz ilkel hücresi olarak tanımlanır [61]. Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları yüzey merkezli kübik örgü için Şekil 4.2' de gibi gösterilmiştir. Wigner-Seitz hücresi gerçek uzayda cisim merkezli kübik örgünün ayrıca yüksek simetrik noktalarıdır. Ters örgüdeki bu noktaların koordinatları;

$$\Gamma(0,0,0); L(1/2, 1/2, 1/2); X(1/2, 0, 1/2); W(1/2, 1/4, 3/4); K(3/8, 3/8, 3/4) \quad (4.1)$$

şeklindedir [62].

$$\Delta = \Gamma - X \quad \Lambda = \Gamma - L \quad \Sigma = \Gamma - K \quad (5.2)$$



Şekil. 4. 2. Yüzey merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları

4.2.YARI İLETKENLERİN BANT YAPISI

Elektriksel iletkenlik bakımından katı maddeler yarı iletkenler, iletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üç gruba ayrılır. Yarı iletkenlerin elektriksel iletkenlik özelliklerini katıların bant teorisi başarılı bir şekilde açıklamaktadır [63]. Elektriksel iletkenlik bakımından yalıtkanlar ile iletkenler arasında bulunan ve mutlak sıfırda elektronlar tarafından tamamen doldurulan bir valans (değerlik) bandına sahip olan ve bu değerlik bandı mutlak sıfırda boş bir banttı küçük bir enerji aralığı ile ayrılmış olan kristal halindeki bir metal yarı iletken olarak bilinir. Se, Ge, Si, GaAs, PbS, InP yarı iletkenlere örnek olarak verilebilir [64]. Elektronlar taban durumdaki enerji seviyesinden yukarıya doğru enerji seviyelerini doldururlar; fakat atomların dalga özelliklerinden dolayı bir katı da bazı enerji seviyeleri yasaklanmıştır. Burada bağlantı yapıları izin verilen enerji seviyeleri ile şekillenir. T=0 K sıcaklığın da tamamen doldurulmuş seviyeye değerlik bandı denir. Bu bant içindeki seviyelerde bulunan elektronlar iletme katılmazlar. Değerlik bandının hemen üzerindeki ilk boş seviye ise iletkenlik bandı olarak tanımlanır. Yarı iletken ve yalıtkanlar da

iletkenlerden farklı olarak değerlik ve iletkenlik bandı arasında yasak enerji aradıkları vardır. Bir yarı iletkenin bir yalıtkandan farklı olmasının nedeni yasak enerji aralığı (0,15-4,7eV) daha küçüktür. Yasak enerji aralığının küçük olması elektronun valans bandından iletkenlik bandına geçişini sağlar. Yarı iletkenlerde yasak enerji aralıkları yapıyı oluşturan atomların türü ve kimyasal bağı türü ile belirlenir [35]

4.2.1 Elektronik Durum Yoğunluğu

Elektronik durum yoğunluğu (DOS) bir materyalin elektronik durumu tanımlanabilir. Elektron durum yoğunluğu bir enerji bandında belirli bir enerji aralığında elektronlar tarafından işgal edilebilecek durumların sayısını verir. Elektron durumlarının sayısı $n(E)dE = (E, E + dE)$ aralığındaki enerjileri sahiptir. Elektron yoğunluğu e^{ikr} formuna sahip fonksiyonlar cinsinden ifade etmek için düzlem dalga YFT 'de hesaplanır. Düzlem dalgalarla ilişkili olan bu forma sahip elektronlar;

$$E = \frac{(\hbar k)^2}{2m} \quad (4.3)$$

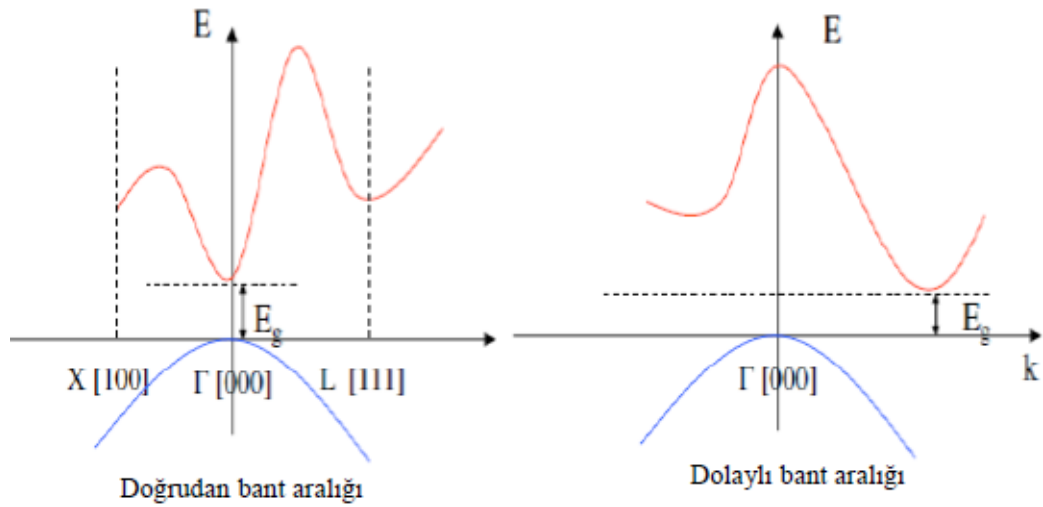
enerjisine sahiptir. Bundan dolayı, k uzayında elektron yoğunluğunun integrali alınarak elektronik DOS tanımlanır [63].

4.2.2. Doğrudan ve Dolaylı Geçişli Yarı iletkenler

Bir malzemenin optik özelliklerinin belirlenmesinde veya optoelektronik uygulamalar da kullanılıp kullanılmaması yarı iletkenin doğrudan veya dolaylı bant aralığına sahip olması ile belirlenir. Şekil 4.3 'de bir yarı iletkenin doğrudan ve dolaylı bant geçişleri gösterilmiştir. Valans bandının maksimum, iletim bandının minimum olduğu aynı \vec{k} dalga vektörü değerine sahip malzemeler doğrudan bant aralıklı malzemelerdir. Bu malzemelere InP, GaAs örnek olarak verebiliriz.

Bu malzemelerde valans bandında bulunan bir elektron, yarı iletkenin yasak enerji aralığına eşit veya bu değerden daha büyük enerjili fononu soğurarak iletim bandına

geçer. Bu tür yarı iletken malzemeler ışık üretiminde kullanılır ve optik geçişler verimlidir [65]. Valans bandının maksimum, iletim bandının minimum olduğu farklı \vec{k} dalga vektörü değerine sahip malzemeler dolaylı bant aralıklı malzemelerdir. Bu malzemelere Ge ve Si örnek olarak verilebilir. Dolaylı bant aralıklarında farklı \vec{k} değerine sahip olduklarından bu tür malzemelerde optik geçişler verimli olmadığından bu malzemeler ışık üretiminde kullanılmazlar.



Şekil. 4. 3. Bir yarı iletken için doğrudan ve dolaylı bant geçişleri

4.3. ELASTİK SABİTLER

Esneklik uygulanan bir kristal dış zorlanma etkisinde kaldığı zaman, dış zorlanmaya karşı gösterdiği tepkinin ölçüsü elastik sabiti olarak tanımlanır. Bir malzemenin elastik sabitleri doğru bir şekilde hesaplandığı zaman, malzemenin kararlı olup olmadığı, yapısal sertliği, mekaniksel kararlılığı ve atomlarla komşu atomlar arasında oluşan bağ şiddetleri hakkında bilgiler elde edilebilir. Bir cisim uygun kuvvetler etkisinde, sıkıştırılması ve gerilmesi esneklik sınırı geçilmediği takdirde eski haline dönebilir. Birim alan başına uygulanan kuvvet zor (stres) tensörü ile, katının şeklinde oluşan değişme zorlanma (strain) matrisi ile ifade edilir [41]. Bu iki matris birbiriyle orantılı olarak değişir ve bu orantı katsayısı esneklik sabiti olarak tanımlanır. *Ab-initio* kuantum mekaniksel yöntemlerle değişik basınç ve sıcaklıklarda

bir katının elastik özellikleri hesaplanabilir. Bir kristal malzemenin elastik sabitlerini hesaplamak için, bilinen kristal yapılardan yola çıkılarak ve *ab-initio* toplam enerji yöntemi kullanılarak değişik metotlar geliştirilmiştir. Bunlardan biri, kristalin birim hücresinin hacmini koruyacak şekilde belirli ve küçük bir deformasyon uygulamak, diğeri ise elastik sabitlerini stres-strain bağıntısının orantı katsayısı olarak almaktır.

Kristalde tersinir bir deformasyon meydana geldiğinde, enerji korunumlu olduğundan, uygulanan bir zorun yaptığı iş, kristalin iç enerji artışına eşit olmalıdır. Bu durum Einstein'ın "toplam kural" ilkesine göre;

$$dW = \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij} = dU = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}}d\varepsilon_{ij} \quad (4.4)$$

şeklindedir. Burada,

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (4.5)$$

olduğu görülür.

Zor zorlanma ilişkisi ile elastik sabit hesabı için; esnekliğin lineer (doğrusal) olduğu kabul edilirse, zor tensörü (σ) ile zorlanma tensörü (ε) arasındaki ilişki,

$$\sigma_{ij} = C_{ijmn}\varepsilon_{mn}, \quad (i, j, m, n = 1, 2, 3) \quad (4.6)$$

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijmn}\sigma_{mn} ; \quad (i, j, m, n = 1, 2, 3) \quad (4.7)$$

şeklinde ifade edilir. Elastik sabitler, hem zor hem zorlanmada üç gerilme ve üç kayma olmak üzere toplam altı bileşene sahiptir. Zor tensöründeki (σ_{ij}) *i* indisi kuvvetin yönünü, *j* indisi ise uygulandığı yüzeyi gösterir. Eş. 4.6' deki C_{ijmn} sertlik katsayısı, Eş. 4.7'deki S_{ijmn} yumuşaklık katsayılarıdır. Eş. 4.6 ile ifade edilen zor tensörü için;

$$\begin{aligned}
\sigma_{ij} &= C_{ijmn}\varepsilon_{mn} \\
\sigma_{ij} &= C_{ijm1}\varepsilon_{m1} + C_{ijm2}\varepsilon_{m2} + C_{ijm3}\varepsilon_{m3} \\
\sigma_{ij} &= C_{ij11}\varepsilon_{11} + C_{ij12}\varepsilon_{12} + C_{ij13}\varepsilon_{13} + C_{ij21}\varepsilon_{21} + C_{ij22}\varepsilon_{22} + C_{ij23}\varepsilon_{23} + C_{ij31}\varepsilon_{31} + \\
&\quad C_{ij32}\varepsilon_{32} + C_{ij33}\varepsilon_{33}
\end{aligned} \tag{4.8}$$

elde edilir. Benzer şekilde yumuşaklık katsayıları için;

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{ij} &= S_{ijmn}\sigma_{mn} \\
\varepsilon_{ij} &= S_{ijm1}\sigma_{m1} + S_{ijm2}\sigma_{m2} + S_{ijm3}\sigma_{m3} \\
\varepsilon_{ij} &= S_{ij11}\sigma_{11} + S_{ij12}\sigma_{12} + S_{ij13}\sigma_{13} + S_{ij21}\sigma_{21} + S_{ij22}\sigma_{22} + S_{ij23}\sigma_{23} + S_{ij31}\sigma_{31} \\
&\quad + S_{ij32}\sigma_{32} + S_{ij33}\sigma_{33}
\end{aligned} \tag{4.9}$$

elde edilir. Eş. 4.8 ve Eş. 4.9' da zor ile zorlanmayı birbirine bağlayan 81 tane katsayısı vardır. Bu 81 katsayıyı azaltabiliriz. Katsayıyı azaltmak için aşağıdaki yöntemler kullanılabilir.

a) Zorlanma simetrik olduğundan sistemin kararlı halde kalabilmesi için σ_{12} zoru σ_{21} zoruyla birlikte bulunur. Zor bileşenlerinin bulunduğu durum için Eş. 4.9;

$$\varepsilon_{ij} = S_{ij12}\sigma_{12} + S_{ij21}\sigma_{21} = (S_{ij12} + S_{ij21})\sigma_{12} \tag{4.10}$$

elde edilir. Böylece S_{ij12} katsayısı ile S_{ij21} katsayısının birlikte bulunması gerektiği görülür. Bundan dolayı karışıklığı önlemek için bu katsayılar birbirine eşit sayılır. Benzer şekilde;

$$S_{ijmn} = S_{ijnm} \tag{4.11}$$

olduğu görülür.

b) Paralel olacak şekilde uygulanan bir zor için, σ_{33} bileşeni sıfırdan farklıdır. Böylece Eş. 3.6;

$$\varepsilon_{ij} = S_{ij33}\sigma_{33} \quad (4.12)$$

şekline gelir. Zorlanma tensörü simetrik olduğundan Eş. 4.12 genel olarak;

$$S_{ijmn} = S_{jimn} \quad (4.13)$$

şeklini alır ve yumuşaklık katsayıları için tanımlamış olduğumuz Eş. 4.12 ve Eş. 4.13 ve Eş. 4.9 'da kullanıldığında 81 tane bağımsız S_{ijmn} katsayısı 36 ya düşer.

Herhangi bir kuvvetin etkisinde kalmamış yani zorlanmamış kristalin içinde bir küp seçildiğinde, bu birim kübe etki eden σ_{ij} zoru $d\varepsilon_{ij}$ zorlanmasını meydana getirdiğinde, zorlanmanın yaptığı işin tensör gösterimi;

$$dW = \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij}, \quad (i, j = 1,2,3) \quad (4.14)$$

eşitliğindeki gibi gösterilir. Eğer zorlanma olayı;

a) Zorlanma enerjisi fonksiyonu anlatılırken ifade edildiği şekilde, termodinamik çalışma akışkanlarda ısı ve kütle kaybının ve kazancının olmadığı haldeki (adiyabatik) süreçteyse;

b) Dönüşüm sırasında sistemin sıcaklığı sabit kalacaksa, izotermal durumdaysa;

c) Tersinir ise, o zaman termodinamiğin, sıcaklık değişmeden meydana gelen tersinir bir olay için $\delta Q = 0$ dır. Bu da zorlanma sırasında yapılan işin dW sistemin serbest enerji değişimi $d\psi$ ye;

$$d\psi = dW = \sigma_i d\varepsilon_i \quad (4.15)$$

eşit olduğunu gösterir. Eğer Hooke yasası yukarıda verilen şartlara uyuyorsa;

$$d\psi = C_{ij}\varepsilon_j d\varepsilon_i \quad (4.16)$$

şeklinde yazılır. Buradan,

$$\frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon_i} = C_{ij} \varepsilon_j \quad (4.17)$$

elde edilir. Bu eşitliğin her iki tarafının türevi ε_j ' ye göre alınır;

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon_i} \right) = C_{ij} \varepsilon_j \quad (4.18)$$

elde edilir. Bu eşitlik “i” indisinin “j” indisine göre simetrik olduğunu gösterir. Böylece;

$$C_{ij} = C_{ji} \quad (4.19)$$

olduğu belirtilir. Aynı şekilde;

$$S_{ij} = S_{ji} \quad (4.20)$$

sonucuna varılır. Eş. 4.19 ve 4.20 esneklik katsayılarının simetrik olduğu ifade eder. Bu nedenle, matrislerin 36 olan bağımsız eleman sayısı 21'e düşer [66].

4.3.1. Kübik Kristal Sistemi

Kübik kristaller üç 4-kat ve dört 3-kat dönme eksenine sahiptir [66]. Kübik yapı için 6x6' lık C_{ij} matris elemanları gösterilirse,

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix} \quad (4.21)$$

şekline dönüşür [60]. Burada bağımsız sertlik katsayısı 7-4=3 e indirilir.

$$C_{11} = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33}), C_{12} = \frac{1}{3}(C_{12} + C_{23} + C_{31}), C_{44} = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (4.22)$$

elastik sabitleri bu eşitliklerden elde edilebilir [66-67]. C_{ij} ile C_{ijmn} arasındaki bağıntı Tablo 4.1' deki gibi gösterilmiştir.

Tablo. 4. 1 . C_{ij} ile C_{ijmn} arasındaki bağıntı

Tensör Notasyon (ij veya mn)	11	22	33	23 veya 32	13 veya 31	12 veya 21
Matris notasyonu (i veya j)	1	2	3	4	5	6

Tabloya bakıldığında C_{1112} yerine C_{16} alınabilir. Bu bağıntı Eş. 4.6'da kullanılarak;

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_j \quad (4.23)$$

biçiminde yazılır. Burada;

$$\sigma_i = \sigma_{ij} \quad (4.24)$$

$$\varepsilon_j = \begin{cases} \varepsilon_{mn}, & j \in \{1,2,3\} \\ 2\varepsilon_{mn}, & j \in \{4,5,6\} \end{cases} \quad (4.25)$$

bağıntıları geçerlidir. Elastik sabitler, kübik kristaller için (C_{11} , C_{12} , C_{44}) olduğundan C_{ij} matrisinin özdeğerleri;

$$\begin{aligned}
\lambda_1 &= C_{11} + 2C_{12} \\
\lambda_2 &= C_{11} - C_{12} \\
\lambda_3 &= C_{44}
\end{aligned}
\tag{4.26}$$

eşitlikteki gibi olur. Özvektörleri ise;

$$\begin{aligned}
\varepsilon_1 &= (\varepsilon_1, \varepsilon_1, \varepsilon_1, 0, 0, 0), \\
\varepsilon_2 &= (\varepsilon_2, \varepsilon_3, -\varepsilon_2, -\varepsilon_3, 0, 0) \\
\varepsilon_3 &= (0, 0, 0, 2\varepsilon_4, 2\varepsilon_5, 2\varepsilon_6)
\end{aligned}
\tag{4.27}$$

şeklinde olur. Bir kristalde elastik sabitleri ikinci mertebede pozitif ise yapısı mekaniksel olarak kararlıdır. Kübik yapılar için bu tanım Born kararlılık kriteri olarak bilinir [40]. Buna tanıma göre;

$$C_{11} > 0, C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{12} > C_{44}, C_{11} + 2C_{12} > 0$$

$$\text{ve } C_{11} - C_{12} > 0 \tag{4.28}$$

olur [68]. Bulk (B), shear (kayma) ($C = C_{44}$) tetragonal shear ($C' = (C_{11} - C_{22})/2$) modüllerinin hepsi pozitiftir. Genel olarak $B > C' > C$ dir. Tetragonal shear (C') modülü, hacim korunumlu tetragonal shear zorlanması altında kristalin gösterdiği tepkinin bir ölçüsüdür. Sertlik ölçüsünü belirleyen en önemli parametre, (C shear modülü)'dür. Bir malzemenin sertliği, onun yüzeyi üzerine başka bir malzemenin gerginliğine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür [40].

4.3.2. Elastik Özelliklerin Hesaplanması

Bir kristalin elastik sabitlerini belirlemek için bir e zorlama matrisi kullanılarak birim hücrenin bozulması ve bozulmamış birim hücrenin $R = (a, b, c)$ Bravais örgü vektörlerinin $R' = (a', b', c')$ 'ye dönüştürülmesi ile oluşur [62].

$$R' = R \begin{pmatrix} 1 + e_{xx} & \frac{1}{2}e_{xy} & \frac{1}{2}e_{xz} \\ \frac{1}{2}e_{yz} & 1 + e_{yy} & \frac{1}{2}e_{yz} \\ \frac{1}{2}e_{zx} & \frac{1}{2}e_{zy} & 1 + e_{zz} \end{pmatrix} \quad (4.29)$$

Elastik sabitlerin hesaplanmasında hacim korunacak şekilde kristalin birim hücrelerine küçük bir deformasyon uygulanır. Bu deformasyon kristalin enerjisinde değişikliğe neden olur. Ayrıca değişiklikten faydalanılarak elastik sabitler bulunur. Bu zorlanma durumunda kristale uygulanan toplam enerji ise;

$$U = E_{top} - E_0 = \frac{V_0}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (4.30)$$

ile ifade edilir [69,70]. Burada U zorlanmadan kaynaklanan enerji değişimi, V_0 birim hücrenin deformasyona uğramış durumdaki hacmi ve C_{ij} elastik sabitlerinin matris elemanlarıdır. Hem "i" hem de "j" 1 den 6 ya kadar değerler aldığından esneklik tensörü 36 elemanlıdır. Kristalin simetrik özelliklerinden dolayı matrisin 36 olan bağımsız eleman sayısı 21'e iner. Triklilik sistem için 21, monoklinik için 13, ortorombik için 9, tetragonal için 7, hekzagonal için 5, kübik kristaller için 3 tane bağımsız elastik sabiti vardır [62].

C_{11}, C_{12} ve C_{44} olmak üzere kübik bir sistem için toplam üç tane bağımsız elastik sabit vardır. Eğer eşitlik 1'de uygulanan zorlanma $e_{xx} = e$ alınıp diğer ifadeler sıfıra eşit ise, enerjideki değişim;

$$U = C_{11} \frac{e^2}{2} \quad (4.31)$$

şeklinde olur. Bu ifade de sadece C_{11} bulunur. Eğer tüm gerilme bileşenleri, $e_{yz} = e_{zy} = \frac{e}{2}$ ile birlikte sıfır ise;

$$U = C_{44} \frac{e^2}{2} \quad (4.32)$$

olur. C_{44} bağımsız sabiti bulunur $e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = e$ zorlanma alanı uygulayarak

Bulk modülü düzgün bir sıkıştırmaya karşılık gelir;

$$U = B \frac{e^2}{2} \quad (4.33)$$

Bağlantısı ile B hesaplanır. $exx = eyy = -\frac{e}{2}$ zorlanma alanı kullanarak, C' Shear (kayma) modülü;

$$U = 3C' \frac{e^2}{2} \quad (4.34)$$

üzerinden hesaplanabilir. Son olarak C_{11} ve C_{12} sertlik matris elemanı;

$$C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (4.36)$$

$$B = C_{11} + 2C_{12} \quad (4.37)$$

eşitlikleri kullanılarak hesaplanır [71]. Bir kristalin mekaniksel olarak kararlı olabilmesi için ikinci mertebeden elastik sabitlerinin pozitif olması gerekir.

Kübik yapılar için;

$$C_{11} > 0, C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}| \text{ ve } (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (4.38)$$

Born kararlılık kriteri olarak bilinir [72].

4.3.2.1. Polikristal malzemeler: Reuss-Voigt-Hil yöntemi

Elastik sabitleri bir Polikristal malzeme için tek kristal elastik sabitlerinden hesaplanabilir. Reuss-Voigt-Hill [73-75] yaklaşımları bunun için sık kullanılan yöntemlerdir. Shear modülü ve Adyabatik Bulk modülü aşağıda verilen eşitliklerle mekanik olarak kararlı bir bileşik için hesaplanır. Burada üst sınıra karşılık gelen G_v , değeri Voigt Shear modülleri, alt sınıra karşılık gelen G_R , ise Reuss Shear modülleridir.

Kübik yapılar için;

$$B_H = B_V = B_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (4.38)$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (4.39)$$

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (4.40)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3C_{11} - C_{12}} \quad (4.41)$$

şeklinde ifade edilir [44]. Bir kristalin ortamdaki ses hızları ve Debye sıcaklığı (θ_D) Reuss-Voight-Hill yaklaşımlarından elde edilen sonuçlar kullanılarak hesaplanabilir.

4.3.2.2. Bulk modülü (B)

Hidrostatik basınç altında kalan bir malzemenin sıkıştırılmasıyla hacminde meydana gelecek değişime karşı bir direnç gösterilmesi veya deformasyon oluşturmak için gerekli olan enerjinin ölçüsü olarak belirtilir [44,76].

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (4.42)$$

olarak gösterilir.

4.3.2.3. Shear modülü (kayma modülü G)

Sertlik ölçüsünü belirleyen kayma modülü en önemli parametredir. Bir malzemenin sertliği, onun yüzeyi üzerine başka bir malzemenin gerginliğe karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür [44]

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (4.43)$$

4.3.2.4. Poisson oranı (σ)

Kristalin yanal deformasyonun eksensel deformasyonuna oranı ile hesaplanır. Kovalent bağlanmanın derecesinin bir göstergesidir [77]. Poisson oranı iyonik malzemelerde 0,25'e, kovalent malzemeler de 0,1 değerine yakındır.

$$\sigma = \left(\frac{3B - E}{6B} \right) \quad (4.44)$$

şeklinde ifade edilir.

4.3.2.5 Young modülü (E)

Poisson oranı ve Bulk modülü değerleri hesaplanan malzemeye bir gerilme ve sıkıştırma kuvveti uygulandığında oluşan zor/zorlanma oranı Young modülünü (E) verir. G Shear modülü, B Bulk modülü değerleri bindiğinde Young modülü;

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)} \quad (4.45)$$

eşitliğinde ifade edilir [78]. Aynı zamanda σ Poisson oranı ve B Bulk modülü bilinirse;

$$E = 3B(1 - 2\sigma) \quad (4.46)$$

ifadesiyle Young modülü hesaplanabilir. Young modülü değeri büyük olan malzemeler daha sert yapıya sahiptir.

4.3.2.6 Anizotropi faktörü (A)

Elastik anizotropi derecesinin bir ölçüsüdür. Malzeme elastik olarak izotropik ise anizotropi faktörünün değeri 1, değilse birden farklı olur [79]. Kübik bir yapı için elastik sabitler cinsinden

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (4.47)$$

şeklinde ifade edilir.

4.4. FONON PROGRAM

FONON, hem *ab initio* yöntemleri hem de kuvvet sabitleri yoluyla hesaplanan kuvvetlerden faydalanılarak kristallerin fonon durum yoğunluğu eğrilerini ve fonon dispersiyon eğrilerini elde etmemize yarayan bir programdır [80]. Bu yazılım kristal yapıyı kurmak için 230 adet kristagrofik uzay grubundan birini seçer. Ayrıca kuvvet sabitlerinin matrisini ve komşuluk listelerini bularak dinamik matrisi oluşturur. Komşu bir parçacığın süper hücre denilen bir paralel kenar etrafındaki alanı kapatılarak seçilir [60].

Kuvvet sabitleri toplam enerjinin birinci türevinden türetilen Helmann-Feynman kuvvetlerinden faydalanılarak atomların denge konumlarından ayrıldıklarında oluşur. Kutuplu kristaller için (LO/TO) optik mod yarılmalarının hesaplanabilmesi için kutuplu kristallerin optik dielektrik sabiti ve etkin iyonik yüklerin bilinmesi gerekir. Bunun yanı sıra ince filmlerin, Bulk kristallerin, ara yer safsızlıkların fonon spektrumlarının süper hücre metodu ve boşluklara sahip kristallerin veya *ab initio* programlarından birincisi kullanılarak hesaplayabiliriz. Harmonik yaklaşım kullanılarak her bir ilkel birim hücre için fononlardan, serbest enerji, sıcaklığa bağlı iç enerji, ısı sağası gibi termodinamik özellikler ve entropide hesaplanabilir [60].

Fonon frekanslarının *ab initio* hesaplamaları doğrusal yanıt yöntemi veya gösterimini temel alan standart *ab initio* programlarında kullanılan direkt yaklaşıma yoğunlaşılır. Bu tür programlar, Kohn-Sham denklemini, yerel yoğunluk yaklaşımı veya değişim terimi için GGA çözer ve T=0 için atomik konfigürasyon E taban durum enerjisini sağlar. Atomik konumlara göre kristalin yapısı E 'yi minimuma indirmekle bulunabilir. *Ab initio* fonon dağılım eğrileri üzerine çalışmalar 1979' da başlamıştır [81].

Geleneksel olarak, fonon dağılım ilişkileri, atomlar arasında kuvvet sabitlerinin oluşturulması, dinamik matris oluşturulması ve köşegenleştirilmesi ile hesaplanır. *Ab initio* yönteminde bir süper hücre için kuantum mekaniksel elektronik yapı hesaplaması ile kuvvet sabitleri elde edilir. Direkt yöntemle ile hesaplanması için fonon dağılım içinde alkali metaller Li, Na, K, [82], elmas, grafit [83] kalkopiritler, AgGaSe₂ [84,85] Si [85], SiO₂ [86], GeS [86,87], Triklirik, GaP₃ [88], TiC [89] ve GaAs [90] kristaller kullanılır. Benzer hesaplar kübik zirkonya için ZrO₂ [91] ve yumuşak modlarının bulunduğu yerde stronsiyum titanat SrTiO₃ [92] üzerinde devam edilir.

4.4.1. Temel İlişkiler

Geleneksel taban durum enerjisi E (T=0)'da atom pozisyonlarının bir fonksiyonu olarak $R(n, \mu)$ gösterilir. Burada n ilkel birim hücrenin indisi ve μ atom dizindir. Küçük yer değiştirmeler üzerinde genişletilebilir.

$$E(R(n, \mu), \dots, R(m, \mu) \dots) = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{n, \mu, m, v} \Phi(n, \mu; m, v) U(n, \mu) U(m, v) \quad (4.48)$$

Burada kuvvet sabiti matrisi $\Phi_{i,j}(n, \mu; m, v) = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial R_i(n, \mu) \partial R_j(m, v)} \right|_0$ tanımlanmış ekstremum konfigürasyonunda $\left. \frac{\partial E}{\partial R_i(n, \mu)} \right|_0 = 0$ dır. E 'nin tüm birinci dereceden türevi yok olur.

Dinamik matris geleneksel olarak;

$$D(k; \mu, \nu) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_\nu}} \sum_m \Phi(0, \mu; m, \nu) e^{\{-2\pi i k \cdot [R(0, \mu) - R(m, \nu)]\}} \quad (4.49)$$

Burada toplam m , kristalin tüm elemanları üzerinde çalışır. $M_\mu M_\nu$ atomik kütleler ve \vec{k} dalga vektörüdür. Dinamik matris $w^2(k, j)e(k, j) = D(k)e(k, j)$ özdeğerlerinin fonon frekansı $w^2(k, j)$ kutuplanma vektörü $e(k, j)$ verir. Her hangi atomik yer değiştirme $U(m, \nu)$ diğer tüm elektronlarda $F(n, \mu) = -\frac{\partial E}{\partial R}(n, \mu)$ kuvvetlerini oluşturur. Eş. 4.48' de kullanılarak;

$$F_i(n, m) = - \sum_{m, \nu} \Phi_{i, j}(n, \mu; m, \nu) U_j(m, \nu) \quad (4.50)$$

oluşturulan kuvvetler kuvvet sabit matrisleri ve atomik yer değiştirmelerle ilişkilendirilir.

4.4.2. Süper Hücre ve Kuvvet Sabitleri

Ab initio hesaplamaları her zaman bir süper hücre üzerinde gerçekleştirilir. Süper hücre, ilkel birim hücrenin çarpımı olmalıdır. Örgü sabitleri, kristalin örgü vektörleridir. Periyodik sınır koşulları her zaman süper hücre üzerinde kısıtlama gerektirir. Şekli nedeniyle paralel yüzlü süper hücrenin nokta grubu $S = \{S_1, S_2, \dots, S_s\}$ tarafından tanımlanan kendi simetrisi vardır. Her simetri elemanı S_i süper hücre i kendine (kristal olarak değil paralel yüzlü olarak) dönüştürür. Süper hücre, kristal üzerine dayatılan bir tür dış alan görevi görür ve bu alan kristalin simetrisini düşürebilir. Süper hücre kristalin nokta grubu simetrik düşünülmüş \hat{H} 'yi oluşturur. Sonra noktanın simetrik elemanları ortak süper hücre nokta grubu olarak \hat{S} ve nokta grubu \hat{G} kristal üzerinde çalışılmıştır.

$$\hat{H} = \hat{S} \cap \hat{G} \quad (4.51)$$

olur. Böylece süper hücre kristalin uzay grubu \hat{H} , \hat{S} ve \hat{G} ' nin ortak nokta simetri unsurlarını ve kristal alan grubunun \hat{G} kısmi çevirilerini içerir.

i) Süper hücre kristal boşluk grubu $\hat{H} = \hat{G}$ kristal boşluk grubuna eşit olabilir.

ii) $\hat{H} \subset \hat{G}$ bir alt grup olabilir.

$\hat{H} = \hat{G}$ ' de simetri korunur, boşluk grubu;

Kübik $-n \times n \times n$, tetragonal $-n \times n \times m$, hegzagonal yok eşkenar dörtgen $-n \times n \times n$, ortorombik $n \times m \times l$, monoklinik $-n \times m \times l$ ve ilkel $-n \times m \times l$ burada n, m, l pozitif tamsayılardır. $\hat{H} \subset \hat{G}$ durumunda bazı atomlar eşdeğer olmaz, dolayısıyla bölge ve bağ noktası için grupları indirgenemez. Bu durumda gerekli HF yer değiştirmeleri sayısı artabilir. Sonuç olarak, bölge bir süper hücreden hesaplanan fonon modlarının simetrisi değişebilir. Bir süper hücre düşünülür ve bir atomu (m, v) $U(m, v)$ ile yerinden oynatılırsa, periyodik sınır koşullarından ötürü, bu yer değiştirme, süper hücrenin tüm görüntülerine karşılık gelen atomların aynı yer değiştirmelerine $(m+L, v)$ neden olur. Burada $L = L_a + L_b + L_c$ süper hücrenin örgü sabitleridir. Böylece Eş. 4.50'a göre, orjinal süper hücredeki tek bir atomun (m, v) yer değiştirmesi bir net kuvvet oluşturur.

$$F_i(n, \mu) = -\Phi_{i,j}^{(\Sigma)}(n, \mu; m, v)U_j(m, v) \quad (4.52)$$

Kümülatif kuvvet sabiti;

$$\Phi_{i,j}^{(\Sigma)}(n, \mu, m, v) = \sum_L \Phi_{i,j}(n, \mu; m + L, v) \quad (4.53)$$

olarak gösterilir. L toplamı tüm süper hücre görüntüleri üzerinde çalışır. Örgü titreşimleri göz önüne alındığında dinamik matris Eş. 4.52' de belirlenen bir koordinasyon kabuğunun komşularının toplamı alınmalıdır. Dolayısıyla dinamik matris katalize ederken en uygun yol, süper hücrenin merkezini dikkate alan atomdan (n, μ)

bulmaktır. Bu şekilde bir orjinal ile aynı boyutta genişletilmiş süper hücre tanımlaya biliriz. Fakat tüm yüzeylerdeki atomları (kenar ve küreleri) kapsayarak uzatılmış, o zamanki süper hücre atomlarında daha fazla atom içerir. Periyodik sınır koşullarından ötürü, genişletilmiş süper hücrenin güçlü kuvvetini sabitleştirecek şekilde tanımlanmalıdır.

$$\Phi_{i,j}^{SC}(n, \mu; m, n) = w_m \Phi_{i,j}^{(\varepsilon)}(n, \mu; m + L, v) \quad (4.54)$$

Burada $w_m = \frac{1}{n_m}$ ve n_m uzatılmış süper hücrenin yüzeylerindeki eşdeğer atomlar kümesindeki atomların sayısıdır.

Simülasyon yoluyla Eş. 4.50 şu şekilde yazılabilir.

$$F_i(n, \mu) = - \sum_{(m,v) \in SC} \Phi_{i,j}^{(sc)}(n, \mu; m, v) U_{j(m,v)} \quad (4.55)$$

Toplamda (m, v) uzatılmış süper hücrenin atomları ile sınırlı olduğu ve tüm yüzeylerde bulunan atomların dahil olduğu durumdur. Genişletilmiş süper hücre $w_m = 1$ 'in içinde kısaltılmış atomik çiftler için $(m, v) \in SC$ toplamı tek bir terime indirgenir. Süper hücre merkezini ve yüzey atomunu birleştiren atom çiftleri için w_m bir kesirdir. Üstelik bu süper hücre, kuvvet sabitinden daha yüksek bir simetriye ve daha az sayıda bağımsız parametrelere sahip olabilir. Çünkü yüzey Φ^{SC} sadece bağ noktası grup simetrisine uymaz.

4.4.3. Direkt Metot ve Denklemler

Eğer Eş. 4.52 de bir kuvvet sabiti (9×1) sütun matrisi biçiminde yazılırsa, o zaman kuvvet sabiti;

$$F(n, \mu) = - \sum_{(m,v) \in SC} U_{(3 \times 9)}(m, v) \Phi_{(9 \times 1)}^{SC}(n, \mu; v) \quad (4.56)$$

olur. Burada yer değiştirme vektörü, $U = (U_x, U_y, U_z)$ Eş. 4.51' deki çarpım yerine getirilecek şekilde U elemanları ile (3×9) matrisine dnstrlmştr. Eş. 4.53 benzer olarak kuvvet sabiti simetri A ve parametre parçaları $p^{sc}, \Phi_{(9 \times 1)}^{sc}(n, \mu; mv) = A_{(9 \times p)}(n, \mu; mv) p_{px1}^{(sc)}(n, \mu; mv)$ olarak ayrılabilir. Bunu Eş. 4.56 yerleştirerek $C_{(3 \times p)}(n, \mu; m, v) = \sum_{(m,v) \in SC} U_{(3 \times 9)}(m, v) A_{(9 \times p)}(n, \mu; mv)$ basitleştirilebilir.

$$F(n, \mu) = C_{(3 \times p)}(n, \mu; m, v) p_{(px1)}^{sc}(n, \mu; mv) \quad (4.57)$$

veya

$$F = CP^{sc} \quad (4.58)$$

olarak yazılabilir. Burada F , C ve $cp^{sc}(3ns \times 1)$, $(3ns \times p')$ ve $(p' \times 1)$ matrisidir. Süper hücredeki atomların sayıdır. S ve HF kuvvetlerinin hesaplanması kullanılan yer değiştirme sayısı p' bağımsız parametrelerin toplam sayıdır.

4.4.4. Süper Hücre Dinamiksel Matris

Direkt yöntemde kuvvet sabitlerini kullanan bir süper hücre tanımlanır.

$$D^{sc}(k; \mu, v) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_v}} \sum_{m \in SC} \Phi^{sc}(0, \mu, m, v) e^{-2\pi i k} [R(0, \mu) - R(m, v)] \quad (4.59)$$

Atom $(0, \mu)$ genellikle uzatılmış süper hücrenin merkezine yerleştirilir. Toplam m uzatılmış süper hcretm komşuları üzerinde çalışılır. Süper hücrenin görüntüleri üzerinde toplam süper hücre kuvveti Eş. 4.53 ve Eş. 4.54 tanımına dahildir. Süper hücre dinamik matrisi Eş. 4.59' de konvansiyonel $D^{(sc)}(k; \mu, v) = D(k; \mu, v)$ de aşağıdaki durumlarda;

i) Etkileşim aralığı genişletilmif etkenin iç kısmı ile sınırlandırılırsa; uzatılmış süper hücrenin ötesinde kuvvet sabitleri ihmal edilebilir. Sonuç olarak bütün dalga vektörleri tam olarak eğrileri elde eder.

ii) Etkileşim aralığı, uzatılmış süper hücrenin ötesine geçerse o zaman iki dinamik matris fonon dağılım eğrilerinin tam olarak hesaplanabileceği şartı sağlayan,

$$e^{\{-2\pi i k_s L\}} = 1 \quad (4.60)$$

Özel dalga vektörleri k_s de eşit olabilir. Genellikle k Brillouin bölgesinin yüksek simetri noktalarına karşılık gelir. Süper hücre boyutunu artırmak, dalga vektörü girdinin derinlik derecesini artırır ve tam noktalar arasındaki dağılım eğrilerini enterpole eder. Bu anlamda direkt yöntem, etkileşim alanına kısıtlamalar getirmez. Sağlanan HF kuvvetlerinden herhangi bir kristal fononları hesaplamak için direkt metodu kullanan bir pencere tipi fonon programı vardır [93]

4.4.5. MedeA (Material Desing) Programı

Tezin bu bölümünde, hesaplamalarda kullandığımız medeA paket programı, incelenen bileşiklerin kristal yapısı ve izlenen yöntemlerle ilgili kısa bilgiler verilmiştir.

MedeA programı, iş sunucusu, görev sunucusu ve grafik kullanıcı ara yüzü olmak üzere üç aşamadan oluşur. MedeA görev sunucuları ve GUI arasında doğrudan bir iletişim yoktur. İş sunucusu üzerinden tüm veri akışları gerçekleştirilir [62]. MedeA programının görev sunucuları ve iş sunucusu hem Linux hem de Windows işletim sistemleri üzerinde çalışabilen GIBBS, LAMMPS ve VASP gibi hesaplama kodlarını çalıştırmak için bir yükleme görüntüsü kurmaya izin verir.

MedeA ortamı; deneysel verileri kısmen kullanarak, çeşitli teorik özellikleri hesaplayarak malzeme özelliği verilerine hızlı erişim sağlamak için tasarlanmıştır. Bunun yanı sıra hesaplamaların kurulması, yapı oluşturma, analiz gerçekleştirmek için grafik kullanıcı ara yüzüyle içeren ve veri görselleştiren bir programdır [60].

Endüstriyel cihazlarda kullanılan sistemlerin azalması ve malzemelerde karmaşıklığın artması durumları düşünüldüğünde, kesin bir sonuca varan deneyler

zaman alıcı ve oldukça pahalıdır. Bundan dolayı hesaplamalar; tasarlamak, hazırlamak ve deneyi yorumlamak için bu program yardımcı olabilir [62].

MedeA aşağıdaki nitelikleri elde etmede yardımcı olur;

- Hesaplamalar için başlangıçta deneysel verilerden yararlanarak,
- Yapı oluşturmak ve yapı analizi için endüstriyel açıdan nitelikli erişim imkanı sağlayarak,
- Aşama aşama karmaşık hesaplamalara çözümleyerek,
- Veri işleme paradigması ve güçlü bir iş yönetimi kullanılarak hesaplamaların binlercesini çalıştırmak için olanak sağlar.

4.4.6. VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) Programı

VASP, Pseudopotansiyelleri veya projektör artırılmış dalga metodunu ve bir düzlem dalga temel setini kullanarak ab-initio kuantum-mekanik moleküler dinamik (MD) simülasyonları gerçekleştirmek için kompleks bir pakettir. VASP' da uygulanan yaklaşım, serbest enerjiyi değişkenlik miktarı olarak gösteren (sonlu sıcaklık) yerel yoğunluk yaklaşımı ve her MD zaman adımında anlık elektronik taban durumunun kesin bir değerlendirmesine dayanmaktadır. VASP matris köşegenleştirme şemalarını ve etkili bir Pulay / Broyden yük yoğunluğu karıştırma yöntemini kullanmaktadır. Bu teknikler, muhtemelen, hareketin elektronik ve iyonik denklemlerinin eşzamanlı entegrasyonuna dayanan orjinal Car-Parrinello yönteminde ortaya çıkan tüm problemleri önlemektedir. İyonlar ve elektronlar arasındaki etkileşim ultra-soft Vanderbilt pseudopotansiyelleri (US-PP) veya projektörle güçlendirilmiş dalga (PAW) yöntemi ile tanımlanmaktadır. US-PP ve PAW yöntemi), geçiş metalleri ve birinci sıra elemanlar için atom başına düzlem dalgalarının sayısının önemli ölçüde azaltılmasına izin verir [94].

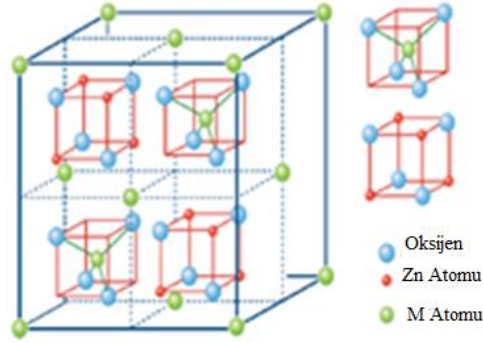
VASP parametreleriyle ilgili panellerin, medeA grafiksel VASP kullanıcı ara yüzüne düzenli yerleşimi sayesinde kolay erişim sağlanır. VASP hesaplamalarını çalıştırmak için medeA ara yüzü aynı zamanda gerekli olan tüm parametreler için

ayrıntılı ve uzun bir varsayılanlar listesi sağlanır. Medya üzerinden özel ayarlar için VASP girdi dosyalarına doğrudan erişim sağlanır.

VASP; elektron bant yapıları elektronik durum yoğunluğu, toplam enerjiler optimize edilmiş geometriler, potansiyel ve mıknatıslaşma gibi basit bilgiler sağlar. Ek olarak MedeA modelleri VASP' ı atomlar arası kuvvetler, toplam elektronik enerji ve stres tensörü için bir çözücü olarak kullanılır. Bundan dolayı yapısal gevşemelerden elde edilen daha karmaşık özellikler ve “basit” tek nokta çalışmalarına erişim sağlanır. Termodinamik fonksiyonlar, Fermi yüzeyleri, elastik sabitleri, fonon tayfları ve geçiş halleri Bu özelliğe örnektir [60].

5. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

ZnM_2O_4 (M= Co, Rh, Ir) spinel oksitlerin uzay grubu Fd-3m ($\neq 227$) dir. Spinel bileşikler iki yapısal sabit ile karakterize edilirler. Bunlardan birincisi a_0 örgü sabiti, ikincisi u içyapı sabitidir. Zn atomları Wyckoff pozisyonları 8a ($1/8, 1/8, 1/8$) tetrahedral yerlerde bulunurken, M (Co, Rh, Ir) atomları 16d ($1/2, 1/2, 1/2$) oktahedral sitelere yerleşmiş olup ve 32e (u, u, u)'daki O atomları yüzey merkezli kübik yapıdadır [95]. Şekil 5.1' de kübik spinel ZnM_2O_4 bileşiğinin kristal yapısı gösterilmiştir.



Şekil. 5.1. Kübik spinel ZnM_2O_4 bileşiğinin kristal yapısı

ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) spinel bileşikleri için MedeA paket program içerisinde yer alan InfoMaticA Database kullanılarak kristal yapılar oluşturuldu. Daha sonra k noktaları için toplam enerjinin yakınsama değeri ve kesilme enerjisi E_{cut} bulundu. Bu değerler ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) spinel bileşikleri Tablo 5.1' de verildi.

Tablo. 5. 1. ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) bileşikler için hesaplamalarda kullanılan E_{cut} ve k - noktalarının değerleri

Bileşikler	E_{cut} (eV)	k – noktaları
$ZnCo_2O_4$	532	$6 \times 6 \times 6$
$ZnRh_2O_4$	532	$5 \times 5 \times 5$
$ZnIr_2O_4$	510	$5 \times 5 \times 5$

5.1. ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) Bileşiklerinin Yapısal Özellikleri

Tablo 5.1' de verilen E_{cut} enerjileri $ZnCo_2O_4$, $ZnRh_2O_4$ bileşikleri için 532 eV, $ZnIr_2O_4$ bileşiği için 510 eV ve ayrıca k -noktalarının değerleri ise $ZnCo_2O_4$ bileşiği için $6 \times 6 \times 6$ $ZnRh_2O_4$ ve $ZnIr_2O_4$ bileşikleri için $5 \times 5 \times 5$ olarak alındı.

ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) bileşikleri için hesaplanan iç-yapı sabitleri (u), örgü sabitleri (a_0), Tablo 5.2 'de verildi ve daha önceki deneysel ve teorik çalışmalarla karşılaştırıldı. Hesaplamalarda bulunan değerler daha önce sunulan değerlerle uyumlu çıktı. ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) spinel bileşikler için hesaplanan iç-yapı değerleri teorik bir çalışma olan Ref. 8 ile karşılaştırıldığında hata değerleri $ZnCo_2O_4$, $ZnRh_2O_4$ ve $ZnIr_2O_4$ spinel bileşikler için sırasıyla %0.35, %-0.03, %-0.07'lik düşük bulundu. Aynı zamanda yapılan çalışma Ref. 21 ile karşılaştırıldığında örgü sabiti hata değerleri $ZnCo_2O_4$, $ZnRh_2O_4$ ve $ZnIr_2O_4$ spinel bileşikler için sırasıyla %0.68, %1.63 ve %2.79' luk düşük hesaplandı.

ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) bileşiklerinin örgü sabitleri sırasıyla 8,1596, 8,6185, 8,7457 olarak bulunurken iç-yapı sabitleri 0,2649, 0,2599, 0,2598 olarak hesaplandı. Daha önce sunulan çalışmalarda u , teorik olarak 0,264, 0,260 arasında değer aldığından, bulduğumuz sonuçlar yapılan diğer çalışmalarla uyumludur.

Tablo. 5. 2. ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) bileşikler için hesaplanan örgü sabitleri a_0 (Å) ve içyapı sabitleri(u), Bulk modülleri (B)

Bileşikler	Referans	a_0 (Å)	u	B (GPa)
$ZnCo_2O_4$	Bu çalışma	8,1596	0,2649	175,21
	Ref. [21]	8,104	-	-
	Deneysel [22]	8,120	-	-
	Ref. [8]	-	0.264	-
	Ref. [28]	8.0573	-	-
$ZnRh_2O_4$	Bu çalışma	8,6185	0,2599	190,59
	Ref. [11]	8,67	-	-
	Ref. [21]	8,48	-	-
	Ref. [8]	-	0.260	-
	Ref [97]	-	-	166.36
$ZnIr_2O_4$	Bu çalışma	8,745750	0,2598	181,09
	Ref. [21]	8,507	-	-
	Ref. [8]	-	0,260	-

5.2. ZnM₂O₄ (M=Co, Rh, Ir) Bileşiklerinin Elektronik Özellikleri

Kübik ZnM₂O₄ (M=Co, Rh, Ir) spinel bileşikleri için elde edilen Tablo 5.1’deki k - noktalarının değerleri, E_{cut} enerjileri ve bunun yanı sıra Tablo 5.2’de verilen u ve a_0 sabitleri kullanılarak yüksek simetri doğrultularında elektronik bant yapıları hesaplanarak çizildi. Çizilen elektronik bant yapı grafikleri ZnCo₂O₄ için Şekil 5.2, ZnRh₂O₄ için Şekil 5.4 ve ZnIr₂O₄ için Şekil 5.6’da verildi. Ayrıca elektronik katkının daha iyi anlaşılması için bileşiklerin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri elde edildi. Elde edilen durum yoğunluğu grafikleri sırasıyla ZnCo₂O₄ için Şekil 5.3, ZnRh₂O₄ için Şekil 5.5 ve ZnIr₂O₄ için Şekil 5.7’de verildi. Elektronik bant yapı grafiklerine bakıldığında, ZnM₂O₄ (M=Co, Rh, Ir) bileşikleri için iletim bandı minimumu ile valans bandı maksimum noktalarını referans alan doğrudan bant aralığı sırasıyla $\Gamma - \Gamma$ değerleri ZnCo₂O₄, ZnRh₂O₄ ve ZnIr₂O₄ spinel bileşikler için 2,21 eV, 2,17 eV, 0,66 eV; L – L için 1,65 eV, 2,06 eV, 2,18eV ve X – X 0,94 eV, 0,99 eV, 0,92 eV olarak bulundu. ZnCo₂O₄, ZnRh₂O₄ ve ZnIr₂O₄ spinel bileşiklerinin dolaylı bant aralıkları ise $\Gamma - L$ için 1,76 eV, 2,00 eV, 2,17 eV ve $\Gamma - X$ için 1,27eV, 1,18 eV, 1,05 eV olarak bulundu. Dekkers ve arkadaşları [21] HSE06 metodu kullanarak yaptığı çalışmalarda elde ettikleri değerler bizim çalışmamızla uyum içerisinde olup, $\Gamma - X$ bant aralıklarını ZnCo₂O₄, ZnRh₂O₄ ve ZnIr₂O₄ spinel bileşikler için sırasıyla 2,26 eV, 2,74 eV, 2,97 eV ve ayrıca Amini ve arkadaşları [21] da aynı metodu kullanarak ZnCo₂O₄, ZnRh₂O₄ ve ZnIr₂O₄ doğrudan bant aralıklarını sırasıyla 3.88 eV, 2.91 eV ve 2.53 eV olarak bulmuşlardır. Bu değerler Tablo 5.3’de verilmiştir.

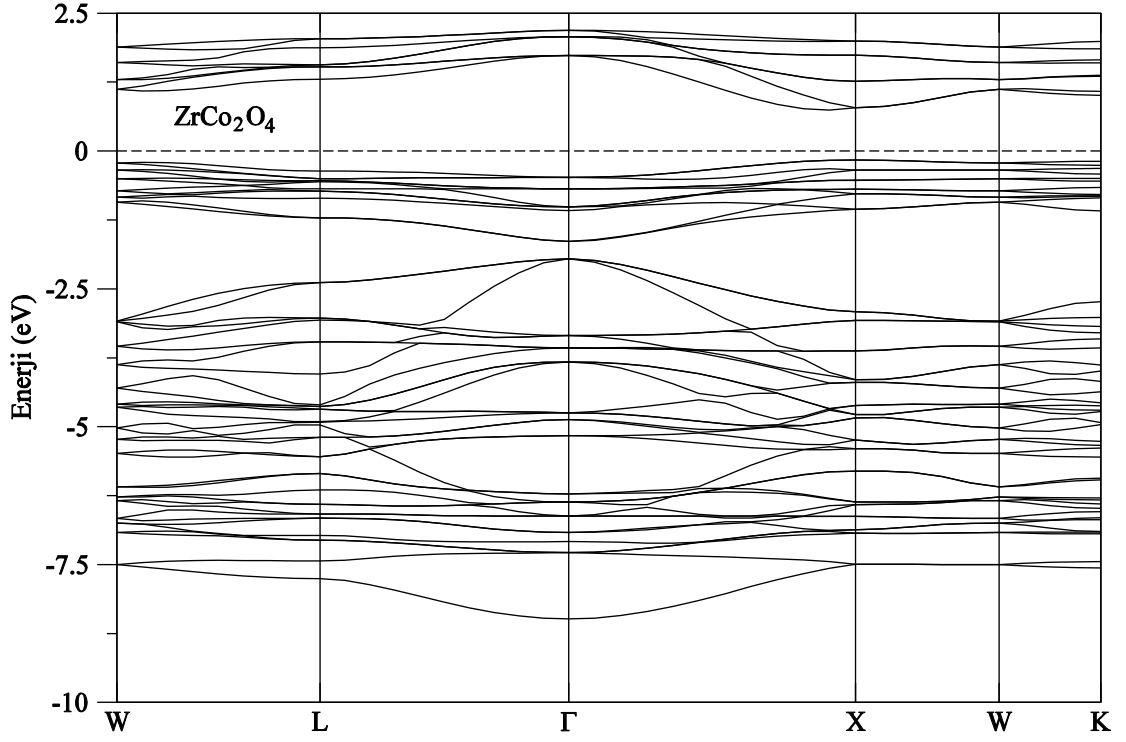
Durum yoğunlukları bakıldığında ZnCo₂O₄, ZnRh₂O₄ ve ZnIr₂O₄ spinel bileşikleri için Şekil. 5.3, Şekil. 5.5 ve Şekil. 5.7’deki toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrilerine bakıldığında $3d$ ve $2p$ orbitallerine ait elektronlardan katkı geldiği görülmektedir.

Bileşiklerin Fermi enerjileri $E_f(\text{ZnCo}_2\text{O}_4) = 5.28\text{eV}$, $E_f(\text{ZnIr}_2\text{O}_4) = 5.03\text{eV}$ ve $E_f(\text{ZnRh}_2\text{O}_4) = 5.55\text{eV}$ olarak hesaplandı ve tüm diğer bant enerjilerinden çıkarılarak Fermi enerjisi sıfır olarak alındı.

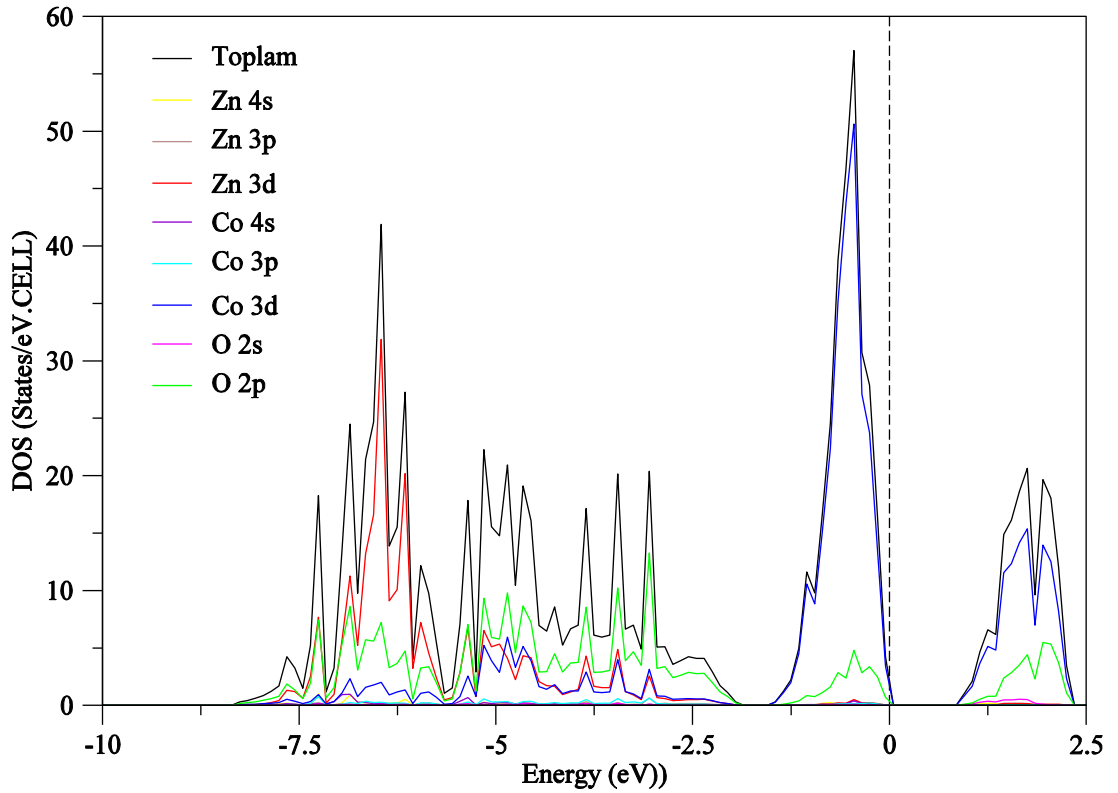
Yaptığımız çalışmada bant aralıkları değeri teorik bir çalışma olan Ref. 8 ile karşılaştırıldığında doğrudan bant aralıkları $\Gamma - \Gamma$ için hata değerleri ZnCo_2O_4 , ZnRh_2O_4 ve ZnIr_2O_4 sırasıyla %-41,84, %-25,42 ve %-73,91 düşük olarak hesaplandı. Bu da yapılan çalışmanın teorik çalışmalarla uyumlu olduğunu gösterir.

Tablo. 5. 3. ZnM_2O_4 (M= Co, Rh, Ir) birleşikleri için hesaplanan, doğrudan band aralıkları ($\Gamma - \Gamma$, L - L, X - X) ve dolaylı bant aralıkları ($\Gamma - L$, $\Gamma - X$) (bütün enerjiler eV cinsindedir).

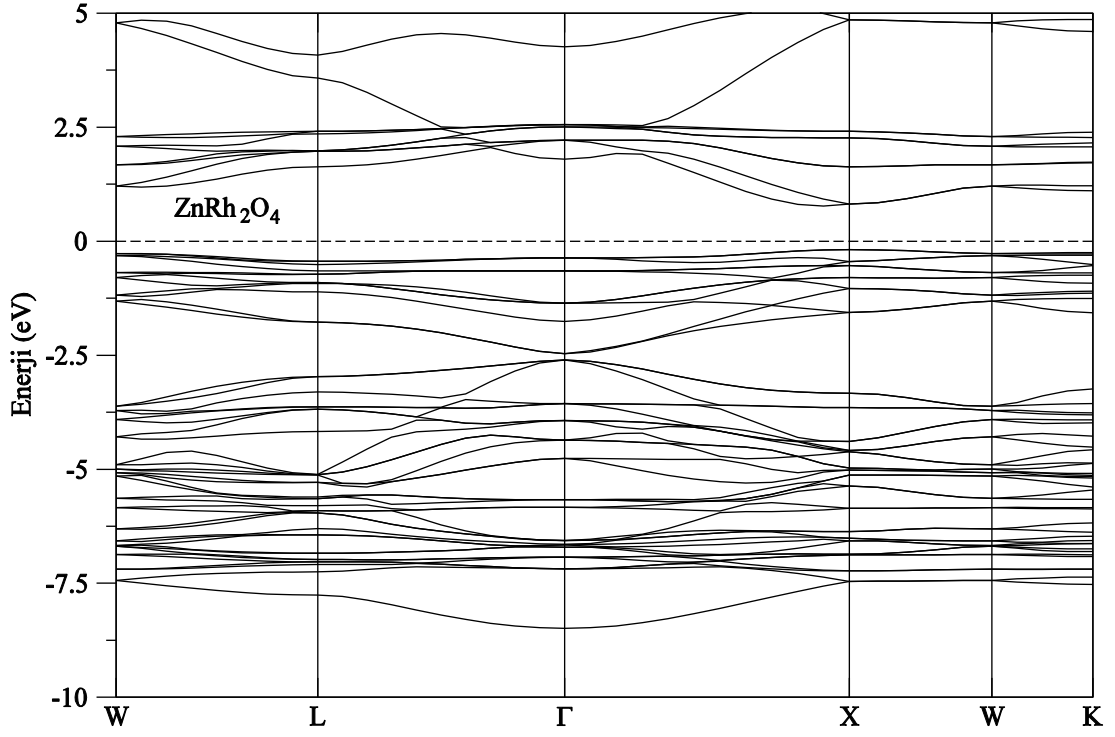
Bileşikler	Referans	$\Gamma - \Gamma$	L - L	X - X	$\Gamma - L$	$\Gamma - X$
ZnCo_2O_4	Bu çalışma	2,21	1,65	0,94	1,76	1,27
	Ref. [21]	-	-	-	-	2,26
	Ref. [18,19]	0,773	-	-	-	-
	Ref. [18,19]	3,354	-	-	-	-
	Ref. [8]	3,8	-	-	-	-
ZnRh_2O_4	Bu çalışma	2,17	2,06	0,99	2,00	1,18
	Ref. [21]	-	-	-	-	2,74
	Ref. [8]	2,91	-	-	-	-
	DeneySEL [23]	1,2	-	-	-	-
ZnIr_2O_4	Bu çalışma	0,66	2,18	0,92	2,17	1,05
	Ref. [21]	-	-	-	-	2,97
	Ref. [8]	2,53	-	-	-	-



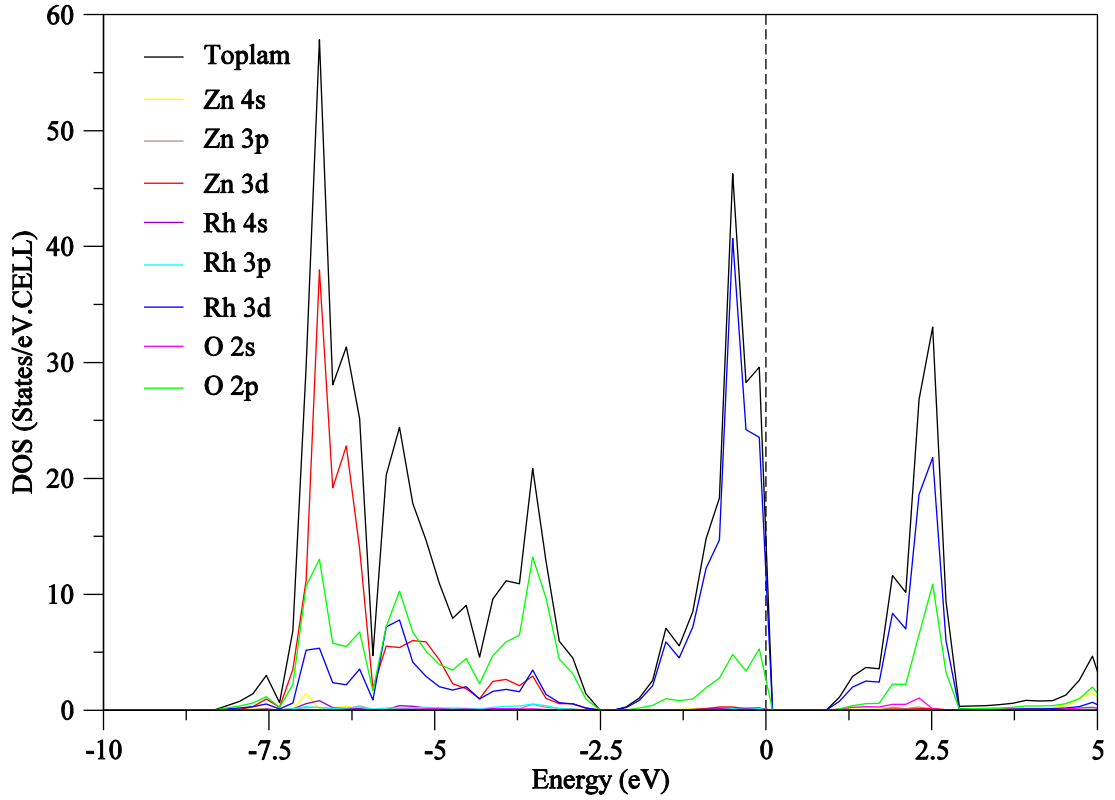
Şekil. 5. 2. ZnCo₂O₄ bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı



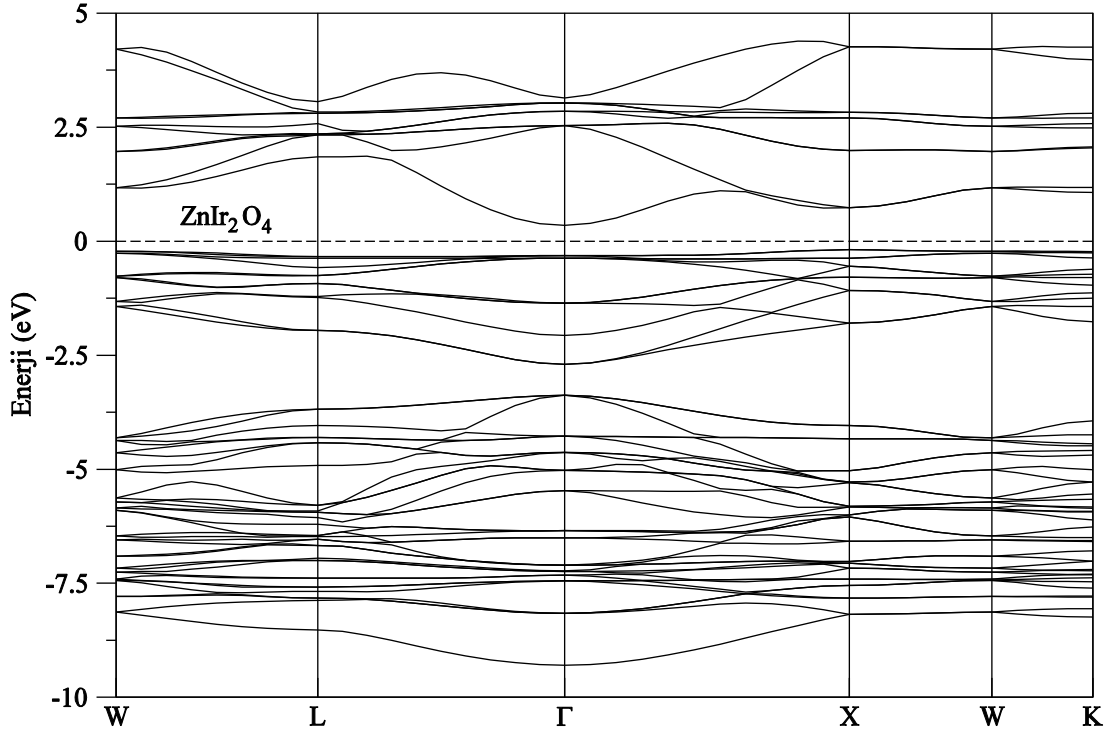
Şekil. 5. 3. ZnCo₂O₄ bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri



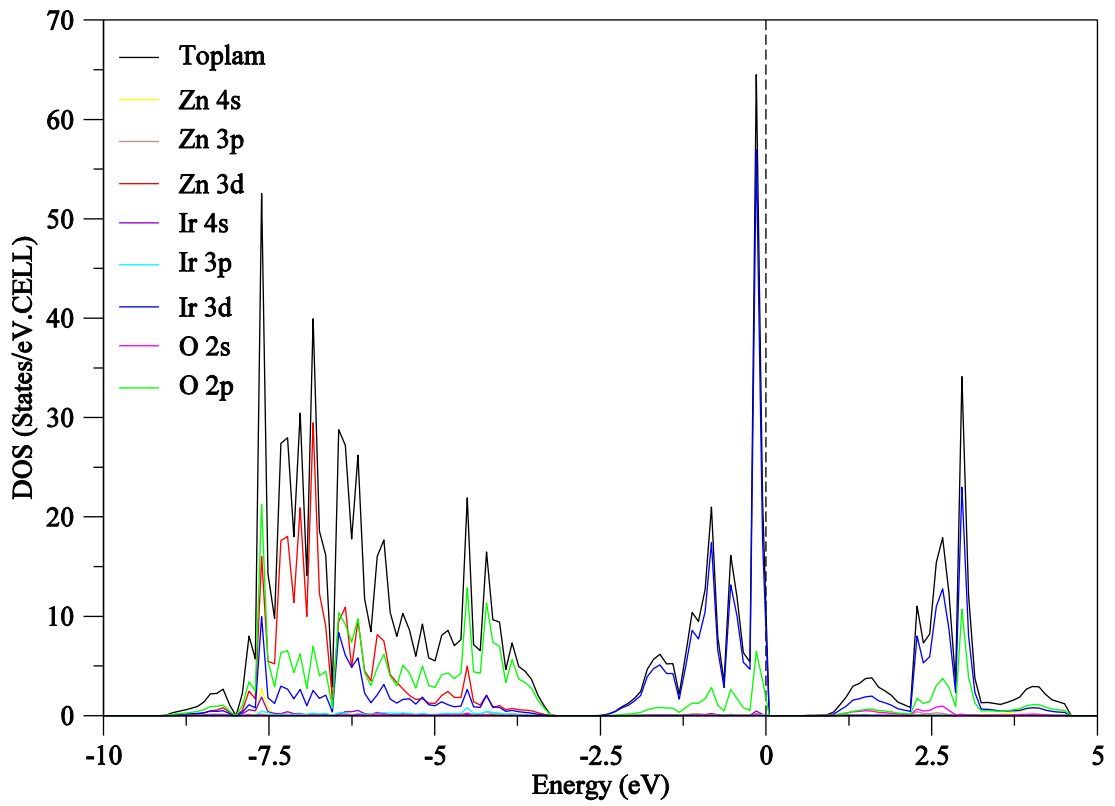
Şekil. 5. 4. ZnRh₂O₄ bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı



Şekil. 5. 5. ZnRh₂O₄ bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri



Şekil. 5. 6. ZnIr₂O₄ bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı



Şekil. 5. 7. ZnIr₂O₄ bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri

5.3. ZnM₂O₄ (M=Co, Rh, Ir) Bileşiklerinin Elastik Özellikleri

Elastik sabitler bir kristalin dinamiksel ve mekaniksel davranışları arasında bağlantı kurar, malzemenin sertliği ve kararlılığı hakkında bilgi verir. Kübik sistemler için C_{11} , C_{12} ve C_{44} olmak üzere üç bağımsız elastik sabiti vardır.

ZnM₂O₄ (M=Co, Rh, Ir) bileşikleri için hesaplanan Shear modülleri (G), Bulk modülleri (B) ve Young modülü (E), elastik anizotropi faktörleri (A) ve Poisson oranları (σ) Tablo 5.4' de; Elastik sabitler (C_{11} , C_{12} ve C_{44}), Tablo 5.5' de gösterilmiştir. Ayrıca malzemelerin B/G oranları hesaplanılmıştır. B/G oranı 1,75' ten küçük olan malzemeler kırılğan davranış gösterirken B/G oranı 1.75' ten büyük olan malzemeler sünek davranış gösterirler. Yapılan çalışmada ZnCo₂O₄, ZnRh₂O₄ ve ZnIr₂O₄ spinel bileşiklerinin B/G oranı 1.75' ten büyük olduğundan malzemelerin sünek olduğu gösterilmiştir. Bu çalışmada çıkan G , B/G ve E sonuçları daha önce yapılan literatür çalışmalar olmadığından herhangi bir karşılaştırma yapılamadı. Bir kristal de elastik sabitleri ikinci mertebeden pozitif durumdaysa yapısı mekaniksel olarak kararlıdır [72]. Kübik kristaller için Born kararlılık kriterlerinin sağlanması gerekir.

$$C_{11} > 0, C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{12} > C_{44}, C_{11} + 2C_{12} > 0 \text{ ve } C_{11} - C_{12} > 0$$

bu kararlılık kriterleri göz önüne alındığında ZnM₂O₄ (M=Co, Rh, Ir) spinel bileşiklerinin mekaniksel olarak kararlı olduğu bulunmuştur.

Young modülü (E)' nin değerin ne kadar büyükse malzeme o kadar serttir. Yapılan hesaplamalara göre malzemenin Young modülü değerleri sırasıyla $E(\text{ZnCo}_2\text{O}_4) > E(\text{ZnRh}_2\text{O}_4) > E(\text{ZnIr}_2\text{O}_4)$ olarak bulundu. Elastik anizotropi değerin bir ölçüsü olan Anizotropi faktörü (A)' nin değeri malzeme izotropik ise anizotropi derecesi 1' e eşit izotropik değilse birden farklı olur. Yapılan hesaplamalarda anizotropi değerleri sırasıyla $A(\text{ZnCo}_2\text{O}_4) > A(\text{ZnRh}_2\text{O}_4) > A(\text{ZnIr}_2\text{O}_4)$ şeklinde gösterildi. Bu sonuçlar daha önce yapılan literatür çalışmalar olmadığından herhangi bir karşılaştırma yapılamadı.

Tablo. 5. 4. ZnM_2O_4 (M= Co, Rh, Ir) birleşiklerinin Bulk modülü B (GPa), kayma modülü G (GPa), B/G oranı, Young modülü E (GPa), elastik Anizotropi faktörü (A) ve Poison oranı (σ)

Bileşikler	B	G	B/G	E	A	σ
$ZnCo_2O_4$	175,21	79,33	2,21	206,77	1,6457	0,3032
$ZnRh_2O_4$	190,59	59,05	3,40	153,15	1,2535	0,3660
$ZnIr_2O_4$	181,09	47,71	3,79	131,58	0,8634	0,3788

Tablo. 5. 5. ZnM_2O_4 (M= Co, Rh, Ir) birleşiklerinin Elastik sabitleri C_{ij} (GPa)

Bileşikler	C_{11}	C_{12}	C_{44}
$ZnCo_2O_4$	253,69	135,97	96,87
$ZnRh_2O_4$	255,86	157,96	61,36
$ZnIr_2O_4$	250,56	146,35	44,99

5.4. ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) Bileşiklerinin Fonon Özellikleri

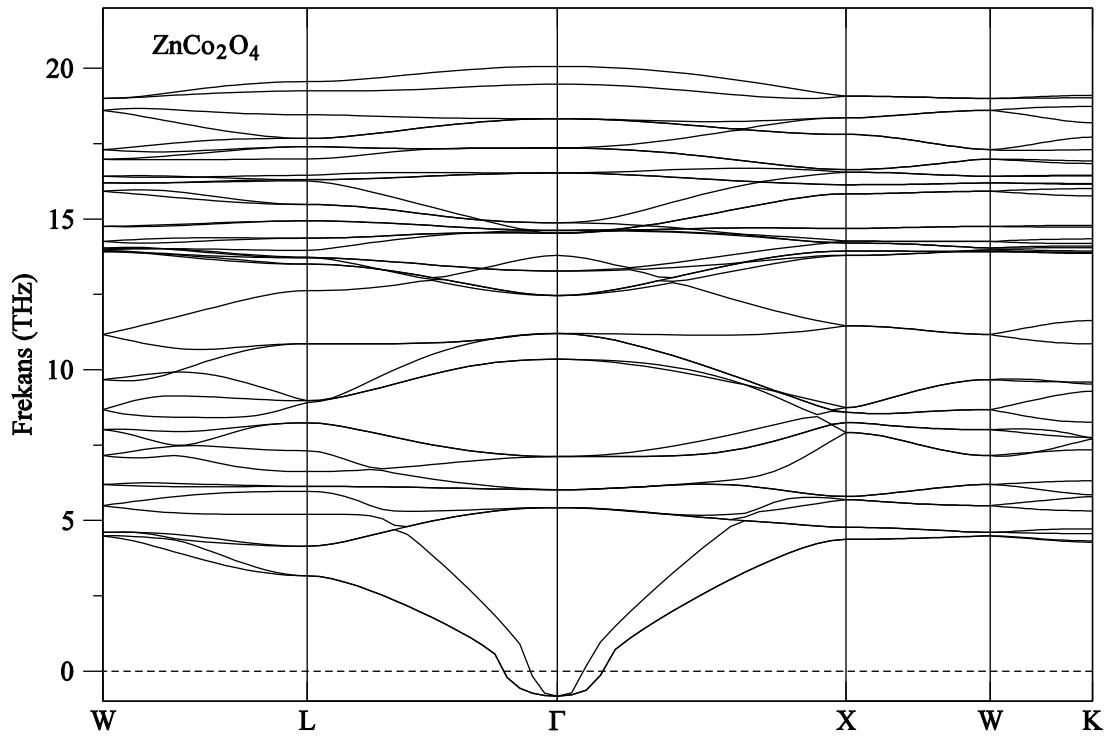
Uzay gurubu Fd-3m ($\neq 227$) de yer alan ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) spinel bileşikler Vasp kodları yardımıyla bileşiklerin MedA paket programı içindeki titreşim frekansları doğrudan metot kullanılarak PHONON programı ile hesaplatıldı. Hesaplamalarda ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) spinel bileşikleri Fd-3m uzay gurubunda 56 atom içeren $1 \times 1 \times 1$ ' lik hücre kullanıldı. Hesaplar sonucu elde edilen veriler kullanılarak ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) spinel bileşikler için titreşim frenkanslarına ait fonon dispersiyon eğrileri spinel $ZnCo_2O_4$, $ZnRh_2O_4$ ve $ZnIr_2O_4$ bileşikler için sırasıyla, Şekil. 5.8, Şekil. 5.9 ve Şekil. 5.10' daki gibi verildi. Simetri analizine göre spinel ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) bileşikleri 39 tanesi optik 3 tanesi akustik olmak üzere 42 tane fonon moduna sahiptir.

Etkin iyonik yükler, metalik olmayan kristallerde, infrared bölgede aktif olan modları enine optik (TO) ve boyuna optik (LO) bileşenlere ayırılır. $k=0$ daki dalga vektörü Brillouin bölgesinin merkezinde Γ noktasında TO ve LO bileşenlerine ayrılmadan önce bütün indirgenemez gösterimler TO olarak bulunur [80]. Süper

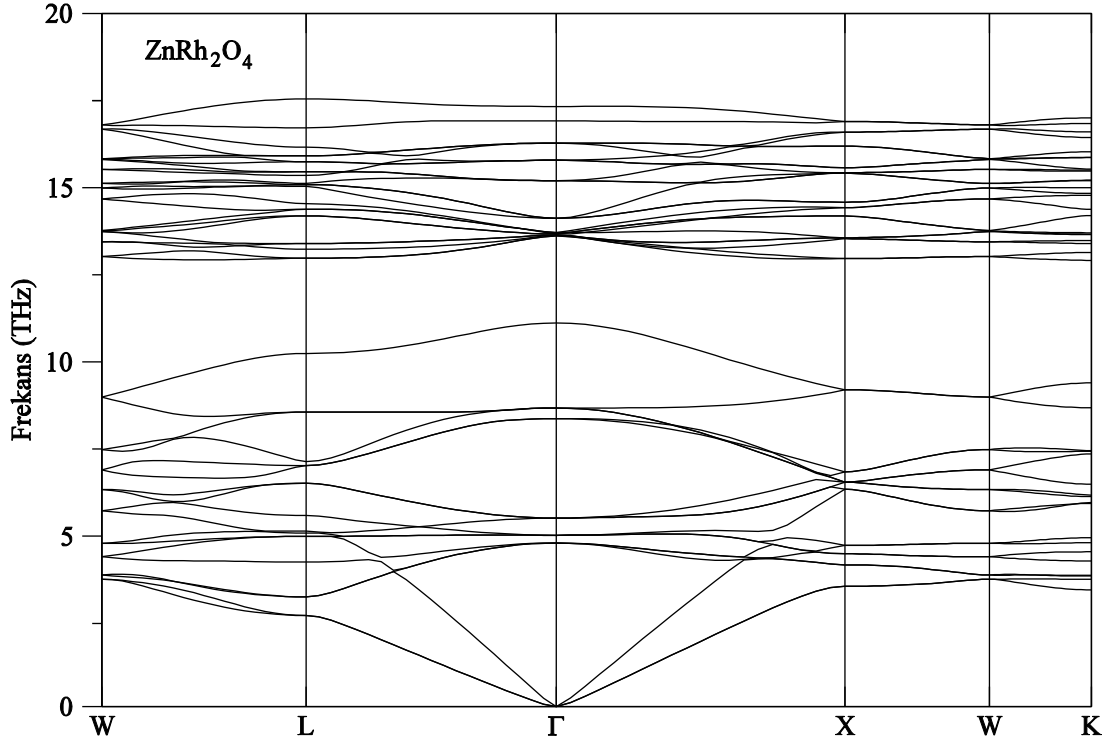
hücre kristalin simetrisini azaltır, eğer azaltmazsa indirgenemez, gösterimi kristalin nokta gurubu terimleriyle verilir. Bu nedenle $k=0'$ da kübik spinel yapıdaki ZnM_2O_4 ($M=Co, Rh, Ir$) spinel bileşikleri Γ noktasındaki fonon titreşim modları $Fd-3m$ ($\neq 227$) nokta gurubuna indirgenemez. Grup teorisinde bu modların nokta grup simetrisi;

$$\Gamma = A_{1g} + 2A_{2u} + E_g + 2E_u + T_{1g} + 4T_{1u} + 2T_{2u} + 3T_{2g} \quad (5.1)$$

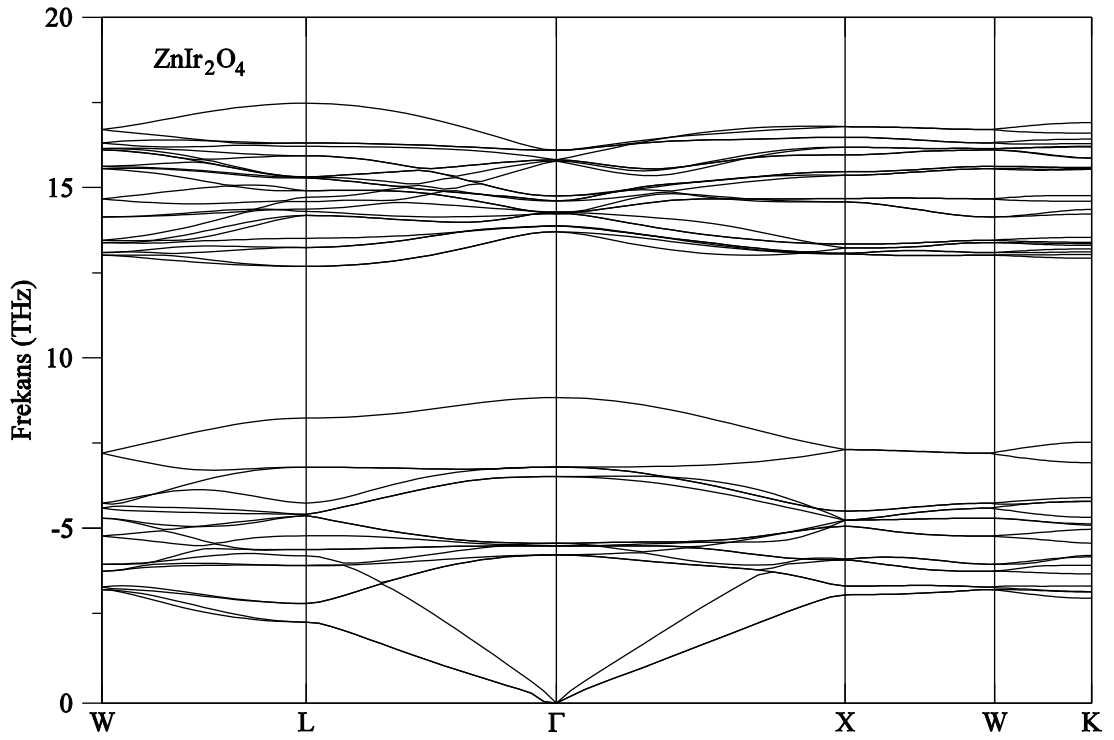
olarak belirtilmiştir [96]. ZnM_2O_4 ($M=Co, Rh, Ir$) spinel bileşiklerin fonon frekansları ile ilgili literatürde herhangi bir çalışma olmadığı için yaptığımız çalışmayla uyumlu çıkıp çıkmadığı karşılaştırılmadı.



Şekil. 5. 8. $ZnCo_2O_4$ bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri



Şekil. 5. 9. ZnRh₂O₄ bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri



Şekil. 5. 10. ZnIr₂O₄ bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tezde, kübik spinel yapıdaki ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) bileşiklerinin elastik, fonon, elektronik, yapısal özellikleri, yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı *ab-initio* metotlar ile çalıştırılarak, Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) kullanıldı.

İncelenen bileşiklerin örgü saatleri, $ZnCo_2O_4$, $ZnRh_2O_4$ ve $ZnIr_2O_4$ spinel bileşikler için sırasıyla 8,1596 Å, 8,6185 Å, 8,7457 Å olarak bulundu. Bu değerler teorik çalışmalarla karşılaştırıldığında hata payı spinel bileşikler için sırasıyla %0,68, %1.63 ve %2.79 arasında değiştiği gözlemlendi.

İç-yapı sabitleri ise $ZnCo_2O_4$, $ZnRh_2O_4$ ve $ZnIr_2O_4$ spinel bileşikleri için sırasıyla 0.2649, 0.2599 ve 0.2598 olarak hesaplandı. İç-yapı sabitleri teorik olarak $ZnCo_2O_4$, $ZnRh_2O_4$ ve $ZnIr_2O_4$ spinel bileşikler için sırasıyla 0.264, 0.260 ve 0.260 arasında değerler alır. Bulduğumuz değerlerle teorik çalışmalardaki bu değerler karşılaştırıldığında %0.34, %-0.03 ve %-0.07 olarak bulundu.

Yapısal özelliklerinin yanı sıra kübik spinel ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) bileşiklerinin elektronik katkının daha iyi analiz edilmesi için kısmi durum yoğunluğu, toplam eğrileri ve elektronik bant yapı eğrileri yüksek simetrik yönleri boyunca hesaplanarak ilgili grafikler çizildi. Ayrıca elektronik bant özellikleri literatürde yapılan diğer çalışmalarla oldukça uyumlu çıktı. Elektronik bant yapı grafiklerine bakıldığında, çalışılan bileşiklerin $ZnIr_2O_4$ hariç, iletkenlik bandının minimum ile valans bandının maksimum yer aldığı Brillouin bölgesi X noktasında bulunmaktadır. $ZnIr_2O_4$ bileşiğinin valans bandının maksimum ile iletkenlik bandının minimumu (Γ) doğrultusundadır. Bu bileşikler incelendiğinde doğrudan bant aralığına sahip yarı iletken malzemeler olduğu kanısına varıldı. Hesaplamalar sonucu (X – X) doğrudan bant aralıkları sırasıyla 0.94 eV ve 0.99 eV ve ($\Gamma - \Gamma$) 0.66 eV olarak hesaplandı. Bu durumda ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) kısmi durum eğrilerini bakıldığında üst valans bandındaki p-d bantlarının hibritleşmesi görülür. Diğer yandan tüm bileşikler için hesaplanan ve diğer teorik çalışmalarda elde edilen doğrudan bant aralığı değerleri incelendiğinde, bu değerlerin Zn atomunun aynı kalması şartıyla M atomunun yer değiştirmesine bağlı olarak

$Eg(M = Co) > Eg(M = Rh) > Eg(M = Ir)$ şeklinde sıralanmaktadır.

ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) spinel bileşiklerinin en düşük enerjiye sahip toplam ve kısmi durum yoğunluk eğrileri incelendiğinde iletkenliğe katkıyı M atomunun Co-3d, Rh-3d ve Ir-3d ve O atomunu p orbitallerine ait elektronların sağladığı görülmektedir.

ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) spinel bileşikleri için Bulk modü (B), Shear modülleri (G), ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}), Young modülleri (E), elastik anizotropi faktörü (A) ve Poisson oranlarının (σ) değerleri hesaplandı. Bulk modü (B) hariç daha önce literatürde yapılan herhangi bir çalışma olmadığı için yaptığımız çalışma ile uyumlu olup olmadığı karşılaştırılmadı.

Hesaplanan elastik özelliklerden, bileşiklerin tümü için mekaniksel kararlılık şartını sağladığını ve mekaniksel olarak kararlı oldukları görüldü. Ayrıca ZnM_2O_4 (M=Co, Rh, Ir) spinel bileşikleri için Bulk modüllerinin (B) Shear modüllerine (G) oranları (B/G) de hesaplandı. $ZnCo_2O_4$, $ZnRh_2O_4$ ve $ZnIr_2O_4$ spinel bileşikleri için sırasıyla bulk modülleri 175.21, 190.59 ve 181.09; Shear modülleri 79.33, 59.05 ve 47.71; B/G oranları ise 2.21, 3.40 ve 3.79 olarak hesaplandı. Bulunan B/G oranı kritik değer olan 1.75' ten daha büyük olduğu için malzemelerin sünek olduğu sonucuna varıldı.

Titreşim özellikleri çerçevesinde kübik yapıdaki spinel $ZnCo_2O_4$, $ZnRh_2O_4$ ve $ZnIr_2O_4$ bileşiklerinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri çizildi. I. Brillouin bölgesinde tüm simetri yönleri boyunca $ZnCo_2O_4$, $ZnRh_2O_4$ ve $ZnIr_2O_4$ spinel bileşiklerinin fonon dispersiyon eğrileri ilk defa bu çalışmada incelenmiştir. Çizilen fonon dispersiyon eğrilerine bakıldığında, $ZnCo_2O_4$ spinel bileşiği hariç optik-optik fonon modları arasında bir boşluk görülmektedir. Bu boşluk atomlar arasında oluşan kütle farkından kaynaklanmaktadır. $ZnCo_2O_4$ spinel bileşiği için dispersiyon eğrileri negatif fonon modlarına sahiptir. Bu da bileşiğin dinamiksel olarak kararlı olmadığını belirtir. Diğer kübik spinel bileşikler ise dinamiksel olarak kararlı olduğu kanısına varılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Robertson, J.; & Falabretti, B. Electronic structure of transparent conducting oxides, Ginley D. S., Edt.; In Handbook of Transparent Conductors, Springer US, **2011**, 27-50.
2. Stadler, A. Transparent conducting oxides-An up-to-date overview, Materials, **2012**, 5(4), 661-683.
3. Tao, X.; Koncar V.; Dufour C.; Onar, N.; Akşit, A. Sol-Jel yöntemi ile düşük sıcaklıkta polietilen tereftala dokusuz yüzey kumaşların indiyun çinko oksit çözeltileri ile kaplanması, The Journal of Textiles and Engineer, **2010**, (Cilt: 17), 79.
4. Savarimuthu, E.; Lalithambika, K. C.; Raj, A. M. E.; Nehru, L. C.; Ramamurthy, S.; Thayumanavan, A.; Sanjeeviraja, C.; Jayachandran, M. Synthesis and materials properties of transparent conducting In₂O₃ films prepared by sol-gel-spin coating technique, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **2007**, 68(7), 1380-1389.
5. Li, Z. H.; & Ren, D. Y. Preparation of ITO transparent conductive film by sol-gel method, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, **2006**,16(6), 1358-1361.
6. Aegerter, M. A.; & Al-Dahoudi, N. Wet-chemical processing of transparent and antiglare conducting ITO coating on plastic substrates, Journal of sol-gel science and technology, **2003**, 27(1), 81-89.
7. Alam, M. J.; & Cameron, D. C. Investigation of annealing effects on sol-gel deposited indium tin oxide thin films in different atmospheres, Thin Solid Films, **2002**, 420, 76-82.

8. Amini, M. N.; Dixit, H.; Saniz, R.; Lamoen, D.; and Partoens, B. The origin of p-type conductivity in ZnM_2O_4 (M= Co, Rh, Ir) spinels, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2014**,16(6), 2588-2596.
9. Perdew, J. P.; Burke, K.; and Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*, **1996**, 77(18), 3865-3868.
10. Quantum Espresso project: <http://www.pwscf.org>. Son Erişim Tarihi: 16.11.2016.
11. Volnianska, O.; Boguslawski, P. Calculated properties of point native defects and p-type conductivity of $ZnRh_2O_4$, *Journal of Applied Physics*, **2013**, 114(3), 033711.
12. Zhang, Y. and Yang, W. Comment on “Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*, **1998**,80(4), 890.
13. Becke, A. D. and Johnson, E. R. A simple effective potential for Exchange, *The Journal of Chemical Physics*, **2006**, 124(22), 221101
14. Tran, F. and Blaha, P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with semilocal exchange-correlation potential, *Physical Review Letters*, **2009**, 102(22), 226401
15. Tran, F.; Blaha, P.; and Schwarz, K. Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2007**,19(19), 196208.
16. Samanta, S. and Saini, S. M. Full-Potential Study of the Electronic and Optical Properties of the Transparent Oxide $ZnCo_2O_4$ by Use of PBE and TB-mBJ Potentials, *Journal of Electronic Materials*, **2014**,43(9), 3659-3665.
17. Dovesi, R.; Saunders, V. R.; Roetti, C.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.;

Pascale, F.; & D'Arco, P. CRYSTAL09 (CRYSTAL09 user's manual). University of Torino, Torino, **2009**, 6.

- 18.** Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange, *The Journal of chemical physics*, **1993**, 98(7), 5648-5652.
- 19.** Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical review B*, **1988**, 37(2), 785
- 20.** Ramo, D. M.; Bristowe, P. D. The effect of defects and disorder on the electronic properties of ZnIr_2O_4 , *The Journal of chemical physics*, **2014**, 141(8), 084704.
- 21.** Dekkers, M. Rijnders, G. & Blank, D. H. ZnIr_2O_4 , a p-type transparent oxide semiconductor in the class of spinel zinc-d6-transition metal oxide, *Applied physics letters*, **2007**, 90(2), 21903-21903.
- 22.** Sharma, Y.; Sharma, N.; Subba Rao, G. V.; & Chowdari, B. V. R. Nanophase ZnCo_2O_4 as a High Performance Anode Material for Li-Ion Batteries, *Advanced Functional Materials*, **2007**, 17(15), 2855-2861.
- 23.** Singh, D. J.; Rai, R. C.; Musfeldt, J. L.; Auluck, S.; Singh, N.; Khalifah, P.; & Mandrus, D. G. Optical properties and electronic structure of spinel ZnRh_2O_4 , *Chemistry of materials*, **2006**, 18(11), 2696-2700.
- 24.** Kim, S.; Cianfrone, J. A.; Sadik, P.; Kim, K. W., Ivill, M., & Norton, D. P. Room temperature deposited oxide pn junction using p-type zinc-cobalt-oxide, *Journal of Applied Physics*, **2010**, 107(10), 103538.
- 25.** Mansourian-Hadavi, N.; Wansom, S.; Perry, N. H.; Nagaraja, A. R.; Mason, T. O.; Ye, L.; and Freeman, A. J.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter. Phys.*; **2010**, 81, 075112.

26. Wimmer, E.; Krakauer, H.; Weinert, M.; and Freeman, A. J.; Phys. Rev. Jansen H. J. F. and Freeman, *ibid* B, 24, 864 **1981**, 30, 561 **1984**,
27. Mansourian-Hadavi, N.; Wansom, S.; Perry, N. H.; Nagaraja, A. R.; Mason, T. O.; Ye, L. H.; & Freeman, A. J. Transport and band structure studies of crystalline $ZnRh_2O_4$, *Physical Review B*, **2010**, 81(7), 075112.
28. Singh, D.; J.; Rai R.; C.; Musfeldt, J. L.; Auluck, S.; Shing, N.; Khalifan, P.; McClure, S.; and Mandrus, D. G.; *Chem, Mater*, **2006**, 2696, 18.
29. Lotgering, F. K.; *Philips Res, Rept*, **1956**, 11 (190).
30. Kim, H. J.; Song, I. C.; Sim, J. H., Kim, H., Kim, D.; Ihm, Y. E.; & Choo, W. K. *Structural and transport properties of cubic spinel $ZnCo_2O_4$ thin films grown by reactive magnetron sputtering*, *Solid state communications*, **2004**, 129(10), 627-630.
31. Zhang, G. Y.; Guo, B.; & Chen, J. MCo_2O_4 (M= Ni, Cu, Zn) nanotubes: template synthesis and application in gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2006**, 114(1), 402-409.
32. David, O. S.; and Graeme W. W.; *Band gap anomalies of the ZnM_2O_4 (M =Co, Rh, Ir) spinels*, **2011**, 9667-9675. 13.
33. Beiser, A.; Çeviri Editörü Prof. Dr. Gülsen Önengüt, *Modern fiziğin kavramları Ağustos* **2008**, 978-975-14-7.
34. Myers, H. P.; *Introduction to Solid State Physics*, Chalmers University Technology, Sweden, **1990**, 29, 34, 35.
35. Kittel, C.; *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and Sons, New York, **1996**, 6, 9,13.

36. Dikici, M.; Katı Hal Fiziği, **1993**, 30-34.
37. Emiroğlu, Ç.; 4-Metoksifenol gurubu içeren bazı schiff bazı bileşiklerinin kristal yapı ve moleküller özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2014**, 7-11.
38. Mutlugeldi, C.; Yoğunluk fonksiyonel teorisi ile Be ve Ti bazlı sistemlerin elektronik yapılarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2009**, 1- 6, 16.
39. Kahveci, N.; *TIX(X = Br, I, N, Sb, Se) Bileşiklerinin yapısal, elastik, elektronik, termodinamik ve optik özelliklerinin Ab initio yöntemle incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2011**, 13-17.
40. Candan, A.; *Kübik yapıdaki Co_2MnX (X=Al, Ga, Ge, Si) heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisiyle incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2011**, 10-13, 33, 34.
41. Deligöz, E.; *Bazı ikili (CdS, CdSe, CdTe, CdF2, AlBi, BBi) bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2007**, 34, 37, 57, 58.
42. David S.; Sholl Janice A.; Steckel Çeviri Editörleri Sezgin Aydın-Nurettin Körözlü, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine Pratik Giriş **2012**, 8,12,13, 20, 21.
43. Şimşek Ş. *ABO3 (A=Ag, Na; B=Nb, Ta) Tipi kristallerin dinamik özelliklerinin Ab initio yöntemiyle incelenmesi*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2011**, 43, 57.
44. Özışık, H.; *NaIn, NaTl, Na-As, K-As ve Rb-As bileşiklerinin yapısal, mekanik ve*

elektronik özelliklerinin ab initio yöntemlerle hesaplanması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2012**, 5-14, 21-22.

45. Can, H.; *İlaç tasarımında kuantum kimya uygulamaları-II*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi, Kimya bölümü, **1992**, 8.

46. https://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory Son Erişim Tarihi: 17.11.2016.

47. Gökçe, A, G.; *Bazı palladyum (II) N-heterosiklik karben komplekslerinin kristalografik ve kuantum mekaniksel yöntemlerle incelenmesi*, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2008**, 48, 56.

48. Yapıörner, E.; *TeO₂ kristallerin lineer ve lineer olmayan optik özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2010**,13,14,16

49. Akkuş, H.; *SBSI kristalinin elektronik ve optik özellikleri: yoğunluk fonksiyoneli teorisinin uygulaması*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2007**,12,16-23.

50. Engel, E.; Dreizler, *Density Functional Theory Theoretical and Mathematical*, **2011**, 11-13.

51. Vignale, G.; Ullrich, C. A.;& Conti, S. *Time-dependent density functional theory beyond the adiabatic local density approximation*, Physical review letters, **1997**,79(24), 4878.

52. Carlos C. J.; *Indroduction To Density Functional Theory Institut Für Theoretische Festkörperphysik*, Universität Karlsruhe Germany, 20-23

53. Kohn, W.; Sham, L.J.; “Self-Consistent Equations Including Exchange and

- Correlation Effects”, *Phys . Rev.*; **1965**, 140:1133-1138.
- 54.** Feng, D.; Jin, G.; “Introduction to Condensed Matter Pyssics”, World Scientific Publishing, **2005**, 301-317.
- 55.** Kohano, J.; Gidopoulos, N.; “The Handbook of Molecular Physics and Quatum Chemistry “Density Funtional Theory: Basics, New Trens and Applications”, John Wiley and Sons, **2003**,2 5(26):532-568.
- 56.** Ceperley D. M.; Alder M. J.; “*Ground satate of the electron gas by a stochastic method*”, *Phys. Rev. Lett.*; **1980**, 45: 566-569.
- 57.** Srivastava, G. P.; “ *The physic of phonons* “, Adam Higher, Bristol, **1990**, 1-54
- 58.** Burns G.; “ Solid state physic, academick press, new york, **1925**,54-74
- 59.** Phillips J. C. and Kleinman L.; “ New method for calculating wave functions in crystals and molecules “, *Phys. Rev. B.*; **1959**, 116; 287-294
- 60.** Candan, A.; *Kübik Spinel Yapıdaki Bazı Üçlü Bileşiklerin Yapısal, Elektronik, Elastik, Titreşim ve Termodinamik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2016**, 21-33.
- 61.** Durlu, T. N. *Katthal Fiziğine Giriş (Üçüncü Baskı)*. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, **1992**, 1-65.
- 62.** <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.materialsdesign.com%2Fmedea%2Fmedea-vasp&date>, 2016-02-03 Son Erişim Tarihi 17. 04. **2017**
- 63.** Sholl, D, and Steckel, J. A. *Density Functional Theory, A Practical Introduction*. New Jersey: John Wiley and Sons, **2011**, 186.

64. Dikici, M, Katıhal Fiziği (üçüncü baskı). Ankara, Seçkin yayıncılık, **2013**, 231.
65. Manasreh, O. Semiconductor Heterojunctions and Nanostuructures (First Edition). New York: McGraw- Hill, **2005**, 300.
66. Dikici, M. Kristallerin esneklik özellikleri; **1993**, 122,167.
67. Grimvall, G.; “Thermophysical Properties of Materials”, North-Holland, Amsterdam, **1986**, 28, 29.
68. Cowin, S.C.; Yang, G.; Mehrabadi, M.M.; “Bounds on the Effective Anisotropic Elastic Constants”, Journal of Elasticity, **1999**, 57:1–24.
69. Wang, S. Q. *First-principles study on elastic properties and phase stability of III-V compounds*, *Physica Status Solidi* **2003**, B, 240(1), 45-54.
70. Mehl, M. J. *Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds*, *Physical Review B*, **1993**, 47(5), 2493.
71. Le Page, Y. and Saxe, P. *Symmetry-general least-squares extraction of elastic coefficients from ab initio total energy calculation*, *Physical Review*, **2001**, B63(17), 174103.
72. Born, M. and Huang, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattice*. Oxford: Clarendon Press, **1994**. 140-153.
73. Reuss, A.; Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle. *ZAMM Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, **1929**, 9(1), 49-58.
74. Voigt, W. *Lehrbuch der Kristallphysik* (Second Edition). Berlin-Leipzig; Teubner Verlag, **1928**, 954-964.

75. Hill, R. *The elastic behaviour of a crystalline aggregate*, *Proceedings of the Physical Society: section A*, **1952**, 65(5), 349.
76. Nye, J. F. *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford, Clarendon, **1985**, 145-147.
77. Pugh, S. F. *XCVII Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, **1954**, 45(367), 823-843.
78. Schreiber, E.; Anderson, O. L.; and Soga, N. *Elastic Constant and Their Measurements*. New York, McGraw-Hill, 82-135.
79. Sürücü, G. *$W_{1-x}Tc_xB_2$ ($x=0.1\sim 0.9$), Pd_3X (Ti, Zr, Hf) alaşımlarının ve $Ti_{n+1}GaN_n$ ($n=1,2,3$) bileşiklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Ankara, **2014**, 25, 26,
80. İnternet: Parlinski, K. PHONON software. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwolf.ifj.edu.pl%2Fphonon%2F&date=2016-02-03>, Son Erişim Tarihi: 06.03.2017.
81. Van Camp, P. E.; Van Doren, V. E.; & Devreese, J. T. Microscopic Screening and Phonon Dispersion of Silicon: Moment Expansion for the Polarizability. *Physical Review Letters*, **1979**, 42(18), 1224.
82. Frank, W.; Elsässer, C.; & Fähnle, M. Ab initio force-constant method for phonon dispersions in alkali metals. *Physical review letters*, **1995**, 74(10), 1791.
83. Kresse, G.; & Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational Materials Science*, **1996**, 6(1), 15-50.
84. Karki, B. B.; Clark, S. J.; Warren, M. C., Hsueh, H. C.; Ackland, G. J.; & Crain,

- J. Ab initio elasticity and lattice dynamics of. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **1997**,9(2), 375.
- 85.** Ackland, G. J.; Warren, M. C.; & Clark, S. J. Practical methods in ab initio lattice dynamics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **1997**, 9(37), 7861.
- 86.** Karki, B. B.; Ackland, G. J.;& Crain, J. Elastic instabilities in crystals from ab initio stress-strain relations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **1997**, 9(41), 8579.
- 87.** Hsueh, H. C.; Poon, W. C. K.; Vass, H., & Crain, J. Pressure-induced electron transfer in quasi-molecular solids. *EPL (Europhysics Letters)*, **1996**, 35(9), 689
- 88.** Sluiter, M. H. F.; Weinert, M.;& Kawazoe, Y. Determination of the elastic tensor in low-symmetry structures. *EPL (Europhysics Letters)*, **1998**,43(2), 183.
- 89.** Jochym, P. T.; Parlinski, K.;& Sternik, M. TiC lattice dynamics from ab initio calculations. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, **1999**, 10(1), 9-13
- 90.** Derzsi, M.; Piekarczyk, P.; Tokár, K., Jochym, P. T.; Łażewski, J.; Sternik, M., & Parlinski, K. Comparative ab initio study of lattice dynamics and thermodynamics of Fe₂SiO₄-and Mg₂SiO₄-spinel. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2011**, 23(10), 105401.
- 91.** Parlinski, K.; Li, Z. Q.;& Kawazoe, Y. *First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO₂*. *Physical Review Letters*, **1997**, 78(21), 4063.
- 92.** Parlinski, K.; Li, Z. Q.; & Kawazoe, Y. How to simulate a structural phase transition by the first-principles method? *Phase Transitions*, Johnson, M.R.; Kearley, G. J.; and Büttner, H.G.; *Neutrons and Numerical Methods- N₂M*, **1999**, 67(4), 681-693.

- 93.** Johnson, M. R.; Kearly, G. J.; & Büttner, H. G. (Eds.), Neutrons and Numerical Methods-N2M: Grenoble, France 9-12 December, Amer Inst of Physics **1998**, No. 479.
- 94.** Kresse G. Furthmüller J. <http://cms.mpi.univie.ac.at/Vasp> institut für Materialphysik Universität Vienna, Augst **2005**, 24.
- 95.** Hill, R. J.; Craig, J. R.; and Gibbs, G. V. *Systematic of the spinel structure type*, Physics and Chemistry of Minerals, **1979**, 4(4), 317-339.
- 96.** Derzsi, M.; Piekarz, P.; Tokar, K.; Jochym, P. T.; Lazewski, J.; Sternik, M.; and Parlinski, K. Comparative ab initio study of lattice dynamics and thermodynamisc of Fe₂SiO₄ and Mg₂SiO₄-spinel, Journal of Physics: Condensed Matter, **2011**,23(10), 105401.
- 97.** Samanta, S.; *Optical Materials, Volume 45*, July **2015**, Pages 141-147.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgi

Adı Soyadı: Pınar KAYA

Uyruğu: T. C.

Doğum Tarihi:17.01.1990

E-posta: pinarkaya947@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Y. Lisans	Ahi Evran Üniversitesi / Fizik	2017
Lisans	Ahi Evran Üniversitesi / Fizik	2013
Lise	Ankara Abidinpaşa Lisesi	2007

Deneyimler Kurumlar

	Yıl
Miyase İnceerOrtaokulu Fen Bilgisi Öğretmenliği	2013
Çaylar Yatılı Bölge Ortaokulu Bilişim Öğretmenliği	2014

Sertifikalar: İngilizce, Pedagojik Formasyon