

**XRh (X=Mg, Sc, Y) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE
TİTREŞİMSSEL ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL
TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

Ercan ASKER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2010
ANKARA**

Ercan ASKER tarafından hazırlanan XRh ($X=Mg, Sc, Y$) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE TİTREŞİMSSEL ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Şule UĞUR

Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

.....

Bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Bora ALKAN

Fizik Müh., Ankara Üniversitesi

.....

Üye (Danışman) : Yrd. Doç. Dr. Şule UĞUR

Fizik, Gazi Üniversitesi

.....

Üye : Prof. Dr. Mehmet ÇİVİ

Fizik, Gazi Üniversitesi

.....

12./02/2010

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

.....

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ercan ASKER

**XRh (X=Mg, Sc, Y) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE
TİTREŞİMSSEL ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL
TEORİSİ İLE İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Ercan ASKER

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Şubat 2010**

ÖZET

Bu çalışmada Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ve *ab-initio* pseudo potansiyel metodu ile MgRh, ScRh ve YRh bileşiklerinin CsCl (B2) yapısında; yapısal, elektronik ve titreşim özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi içerisinde genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı (GGY) kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan denge örgü sabitleri, bulk modülleri ve bulk modüllerinin basınca göre birinci türevi daha önceki çalışmalarla karşılaştırıldı ve daha önce yapılan teorik ve deneysel çalışmalarla uyum gösterdi. Elde edilen örgü sabitleri kullanılarak çizdirilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu grafiklerinden her üç bileşiğin de metalik karakter gösterdiği gözlemlendi. MgRh ve YRh için fonon frekansları ilk defa bu çalışmada hesaplandı ve temel simetri yönleri boyunca çizildi. Son olarak bu üç bileşiğin NaCl (B1) yapıda dinamik olarak kararsız olduğu bulundu.

Bilim Kodu : 202.1.147
Anahtar Kelimeler : MgRh, ScRh, YRh, yoğunluk fonksiyonel teorisi, elektronik yapı, fononlar
Sayfa Adedi : 70
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Şule UĞUR

**THE INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL, ELECTRONIC AND
VIBRATIONAL PROPERTIES OF XRh (X=Mg, Sc, Y) COMPOUNDS WITHIN
THE DENSITY FUNCTIONAL THEORY**

(M.Sc. Thesis)

Ercan ASKER

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

February 2010

ABSTRACT

In this study, structural, electronic and vibrational properties of MgRh, ScRh and YRh compounds were calculated using Generalized Gradient Approximation (GGA) included in Density Functional Theory (DFT) and *ab-initio* pseudo potential method. The calculated equilibrium lattice constants, bulk modulus and first-order pressure derivate of bulk modulus were compared with previous studies and it was concluded that the results of this study were in good agreement with those of the previous theoretical and experimental studies. From the band structures and density of states spectra drawn using obtained lattice constants it was observed that all three compounds exhibited metallic characters. Phonon frequencies for MgRh and YRh have been calculated and drawn along the basic symmetry directions for the first time in this study. Finally, it is found that the NaCl (B1) structure is dynamically unstable for these three compounds.

Science Code : 202.1.147

**Key Words : MgRh, ScRh, YRh, density-functional theory,
electronic structure, phonons**

Page Number: 70

Adviser : Asist. Prof. Dr. Şule UĞUR

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmam boyunca bana her konuda yardım ve katkılarını esirgemeyen ve beni yönlendiren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Şule UĞUR'a, her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen ve Linux işletim sistemi Redhat'i ve quantum-espresso programını bilgisayarıma kurmamda yardımcı olan Doç. Dr. Gökay UĞUR'a teşekkür ediyorum ve şükranlarımı sunuyorum.

Ayrıca; Çalışmalarım süresince her konuda yardımını esirgemeyen abim Yrd. Doç Dr. Erol ASKER'e, değerli eşim Aynur ASKER'e ve sevgili aileme bana gösterdikleri hoşgörü ve verdikleri destekten ötürü teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	2
2.1. Etkileşme Halindeki Elektronlar ve Çekirdek Sistemi İçin Temel Eşitlikler	2
2.1.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı	3
2.1.2. Hartree ve Hartree Fock yaklaşımı	5
2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT)	7
2.2.1. Kohn-Sham (K-S) denklemleri	7
2.3. Yerel Yoğunluk ve Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımları	10
2.3.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)	10
2.3.2. Genelleştirilmiş gradient yaklaşımı (GGY)	12
2.4. Pseudo-Potansiyel Yaklaşımı	14
2.4.1. Bloch fonksiyonları	14
2.4.2. Pseudo-Potansiyel teorisi	15
2.4.3. Norm-Conserving pseudo-potansiyeller	16
2.4.4. Pseudo-Potansiyel üretimi	17
2.5. Katıların Örgü Dinamiği	19
2.5.1. Ters örgü vektörleri	21
2.5.2. Kristallerde elektronik bant yapısı	23
2.6. Fononlar	25
2.6.1. İki atomlu örgüde örgü titreşimleri	26
2.6.2. Üç boyutta kristallerin örgü titreşimleri	30
2.7. Lineer Tepki ve Örgü Dinamiği	34
2.7.1. Yoğunluk fonksiyonel teorisi içinde lineer tepki	37

Sayfa

2.7.2. Fonon frekanslarının durum yoğunluğu hesaplama metodu	39
3. MALZEME VE KULLANILAN YÖNTEM.....	40
3.1. XRh (X=Mg, Sc ve Y) Bileşiklerinin Özellikleri	40
3.2. Quantum-Espresso Programı	41
3.3. Quantum-Espresso Programının Kod Yapısı	43
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	46
4.1. Giriş.....	46
4.1.1. XRh (X=Mg, Sc ve Y) bileşiklerinin yapısal özellikleri	46
4.1.2. XRh (X=Mg, Sc ve Y) bileşiklerinin elektronik bant yapıları.....	54
4.1.3. XRh (X=Mg, Sc ve Y) bileşiklerinin fonon frekansları.....	61
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	65
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	70

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. B2 ve B1 fazında XRh (Mg,Sc ve Y) bileşiklerinin örgü sabiti (a), bulk modülü (B) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi (dB / dP)'ne ait sonuçlar	47
Çizelge 4.2. XRh (X=Mg, Sc, Y) bileşikleri için bu çalışmada bulunan Fermi enerjileri sonuçları.....	60

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin ana düşüncesinin Kohn-Sham denklemleri ile açıklanması.....	8
Şekil 2.2. Farklı GGY (GGA) yaklaşımları için değiş-tokuş iyileştirme faktörü F_x 'in boyutsuz yoğunluk gradienti s'nin fonksiyonu olarak gösterimi	14
Şekil 2.3. Bir atom için bir iyonik pseudo-potansiyel oluşturma işleminin şematik gösterimi.....	19
Şekil 2.4. Wigner – Seitz ilkel hücresi.....	21
Şekil 2.5. Cisim merkezli kübik yapıdaki XRh (X=Mg, Sc, Y) bileşiklerinin atomlarının birim hücredeki yerleşimleri.....	22
Şekil 2.6. Katıların yasak enerji aralıklarına göre sınıflandırılması	24
Şekil 2.7. İki atomlu kristal yapıdaki atomik düzlemlerin yer değiştirmeleri.....	27
Şekil 2.8. İki atomlu çizgisel örgünün dispersiyon eğrileri	29
Şekil 2.9. İki atomlu doğrusal örgüde enine optik mod (a) ve akustik mod (b).....	30
Şekil 2.10. Üç boyutlu iki atomlu örgüde optik ve akustik modlar	30
Şekil 4.1. B2 fazında MgRh bileşiği (E_{cut})=40 Ryd için örgü sabitine göre toplam enerjiler	48
Şekil 4.2. B2 fazında MgRh bileşiği için kesme enerjisi değerlerine göre bulunan örgü sabitleri	48
Şekil 4.3. B2 fazında ScRh bileşiği (E_{cut})=40 Ryd için örgü sabitine göre toplam enerjiler	49
Şekil 4.4. B2 fazında ScRh bileşiği için kesme enerjisi değerlerine göre bulunan örgü sabitleri	49
Şekil 4.5. B2 fazında YRh bileşiği (E_{cut})=40 Ryd için örgü sabitine göre toplam enerjiler	50

Şekil	Sayfa
Şekil 4.6. B2 fazında YRh bileşiği için kesme enerjisi değerlerine göre bulunan örgü sabitleri	50
Şekil 4.7. B1 fazında MgRh bileşiği (E_{cut})=40 Ryd için örgü sabitine göre toplam enerjiler	51
Şekil 4.8. B1 fazında MgRh bileşiği için kesme enerjisi değerlerine göre bulunan örgü sabitleri	51
Şekil 4.9. B1 fazında ScRh bileşiği (E_{cut})=40 Ryd için örgü sabitine göre toplam enerjiler	52
Şekil 4.10. B1 fazında ScRh bileşiği için kesme enerjisi değerlerine göre bulunan örgü sabitleri	52
Şekil 4.11. B1 fazında YRh bileşiği (E_{cut})=40 Ryd için örgü sabitine göre toplam enerjiler	53
Şekil 4.12. B1 fazında YRh bileşiği için kesme enerjisi değerlerine göre bulunan örgü sabitleri	53
Şekil 4.13. B2 fazında MgRh bileşiği için elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu.....	54
Şekil 4.14. B2 fazında MgRh bileşiği için kısmi durum yoğunluğu.....	55
Şekil 4.15. B2 fazında ScRh bileşiği için elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu.....	55
Şekil 4.16. B2 fazında ScRh bileşiği için kısmi durum yoğunluğu	56
Şekil 4.17. B2 fazında YRh bileşiği için elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu.....	56
Şekil 4.18. B2 fazında YRh bileşiği için kısmi durum yoğunluğu	57
Şekil 4.19. B1 fazında MgRh bileşiği için elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu.....	57
Şekil 4.20. B1 fazında MgRh bileşiği için kısmi durum yoğunluğu.....	58
Şekil 4.21. B1 fazında ScRh bileşiği için elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu.....	58

Şekil	Sayfa
Şekil 4.22. B1 fazında ScRh bileşiği için kısmi durum yoğunluğu	59
Şekil 4.23. B1 fazında YRh bileşiği için elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu.....	59
Şekil 4.24. B1 fazında YRh bileşiği için kısmi durum yoğunluğu	60
Şekil 4.25. B2 fazında MgRh bileşiği için fonon dispersiyon ve toplam durum yoğunluğu.....	61
Şekil 4.26. B2 fazında ScRh bileşiği için fonon dispersiyon ve toplam durum yoğunluğu.....	62
Şekil 4.27. B2 fazında YRh bileşiği için fonon dispersiyon ve toplam durum yoğunluğu.....	62
Şekil 4.28. B1 fazında MgRh bileşiği için fonon dispersiyon ve toplam durum yoğunluğu.....	62
Şekil 4.29. B1 fazında ScRh bileşiği için fonon dispersiyon ve toplam durum yoğunluğu.....	63
Şekil 4.30. B1 fazında YRh bileşiği için fonon dispersiyon ve toplam durum yoğunluğu.....	63

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
$\vec{R}_L$	Örgü vektörü
$\vec{G}$	Ters örgü vektörü
$\{\vec{a}_I\}$	Baz vektörü
E_g	Yasak enerji aralığı
ϵ	Toplam etkin potansiyel enerji
$\vec{q}$	Dalga vektörü
$\left(\begin{smallmatrix} - & - \\ & \end{smallmatrix} \right)$	Atomlar arası kuvvet sabitleri
$\sim \left(\begin{smallmatrix} - \\ \end{smallmatrix} \right)$	Dinamik matris
M_I	Çekirdeklerin kütlesi
Z_I	Çekirdeklerin atom numarası
$V_{ext}(\mathbf{r})$	Dış potansiyel
$\left(\begin{smallmatrix} - \\ \end{smallmatrix} \right)$	Örgünün periyoduna sahip fonksiyon
$R_{nl}(\mathbf{r})$	Dalga fonksiyonu için toplam elektron
r_{cl}	Kesme yarıçapı
$\left(\begin{smallmatrix} - \\ \end{smallmatrix} \right)$	Öz-uyumlu tek-elektron potansiyeli
H_e	Elektronik hamiltonyen
H_{nuc}	Çekirdeğin hamiltonyeni
$E_{xc}[n]$	Değiş-tokuş korelasyon enerjisi
Ω	Birim hücrenin hacmi
$V_{iyon}(\vec{r})$	İyonik potansiyel

Simgeler**Açıklama** V_{SCF}

Öz-uyum yoğunluk fonksiyonel

 σ

Spin orbital

Kısaltmalar**Açıklama****QMC**

Kuantum Monte Carlo

YFT

Yoğunluk fonksiyonel teorisi

Ecut

Kesme kinetik enerjisi

K-S

Khon-Sham

YYY

Yerel yoğunluk yaklaşımı

GGY

Genelleştirilmiş gradient yaklaşımı

PP

Pseudo-Potansiyel

SCF

Öz-uyum alanı

CI

Konfigürasyon etkileşimi

TA

Enine akustik mod

TO

Enine optik mod

1. GİRİŞ

Son yıllarda düşük enerjili maddeleri konu edinen yoğun madde fiziğine olan ilgi bir hayli artmıştır. Yoğun madde sistemlerinin karmaşık olması yaklaşımlarımızda kullanacağımız tahminlerimizi ciddi bir şekilde sınırlandırır. Yoğun madde fiziğinin bir konusu olan ve bu tezde çalışılan sistemler, atomlar arasında ve elektronlar ile çekirdek arasında oluşan etkileşimi içermektedir.

Günümüzde *ab-initio* metodu ile katıların elektronik, yapısal ve dinamik özellikleri büyük bir doğrulukla hesaplanabilmektedir. Öyle ki deneysel yöntemlerle açıklanamayan katılara ait bazı özellikler bu yöntemle açıklanabilmektedir. *Ab-initio* metodu yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) veya Hartree-Fock yaklaşımlarından birini kullanır. Bugüne kadar yapılan çalışmalar yoğunluk fonksiyonel teorisinin, Hartree-Fock yaklaşımına göre daha güçlü bir metot olduğunu ortaya koymuştur.

Bu tez çalışmasında MgRh, ScRh ve YRh bileşiklerinin, yapısal, elektronik ve titreşimsel özellikleri incelenecektir. MgRh ve ScRh ile ilgili daha önce yapılan çalışmalarda süper iletkenlik özelliği göstermediği tespit edilmiştir [1]. YRh için yapılan bir çalışmada ise [2], kuvvetli kovalent bağa sahip olduğu ve bu yüzden malzemenin biçimlendirilebilirliğinin zayıf olduğu gözlemlenmiştir. Teknolojideki kullanım alanları olarak yüksek sıcaklık gerektiren ortamlar, kesme aletleri ve sert kaplama uygulamaları olarak sayılabilen [3] XRh (X=Mg, Sc, Y) bileşiklerinin bu çalışmada metalik özellik gösterdiği bulunmuştur.

2. KURAMSAL TEMELLER

Thomas ve Fermi'nin [4-7] çalışmalarını temel alan Hohenberg ve Kohn teoremleri [8] ve onun devamı olan Kohn–Sham teoremleri [9] yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT)'nin temelidir. Bu teorem, çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirlemek için elektron yük yoğunluğunu temel değişken olarak kabul eder. Bu tezde çalışılan XRh (X=Mg, Sc ve Y) bileşiklerinin yapısal, elektronik ve titreşimsel özelliklerinin belirlenmesi problemi, aslında çok parçacıklı bir sistemin tanımlanıp çözümlenmesi esasına dayanır. Bu bölümde bu tür karmaşık sistemleri modelleyen metotlar tanımlanıp temel teoremlerden, elektronik enerji fonksiyonlarından ve örgü dinamiğinden bahsedilecektir.

2.1. Etkileşme Halindeki Elektronlar ve Çekirdek Sistemi İçin Temel Eşitlikler

Çekirdek ve elektronların etkileşmesi sonucu oluşan bir sistemin hamiltoniyeni genel olarak şöyle ifade edilebilir:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - k \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} k \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} k \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.1)$$

Burada, elektronlar küçük harfli indislerle, M_I kütesine ve Z_I atom numarasına sahip olan çekirdekler de büyük harfli indislerle gösterilir. Birinci ve dördüncü terimler; sırasıyla elektron ve çekirdeğin kinetik enerjileri, ikinci terim; çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb çekim etkileşimi, üçüncü terim elektronlar arasındaki ve beşinci terim de çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşimidir. Bu sistem çok cisim problemi olarak bilinir ve Schrödinger dalga denkleminin zamandan bağımsız olarak çözülmesi ile bulunur;

$$H\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \quad (2.2)$$

Burada $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$, çok cisimli sistemin dalga fonksiyonu ve E sistemin enerjisidir. Bu problemi çözebilmek için çeşitli yaklaşımlara ihtiyaç duyarız. Bu yaklaşımlardan bir

tanesi aynı zamanda Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Yaklaşım; elektron ve çekirdeklerin hareketlerinin ayrı ayrı incelenmesi ilkesine dayanır [10].

2.1.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Katıhal Fiziğinde önemli bir yere sahip olan Born-Oppenheimer yaklaşımında; çekirdek elektrondan çok daha ağır olduğu için çekirdeğin hareketi, elektronun hareketinden çok daha yavaş olur. Bu yaklaşıklıkta N_e tane elektronun, hareket etmeyen N_i tane çekirdeğin alanında hareket ettiği düşünülür. Bu yaklaşım içinde “Eş. 2.1” deki ikinci terim ihmal edilerek en son terim sabit alınır. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre dalga fonksiyonu

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = \psi_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\}) \chi(\{\vec{R}_I\}) \quad (2.3)$$

haline gelir. Burada; $\psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$ elektronik dalga fonksiyonunu, $\chi(\{\vec{R}_I\})$ ise nükleer dalga fonksiyonunu ifade eder. $\psi_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\})$ parametrik bağımlılığı, çekirdeklerin tek düzen içinde sabitlenmiş ve taban durumda olan elektronların, durağan potansiyel içinde hareket ettiğini gösterir. Hamiltoniyen;

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{\vec{r}_i - \vec{R}_I} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{1}{\vec{r}_i - \vec{r}_j} \quad (2.4)$$

N_e tane elektronun N_i tane çekirdek alanındaki hareketini ifade eder. Burada Schrödinger denkleminin çözümü;

$$H_e \psi_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\}) = E_e(\{\vec{R}_I\}) \psi_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\}) \quad (2.5)$$

şeklinde dir. Buradaki $\psi_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\})$ elektronik dalga fonksiyonudur. Sonuçta çekirdeğin hamiltoniyeni;

$$\begin{aligned}
H_{nuc} &= -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \left\langle \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\rangle + \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J>I}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \\
&= -\sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_e(\{\vec{R}_I\}) + \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J>I}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \\
&= -\sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_{tot}(\{\vec{R}_I\})
\end{aligned} \tag{2.6}$$

olur ve toplam enerji;

$$E_{tot}(\{\vec{R}_I\}) = E_e(\vec{R}_I) + \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J>I}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \tag{2.7}$$

nükleer itmeyi de içine alan ve potansiyel enerji yüzeyini oluşturan bir ifade olur. Çekirdek, Born- Oppenheimer yaklaşımında bir potansiyel enerji yüzeyinde hareket eder. Burada Nükleer Schrödinger denklemi; dönme, titreşim ve çekirdeklerin dönüşümlerini tanımlar ve

$$H_{nuc} \chi(\{\vec{R}_I\}) = E \chi(\{\vec{R}_I\}) \tag{2.8}$$

ile verilir. Burada E elektronik, titreşim, dönme ve geçiş enerjilerini içerir. Yarıiletkenlerde Born-Oppenheimer yaklaşımı, iyonik titreşim frekanslarının kısmen 10^{13} s^{-1} den az olduğu varsayılarak uygulanır. Yarıiletkenlerde uyarılmış elektronlar için gerekli enerji onun temel bant aralığına eşittir. Örnek olarak; yarıiletkenlerde elektronik hareketin frekansı 10^{15} s^{-1} mertebesinde olabilmesi için bant aralığının 1 eV alınması gerekir [11]. Sonuçta elektronlar iyonların hareketine aniden tepki gösterebilirler, bu da iyonların hareketinin neredeyse durgun olduğu sonucuna varılmasını sağlar.

Born-Oppenheimer yaklaşımı yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen, her zaman geçerli olmayabilir. Uyarılmış moleküllerde çekirdek o kadar hızlı hareket eder ki, elektron bu hareketi aynı anda fark edemez ve böylece çekirdek ile elektronun hareketleri ayırt edilemez, bu durumda yaklaşım geçersiz olur [12]. Elektronik yapının

çözülebilmesi için farklı yaklaşımlar kullanılır. Bunlardan yaygın olarak kullanılan metotlar; Hartree-Fock yaklaşımının yanı sıra Configuration Interaction (CI), Quantum Monte Carlo (QMC)'dur. Bu tez çalışmasında değinilecek olan, Hartree-Fock yaklaşımının diğer iki yaklaşıma göre avantajı, tek elektron dalga fonksiyonlarının bir seti olarak üretilmiş olmasından dolayıdır.

2.1.2 Hartree ve Hartree-Fock yaklaşımı

Elektronların kuantum mekaniksel özelliklerini belirlemek için, çok elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplaması gerekir ve zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümünden sonuca ulaşılabilir. Ancak elektronların etkileşiminden doğan bu potansiyel elektronların yapı içerisindeki davranışları ile belirlenir. Burada birbirlerine yakın elektronlar, uzak olan elektronlara göre daha fazla etkileşirler. Tüm elektronların Schrödinger denklemini çözebilmek için çok sayıda diferansiyel denklemi çözmek gerekir. Bu sorunu çözmek için ilk adım Hartree [13] tarafından atılmıştır.

Hartree çok-cisim dalga fonksiyonlarının formu hakkında bir varsayım yaparak çok-cisim dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının bir seti olarak üretmiştir. Değişmeyen bir sistem içinde, bu dalga fonksiyonları basit düzlem dalgalar olarak alınabilir. Toplam enerji minimize edilirse sistemin taban durum özellikleri doğru olarak açıklanabilir. Hartree [13] değişim metodunu kullanarak, çok-elektronlu sistemin Hamiltonyen denklemini ifade etti. N elektronlu sistem için, N tane denklem vardır. N tek-elektron dalga fonksiyonlarının her biri, çarpım şeklinde çok-elektron dalga fonksiyonunu oluşturur. Bu denklemler zamandan bağımsız Schrödinger denklemine oldukça benzer. Diğer elektronların hareketi sistemin elektron dağılımının zaman ortalamasına yakından bağlıdır. Böylece elektron tek parçacık olarak ayrılabilir. Hartree yaklaşımı, kristal içindeki elektronlar için yaklaşık olarak tek-parçacık dalga fonksiyonlarını hesaplanmasına izin verir, bu durumda diğer özelliklerde belirlenebilir. Fakat Hartree yaklaşımı; nötral homojen bir sistemde, elektronların bağlanma enerjileri olmayacağını ifade ettiğinden iyi sonuçlar vermez ve elektronları katıdan koparmak için bir enerji verilmesi gerektiğini belirten deneysel çalışmalarla örtüşmez.

Uzayın aynı noktasında aynı kuantum sayılarına sahip iki fermiyon bulunamaz. Pauli dışarlama ilkesi olarak da bilinen bu kural; aynı kuantum setlerine sahip özdeş fermiyon çiftleri arasındaki etkin itmeyi ifade eder. Matematiksel olarak Pauli dışarlama ilkesi, parçacık çiftlerinin değiş-tokuşu sırasında antisimetrik olan dalga fonksiyonlarını sağlamak için kullanılır. Fermiyonların değiş-tokuş işlemi sırasında sadece işaretleri değişir. Hartree dalga fonksiyonları antisimetrik olmaktan ziyade simetrik bir özellik taşımaktadır. Bu durumda, Hartree yaklaşımı, Pauli dışarlama ilkesini ihmal eder. Hartree-Fock yaklaşımı [13] ise antisimetrik dalga fonksiyonlarını kullanarak tek elektron dalga fonksiyonlarından, çok-elektron dalga fonksiyonunu Hartree teorisinden daha iyi ifade etti. Bu yaklaşımda dalga fonksiyonu, Hartree dalga fonksiyonundan daha karmaşıktır. Fakat bu fonksiyon Slater determinantı ile tanımlanabilir. Bu önerinin başlamasıyla değişim ilkesi boyunca sistem için, Hamiltonyen denklemini açıklamak tekrar mümkün hale geldi. Burada bir elektronla, ortalama elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb etkileşmesini tanımlayan ve değiş-tokuş potansiyeli de denilen Hartree potansiyeli vardır. Antisimetrik dalga fonksiyonu kullanan değiş-tokuş potansiyeli doğrudan Pauli dışarlama ilkesiyle ilgilidir ve bu potansiyel yüksüz bir homojen sistemdeki elektronların bağlanma enerjilerine katkıda bulunur. Böylece Hartree teorisinin başlıca yetersizliği düzeltilmiş olur.

Fakat Hartree-Fock teorisi fiziğin bazı dallarının ihmal edildiği basit durumlarda Hartree teorisinden daha kötü sonuçlar verir. Bir yere kadar değiş-tokuş etkisi ihmal edilirse o zaman Hartree teorisini kullanmak daha uygun sonuçlar verir. Bu iki metod elektronların çok-cisim problemini çözmede başarılı olmasa da değiş-tokuş ve korelasyon olaylarını açıklamışlardır. Hartree-Fock yaklaşımı aynı zamanda, öz uyum alanı metodu (SCF), (self consistent field) olarak bilinir [13].

Bu yaklaşım kısaca özetlenirse; Bir elektronun seçilerek potansiyelin, diğer bütün elektronların dağılımının sabit olarak alınmasıyla hesaplanmasıdır. Schrödinger denklemi bu potansiyel için çözülür ki bu onun için yeni bir orbital verir. İşlem sistem içindeki diğer tüm elektronlar için tekrarlanır. Burada potansiyel kaynağı olarak sabitlenmiş orbitaller içindeki elektronların hareketi kullanılır. Sonuçta başlangıç setinden yeni orbitaller vardır. İşlemler orbitaller içinde değişim olmadığı veya çok az oluncaya kadar devam eder.

2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT)

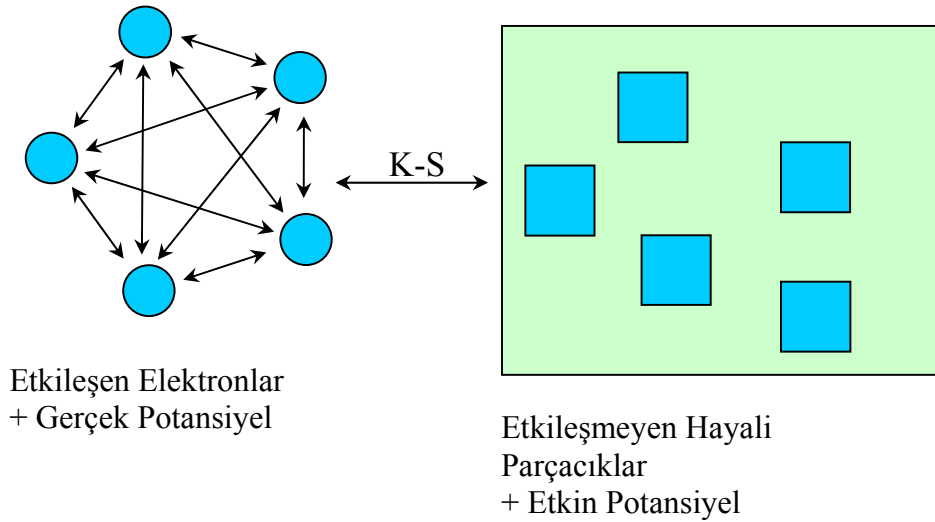
Çok elektronlu sistemlerin temel durumdaki özelliklerini belirleyebilmek için yararlı bir yaklaşım olan yoğunluk fonksiyonel teorisi ilk olarak 1960'lı yıllarda ortaya çıkmıştır. Bu metot, Hohenberg Kohn teoremi [8] ve onun devamı olarak da Kohn-Sham teoremi [9] temellerinde kurulmuştur [14]. Yoğunluk fonksiyonel teorisi; metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların taban durumdaki davranışlarını belirleyen önemli bir yaklaşımdır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi proteinler ve karbon nano tüpler gibi kompleks materyallere de uygulanmıştır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi'nin ana önerisi, çok parçacık dalga fonksiyonu tanımlanmaksızın, yoğunlukların yardımı ile fermiyonların etkileştiği bir sistemi tanımlamaktır. Bir dış potansiyelden elektron yoğunluğunu değerlendiren bir metot tanımlanmak istendiğinde, önce Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Böylece çok elektronlu sistemlerin serbestlik derecesi büyük olacağından, bu denklemin çözümü oldukça karmaşık olacaktır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi, Schrödinger denkleminin çözümü dışında, taban durum özelliklerini açıklaması bakımından da önemli bir teoridir.

2.2.1. Kohn-Sham (K-S) denklemleri

Hartree-Fock ile Born-Oppenheimer yaklaşımlarında ortak nokta olan değişim yaklaşımı ilkesi, 1964 yılında Hohenberg ve Kohn [8] tarafından, yine değişim yaklaşımı içinde temel bir değişken alınarak ve değişken olarak da elektron yoğunluğu kullanılarak çok-elektron dalga fonksiyonu problemi çözülmeye çalışılmıştır. Bunun anlamı; sistemin temel durumu, toplam enerjiyi minimize eden elektron yoğunluk dağılımıyla tanımlanabilmesiydi. Ayrıca onlar, sistemin tüm diğer temel durum özelliklerini (örgü sabiti, kohesiv enerji v.b) temel durum elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak gösterdiler. Böylece temel durum elektron yoğunluğu bilinirse, diğer tüm temel özellikleri hesaplamak mümkün olacaktır.

1965 yılında, Kohn ve Sham [9] değişimsel yaklaşıma basit bir form vererek Hamiltonyen denklemini yeniden yazdılar. Kohn-Sham denklemi denilen bu denklem zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin benzer bir formudur. Buradaki fark elektronların potansiyelinin, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmesidir.

Elektron-iyon etkileşmesinden gelen katkı eklenir ve elektron-elektron etkileşme potansiyeli başlıca 2 parçaya ayrılır. Hartree potansiyeli ve değiş-tokuş bağlanma korelasyon potansiyelidir. Burada değiş-tokuş korelasyon potansiyelinin formu genellikle bilinmez. Yıllardır yoğunluk fonksiyonel teorisi katının bulk formunda ve yüzey-ara yüzey formunda temel durum özelliklerini ortaya çıkarmak için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak değişimsel yaklaşım, sistemin uyarılmış durumlarını açıklamada başarılı değildir. Elektronların etkileştiği bir sistemde çok-cisimli dalga fonksiyonunun hesaplanması elektronların sayılarının az olmasıyla tanımlanabilir [15]. Çok-cisim dalga fonksiyonlarını hesaplamak oldukça zordur. Ancak bu zorluğu aşmanın bir yolu, tanımlanan nicelikleri elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazmaktır. YFT içinde genellikle Kohn-Sham [9] denklemleri kullanılır. Bu denklemler etkin bir potansiyel içinde hareket eden bağımsız parçacıkları açıklar. Bu şekilde YFT, Kohn-Sham elektronları denilen, etkileşmeyen hayali bir sistem üzerinde etkileşen gerçek bir sistemin açıklanmasını sağlayan Kohn-Sham denklemlerini hesaba katar. Elektron-elektron etkileşmesi (Coulomb potansiyeli) bilinmesi nedeniyle çok elektronlu kuantum mekaniksel sistemin Hamiltonyen operatörü, elektronların hareketiyle tanımlanan $v_{ext}(r)$ dış potansiyeliyle açıklanır. Bu durum Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin ana düşüncesinin Kohn-Sham denklemleri ile açıklanması

Kohn-Sham denklemleriyle; çok parçacık problemini ortaya koymak için benzer taban durum yoğunlukları ile etkileşmesiz bir sistem yaklaşımı ile hareket etmiştir. Bu şekilde,

Schrödinger denkleminde Kohn-Sham denklemi diye bilinen tek parçacık denklemi elde edilebilir. Yoğunluk fonksiyonel teorisini kuran Hohenberg ve Kohn teoremi [8], temel durum elektron yoğunluğu $n(r)$ ve $v_{ext}(r)$ arasındaki ilişkiyi açıklar.

Born-Oppenheimer yaklaşımında [16], bir dış potansiyelde etkileşen elektronlar sisteminin temel durum özellikleri Schrödinger denklemiyle aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$H\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\psi \quad (2.9)$$

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi = E\psi \quad (2.10)$$

Eşitlikte yer alan $\vec{r}_i$ terimi parçacıkların koordinatlarını ve spinlerini belirtir. Temel durumda sistemin herhangi bir fiziksel özelliği, elektron yoğunluğunun fonksiyonu olarak;

$$E[n] = \min \left(F[n] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \right) \quad (2.11)$$

haline gelir. Burada, $\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N$ toplam elektron sayısını ifade eder ve sabittir. $F[n]$, $V_{ext}(\vec{r})$ potansiyelinden bağımsız genel bir fonksiyondur. $n(\vec{r})$ yoğunluklu, etkileşmeyen elektron sisteminin kinetik enerjisi olarak tanımlanan $T_0[n]$ terimi cinsinden, $F[n]$ ifade edilecek olursa;

$$F[n] = T_0[n] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n] \quad (2.12)$$

yazılır. Burada $E_{xc}[n]$ değiş-tokuş bağlanma enerjisidir. Tek parçacık öz uyum denkleminin bir seti, $E[n]$ toplam temel durum enerjisinin değişikliğinden elde edilebilir.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{SCF}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.13)$$

Burada, V_{SCF} , öz-uyum (SCF) yoğunluk fonksiyonel potansiyelidir. İyonların dış potansiyel içinde hareket eden elektronların bir sistemi için;

$$V_{SCF}(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.14)$$

şeklinde verilir. Eşitlikteki $n(\vec{r})$ ve $v_{xc}(\vec{r})$ 'nin açık ifadeleri,

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(n)}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.15)$$

şeklinde dir. “Eş. 2.12”, “Eş. 2.13” ve “Eş. 2.14” Kohn-Sham öz-uyum denklemleri olarak bilinir.

K-S denklemleri etkileşmeyen parçacıkların sistemini tanımlar. Bu yapı K-S denklemlerinin kolay çözülmesini sağlar. Ancak K-S elektronlarının etkin bir potansiyelde hareket etmeleri nedeniyle, çok-cisim korelasyon etkileri K-S denkleminde tanımlanır. Dolayısıyla K-S denklemleri, çok-elektron sistemlerinin özelliklerini tam olarak açıklar.

2.3. Yerel Yoğunluk ve Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımları

2.3.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)

Katılar genellikle homojen elektron gazının sınırında kapalı olarak düşünülebilir. Bu sınır içerisinde, değiş-tokuş ve korelasyonun etkilerinin yerel bir karakterde olduğu bilinir. Bir homojen elektron gazı içinde olduğu gibi her bir noktada aynı olarak kabul edilen değiş-tokuş korelasyon enerjisi için tüm uzay üzerinden basit bir integralle ifade edilen Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) elde edilebilir.

$$\begin{aligned}
E_{xc}^{YYY}[n] &= \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\vec{r})) \\
&= \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \left[\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\vec{r})) + \epsilon_c^{\text{hom}}(n(\vec{r})) \right]
\end{aligned} \tag{2.16}$$

Burada $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\vec{r}))$ iki kısma ayrılmıştır. Değiş-tokuş kısmı tam olarak Thomas-Fermi-Dirac tarafından bu fonksiyonel;

$$\epsilon_x^{\text{hom}}(n(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n(\vec{r})^{1/3} \tag{2.17}$$

şeklinde verilmiştir [17].

$\epsilon_c^{\text{hom}}(n(\vec{r}))$ korelasyon kısmı için ise tam değerler mevcuttur ve Quantum Monte Carlo (QMC) hesaplamalarında Ceperly ve Alder tarafından verilmiştir [18, 19].

Fonksiyonel $E_{xc}[n]$ evrensel olduğundan, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY), homojen gaz ile tam olarak aynıdır. İhtiyaç duyulan bilgi, sadece yoğunluğun bir fonksiyonu gibi homojen gazın değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Hesaplamalar içinde başka yaklaşımlar olmaması nedeniyle, YYY hesaplarının sonuçları kendi kendine yerel yaklaşımın testleri gibi düşünülebilir. Yani yerel yaklaşım, cevapların deneyle ne şekilde uyum içinde olduğuna bağlı olarak çalışır veya çalışmaz. Yerel yaklaşım için temel mantık, katılar içindeki yoğunluğun yavaş değişmesi, değiş-tokuş ve korelasyon etkileri aralığının da kısa olmasıdır. Yine de bu tam olarak teyit edilmez, bazı küçük parametreler içinde uygun değişiklikler yapılarak asıl uygulamalarla test edilmek zorundadır. Homojen bir gaza yakın katılar için en iyisi olacağı ve yoğunluğun, atomların dışında sürekli olarak sıfıra gitmesinin gerektiği gibi çok homojen olmayan durumlarda da en kötüsü olacağı umulur. En aşikar hatalar arasında sahte öz etkileşim terimi vardır. Hartree-Fock yaklaşımında Hartree etkileşimindeki fiziksel olmayan öz-terim, yerel olmayan değiş-tokuş etkileşimi tarafından tam olarak çıkarılır. Bununla beraber, yerel yaklaşımda eleme sadece yaklaşıktır ve homojen gaz içinde ihmal edilebilir olan sahte öz-etkileşim terimleri kalır. Yine de Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

(YYY), çok homojen olmayan durumlarda bile kayda değer bir şekilde iyi çalışır. Başarısının sebeplerinden biri, değişin doğru hamiltonyen olmasa bile bazı hamiltonyen için doğru deşik olmasından dolayı tüm toplama kurallarına uymasındır [20].

2.3.2. Genelleştirilmiş gradient yaklaşımı (GGY)

Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)'ın başarısı, değişik genelleştirilmiş gradient yaklaşımı (GGY)'nın geliştirilmesine imkan tanımıştır. Geniş bir kesim tarafından kullanılan GGY, şimdilerde kimyacılar tarafından genişçe benimsenmiş olan YFT için gerekli doğruluğu sağlar. Bu bölümde, GGY'nın temel fiziksel düşüncelerinden kısaca bahsedilecektir. YYY'nın ötesindeki ilk adım yoğunluk gradientinin büyüklüğünün $|\nabla n|$ fonksiyonelinin kullanılmasıdır. Bu şekilde bir gradient açılımı yaklaşımı Kohn ve Sham'ın orjinal çalışmasında öne sürülmüş ve Herman ve diğerleri tarafından geliştirilmiştir [21]. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerinin düşük mertebe açılımları bilinmektedir [22]. Bununla beraber gradient açılımı yaklaşımı, YYY'nın ötesinde bir gelişim sağlamamaktadır. Çünkü toplama kuralları ve diğer ilgili koşulları ihmal eder ve genellikle daha kötü sonuçlara neden olur [23]. Temel problem, gerçek malzemelerde gradientlerin çok büyük olması ve açılımın kırılmasıdır. GGY terimi, istenilen özellikleri korumak amacı ile büyük gradientlerdeki davranışları modifiye etmek üzere fonksiyonlar için çeşitli yollar önerir. Fonksiyoneli, genelleştirilmiş bir form olarak;

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGY}[n] &= \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \in_{xc}(n, |\nabla n|) \\ &\equiv \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \in_{xc}^{\text{hom}}(n) F_{xc}(n, |\nabla n|) \dots \dots \end{aligned} \quad (2.18)$$

şeklinde ifade edilebilir [23]. Burada F_{xc} niceliği boyutsuz ve $\in_{xc}^{\text{hom}}(n)$ polarize olmamış gazın değiş-tokuş enerjisidir. Burada;

$$s_m = \frac{|\nabla^m n|}{(2k_F)^m n} = \frac{|\nabla^m n|}{2^m (3\pi^2)^{m/3} (n)^{(1+m/3)}} \quad (2.19)$$

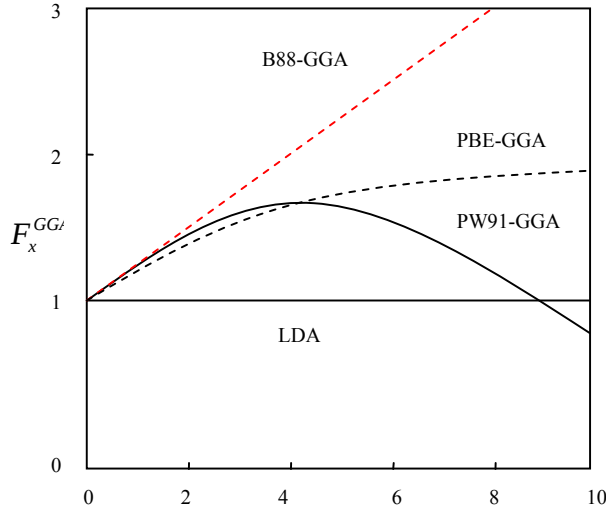
şeklinde tanımlanan m. mertebeden boyutsuz indirgenmiş yoğunluk gradient terimleri ile çalışmak daha uygundur. $k_F = 3(2\pi/3)^{1/3} r_s^{-1}$ olduğundan, s_m , elektronlar arasındaki ortalama uzaklık r_s 'ye normalize edilmiş yoğunluğun m. mertebe oransal değişimi ile orantılıdır. İlk gradientlerin açık ifadesi şu şekilde yazılabilir;

$$s_1 \equiv s = \frac{|\nabla n|}{(2k_F)n} = \frac{|\nabla r_s|}{2(2\pi/3)^{1/3} r_s} \quad (2.20)$$

F_x açılımındaki en düşük mertebeli terimler analitik olarak hesaplanır [22, 23].

$$F_x = 1 + \frac{10}{81} s_1^2 + \frac{146}{2025} s_2^2 + \dots \quad (2.21)$$

$F_x(n, s)$ için, Becke (B88) [18], Perdew ve Wang (PW91) [24] ve Perdew-Burke-Enzerhof (PBE) [25] tarafından üç tane yoğun olarak kullanılan form önerilmiştir. Şekil 2.2'de bu üç yaklaşım için F_x faktörleri karşılaştırılmıştır. Şekil 2.2'de görüldüğü gibi GGY, küçük s ($0 < s < 3$) ve büyük s ($s > 3$) olmak üzere iki bölgeye ayrılabilir. Pek çok fiziksel uygulama için yeterli olan küçük s bölgesinde farklı F_x değerleri yaklaşık olarak benzer şekillere sahiptir. Sonuç olarak bu bölgede GGY'ları küçük yoğunluk gradient katkısı olan çoğu sistem için benzer bir iyileştirme sağlar. $s > 3$ bölgesinde ise farklı fiziksel koşullar, çok farklı F_x davranışlarına neden olur. Belli fiziksel özellikler için GGY'nın hangi formunun doğru sonuç vereceği kesin değildir. Korelasyonu bir fonksiyonel şeklinde ifade etmek daha zordur, ancak toplam enerjiye katkısı tipik olarak değiş-tokuş enerjisinden çok daha küçüktür.



Şekil 2.2. Farklı GGY (GGA) yaklaşımları için değiş-tokuş iyileştirme faktörü F_x 'in boyutsuz yoğunluk gradienti s 'nin fonksiyonu olarak gösterimi [26]

2.4. Pseudo-Potansiyel Yaklaşımı

2.4.1. Bloch fonksiyonları

Periyodik bir potansiyelde Schrödinger denklemi çözümlerinin alacağı özel şekil, F. Bloch tarafından ispat edildi.

$$\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.22)$$

Burada $\psi_k(\vec{r})$ kristal örgüsünün periyoduna sahip bir fonksiyondur; $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{T})$ “Eş. (2.22)” deki sonuç Bloch Teoremi olarak: Periyodik bir potansiyelde dalga denkleminin öz fonksiyonları, $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ düzlem dalgası ile kristal örgüsünün periyoduna sahip bir $u_k(\vec{r})$ fonksiyonunun çarpımı şeklindedir. “Eş. (2.22)” deki tek-elektron dalga fonksiyonuna Bloch fonksiyonu denir ve ilerleyen dalgaların toplamı olarak yazılabilir. Bloch fonksiyonları, iyon merkezlerinin oluşturduğu potansiyel alanında serbestçe dolaşan elektronları temsil eden yerel dalga paketleri diye de ifade edilebilir. Burada ψ_k dalga fonksiyonu katlı değilse, yani aynı enerji ve dalga sayısına sahip dalga fonksiyonu

sayısı bir tane olduğu durumda; potansiyel enerjinin periyodu a ve s bir tamsayı olmak üzere; $U_{(x)} = U_{(x+sa)}$ olur. Dalga denklemi ise;

$$\psi(x+a) = C\psi(x) \quad (2.23)$$

$\psi(x+Na) = \psi(x) = C^N \psi(x)$ burada C sabit olmak üzere N . kökleri:

$$C = e^{i2\pi sx/N} \quad s=0, 1, 2, \dots, N-1$$

$$\psi(x) = e^{i2\pi sx/Na} u_k(x) \quad (2.24)$$

Fonksiyonu, eğer $u_k(x) = u_k(x+a)$ özelliğine sahip ise “Eş. 2.22” yi sağlar ve $k = 2\pi s/Na$ alınırsa “Eş. (2.22)” deki Bloch teoremini buluruz [27].

2.4.2. Pseudo-Potansiyel teorisi

Bloch teoremine göre elektronik dalga fonksiyonları düzlem dalga setlerine göre yazılabilirler. Ancak genellikle elektronik dalga fonksiyonlarını düzlem dalga baz setlerine göre açmak çok da iyi bir seçim değildir. Çünkü sıkı bağlı kabuk orbitallerini açmak ve kabuk bölgesindeki valans elektronlarının dalga fonksiyonlarının çok hızlı salınımlarını tanımlamak için çok fazla sayıda düzlem dalgaya gerek vardır. Bu da elektronik dalga fonksiyonlarının hesaplanması için çok zaman gerektirir. Pseudo-potansiyel yöntemi ortogonalize düzlem dalga (OPW) metodu ile çok az sayıda düzlem dalga setleri kullanılarak elektronik dalga fonksiyonlarının yazılmasına olanak verir. Temel ilkelere dayanan yöntemlerle elde edilen pseudo-potansiyeller, tüm elektronları içeren atomik hesaplamalarla üretilirler. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) çerçevesinde bu iş, küresel perdeleme yaklaşımı yapılarak ve radyal Kohn-Sham denklemi öz-uyumlu çözülerek yapılır [28, 29].

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[\rho; r] \right\} rR_{nl}(r) = \varepsilon_{nl}(r) R_{nl}(r) \quad (2.25)$$

Burada $V[\rho; r]$ öz-uyumlu tek-elektron potansiyelidir:

$$V[\rho; r] = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho; r] + V_{XC}^{YYY}(\rho(r)) \quad (2.26)$$

Burada $\rho(r)$, işgal edilmiş $R_{nl}(r)$ dalga fonksiyonları için toplam elektron yoğunluğu, $V_H[\rho; r]$ Hartree potansiyeli ve $V_{XC}^{YYY}(\rho(r))$ yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) altında değişim-korelasyon potansiyelidir.

2.4.3. Norm-Conserving pseudo-potansiyeller

Üretilen pseudo-potansiyeller aşağıdaki şartları sağlamalıdır.

- a) Düzgün pseudo-dalga fonksiyonları oluşturmak için; Pseudo-potansiyellerden üretilen valans pseudo-dalga fonksiyonları düğümler içermemelidir.
- b) Seçilen bir r_{cl} kesme yarıçapından sonra, normalize olmuş l açısal momentumuna sahip atomik radyal pseudo-dalga fonksiyonu ($R_l^{PP}(r)$), normalize olmuş radyal tüm-elektron dalga fonksiyonuna ($R_l^{TE}(r)$) eşit olmalıdır:

$$R_l^{PP}(r) = R_l^{TE}(r); r > r_{cl} \quad (2.27)$$

ya da, $R_l^{PP}(r)$ hızlı bir şekilde $R_l^{TE}(r)$ 'yi yakınsamalıdır.

- c) r_{cl} yarıçapı içindeki yük, her iki dalga fonksiyonu için de eşit olmalıdır:

$$\int_0^{r_{cl}} |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cl}} |R_l^{TE}(r)|^2 r^2 dr \quad (2.28)$$

- d) Valans tüm-elektron ve pseudo-potansiyel öz değerleri eşit olmalıdır:

$$\mathcal{E}_l^{PP} = \mathcal{E}_l^{TE} \quad (2.29)$$

“norm-conserving pseudo-potansiyel”; yukarıda istenilen şartların oluşturduğu bir pseudo-potansiyeldir.

2.4.4. Pseudo-Potansiyel üretimi

Yukarıda sayılan şartları sağlayan bir pseudo-dalga fonksiyonu oluşturmak için; pseudo-dalga fonksiyonu $(R_l^{PP}(r))$ elde edildikten sonra “Eş. 2.25” denkleminde perdelenmiş pseudo-potansiyel elde edilir;

$$V_{per,l}^{PP}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PP}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PP}(r)] \quad (2.30)$$

Bu denkleme göre düğüm noktaları olmayan bir pseudo-dalga fonksiyonu için pseudo-potansiyel, orijin hariç herhangi bir tekilliğe sahip değildir. Pseudo-potansiyelin sürekli olması için pseudo-dalga fonksiyonunun ikinci mertebeye kadar olan türevleri sürekli olmak zorundadır. Ayrıca pseudo-potansiyelin orijinde tekilliğinin olmaması için pseudo-dalga fonksiyonu orijin civarında r^l formunda olmalıdır. Valans elektronlarından perdelenme, valans elektronlarının bulunduğu ortama sıkı bağlıdır. Valans elektronlarının perdeleme etkilerinden kurtularak üretilmiş bir iyonik pseudo-potansiyel, diğer ortamlarda elektron perdelemesini belirlemek için bir öz-uyumlu işlemde kullanılabilir. Bir iyonik pseudo-potansiyel, valans pseudo-dalga fonksiyonlarından hesaplanmış Hartree ve değişim-korelasyon potansiyellerini, perdelenmiş potansiyelden çıkararak elde edilir [28].

$$V_{iyon,l}^{PP}(r) = V_{per,l}^{PP}(r) - V_{H,l}^{PP}(r) - V_{XC,l}^{PP}(r) \quad (2.31)$$

Sonuç olarak dalga fonksiyonunun her bir açısal momentum bileşeni farklı bir potansiyele karşılık gelecektir. Böylece iyonik pseudo-potansiyel operatörü aşağıdaki gibi olacaktır;

$$\hat{V}_{iyon,l}^{PP}(r) = V_{iyon,L}^{PP}(r) + \sum_l V_{NL,l}(r) \hat{P}_l \quad (2.32)$$

Burada $V_{iyon,L}^{PP}(r)$ lokal potansiyel,

$$V_{NL,l}(r) = V_{iyon,l}^{PP}(r) - V_{iyon,L}^{PP}(r) \quad (2.33)$$

ise l açıl momentum bileşeni için lokal olmayan (yarı lokal) potansiyeldir. “Eş. 2.33” deki yarı lokal potansiyel, lokal olmayan forma dönüştürülebilir;

$$V_{NL,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{NL,l}(r)\Phi_l^{PP,0}(r)|\langle\Phi_l^{PP,0}(r)V_{NL,l}(r)|}{\langle\Phi_l^{PP,0}(r)|V_{NL,l}(r)|\Phi_l^{PP,0}(r)\rangle} \quad (2.34)$$

Burada $V_{NL,l}(r)$, “Eş. 2.33” deki yarı lokal potansiyel ve $\Phi_l^{PP,0}(r)$ atomik referans pseudo-dalga fonksiyonudur. Radyal Schrödinger denklemi ikinci mertebeden lineer diferansiyel denklemdir. Verilen perdelenmiş tüm-elektron potansiyeli ve bir ε enerjisi için bu denklemin çözümü herhangi bir r_0 noktasında $R(r)$ dalga fonksiyonu ve onun birinci türevi ile tanımlanır. Normalizasyon ihmal edildiğinde dalga fonksiyonu r_0 noktasında kendisinin logaritmik türevi ile belirlenir:

$$\left. \frac{d}{dr} \ln[R_l(r, \varepsilon)] \right|_{r=r_0} = \frac{1}{R_l(r, \varepsilon)} \left. \frac{dR_l(r, \varepsilon)}{dr} \right|_{r=r_0} \quad (2.35)$$

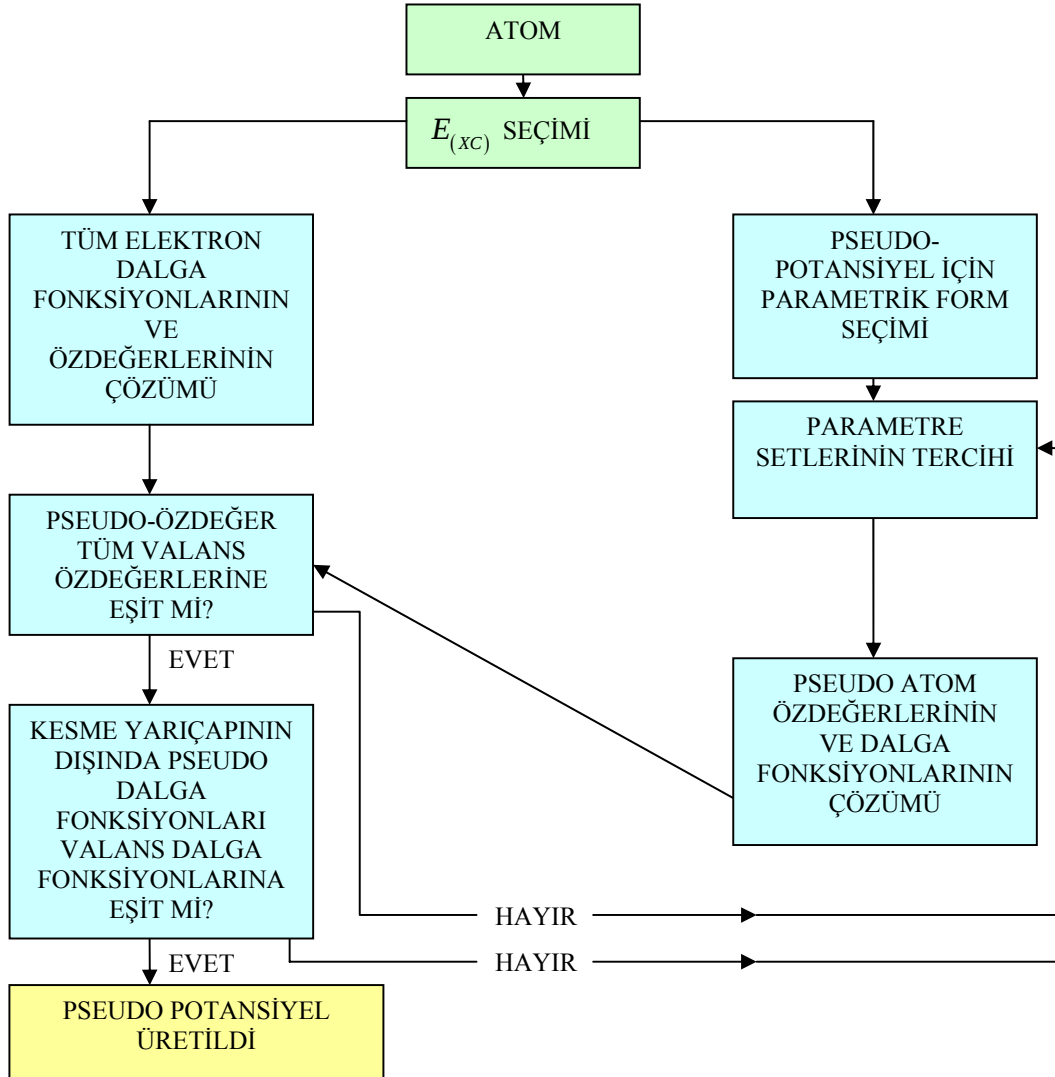
Eğer perdelenmiş tüm-elektron potansiyelleri ve pseudo-potansiyeller r_{cl} ’nin dışında özdeş iseler, tüm-elektron dalga fonksiyonları ve pseudo-dalga fonksiyonları,

$$\frac{1}{R_l^{PP}(r, \varepsilon)} \frac{dR_l^{PP}(r, \varepsilon)}{dr} = \frac{1}{R_l^{TE}(r, \varepsilon)} \frac{dR_l^{TE}(r, \varepsilon)}{dr} \quad (2.36)$$

şartı altında r_{cl} ’nin dışında orantılıdır [28].

Kusursuz bir pseudo-potansiyel için “Eş. 2.36” eşitliği ε_l ’ye yakın ve kabuk durumlarının üstündeki tüm enerjilerde sağlanmalıdır. Yukarıda teorisi kısaca anlatılan ve Şekil 2.3’de şematik olarak gösterilen işlemle üretilen bir pseudo-potansiyel tüm-

elektron hesaplamalarını doğru şekilde türetecektir. Eğer bu pseudo-potansiyel tüm elektron hesaplamalarını farklı ortamlarda da üretebiliyorsa bir “aktarılabılır” pseudo-potansiyeldir.



Şekil 2.3. Bir atom için bir iyonik pseudo-potansiyel oluşturma işleminin şematik gösterimi [28]

2.5. Katıların Örgü Dinamiği

Bir kristal yapıda atomların denge konumları, atomların birbirlerini kristal yapı boyunca aynı düzen içerisinde takip etmesiyle oluşur. Böylece istenilen atomun yeri kolayca tespit edilebilir ve kristalin periyodikliği matematik tekniklerle incelikli bir şekilde tanımlanabilir. Pek çok kristalin atomik yapısı yüksek bir simetriye sahip olması ile

karakterize edilebilir. Çoğu zaman kristal yapılar gösterdikleri simetriye göre sınıflandırılır. Üç boyutlu bir kristalde örgü, $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlanır. Buna göre $\vec{r}$ konumlu bir yerdeki atomdan baktığımızda kristalin görünümü nasıl ise, $\vec{r}'$ konumlu bir yerde de aynı olur ve konum vektörü,

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.37)$$

şeklindedir. Buradaki n_1 , n_2 ve n_3 tamsayılarıdır. Herhangi iki $\vec{r}$ ve $\vec{r}'$ noktalarından bakıldığında, atomların dizilişi aynı olacak şekilde $\{u_1, u_2, u_3\}$ tamsayı üçlüsü bulunabiliyorsa $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ vektörlerine ilkel öteleme vektörleri denir. Buna göre kristalin yapı taşı olabilecek en küçük hücre bu vektörlerle oluşturulur. Bir örgü öteleme operasyonu,

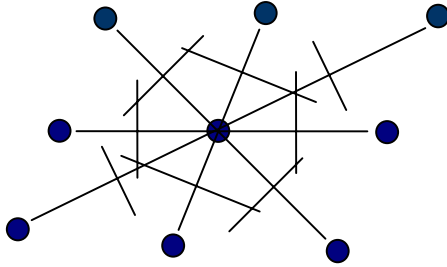
$$\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (2.38)$$

ile gösterilen bir kristal öteleme vektörü ile tanımlanır. Örgü üzerindeki herhangi iki nokta bu tür vektörlerle birbirine ötelenebilir. $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ ilkel eksenleriyle tanımlanan paralel kenar prizmaya ilkel hücre adı verilir. İlkel hücre, kristal öteleme işlemini tekrarlamak suretiyle tüm uzayı doldurur. Bu hücre aynı zamanda minimum hacimli hücredir ve bu hacim aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\Omega = \left| \vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \right| \quad (2.39)$$

Başka bir birim hücre türü de Wigner-Seitz hücresidir. Wigner-Seitz hücresi, paralel yüzlü birim hücresinin bir alternatifi olarak pek sık kullanılır. Wigner-Seitz hücresinde örgü noktalarından biri hücrenin merkezinde bulunur ve hücredeki her bir noktanın merkeze uzaklığı, herhangi bir başka noktaya olan uzaklığından daha kısadır. Böyle bir hücreyi kurmak için, merkez olarak bir örgü noktası seçilir ve bu noktadan öteki en yakın diğer örgü noktalarına bir çizgi çizilir. Bunu takiben her çizginin orta dikmeleri çizilir. İki boyutta bu doğrular bir düzlem, üç boyutta ise orta dikme düzlemleri bir hacim (birim hücre) belirler. Paralelyüzlü birim hücre kübik ise, o zaman Wigner-Seitz

hücresi de kübiktir. Öteki hallerde, Wigner-Seitz hücresi paralelyüz hücrelerinden daha fazla yüzlere sahip olur, bu yüzden de çok karışık görünümlü olurlar.



Şekil 2.4. Wigner – Seitz ilkel hücresi

Kristallerin çoğu yüksek mertebeden simetriye sahiptirler. Bazı simetriler, bir kristalin periyodik örgüsünün tabiatında mevcuttur ve örgüler sahip oldukları simetrilere göre sınıflandırılırlar. Bir simetri işlemi sonunda her örgü noktası, aynı görünüm ve komşuluklara sahip olmalıdır. Öteleme simetrisi, dönme simetrisi ve ayna simetrisi simetri çeşitleri arasında sayılabilir [27, 30].

2.5.1. Ters örgü vektörleri

$\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ vektörleri ile belirlenmiş bir normal kristal örgüyü, bütün geometrik özellikleri ile temsil edebilecek şekilde bir ters örgü ile gösterilebilir. Katıhal fiziğinde ters örgü; bir kristalin elektronik, titreşim özelliklerini incelenebilmesi için gerekli olan dalga vektörlerinin bulunmasını sağlar [30]. Ters örgü vektörü $\vec{G}$,

$$\vec{G}_m = \sum_{j=1,2,3} n_j \vec{b}_j \quad (2.40)$$

ile ifade edilir. Burada n_j değerleri tamsayı değerlerdir, $\vec{b}_j$ değerleri ise, ters örgünün temel yer değiştirme vektörleridir. Birim hücrenin, gerçek ve ters örgüsünün hacimleri sırasıyla,

$$V_C = \vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad V'_C = \vec{b}_1 (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \quad (2.41)$$

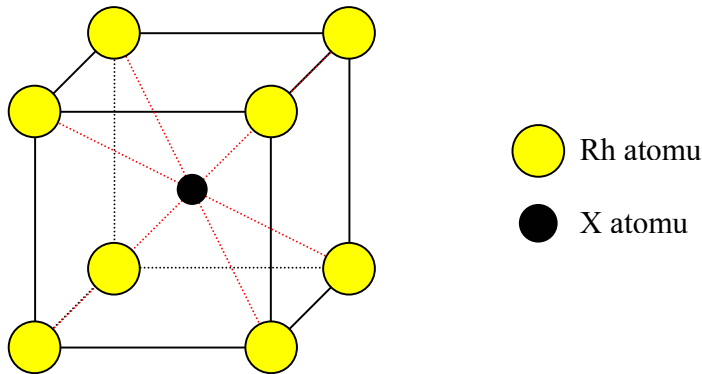
şeklinde verilir. İfadede yer alan $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ nicelikleri, bildiğimiz gerçek örgünün temel örgü vektörleridir. Bunları kullanarak ters örgü için temel örgü vektörleri $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$ gerçek örgünün yer değiştirme vektörleri cinsinden yazılırsa;

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_C}(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_C}(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_C}(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (2.42)$$

eşitlikleri elde edilir. Bu tezde çalışılan XRh (X=Mg, Sc ve Y) bileşikleri cisim merkezli kübik yapıya sahiptir. Cisim merkezli kübik yapının ters örgüsünün temel örgü vektörlerini birim vektörler ve örgü sabiti cinsinden aşağıdaki gibi,

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{V_C}(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{2\pi}{a}(j+k) \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{V_C}(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) = \frac{2\pi}{a}(i+k) \\ \vec{b}_3 &= \frac{2\pi}{V_C}(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) = \frac{2\pi}{a}(i+j) \end{aligned} \quad (2.43)$$

yazılabilir [14]. Cisim merkezli kübik yapıda bulunan ve bu çalışmada kullanılan atomların birim hücre içindeki yerleşimleri Şekil 2.5’de verilmiştir.



Şekil 2.5. Cisim merkezli kübik yapıdaki XRh (X=Mg, Sc, Y) bileşiklerinin atomlarının birim hücredeki yerleşimleri

2.5.2 Kristallerde elektronik bant yapısı

Bir atomdaki elektronlar beş adet kuantum sayısı ile temsil edilirler. Bunlar n, l, m_l, s, m_s 'dir. Bunları tanımlayacak olursak, n ; baş kuantum sayısı olarak adlandırılır ve 1, 2, 3, ... değerlerini alır. Orbitalin enerji ve büyüklüğünü belirler. l ; 0, 1, 2, ..., (n-1) değerlerini alır ve yörünge açısal momentum kuantum sayısı olarak adlandırılır. Orbitalin şeklini belirler. m_l ; -l'den +l'ye kadar (2l+1) tane değer alır ve yörünge açısal momentumunun manyetik kuantum sayısı olarak adlandırılır. Orbitalin yönelmesini belirler. s ; 1/2 değerini alır ve spin açısal momentum kuantum sayısı olarak adlandırılır. m_s ; +1/2 ve -1/2 değerini alır ve spin açısal momentumunun manyetik kuantum sayısı olarak adlandırılır. Elektronun dönme yönünü belirler. Elektronlar n ve l ile belirlenen ayrık enerji seviyelerini işgal edebilirler.

Pauli dışarlama prensibine göre 2 elektron aynı kuantum durumunda bulunamaz. Yani bu beş kuantum sayısından mutlaka birinin farklı olması gerekmektedir. Enerji seviyelerinin işgalinde de Pauli Prensibi geçerlidir.

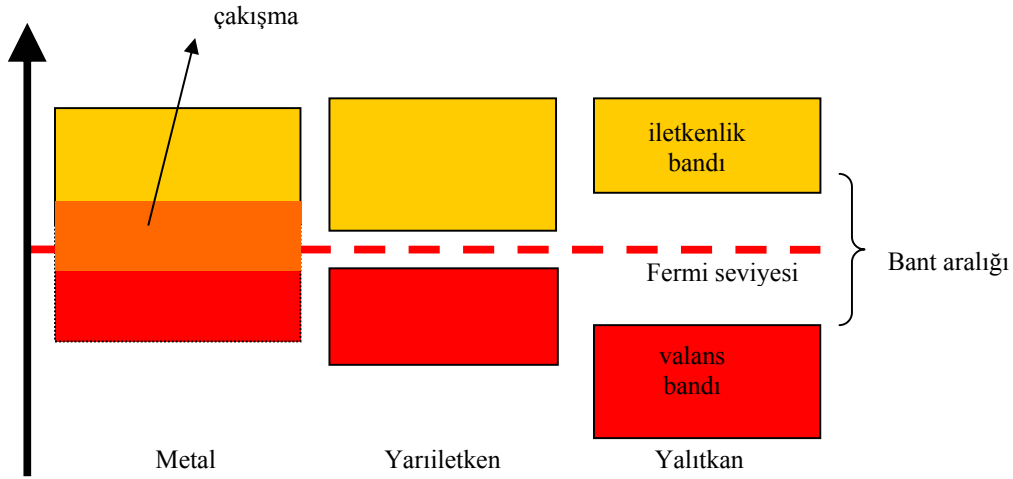
Atomlar katı içerisinde uyarılmış halde bulunmazlar. Kapalı bir hacim içerisinde çok sayıda atom birbirlerine yakın vaziyette bulunmaktadır. Atomlar birbirlerinden çok uzakta olduklarında birer uyarılmış atom gibi davranırlar, fakat birbirlerine yaklaştıklarında en dış yörüngedeki elektronları birbirleriyle etkileşmeye başlar. Bu durum elektronların enerjilerini etkiler.

Makroskobik bir kristalde atomların sayısı N , yaklaşık 10^{23} mertebesinde ve enerji seviyelerinin kapladığı aralık birkaç eV'dur. Bunun sonucu olarak komşu seviyeler arasındaki mesafe o kadar küçüktür ki sürekli enerji bandı oluşur. Benzer durumlar iç yörüngedeki elektronlar için de meydana gelir, ama etkileşme çok zayıftır çünkü elektronlar kendi çekirdeklerine daha yakındır, bunun sonucu olarak buna karşılık gelen bant daha küçük enerji aralığındadır.

Birbiriyle etkileşecek şekilde N tane atom birbirine yaklaştırılırsa, atomik enerji seviyelerinin her biri, birbirine yakın N alt seviyeye ayrılır. N , yaklaşık 10^{23} gibi çok

büyük bir sayı olduğundan, alt seviyeler birbirine o kadar yakındırlar ki artık kesikli enerji seviyeleri yerine sürekli bir enerji bandından söz etmek gerekir. Böylece atomdaki 1s, 2s ve 2p gibi kesikli enerji seviyeleri gibi katıda 1s, 2s ve 2p gibi sürekli enerji bandları oluşur.

1s, 2s ve 2p.... enerji bandlarının tamamı katının spektrumunu oluşturur. Enerji bandlarını ayıran enerji bölgelerine yasak bölge veya yasak enerji aralığı adı verilir. Yasak bölgeler elektronlar tarafından işgal edilemez. Şekil 2.6'te yasak enerji aralıklarına göre katıların sınıflandırılmasının şematik bir gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.6. Katıların yasak enerji aralıklarına göre sınıflandırılması

Şekil 2.6'de görüldüğü gibi metallerde Fermi enerjisi (E_F) izinli bir bant içinde bulunur ve iletkenlik bandı ile valans bandı arasındaki boşluk yani yasak aralık hemen hemen yok denecek kadar azdır. İşte bu yasak aralığın çok az olması, elektriksel iletkenliklerini oldukça yüksek olduğunun göstergesidir. Yalıtkanlarda ise valans bandı elektronlar tarafından tamamiyle doldurulmuş olup bunun üzerindeki iletkenlik bandı tamamen boştur ve bu iki bant birbirinden mertebesi 8-9 eV veya daha fazla olan bir E_g yasak enerji aralığı ile ayrılmıştır. (E_F) bu yasak enerji aralığında yer alır. Bir yarıiletkenin bant yapısı yalıtkanın bant yapısıyla aynı olmasına rağmen yasak enerji aralığı (0.15 – 4.7 eV) daha az olduğundan valans bandından iletkenlik bandına elektron geçebilir. Böylece elektron iletkenlik bandında bir çok izinli enerji seviyesi bulduğunda yarıiletken elektrikçe iletken olur [27, 30].

2.6. Fononlar

Örgü dinamiği, kristal içinde hareket edebilen sonlu kütleyle sahip atomların dizilimiyle ilgilenir. Atomların bu hareketi rastgele olmayıp onların komşu atomlarıyla etkileşimleri nedeniyle denge durumları civarındaki titreşimlerinin bir süperpozisyonudur. Kristaldeki atomların titreşimlerinin ortak bir formu izinli bir dalga boyu ve büyüklüğe sahip dalga şeklindedir.

Fotonlar, parçacıkların birleşmesiyle oluşan bir dalga paketinin hareketidir. Bir katı içindeki titreşimin normal modlarını parçacık benzeri düşünebiliriz. Benzer yaklaşım altında örgü titreşimlerinin kuantalanmasına fonon denir. Kristalde basit bir fonon modeli olarak, birbirine yaylarla bağlı parçacıklardan oluşan doğrusal bir örgü düşünelim. Parçacık hareketinin kuantalanması, harmonik bir salıncı veya çiftlenimli harmonik salıncılarda olduğu gibi yapılır. Bunun için, önce parçacık koordinatlarından fonon koordinatlarına geçmek gerekir. Bunlara dalga koordinatları da denir, çünkü fonon ilerleyen bir dalgayı temsil eder. M kütleli N adet parçacık, kuvvet sabitleri C ve uzunlukları a olan yaylarla birbirine bağlanmış olsun. Sınır koşullarını tespit etmek için, parçacıkların bir halka oluşturduğunu düşünelim. Parçacıklar halka düzlemine dik doğrultuda enine yer değiştirirler. Yer değiştirmesi q_i ve momentumu da p_i olan parçacığın oluşturduğu sistemin hamiltonyeni;

$$H = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{1}{2M} p_i^2 + \frac{1}{2} C (q_{i+1} - q_i)^2 \right\} \quad (2.44)$$

şeklinde olur. Herhangi bir harmonik salıncının hamiltonyeni ise;

$$H = \frac{1}{2M} p^2 + \frac{1}{2} C x^2 \quad (2.45)$$

olup enerji özdeğerleri;

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu ; (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (2.46)$$

şeklindedir.

Böylece kuantum mekaniği kapsamında değerlendirme yapabiliriz. Bir elektromanyetik dalganın $h\nu$ enerjili fotonlardan oluştuğu düşünülürse, bir titreşim modunun enerjisinin de $h\nu$ 'nün katları şeklinde enerji değerleri aldığı ve $h\nu$ değerinin örgü titreşimlerinin kuantasına eşlik ettiği sonucuna ulaşılabilir. Bu durumda enerjisi $h\nu$ olan fonon kavramından söz edilebilir.

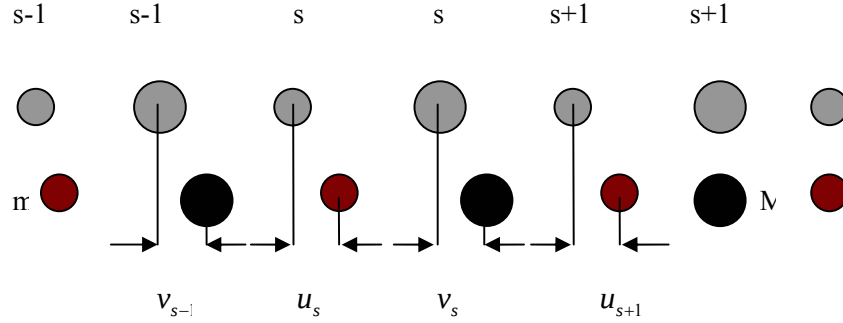
Normal titreşim modları kristal boyunca yayılan düzlem dalgalarıdır yani fononlar yerleşmiş değildirler. Bununla birlikte fononlar, fotonlar ve elektronlar gibi birbirine yakın frekans ve buna karşılık gelen dalga boyu değerlerinde oldukça yerleşmiş bir dalga paketi oluşturabilirler. Bu dalga paketi yani fononlar, grup hızı ile hareket ederler. Fononların enerjisi ile momentumu arasındaki ilişki,

$$E = \hbar\omega \text{ ve } \vec{p} = \hbar\vec{k} \quad (2.47)$$

şeklindedir. Burada $\hbar\vec{k}$ fonon momentumu olarak adlandırılrsa da k 'nın $2\pi/a$ periyodikliğine sahip olması nedeniyle bir fonona belli bir $\vec{k}$ değeri atfedilemez. Bu nedenle aslında bu gerçek bir momentum değildir, kristal momentumudur. Ayrıca, fononlar; bozondurlar, Bose-Einstein istatistiğine uyarlar. Korunumlu değildirler; çarpışmalarla yaratılabilir ya da yok edilebilirler [27, 30].

2.6.1 İki atomlu örgüde örgü titreşimleri

İki atomlu kristal yapıdaki atomik düzlemlerin yer değiştirmeleri Şekil 2.7'de gösterilmektedir. Burada C , en yakın komşu atomlar arası kuvvet sabiti ve u ile v atomların denge konumlarından yer değiştirmeleri olmak üzere M ve m kütleli atomların hareket denklemleri aşağıdaki gibi yazılabilir.



Şekil 2.7. İki atomlu kristal yapıdaki atomik düzlemlerin yer değiştirmeleri

M kütleli s. durumdaki atom için hareket denklemi;

$$M \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C(u_{s+1} - v_s) + C(u_s - v_s) = C(u_{s+1} + u_s - 2v_s) \quad (2.48)$$

ve m kütleli s. atom için hareket denklemi;

$$m \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(v_s - u_s) + C(v_{s-1} - u_s) = C(v_s + v_{s-1} - 2u_s) \quad (2.49)$$

şeklinde yazılabilir. Bu iki denklemin birbirine bağlı olması nedeniyle “Eş. 2.48” ve “Eş. 2.49” denklem sistemi olarak adlandırılır. Bu iki denklemin birlikte çözülmesi ile bir boyutlu iki atomlu örgü için dispersiyon bağıntısı aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\omega^2 \approx C \left(\frac{M+m}{Mm} \right) \pm C \left[\left(\frac{M+m}{Mm} \right) - \frac{k^2 a^2}{2(M+m)} \right] \quad (2.50)$$

Burada $\vec{k}$ dalga vektörü, aynı cins iki atom arasındaki mesafedir. Görüldüğü gibi dispersiyon bağıntısı, aradaki işaretin (+) veya (-) olmasına göre iki kısma ayrılabilir. Aradaki işaretin negatif olması, frekansı azaltma eğiliminde olan bir moda yol açar ve bu mod akustik mod olarak adlandırılır. Aradaki işaret pozitif olursa, frekans artma eğilimi gösterir ve oluşan yeni moda optik mod denir. Böylece “Eş. 2.50” akustik ve optik modlar için $k \rightarrow 0$ ’a giderken,

$$\omega^2 \approx \left[\frac{2C(M+m)}{Mm} \right] \text{ (Optik dal)} \quad (2.51)$$

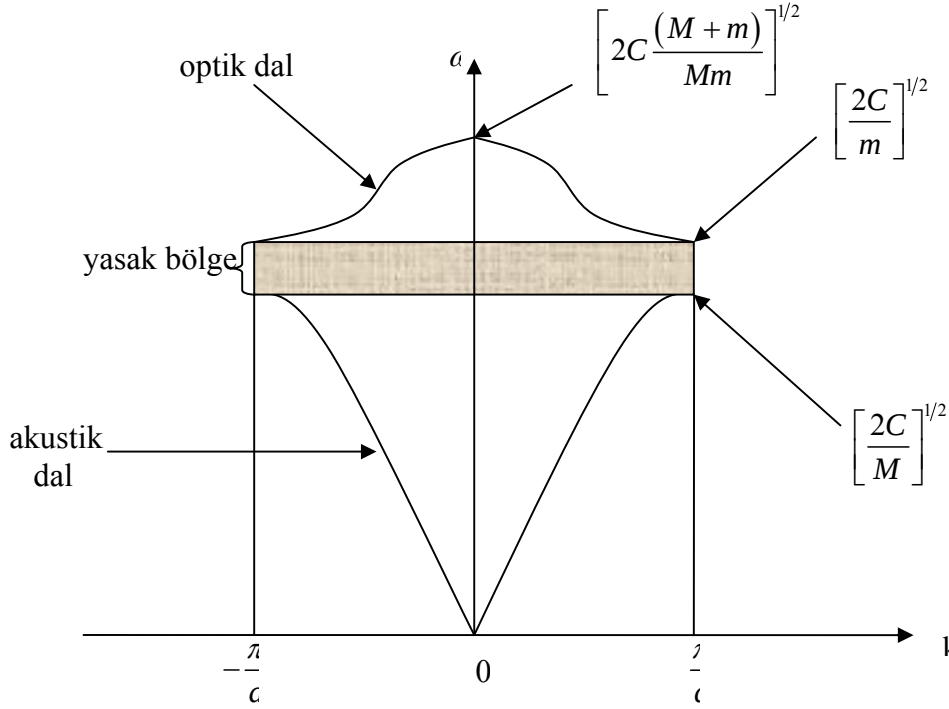
$$\omega^2 \approx \left[\frac{Ck^2 a^2}{2(M+m)} \right] \text{ (Akustik dal)}$$

şeklinde yazılabilir. Optik modlar, atomların birbirleriyle zıt etkileşimlerinden meydana gelir. Akustik modlarda ise atomlar beraber yani birbirlerine paralel hareket ederler. Genel olarak optik modların enerjileri, akustik modların enerjilerine göre daha büyüktür. Birinci Brillouin bölgesi sınırlarında ($k = \pm\pi / a$);

$$\omega^2 \approx \frac{2C}{m} \text{ (Optik dal)} \quad (2.52)$$

$$\omega^2 \approx \frac{2C}{M} \text{ (Akustik dal)}$$

olur. Birillouin bölgesi sınırlarında optik mod minimum ve akustik mod maksimumdur. Şekil 2.8’de görüldüğü gibi akustik ve optik modlar arasındaki fark $k=0$ civarında net bir şekilde görülmektedir [31].



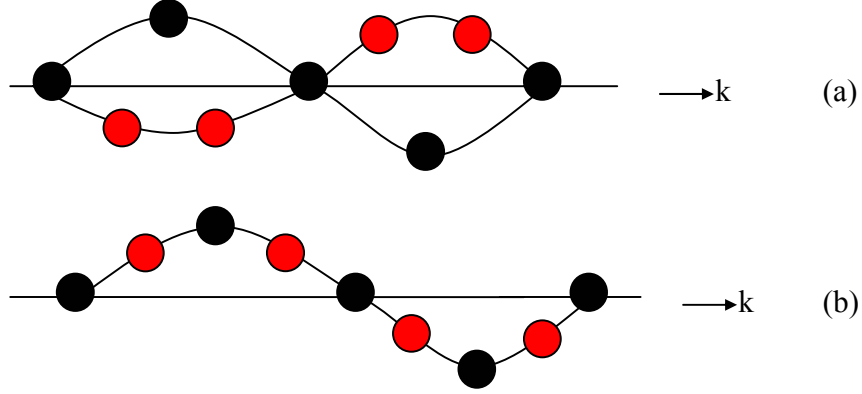
Şekil 2.8. İki atomlu çizgisel örgünün dispersiyon eğrileri

Şekil 2.8 yorumlanırsa; burada dispersiyon denkleminin 2 kökü olması, grafiğin iki titreşim moduna sahip olmasına neden olur. Üst ve alt dallar sırasıyla pozitif ve negatif kök değerlerine karşılık gelir. Üst dala optik dal, alt dal ise akustik dal'dır. Dispersiyon eğrisi periyodu $k = 2\pi/a$ 'dır. Kristal N atomdan oluşuyorsa, titreşim $2N$ normal modu içerir. Bunlardan N tanesi optik dalda N tanesi akustik dalda yer alır. $2N$ değerinin hepsi $2\pi/a$ büyüklüğündeki bölgede yer alır. Yani her $2\pi/a$ aralığında N titreşim modu olacağını gösterir. Bu aralıkta iki dal olduğu için $2N$ titreşim modu vardır. Başka bir deyişle, iki farklı tür atom için iki dal oluşur. İki dal arasında yasak bölge aralığı vardır. Bu durum bazı frekans değerlerinde titreşim olmadığını gösterir. Enine akustik (TA) ve enine optik (TO) dallarda parçacıkların yer değiştirmeleri Şekil 2.8'de gösterilmiştir. Optik dalda $k=0$ değeri için,

$$\frac{v}{u} = -\frac{m}{M} \quad (2.53)$$

olur. Farklı türde atomlar zıt fazda titreşirler, ancak kütle merkezi hareketsizdir. Parçacıklar Şekil 2.9'da olduğu gibi zıt elektrik yüklü ise bu tür bir hareketi bir ışık dalgasının elektrik alanı ile uyarabiliriz; buna optik dal denmesinin nedeni budur. Genel

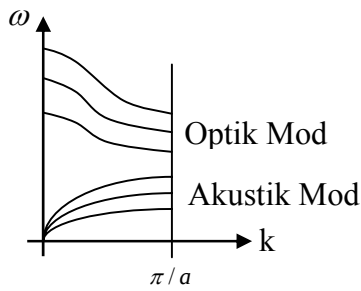
bir k değerinde v/u oranı, kompleks olacaktır. Küçük k değerlerinde, genlikler için $u = v$ çözümü elde edilir. Atomlar (ve kütle merkezi), akustik titreşimlerde olduğu gibi, birlikte hareket ederler; akustik dal adı buradan gelir [31].



Şekil 2.9. İki atomlu doğrusal örgüde enine optik mod (a) ve akustik mod (b)

2.6.2. Üç boyutta kristallerin örgü titreşimleri

Eğer kristalin birim hücrelerinde N tane atom varsa tek boyutta N titreşim modu varken 3 boyutta $3N$ titreşim modu vardır. Tek atomlu bir kristalde, k sıfıra doğru yaklaştıkça, her dal mümkün üç ses dalgasından biri olma eğilimi gösterir ve Şekil 2.10'de görüldüğü gibi, üç dalın hepsi de akustiktir.



Şekil 2.10. Üç boyutlu iki atomlu örgüde optik ve akustik modlar

Eğer kristalin hücre bazında 2 atom varsa, Şekil 2.10'de görüldüğü gibi, 6 adet titreşim modu vardır. Bunlardan 3 tanesi optik, 3 tanesi de akustik dal olarak oluşur. Bu durum daha da genelleştirilebilir. Atom sayısına p dersek, optik dal sayısı: $3(p-1)$ ve akustik dal sayısı: 3 olur. Fonon dispersiyon bağıntıları, denge konumundaki atomların klasik hareket denkleminin çözülmesiyle bulunur. Birim hücrelerinde n atom bulunan, N tane

hücrenin üç boyutlu bir kristali oluşturduğu göz önüne alınırsa, kristal içindeki i. atomun konumu;

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_L + \vec{\tau}_i \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (2.54)$$

olarak verilir. Her bir birim hücre; $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ olmak üzere baz vektörleri cinsinden lineer bağımsız vektörler olarak tanımlanır. I =(0,0,0) orjin olmak üzere, örgü vektörü $\vec{R}_L$ ($\{\vec{a}_i\}$ baz vektörleri cinsinden);

$$\vec{R}_L = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad L \equiv \{n_1, n_2, n_3\} \quad (2.55)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada n_i 'ler tamsayı ve birim hücre içindeki i. atomun konumu ise;

$$\vec{\tau}_i = x_1^i \vec{a}_1 + x_2^i \vec{a}_2 + x_3^i \vec{a}_3 \quad 0 \leq x_i^i < 1 \quad (2.56)$$

dir. Harmonik yaklaşımda, denge konumundan itibaren küçük yer değiştirmeler hesaba katılır. Bu yüzden kristalin toplam etkin potansiyel enerjisi, yer değiştirmelerin bir fonksiyonu olarak yazılabilir. Yer değiştirme;

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_{L,i} + \vec{u}_i(\vec{R}_L) \quad (2.57)$$

şeklinde verilir. Kristalin toplam etkin potansiyel enerjisi Taylor serisine açılıp 2. dereceye kadar olan terimler dikkate alınırsa;

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_{L,L'} \sum_{i,j} \vec{u}_i(\vec{R}_L) \cdot C_{i,j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'}) \cdot \vec{u}_j(\vec{R}_{L'}) + \sigma(u^3) \quad (2.58)$$

elde edilir. Burada $C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'})$ katsayılarına atomlar arası kuvvet sabitleri denir.

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}_L) = \left. \frac{d\varepsilon}{du_{\alpha i}(\vec{R}_L)} \right|_0 \quad (2.59)$$

ve

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}_L) = \left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}_L) \partial u_{\beta j}(\vec{R}_L)} \right|_0 \quad (2.60)$$

eşitliği ile verilir. “Eş. 2.58” deki ikinci türev denge konumunda hesaplanmaktadır. “Eş. 2.56” nın $\partial u_{\alpha i}(\vec{R})$ ’ye göre türevi, $\vec{R}_i$ konumundaki bir atomun üzerine etkiyen kuvvete eşittir;

$$F_i(\vec{R}) = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial u_i(\vec{R})} - \sum_{R^I, j} C_{i, j}(\vec{R}, \vec{R}^I) \cdot u_j(\vec{R}^I) + \sigma(u^2) \quad (2.61)$$

“Eş. 2.58” ile verilen atomik kuvvet sabitleri bağımsız nicelikler olmadığı gibi, kristalin simetri özelliklerinden dolayı birbirleriyle ilişki içindedir. Özellikle kristalin öteleme simetrisine sahip olması nedeniyle kuvvet sabitleri sadece $\vec{R} - \vec{R}^I$ farkına bağlıdır. Bu ilişki,

$$\sum_{R^I, j} C_{i, j}(\vec{R} - \vec{R}^I) = 0 \quad (2.62)$$

şeklinde verilir. Son eşitlik kristalin öteleme simetrisi altında potansiyel enerjisinin değişmeyeceğini ifade eder. “Eş. 2.61” ye göre klasik hareket denklemi,

$$M_i u(\vec{R}) = -\sum_{R^I, j} C_{i, j}(\vec{R} - \vec{R}^I) \cdot u_j(\vec{R}^I) \quad (2.63)$$

şeklindedir. “Eş. 2.63” ün çözümü;

$$u_i(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} u_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{R} - i\omega t} \quad (2.64)$$

formunda yazılabilir ve $\vec{q}$ 'nun izinli değerleri Born-Von Karman periyodik sınır şartlarına göre seçilir. “Eş. 2.63” de, “Eş. 2.64” kullanılırsa;

$$\omega^2 u_i = - \sum_{\vec{R}', j} \tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) . u_j \quad (2.65)$$

sonucu elde edilir. Burada farklı bir Fourier transformu tanımlanabilir:

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_{\vec{R}} C_{i,j}(\vec{R}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad (2.66)$$

$3n \times 3n$ boyutunda olan $\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})$ matrisine, kristalin dinamik matrisi denir. Bu matris aynı zamanda;

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \left(\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})^* \right)^T \quad (2.67)$$

$$\tilde{D}_{i,j}(-\vec{q}) = \tilde{D}_{i,j}(\vec{q})^* \quad (2.68)$$

hermitik özellik gösterir [27].

Eş. 2.63'in özdeğer problemi Brillouin bölgesinde her bir $\vec{q}$ noktasındaki ω^2 için, $3n$ çözüme sahiptir ve $\omega_m^2(\vec{q})$ ile gösterilir. Burada $m=1,2,\dots,n$ 'dir ve $\omega^2(\vec{q})$ fonksiyonunun dalları olarak ifade edilir. $\omega = \omega_m(\vec{q})$ eşitliği dağılım (dispersiyon) bağıntısı olarak bilinir. $\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})$ matrisinin hermitik olması nedeniyle $u_{i,\vec{q}}^m$, özvektörleri ortanormallik ve kapalılık bağıntılarını,

$$\sum_i (u_{i,\vec{q}}^m)^* \cdot u_{i,\vec{q}}^{m'} = \delta_{mm'} \quad (2.69)$$

$$\sum_m (u_{\alpha i, \vec{q}}^m)^* \cdot u_{\alpha' j, \vec{q}}^m = \delta_{ij} \delta_{\alpha\alpha'}$$

sağlayacak olanlardan seçilirler [30-32].

2.7. Lineer Tepki ve Örgü Dinamiği

Harmonik kuvvet sabitleri, kristallerin statik, lineer ve elektronik tepkisiyle belirlenmiştir [33, 34]. Dolayısıyla, adyabatik yaklaşımda örgü bozukluğu, elektron üzerine etkiyen statik bir pertürbasyon olarak görülebilir. Bu Hellmann-Feynman teoreminin basit bir uygulamasıdır [35, 36]. Amaç, bir dış statik pertürbasyonun uygulaması üzerinde elektron yoğunluğunun lineer değişiminin, pertürbasyonda ikinci dereceden değişimini göstermesi içindir [37]. Bir kristal yapı içerisinde elektron üzerine etkiyen bir dış potansiyel $(V_{\vec{\lambda}})$, $\vec{\lambda} \equiv \{\lambda_i\}$ parametrelerinin sürekli bir fonksiyonu olarak düşünülürse, Hellmann-Feynman teoremi, $\vec{\lambda}$ dış parametrelerinin bir fonksiyonu olarak kuvvetin, $V_{\vec{\lambda}}$ 'nın türevinin temel durum beklenen değeriyle verilmesini ifade eder;

$$\frac{\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}}{\partial \lambda_i} = \int n_{\vec{\lambda}}(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} \quad (2.70)$$

Burada $\varepsilon_{\vec{\lambda}}$ elektron temel durum enerjisi, $n_{\vec{\lambda}}$ ise elektron yoğunluk dağılımını ifade etmektedir. Toplam enerjideki değişimler “Eş. 2.70” den elde edilir. Bu denklemi Taylor serisine açtığımızda, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}}{\partial \lambda_i} = \int \left(n_0(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + \sum_j \frac{\partial n_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + n_0(\vec{r}) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right) d\vec{r} + \sigma(\vec{\lambda}^2) \quad (2.71)$$

Yukarıda ki denklemdaki türevlerin hepsi $\vec{\lambda} = 0$ 'da hesaplanarak, integralin alınması sonucunda aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$\varepsilon_{\vec{\lambda}} = \varepsilon_0 + \sum_i \lambda_i \int n_0(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int \left(\frac{\partial n_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right) d\vec{r} \quad (2.72)$$

Kullandığımız $\vec{\lambda}$ parametreleri, $u_{ai}(\vec{R})$ şeklinde gösterilen iyon yer değiştirmelerini ifade eder. Böylece $\varepsilon_{\vec{\lambda}}$ enerjisinin ikinci dereceden türevi, kuvvet sabitleri matrisi ile ilişkilidir ve bu ilişki aşağıdaki şekilde verilebilir.

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{ai}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}^I)} = C_{ai, \beta j}(\vec{R} - \vec{R}^I) = C_{ai, \beta j}^{iyon}(\vec{R} - \vec{R}^I) + C_{ai, \beta j}^{elektron}(\vec{R} - \vec{R}^I) \quad (2.73)$$

Buradaki ilk terim, kuvvet sabitlerine olan iyonik katkıdır ve sistemin toplam enerjisinin iyon-iyon katkısının ikinci türevine

$$C_{ai, \beta j}^{iyon}(\vec{R} - \vec{R}^I) = \frac{\partial^2 \varepsilon_{iyon-iyon}}{\partial u_{ai}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}^I)} \quad (2.74)$$

eşittir. Burada, son yazdığımız denklemdaki $\varepsilon_{iyon-iyon}$ terimi:

$$\varepsilon_{iyon-iyon} = \sum_{i,j} \sum_{\vec{R}, \vec{R}^I} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R} + \tau_i + \vec{R}^I - \tau_j|} \quad (2.75)$$

şeklinde verilir. Denklemdaki eZ_i hücre içindeki i. iyonun valans yüküdür. Sonlu sistemler için $\varepsilon_{iyon-iyon}$ teriminin değerlendirilmesi problem oluşturmaz. Buna karşın sonsuz bir kristal için “Eş. 2.73” ün toplamı yakınsamaz. Benzer durumlar elektron-iyon ve elektron-elektron etkileşme terimlerinde de vardır. Ancak kristalin yük nötrlüğü nedeniyle bu gibi problemler göz ardı edilmektedir. Tekil olmayan $\varepsilon_{iyon-iyon}$ ifadesi Ewald yöntemiyle değerlendirilir. Kuvvet sabitlerine elektronik katkı,

$$C_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(\vec{R} - \vec{R}^I) = \int \left(\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R})} \frac{\partial V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\beta j}(\vec{R}^I)} + n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}^I)} \right) d\vec{r} \quad (2.76)$$

şeklinde verilir. Burada $V_{iyon}(\vec{r})$ elektronlar üzerine etkiyen pseudo (iyonik)

$$V_{iyon}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, j} v_i(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_i) \quad (2.77)$$

potansiyeldir. “Eş. 2.76” da ki $\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R})}$; $\vec{R}$ ’deki birim hücre içinde bulunan i. iyonun

α yönündeki yer değiştirmesine olan elektron-yoğunluk tepkisidir. Kuvvet sabitlerinin matrisi ters uzayda;

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \tilde{C}_{\alpha i, \beta j}(\vec{q}) \quad (2.78)$$

olarak verilir. Bu eşitlikteki N kristal içindeki birim hücrelerin sayısıdır. İyonik katkı için verilen,

$$\tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(\vec{q}) = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{G}, \vec{q} + \vec{G} \neq 0} \frac{e^{-(\vec{q} + \vec{G})^2 / 4\eta}}{(\vec{q} + \vec{G})^2} Z_i Z_j e^{i(\vec{q} + \vec{G})(\tau_i - \tau_j)} (q_\alpha - G_\alpha)(q_\beta - G_\beta) \quad (2.79)$$

$$- \frac{2\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{e^{-\vec{G}^2 / 4\eta}}{\vec{G}^2} \left[Z_i \sum_I Z_I e^{i\vec{G}(\tau_i - \tau_j)} G_\alpha G_\beta \right] \delta_{ij}$$

eşitliğinde η , Ewald enerjisinde gerçek uzay teriminin ihmal edilmesine izin vermek için yeterince büyük seçilen bir parametredir. $\tilde{C}(\vec{q})$ ’ya elektronik katkı,

$$\tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(\vec{q}) = \int \left(\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i \vec{q}}} \right)^* \left(\frac{\partial V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\beta i \vec{q}}} \right) d\vec{r} + \delta_{ij} \int \left(n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i \vec{q}=0} \partial u_{\beta i \vec{q}=0}} \right) d\vec{r} \quad (2.80)$$

ifadesi ile verilir. Burada $\partial V_{iyon}(\vec{r})/\partial u_{\alpha i \vec{q}}$ terimi dış iyonik potansiyelin, örgü bozulmasına göre lineer değişimidir.

$$u_{\alpha i}(\vec{R}) = u_{\alpha i \vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad (2.81)$$

olmak üzere; $\partial n/\partial u_{\alpha i \vec{q}}$ ifadesi, elektron yoğunluğunun değişimini tanımlar. “Eş. 2.76” örgü bozulmalarına karşı elektron yoğunluğunun tepkisini gösterir ve kristalin harmonik kuvvet sabitlerini hesaplamayı sağlar. Fonon frekansları dinamik matrisin köşegenleştirilmesiyle;

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \frac{\tilde{C}_{i,j}(\vec{q})}{\sqrt{M_i M_j}} \quad (2.82)$$

elde edilir. Burada M iyonik küttedir [30, 32].

2.7.1. Yoğunluk fonksiyonel teorisi içinde lineer tepki

Kohn-Sham denklemleri $V_{iyon}(\vec{r})$ iyonik bir potansiyel ile karakterize edilmiş kristal için çözülmüşse; $V_{iyon}(\vec{r})$ periyodik bir $\vec{q}$ ile verilen $\Delta V_{bare}^{\vec{q}}(\vec{r})$ pertürbasyon terimine eklenir. Öz-uyum potansiyeli $V_{SCF} \rightarrow V_{SCF} + \Delta V_{SCF}^{\vec{q}}$ şeklinde verilebilir. Bu durumda eğer $\Delta V_{SCF}^{\vec{q}}$ bilinirse Δn elektron yoğunluğunun lineer değişimi birinci dereceden pertürbasyon teorisiyle;

$$\Delta \tilde{n}(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_{c,v} \frac{\langle \psi_{v,\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} | \psi_{c,\vec{k}+\vec{q}} \rangle \langle \psi_{c,\vec{k}+\vec{q}} | \Delta V_{SCF}^{\vec{q}} | \psi_{v,\vec{k}} \rangle}{\mathcal{E}_{v,\vec{k}} - \mathcal{E}_{c,\vec{k}+\vec{q}}} \quad (2.83)$$

elde edilir. Burada $\Delta \tilde{n}(\vec{q} + \vec{G})$ ifadesi $\Delta n(\vec{r})$ 'nin Fourier dönüşümü, Ω birim hücrenin hacmini, v ve c sırasıyla valans ve iletkenlik bandını ifade eder. Toplama ise birinci Brillouin bölgesindeki bütün $\vec{k}$ 'lar üzerindendir. Burada valans ve iletkenlik bandları

bir yasak enerji aralığı ile birbirlerinden ayrılmıştır. Diğer bir deyişle eğer Δn bilinirse ΔV_{SCF} “Eş. 2.81” nin lineerize edilmesiyle,

$$\Delta V_{SCF}^{\bar{q}}(\vec{r}) = V_{bare}^{\bar{q}}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}^I)}{|\vec{r} - \vec{r}^I|} d\vec{r}^I + \Delta n(\vec{r}) \left[\frac{dv_{xc}}{dn} \right]_{n=n_0(\vec{r})} \quad (2.84)$$

şeklinde yazılabilir. Burada n_0 pertürbe olmamış elektron yoğunluğudur. “Eş. 2.83” ve “Eş. 2.84” bir sistemin formudur ve iteratif olarak çözülebilir. Verilen $\bar{q}$ ’nun pertürbasyonuna karşı lineer tepki sadece $\bar{q} + \vec{G}$ dalga vektörünün Fourier bileşenlerini içerir. Hesaplamalarda kolaylık için “Eş. 2.83” ün iletim bandları üzeri toplamından kaçınılmak istenir. Dolayısıyla “Eş. 2.83” tekrar düzenlenirse;

$$\Delta \tilde{n}(\bar{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_{c,v} \langle \psi_{v,\vec{k}} | e^{-i(\bar{q} + \vec{G})\vec{r}} P_c G(\varepsilon_{v,\vec{k}}) P_c \Delta V_{SCF}^{\bar{q}} | \psi_{v,\vec{k}} \rangle \quad (2.85)$$

elde edilir. Burada P_c , iletkenlik durumu üzerindeki izdüşümdür. $G(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - H_{SCF}}$ ise

pertürbe edilmemiş sistemin tek-elektron Green fonksiyonudur. $\Delta V_{SCF}^{\bar{q}}$ ifadesi yerel olmayan bir operatör olduğu durumlarda “Eş. 2.82”,

$$\Delta \tilde{n}(\bar{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_v \langle \psi_{v,\vec{k}} | e^{-i(\bar{q} + \vec{G})\vec{r}} P_c | \Delta \psi_{v,\vec{k} + \bar{q}} \rangle \quad (2.86)$$

şekline dönüşür. Burada $\Delta \psi_{v,\vec{k} + \bar{q}}$ lineer sistemin çözümüdür.

$$(\varepsilon_{v,\vec{k}} - H_{SCF}) | \Delta \psi_{v,\vec{k} + \bar{q}} \rangle = P_c \Delta V_{SCF}^{\bar{q}} | \psi_{v,\vec{k}} \rangle \quad (2.87)$$

“Eş. 2.86” ile verilen lineer sistem, $|\varepsilon_{v,\vec{k}} - H_{SCF}|$ determinantının yok olması nedeniyle sonsuz çözüm içerir [30, 32].

2.7.2 Fonon frekanslarının durum yoğunluğu hesaplama metodu

Birinci Brillouin bölgesinde seçilen $\vec{q}$ dalga vektörleri içinde frekans değerlerinden ne kadar bulunduğu durum yoğunluğu ile belirlenir. Bu durum, her frekansın durum yoğunluklarını gösteren eğrilerin bulunduğu bir grafikte ifade edilir. Hesaplamalarda öncelikle mümkün olduğu kadar çok sayıda fonon frekansının belirlenmesi gerekir [38]. Daha sonra;

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \Omega_c}{8\pi^3} \sum_q \delta(\omega - \omega(\vec{q})) \quad (2.88)$$

denklemini kullanılarak durum yoğunluğu hesaplanır. Burada $\rho(\omega)$ durum yoğunluğu, N_0 kristaldeki birim hücre sayısı ve Ω_c ise birim hücre hacmidir. Yukarıda verilen denklem ile fonon dağılımından durum yoğunluğunu hesaplayabilmek için aşağıdaki şekilde bir deneme fonksiyonunu kullanmak uygundur.

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \Omega_c}{8\pi^3} \sum_q \theta(\omega - \omega(\vec{q})) \quad (2.89)$$

Bu ifadede hesaplanan frekans farkı; $|\omega - \omega(\vec{q})| \leq \frac{\Delta\omega}{2}$ ise $\theta = 1$ olur; diğer durumlarda ise sıfırdır. Burada $\Delta\omega \approx 0,005$ THz olarak alınır. Bu hesaplama her bir frekans değeri için yapıldığı için uzun zaman alır. Hesaplamalar sonunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda bir pik oluşur. Bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir [38, 30].

3. MALZEME VE KULLANILAN YÖNTEM

3.1. XRh (X=Mg, Sc, ve Y) Bileşiklerinin Özellikleri

Maddelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi onların hangi alanda kullanılabilecekleri konusunda karar vermek için önemlidir. Oksitler, borürler, karbürler ve nitrürler gibi karışık sistemlerin *ab-initio* hesaplamaları bu sistemlerin kohezyon ve deformasyon davranışları hakkında bilgi edinmek için mikroskobik bir bakış açısı sağlar. Bu tez çalışmasının konusu olan XRh (X=Mg, Sc, Y) bileşikleri yüksek dayanıklılıkları ve sertlikleri dolayısıyla teknolojik açıdan oldukça önemli maddelerdir. Teknolojideki kullanım alanları yüksek sıcaklık gerektiren ortamlar, kesme aletleri ve sert kaplama uygulamaları olarak sayılabilir. Bu maddelerde ametal atomları kristal örgü içerisinde boşluklar bırakarak stokiometrik oranın altında bir oranda bulunur. Bu durum maddenin özellikleri üzerine önemli derecede etki edebilir ve bu yüzden bu boşlukların derişiminin kontrolü önemli bir iştir [3].

MgRh ve ScRh bileşiklerinin olası süperiletkenlik özelliklerini incelemek amacıyla Matthias ve Corenzwit (1957) tarafından bir çalışma yapılmıştır. Çalışma sonucunda bu bileşiklerin süperiletken özellik göstermediği rapor edilmiştir [1].

MgRh ve ScRh alaşımları, ilgili elementlerin stokiometrik oranlarının ısıtılmasıyla hazırlanmışlardır. MgRh için tepkime 1000 °C'de ve ScRh için ise bir helyum ark (kıvılcım) fırınında gerçekleştirilmiştir. Kristal yapıları hazırlanan alaşımların tozunun X-ışını kırınım analiziyle çözülmüştür. Hem hesaplanan hem de deneysel çalışmalarda elde edilen bulgular, her iki bileşiğin de CsCl-türü (B2) yapıya sahip olduklarını göstermiştir [1].

YRh ile ilgili yapılan bir çalışmada; YRh için hesaplanan örgü sabiti değeri deneysel yolla elde edilenden %1.4 daha düşük olduğu bildirilmiş, çalışmada Y ile Rh atomları arasındaki bağ kuvvetinin, aynı çalışmada ki YCu ve YAg bileşiklerine göre daha yüksek olduğu sonucu bulunmuştur [2].

YAg, YCu, YRh alaşımları genellikle diğer intermetaliklerden farklı biçimlendirilebilirliğe sahiptirler. Bu bileşiklerin biçimlendirilebilirlik mekanizmalarını incelemek için elektronik durum yoğunluğu [density of state (DOS)] hesaplaması yapılmıştır. Bu alaşımlar farklı gruplardan farklı elementlerle birleşme sonucu oluşmuş olmalarına rağmen, dikkat çekici bir özellik bu nadir-toprak bileşiklerinin toplam DOS'larının bir birine benzer oluşudur. Başka bir deyişle Fermi enerjileri lokal minimuma yakındır. Bu üç nadir-toprak alaşımları arasında da YRh diğer ikisine göre farklılık göstermektedir. Fermi enerjisi yakınlarında psödo-boşluk ya da quasi-boşluk YRh alaşımında daha büyüktür. Bu sonuç YRh'nin diğer ikisine göre en kuvvetli kovalent bağa sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum YRh'nin biçimlendirilebilirliği için bir dezavantaj olarak görülebilir. Yani YRh'nin biçimlendirilebilirliği YCu ve YAg alaşımlarına göre daha düşük olabilir [2].

Anisotropik özellikleri dolayısıyla YRh gibi nadir-toprak inter-metalik bileşikler üzerine yapılan çalışmalar bilim dünyasının ilgisini çekmiştir [39]. Ayrıca bunlar yüksek sıcaklığa dayanıklı maddelerdir ve ileri güç mühendisliğinde uygulama alanı bulmuşlardır [40].

3.2. Quantum-Espresso Programı

Bu tez çalışmasında kullanılan Quantum-Espresso programı, S. Baroni ve arkadaşları [41] tarafından geliştirilmiş bir bilgisayar programıdır. Bu program, verilen Bravais örgüsü ve grup simetrisiyle periyodik bir kristalin elektronik bant yapısını, yük yoğunluğunu ve toplam enerjisini hesaplar. Algoritma, önceki bölümde anlatılan yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) içeren yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) üzerine kurulmuştur. Program periyodik örgü kolları ve diğer valans elektronlarının oluşturduğu potansiyel içindeki bir valans elektron için, öz-uyum'dan K-S denklemlerini çözer. K-S denklemleri, orbitalleri sınırlı bir düzlem dalga baz setiyle genişletilir ve bu işlem iterasyon tekniğiyle çözülen özdeğer problemini kolaylaştırır. Program, katının nokta grup simetrisi, yük yoğunluğu ve toplam enerjiyi hesaplamak için gerekli olan işlem sayısına indirger. Bu niceliklerin hesabı, yapısal (örgü sabitleri, bulk modülü ve elastik sabitleri) ve dinamiksel (fonon frekansları) özelliklerini, yapısal faz geçişlerini ve katı üzerindeki basınç etkilerini açıklamaya izin verir. Hesaplamalarda kullanılan YYY

yaklaşımı, deneysel bir parametreye ihtiyaç duymadan değiş-tokuş enerjisini ifade eder. Bu yaklaşım kovalent ve metalik sistemler için oldukça iyi sonuçlar verir ve *ab-initio* yaklaşımının güçlü bir koludur. Dış potansiyel $V_{ext}(\vec{r})$ olmak üzere, K-S denklemleri ile YFT formülasyonu içinde etkileşen bir elektronik sistemin toplam enerjisi,

$$E_{tot} = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.1)$$

$$+ \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r}$$

şeklinde verilir. Burada $n(\vec{r})$, elektronik yük yoğunluğudur. ε_{xc} ise YYY yaklaşımının içinde bulunan değiş-tokuş korelasyon enerjisidir ve yoğunluğun bir fonksiyonudur. Quantum-Espresso kodları, yük yoğunluğunu ve bunun sonucunda toplam enerjiyi hesaplamak için K-S denklemlerinin $\psi_i(\vec{r})$ ile çarpımı formülü kullanılır.

$$E_{tot} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}') n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int n(\vec{r}) (\varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) - \mu_{xc}(n(\vec{r}))) d\vec{r} \quad (3.2)$$

$\psi_i(\vec{r})$ için K-S denklemleri, tek-elektron için Schrödinger denkleminde özdeşdir. Burada dış potansiyel, diğer bütün denklemlerin çözümleri üzerinde öz-uyum (SC) ifadesine bağlıdır. Bu denklemlerin çözümleri iterasyon ile belirlenir. Keyfi bir $V_{gir}^0(\vec{r})$ iç potansiyel ile iterasyon başlatılarak aşağıdaki yol izlenir.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{gir}^{(n)}(\vec{r}) \right] \psi_{gir}^n(\vec{r}) = \varepsilon_i^n \psi_{gir}^n(\vec{r}) \quad (3.3)$$

$$n^n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i^{(n)}(\vec{r})|^2 \quad (3.4)$$

$$V_{cik}^n(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n^{(r)}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \mu_{xc}(n^{(n)}(\vec{r})) \quad (3.5)$$

Bu çözümlerden yeni bir (V_{gir}^{n+1}) başlangıç potansiyeli oluşturulur. öz-uyum potansiyel V_{SCF} ifadesine yaklaştırılır ki bu ifade $V_{gir} = V_{cik}$ potansiyeline denktir. En basit iterasyon V_{gir}^{n+1} 'in V_{cik}^n 'a eşit olduğu durumdur. Bu problemi kararsız yapar ve öz-uyum olmayan çözüme ulaşılır. En iyi çözüm ise giriş ve çıkış potansiyellerinin

$$(V_{gir}^{n+1}) = (1 - \beta)V_{gir}^n + \beta V_{cik}^n \quad (3.6)$$

karışımıdır. Burada β ; 0 ile 1 arasında bir sayıdır. Bu parametre küçük sistemler için büyük tutulmalıdır (0,7) . Fakat yakınsamanın zor olduğu durumlarda indirgenmelidir [32].

3.3. Quantum-Espresso Programının Kod Yapısı

Her bir hücre başına n tane elektron içeren N hücreli periyodik bir sistem için özuyum (SC) döngüsünün her bir iterasyonunda, K-S denklemleri sabit bir potansiyelde çözülmelidir. Bu problem sınırlı baz seti üzerindeki özdeğer problemine dönüştürülebilir. Quantum-Espresso kodları arasında sayılan Ntyp; kristal yapı içerisindeki farklı tipteki atomların sayısını, Nat; birim hücre içerisindeki atom sayısını, Ω birim hücre hacmini ve $\vec{R}$ örgü vektörü, periyodik bir kristali tarif eder. Her bir atom bir valans yükü, $Z_{\mu(s)}$ ve PP ile karakterize edilir. Bloch teoremi, Brillouin bölgesi içindeki $\vec{k}$ vektörleri ile elektronik durumların sınıflandırılmasına izin verir. Dalga fonksiyonları sonlu bir düzlem dalga baz setiyle genişletilir. Kesme kinetik enerjisi E_{cut} dalga fonksiyonunun büyüklüğünü sınırlar. Burada $E_{(cut)}$, verilen bir $\vec{k}$ için K-S denkleminin çözümü, düzlem dalgaların sayısı boyutundaki özdeğer denkleminin çözümüne eşittir.. Her bir iterasyonda yük yoğunluğunu $n(\vec{r})$ 'yi hesaplamak için, farklı noktalar üzerinden toplam alınır. Bu teknik özel noktalar tekniği olarak bilinir. Birinci Brillouin bölgesi içindeki bütün noktalar;

$$n(\vec{r}) = \sum_{k \in IBZ} \sum_v \omega_{\vec{k}} \left| \psi_v(\vec{r}; \vec{k}) \right|^2 \quad (3.7)$$

eşitliği ile belirtilen antisimetrik yük yoğunluğudur. Burada $\omega_{\vec{k}}$, Brillouin bölgesi içindeki toplam noktaların sayısına eşittir. Simetrize işlemi yapıldığında ise,

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{Ns} \sum_{m=1}^{Ns} n\left((s^m)^{-1} \vec{r} - f^m\right) \quad (3.8)$$

eşitliği elde edilir. Burada $(s^m | f^m)$, kristalin örgü grubunun Ns simetrik operatörleridir. Yük yoğunluğunu hesaplamamanın etkili bir yolu hızlı fourier geçişini (HFG) kullanmaktır. Bu işlem için $\vec{G}$ uzayında;

$$\vec{G}_{m_1, m_2, m_3} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (3.9)$$

bir örgü girilir. Burada $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ ters örgü vektörleridir ve

$$m_1 = -\frac{N_1}{2}, \dots, \frac{N_1}{2} - 1; m_2 = -\frac{N_2}{2}, \dots, \frac{N_2}{2} - 1; m_3 = -\frac{N_3}{2}, \dots, \frac{N_3}{2} - 1 \quad (3.10)$$

dir. Birim hücrenin büyüklüğü gerçek uzayda bir örgü noktasını,

$$\vec{\sigma}_{m_1, m_2, m_3} = \frac{m_1 - 1}{N_1} \vec{a}_1 + \frac{m_2 - 1}{N_2} \vec{a}_2 + \frac{m_3 - 1}{N_3} \vec{a}_3 \quad (3.11)$$

şeklinde tanımlar. Burada $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$; 2. bölümde tanımlanan üç temel öteleme vektörüdür ve,

$$m_1 = 1, \dots, N_1; m_2 = 1, \dots, N_2; m_3 = 1, \dots, N_3 \quad (3.12)$$

olarak verilir.

N_1 , N_2 ve N_3 tam sayıları, gerçek uzayla (düz örgüyle) ters uzay arasında bir ilişki kurar. $\vec{G}$ uzayında verilen bir fonksiyon $f(m_1, m_2, m_3) = f(\vec{G}_{m_1, m_2, m_3})$ noktaları üzerinde tanımlıdır. Bu fonksiyonun 3-boyutlu Fourier geçişleri (3D-HFG)

$$f(m_1, m_2, m_3) = \sum_{\lambda_1} \sum_{\lambda_2} \sum_{\lambda_3} f(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) e^{i2\pi\lambda_1 m_1 / N_1} e^{i2\pi\lambda_2 m_2 / N_2} e^{i2\pi\lambda_3 m_3 / N_3} \quad (3.13)$$

ile elde edilebilir. Bu fourier geçişleri; yük yoğunluğunu hesaplamak için, ters uzaydaki $\psi_v(m_1, m_2, m_3, \vec{k})$ örgüleri üzerindeki $\psi_{\vec{k}, v}(\vec{k})$ K-S orbitallerini hesaplar. Daha sonra bir HFG fourier geçişi ile birini düz uzaya dönüştürür. Böylece dalga fonksiyonunun karesi ve toplam yük hesaplanır.

Programda giriş parametreleri bir dosyadan okunur ve başka parametreler hesaplanır. Bunlar arasında düz ve ters örgüler, k vektörlerinin listesi, yerel ve yerel olmayan PP olarak sayılabilir. Küçük bir kesme enerjisinde Hamiltonyenden, Hartree değiş-tokuş potansiyeli elde edilir. Bu işlem tahmini bir başlangıç dalga fonksiyonunu da oluşturur. Bu ön hazırlıktan sonra öz-uyum döngüsü, potansiyelin yakınsamasına kadar (minimum olmasına kadar) tekrarlanır. Her bir iterasyonda toplam enerji hesaplanır. c-bands işlemi iterativi köşegenleştirmek için cegter işlemini kullanır. Bundan sonra $H\psi$ çarpımını hesaplamak için h-psi işlemi çağrılır. Son olarak; öz uyum potansiyeli, K-S dalga fonksiyonları ve bunların özdeğerleri ek analizler için diske kaydedilir [32].

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Bu tez çalışmasında, XRh (X=Mg, Sc, Y) bileşiklerinin yapısal, elektronik ve titreşimsel özelliklerinin hesaplamaları yoğunluk fonksiyonel teorisi üzerine kurulu Quantum-Espresso kodu ile yapıldı [42]. Sanki potansiyeller üç bileşik için de Perdew-Wang [24] tarafından önerilen form içerisinde genelleştirilmiş gradient yaklaşımı uygulanarak kullanıldı. Kohn-Sham tek parçacık fonksiyonları bir düzlem dalga seti içinde genişletildi. Kohn-Sham denklemlerinin öz-uyumlu çözümü indirgenemez Brillouin bölgesinde 20 Ryd kesme enerjisinden 70 Ryd kesme enerjisine kadar hesaplandı.

Bileşiklerin örgü dinamiği özellikleri, öz-uyumlu yoğunluk fonksiyoneli perturbasyon kuramı çerçevesinde incelendi [43]. 8 adet dinamik matris, 4x4x4 q-noktası takımı kullanılarak hesaplandı [44]. Ardından bu matrisler Fourier-interpolasyon yapılarak fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrileri elde edildi.

4.1.1. XRh (X=Mg, Sc, ve Y) bileşiklerinin yapısal özellikleri

Lineer Tepki Yaklaşımı çerçevesinde farklı kesme enerjisinde sistemin toplam enerji hesabı yapılarak ve yakınsama değeri görülerek örgü sabitleri bulundu. Örgü sabitleri bulunurken kesme enerjisi (E_{cut}) değerlerinde kristalin minimum enerjisi değerine karşılık gelen örgü sabitleri belirlendi. Örgü sabitini tayin ederken, gerek B2 fazında gerekse B1 fazındaki hesaplamalarda kesme enerji değerleri; 20 Ryd ile 70 Ryd aralığında 10'ar Ryd artırılarak hesaplandı. Ancak her iki fazda da 40 Ryd kesme enerjisinden sonraki kesme enerjisi değerlerinin örgü sabitini değiştirmediği bulundu (Bkz. Şekil 4.2, Şekil 4.4, Şekil 4.6, Şekil 4.8, Şekil 4.10, Şekil 4.12).

CsCl yapıdaki MgRh, ScRh ve YRh bileşikleri için örgü sabitleri, önce B2 fazında tespit edildi. Ardından, gerek B2 fazı ile kıyaslama yapmak gerekse B1 fazındaki özelliklerini tespit etmek açısından B1 fazında da aynı işlemler tekrarlanarak bileşikler incelendi ve örgü sabitleri tespit edildi. Hesaplanan sonuçlar ile diğer deneysel ve teorik çalışmalarda [45-48, 1, 40] bulunan sonuçların uyumlu oldukları görüldü.

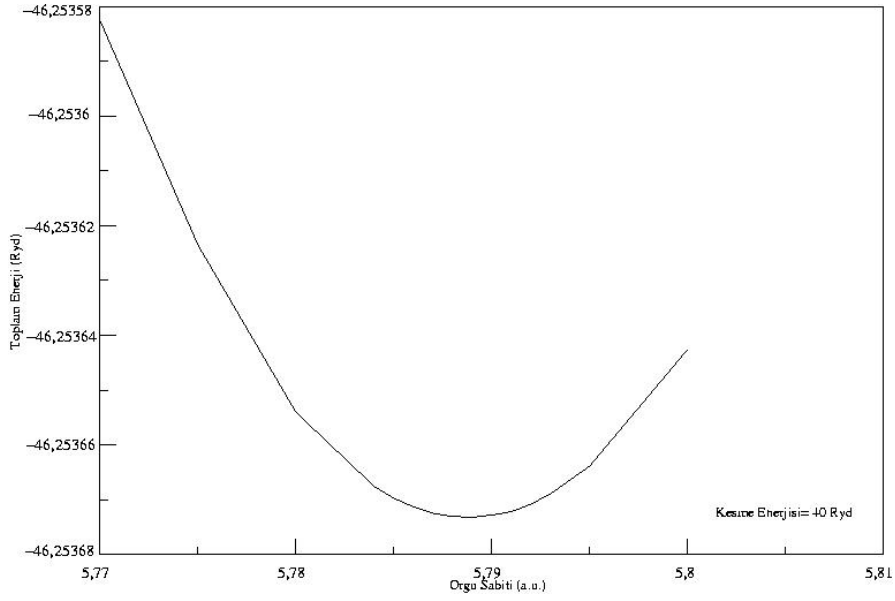
Ayrıca her bir bileşik için B1 ve B2 fazında bulk modülleri ve bulk modülünün basınca göre türevi de hesaplandı ve diğer çalışmalar ile kıyaslandı.

Çizelge 4.1. B2 ve B1 fazında XRh (Mg,Sc ve Y) bileşiklerinin örgü sabiti (a), bulk modülü (B) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi (dB / dP)’ne ait sonuçlar

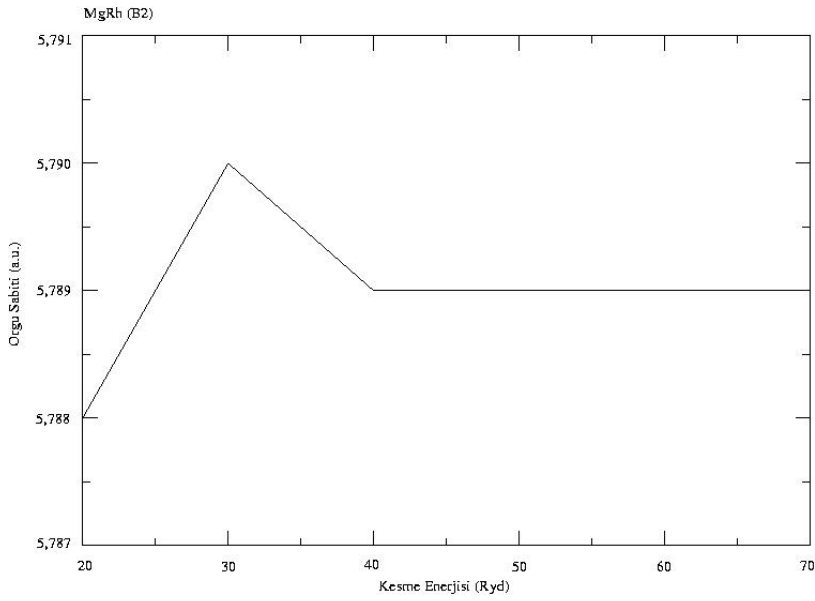
XRh Bileşiğine Ait Sonuçlar (X=Mg, Sc, Y)		B2			B1		
Malzeme	Kaynak	a (a.u.)	B (k.bar)	dB / dP	a (a.u.)	B (k.bar)	dB / dP
MgRh	Bu Çalışma	5.789	1417	7.07	9.566	253	7.23
	Diğer (Deney) [1]	5.858					
ScRh	Bu Çalışma	6.100	1376	1.00	10.043	768	11.64
	Diğer (Teorik) [45]	6.150	1690				
	Diğer (Deney) [46]	6.058					
	Diğer (Teorik) [47]	6.060					
YRh	Bu Çalışma	6.484	966	1.44	10.631	221	4.51
	Diğer (Teorik) [40]	6.365	490				
	Diğer (Deney) [48]	6.442					

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi, bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile diğer çalışmalar oldukça uyumludur.

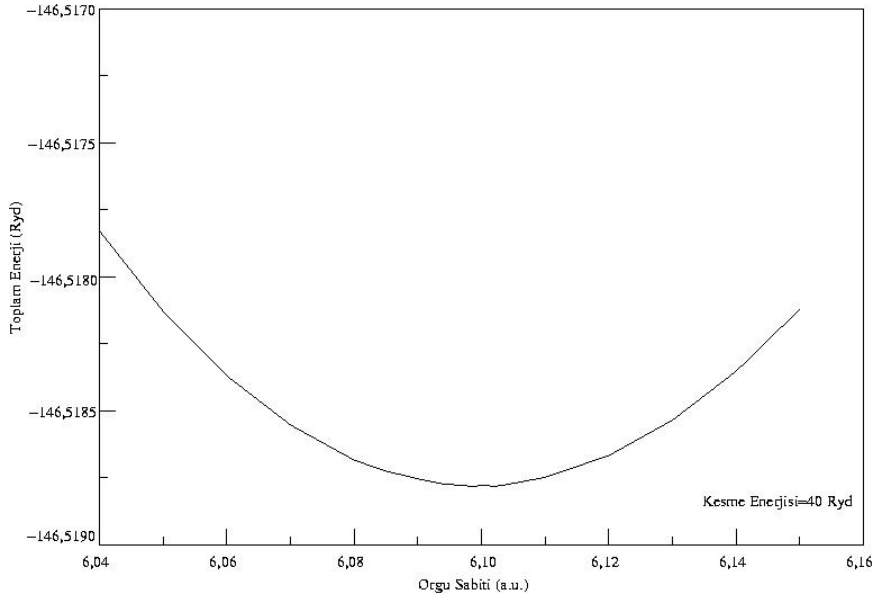
Örgü sabitleri diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında; MgRh [1] için %1.19, ScRh [45-47] için sırasıyla %0.81, %0.68 ile %0.65 ve YRh [40,48] için ise %1.83 ile %0.64’lük bir fark bulunmuştur.



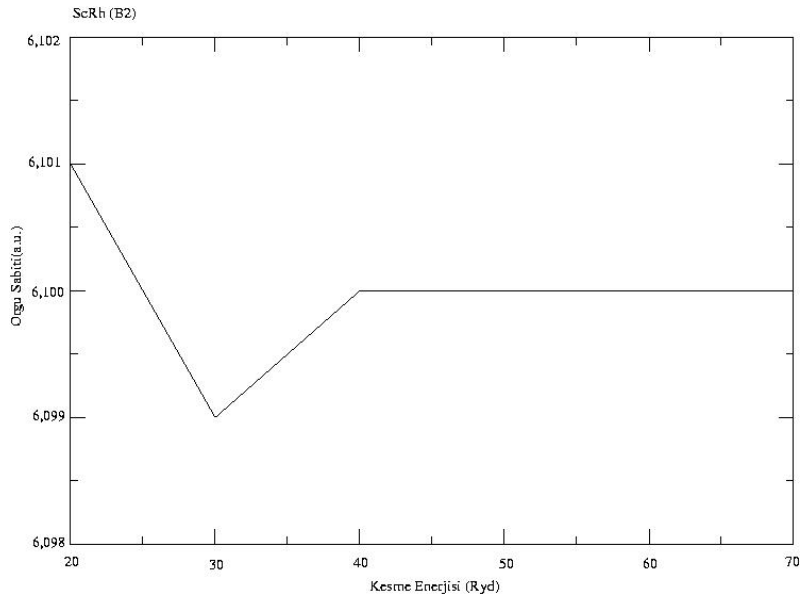
Şekil 4.1. B2 fazında MgRh bileşiği (E_{cut})=40 Ryd için örgü sabitine göre toplam enerjiler



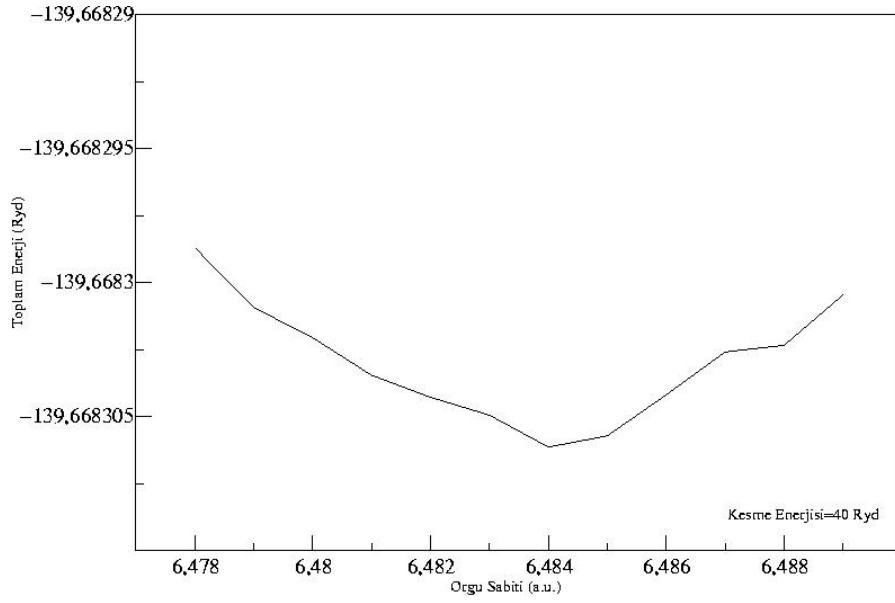
Şekil 4.2. B2 fazında MgRh bileşiği için kesme enerjisi değerlerine göre bulunan örgü sabitleri



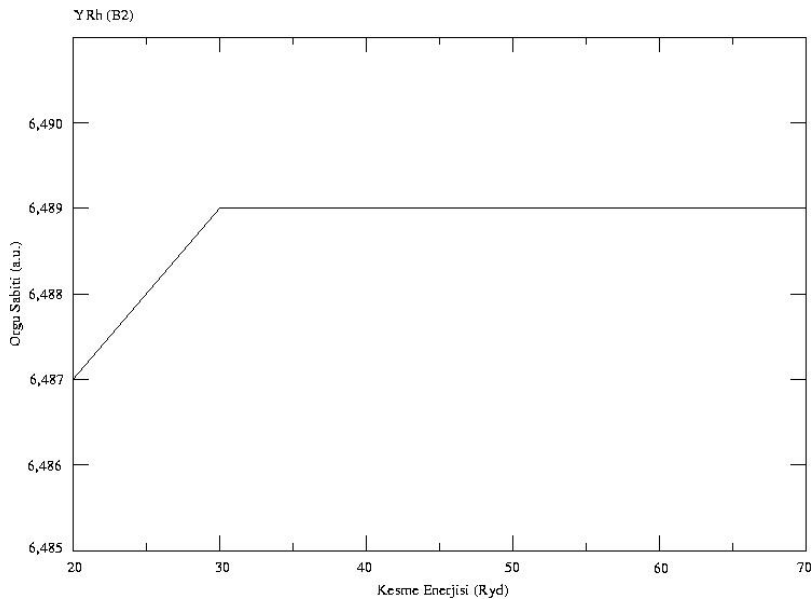
Şekil 4.3. B2 fazında ScRh bileşiği (E_{cut})=40 Ryd için örgü sabitine göre toplam enerjiler



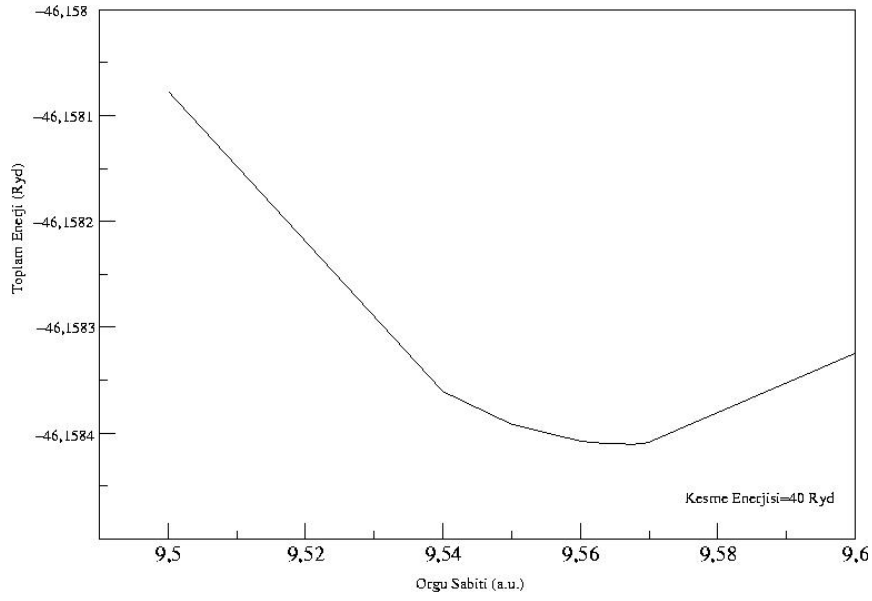
Şekil 4.4. B2 fazında ScRh bileşiği için kesme enerjisi değerlerine göre bulunan örgü sabitleri



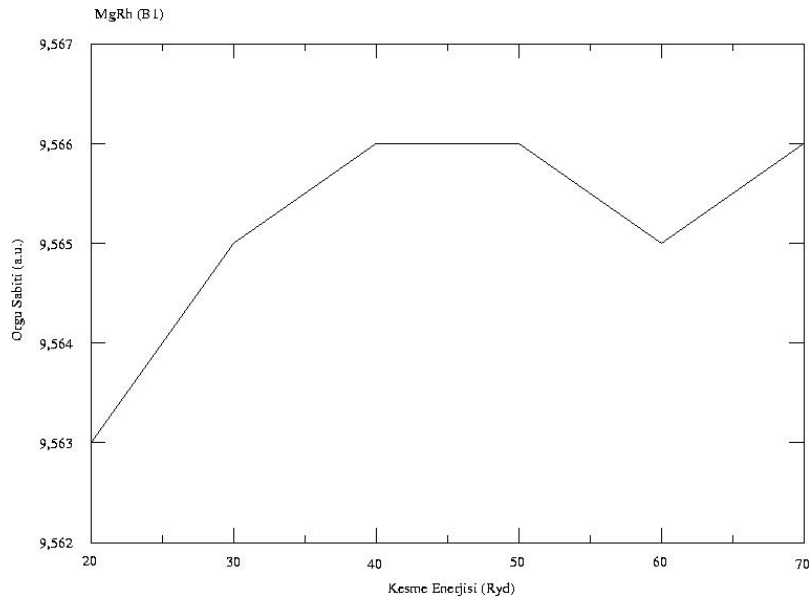
Şekil 4.5. B2 fazında YRh bileşiği (E_{cut})=40 Ryd için örgü sabitine göre toplam enerjiler



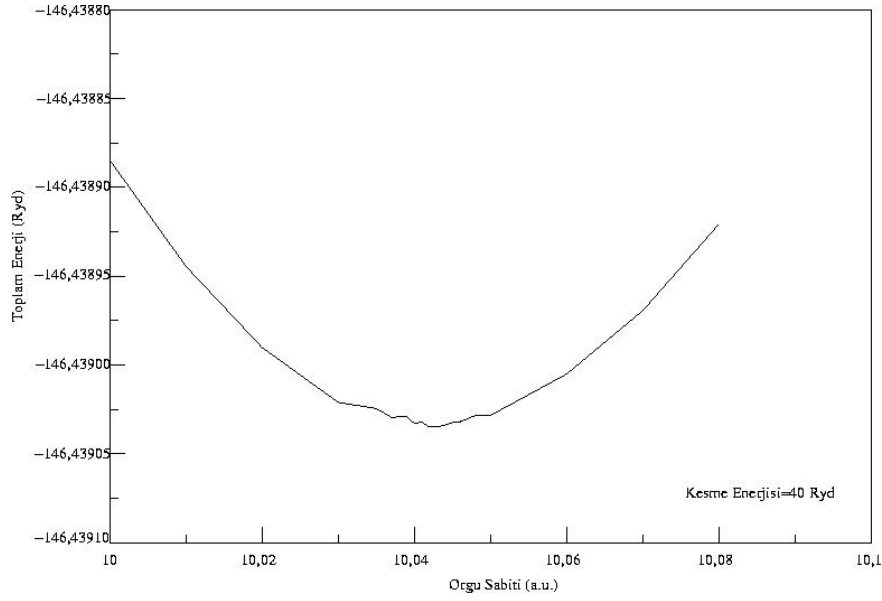
Şekil 4.6. B2 fazında YRh bileşiği için kesme enerjisi değerlerine göre bulunan örgü sabitleri



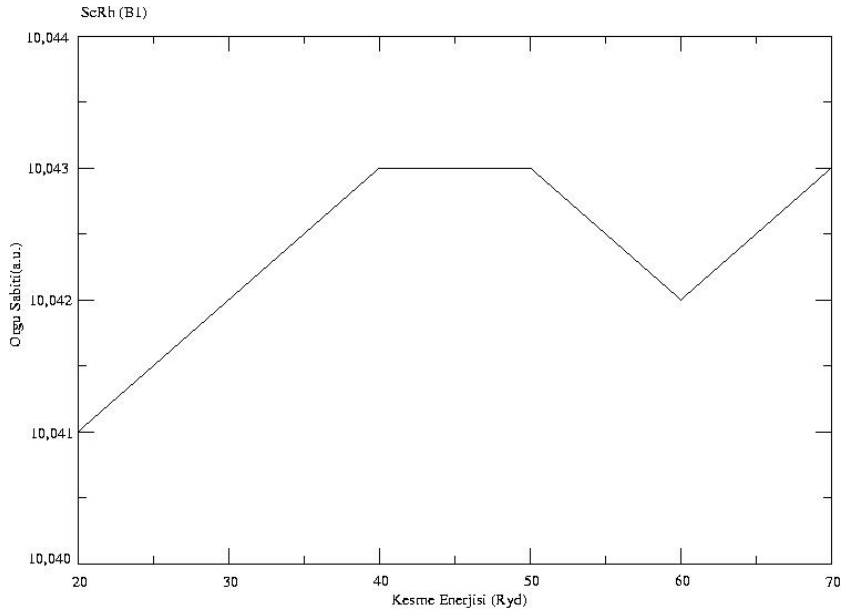
Şekil 4.7. B1 fazında MgRh bileşiği (E_{cut})=40 Ryd için örgü sabitine göre toplam enerjiler



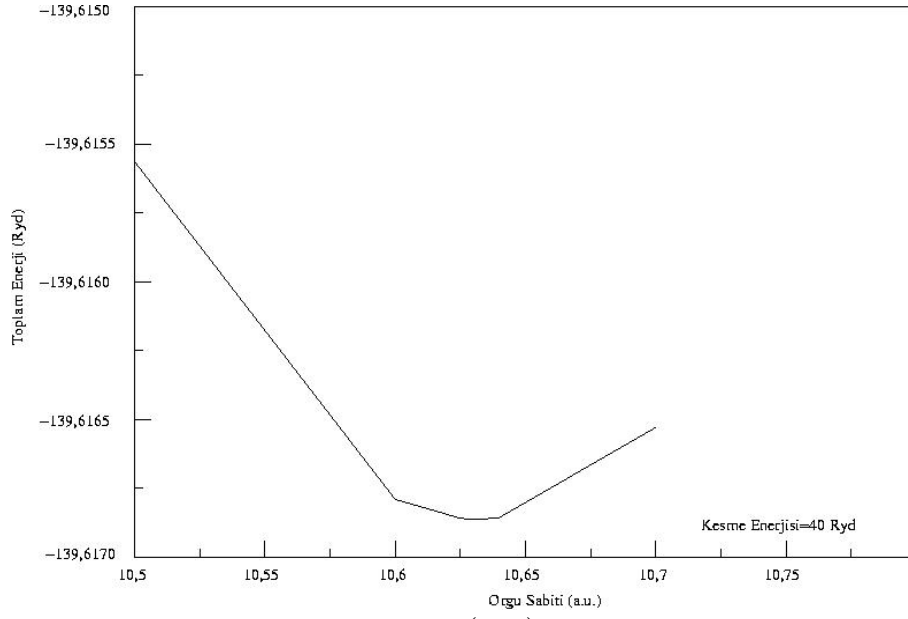
Şekil 4.8. B1 fazında MgRh bileşiği için kesme enerjisi değerlerine göre bulunan örgü sabitleri



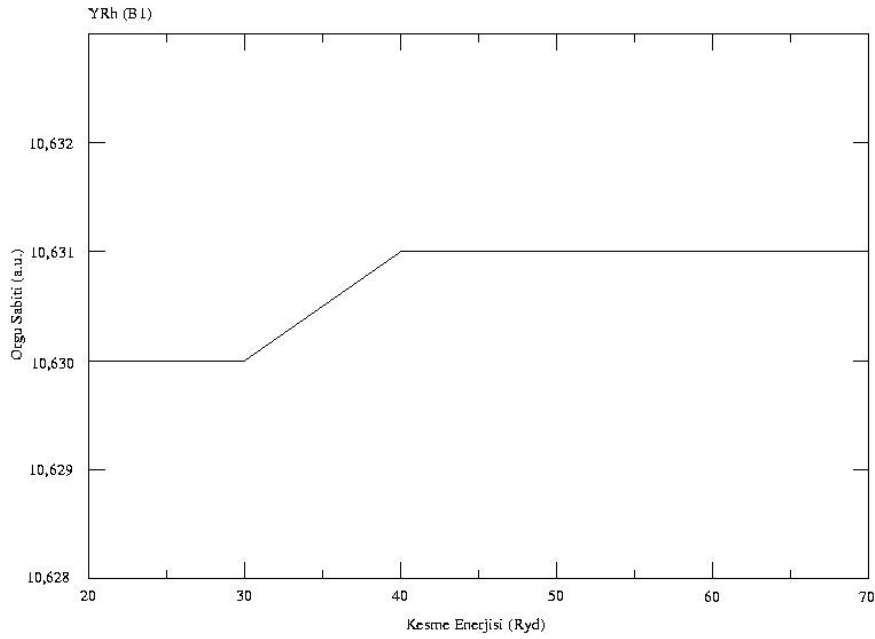
Şekil 4.9. B1 fazında ScRh bileşiği (E_{cut})=40 Ryd için örgü sabitine göre toplam enerjiler



Şekil 4.10. B1 fazında ScRh bileşiği için kesme enerjisi değerlerine göre bulunan örgü sabitleri



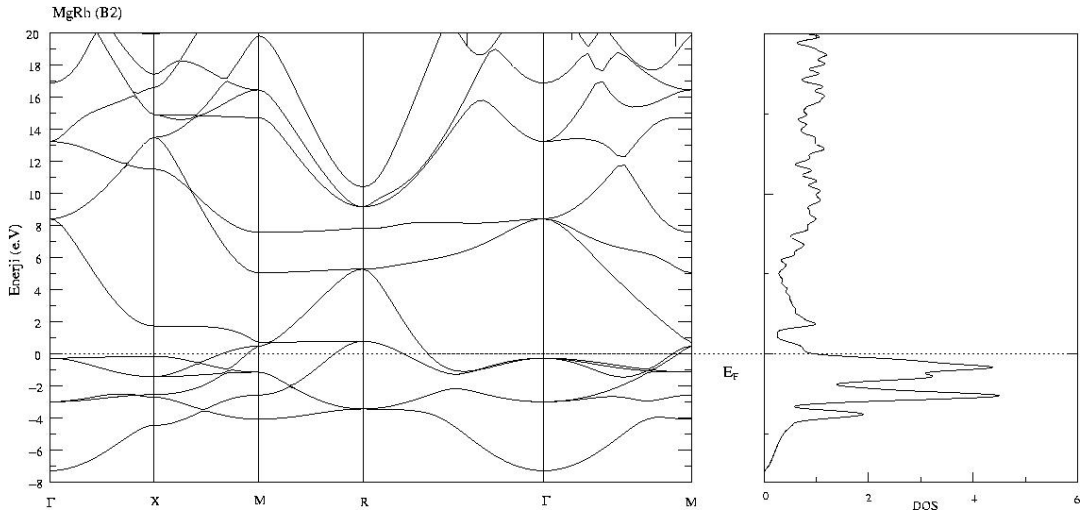
Şekil 4.11. B1 fazında YRh bileşiği (E_{cut})=40 Ryd için örgü sabitine göre toplam enerjiler



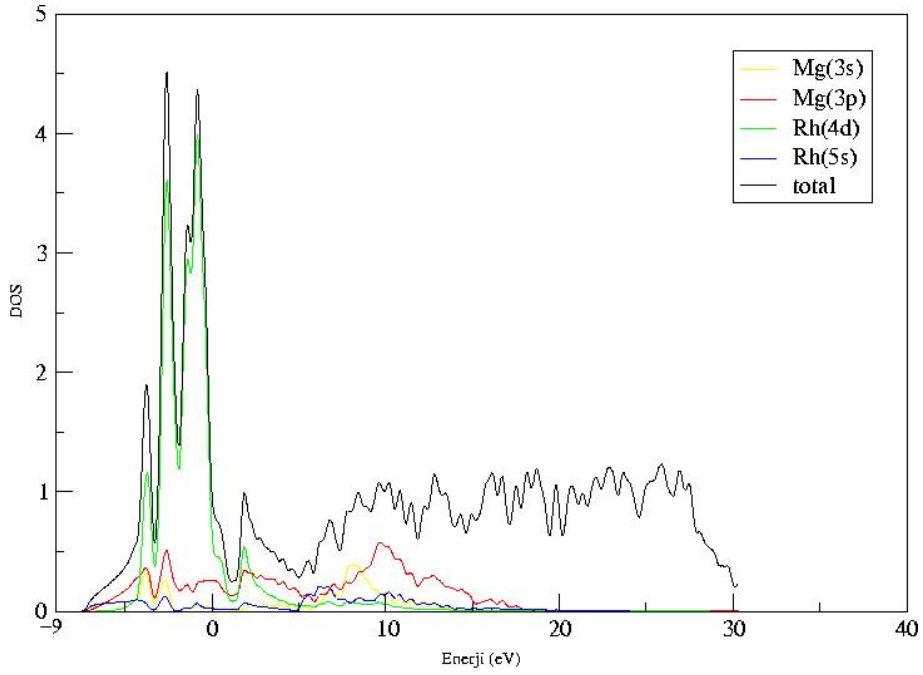
Şekil 4.12. B1 fazında YRh bileşiği için kesme enerjisi değerlerine göre bulunan örgü sabitleri

4.1.2. XRh (X=Mg, Sc, ve Y) bileşiklerinin elektronik bant yapıları

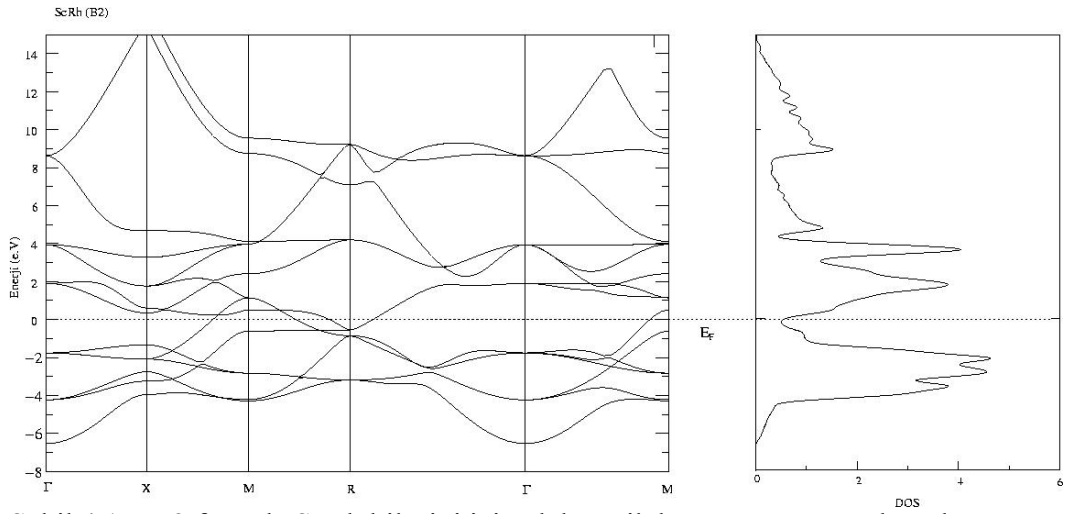
XRh (X=Mg, Sc ve Y) bileşiklerinin CsCl yapıda kristalleştiği ve kararlı yapı gösterdiği bilinmektedir. Bu bileşiklerin CsCl yapıdaki birim hücresinde iki atom bulunmaktadır. Birim hücredeki bu iki atomun koordinatları; (X=Mg, Sc ve Y) : (0,0,0) ve Rh : ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)'dir. Daha kararsız yapı olan B1 fazı için atomik koordinatlar aynıdır. Bir önceki kesimde her iki faz için de 20 Ryd ile 70 Ryd aralığında en uygun kesme enerjisi değeri olan 40 Ryd değeri kullanılarak örgü sabitleri tespit edildi. Bu bölümde; bulunan bu örgü sabitlerini kullanarak MgRh, ScRh ve YRh bileşiklerinin B2 ve B1 fazında elektronik bant yapısı, toplam durum yoğunluğu ve kısmi durum yoğunluğu grafikleri çizilerek üç bileşiğin elektronik bant yapıları incelenecektir.



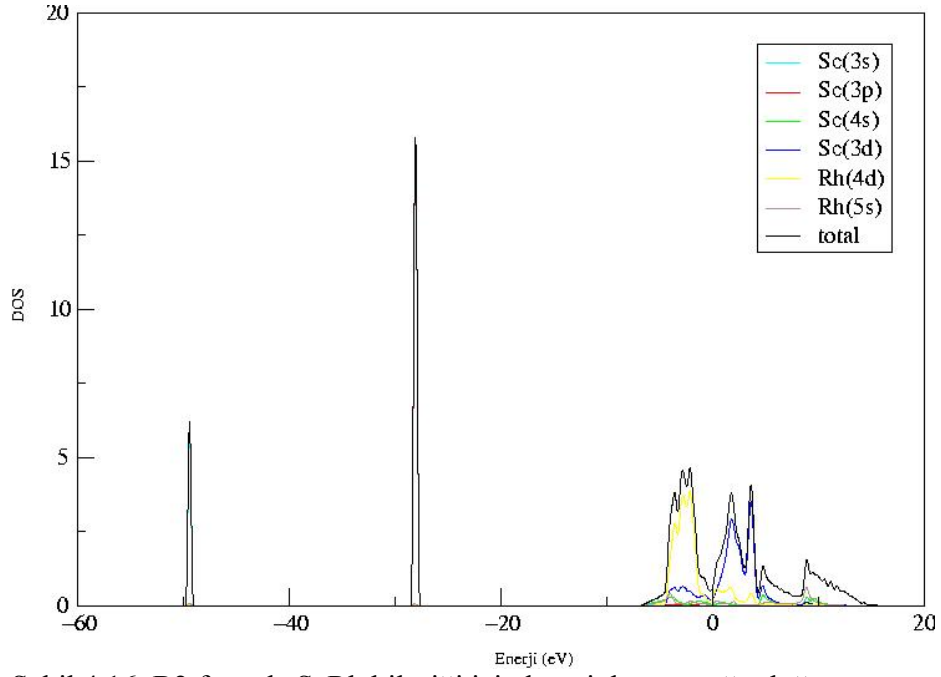
Şekil 4.13. B2 fazında MgRh bileşiği için elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu



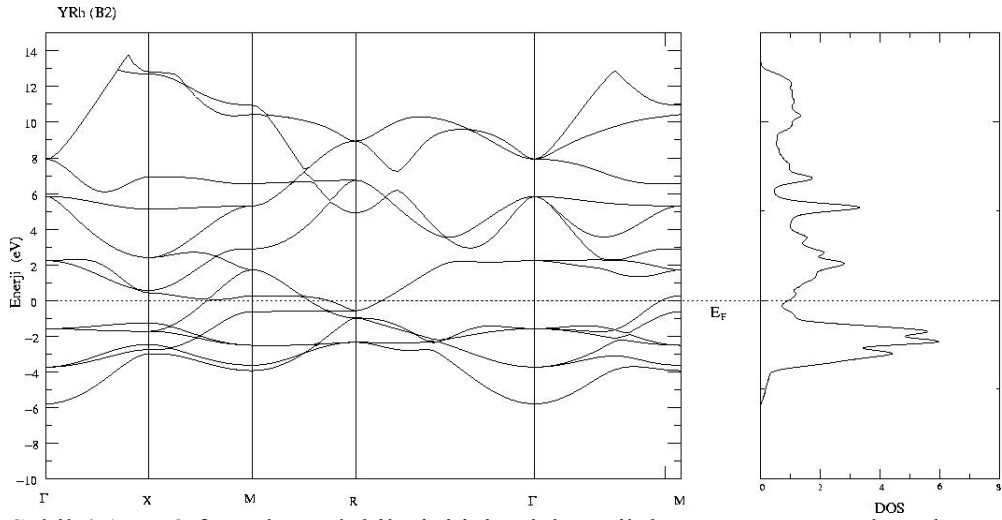
Şekil 4.14. B2 fazında MgRh bileşiği için kısmi durum yoğunluğu



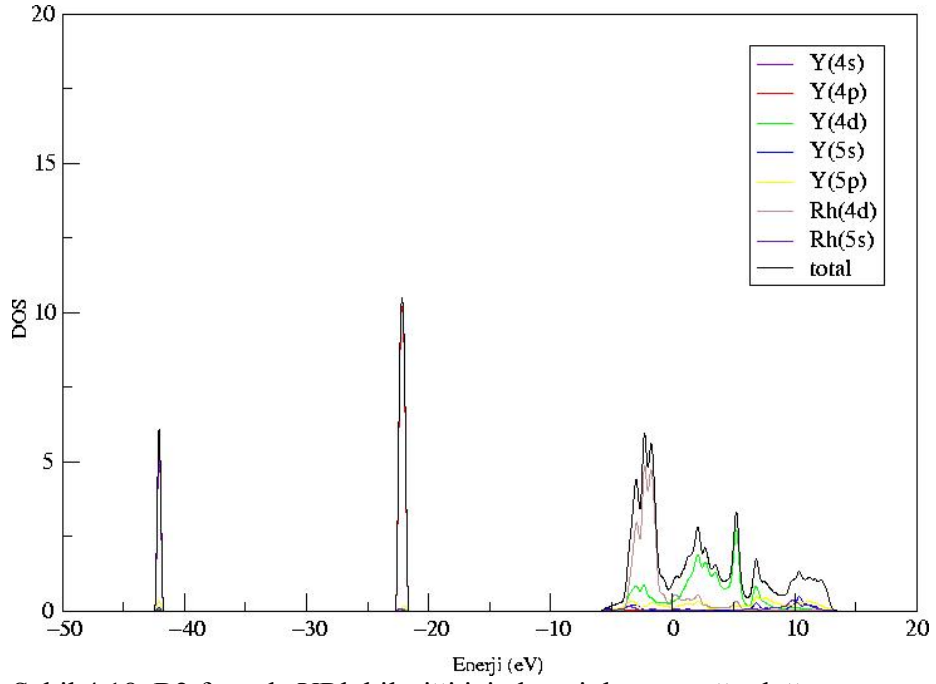
Şekil 4.15. B2 fazında ScRh bileşiği için elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu



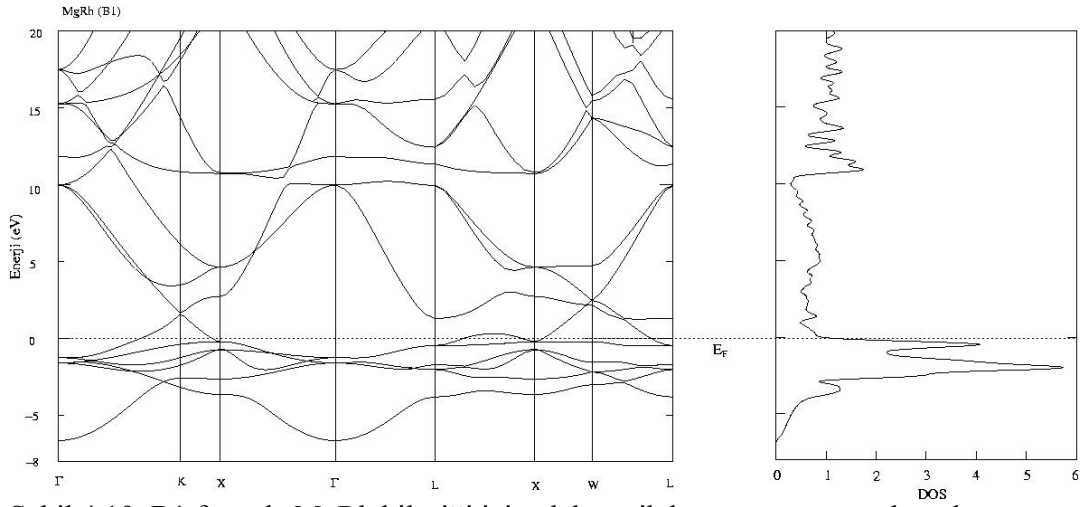
Şekil 4.16. B2 fazında ScRh bileşiği için kısmi durum yoğunluğu



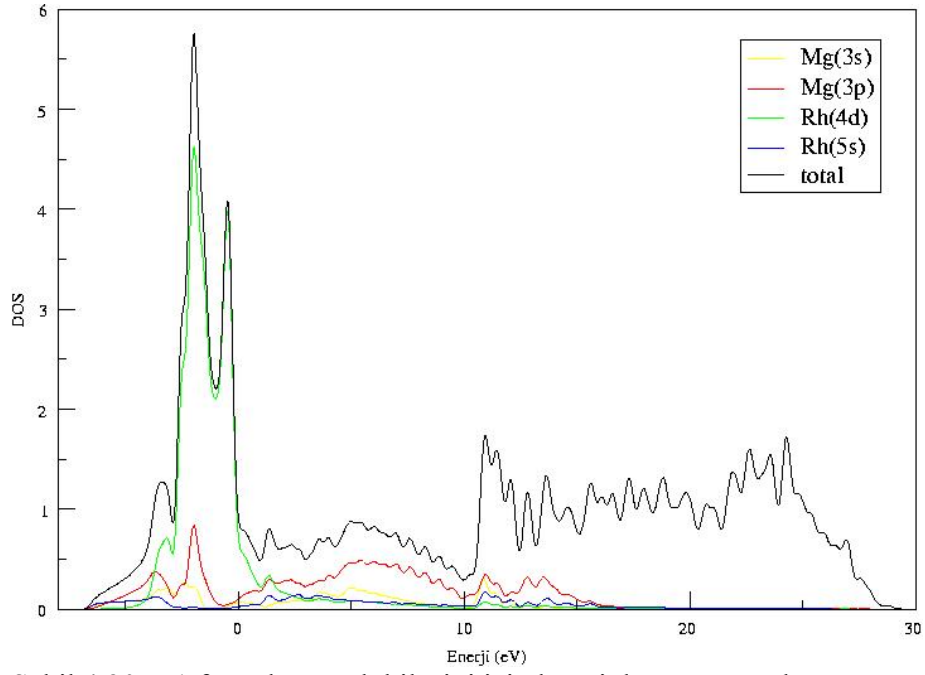
Şekil 4.17. B2 fazında YRh bileşiği için elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu



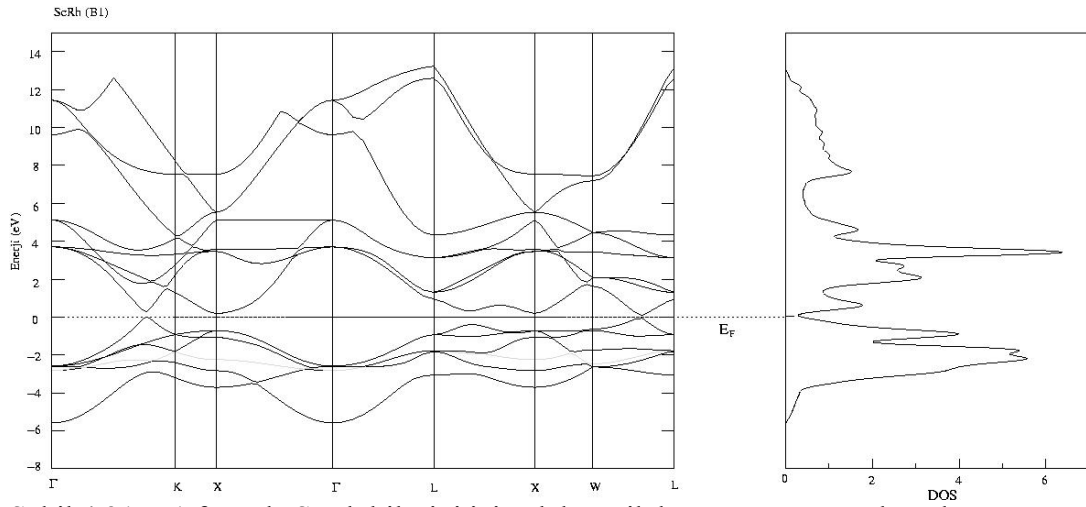
Şekil 4.18. B2 fazında YRh bileşiği için kısmi durum yoğunluğu



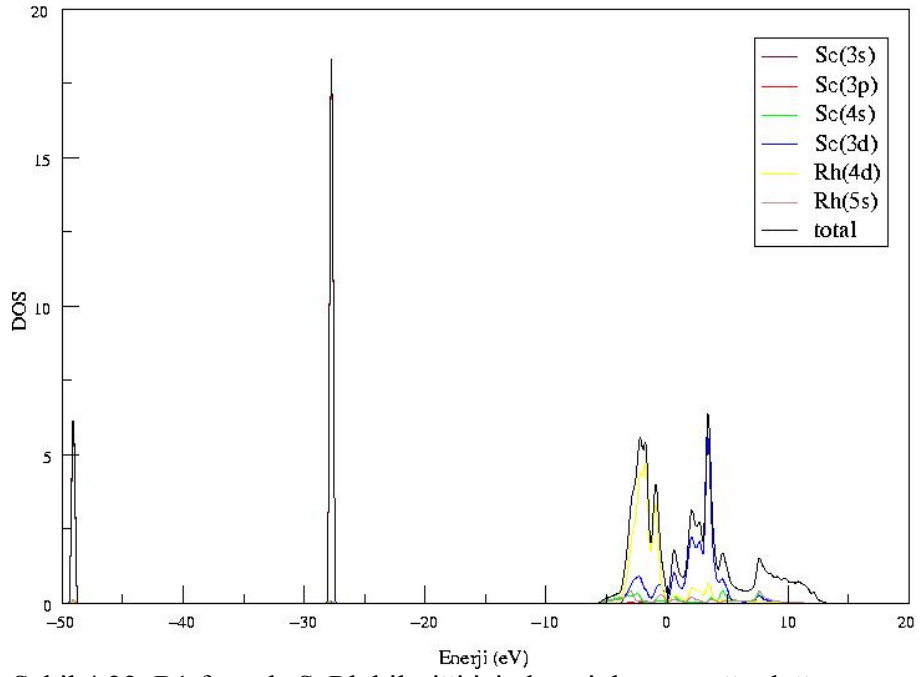
Şekil 4.19. B1 fazında MgRh bileşiği için elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu



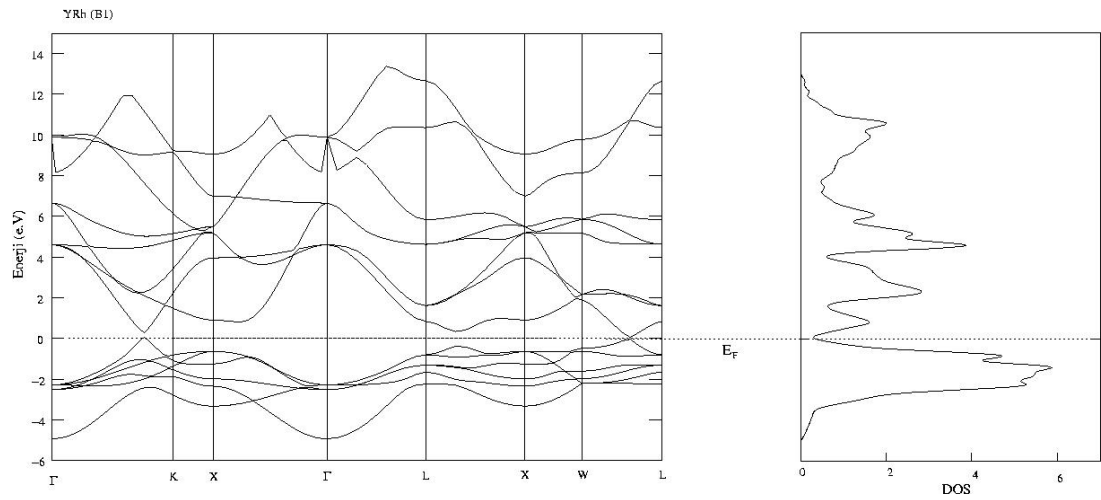
Şekil 4.20. B1 fazında MgRh bileşiği için kısmi durum yoğunluğu



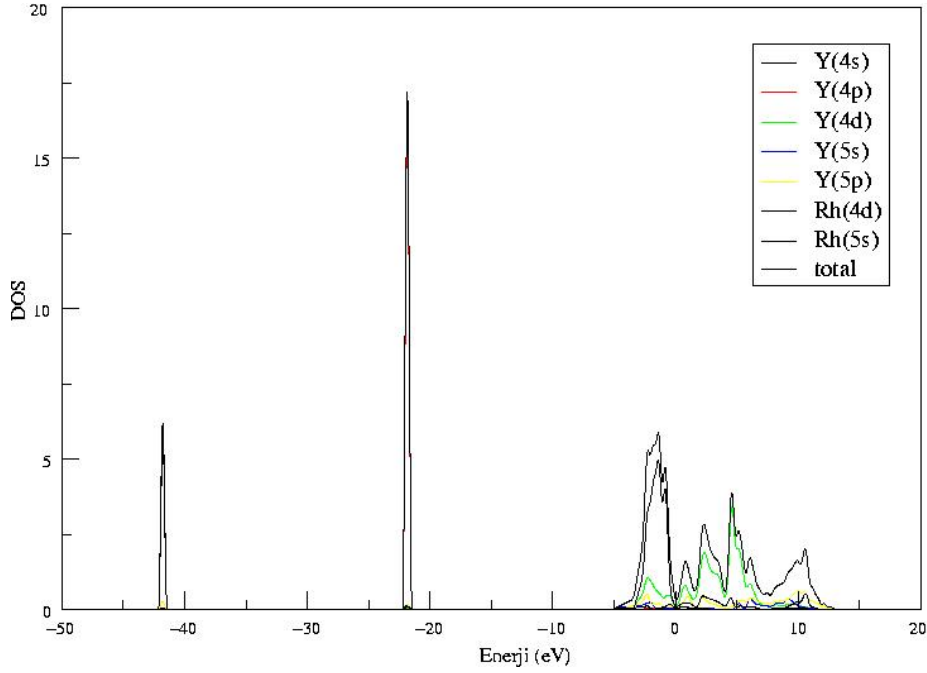
Şekil 4.21. B1 fazında ScRh bileşiği için elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu



Şekil 4.22. B1 fazında ScRh bileşiği için kısmi durum yoğunluğu



Şekil 4.23. B1 fazında YRh bileşiği için elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu



Şekil 4.24. B1 fazında YRh bileşiği için kısmi durum yoğunluğu

Çizelge 4.2. XRh (X=Mg, Sc, Y) bileşikleri için bu çalışmada bulunan Fermi enerjileri sonuçları

Bileşiğin Yapısı	MgRh Fermi (eV)	MgRh Fermi (eV)	MgRh Fermi (eV)
B1	8.2178	11.7108	11.5195
B2	9.7690	13.8781	13.4686

Bu çalışmada önce B2 sonra da B1 fazında Çizelge 4.2. de bulunan Fermi enerji değerlerini bulundu. Daha sonra Fermi enerjisi bütün enerjilerden çıkartılarak $E_F = 0$ alındı.

B2 fazı için elektronik bant yapısı, toplam durum yoğunluğu ve kısmi durum yoğunluğu grafikleri MgRh, ScRh ve YRh için sırasıyla Şekil 4.13 – Şekil 4.18 arasında verildi. Şekil 4.13’de Fermi seviyesinin altındaki bandların toplam durum yoğunluğu eğrisinde 3 temel pik verdiği gözlemlendi. İlk pikin -1.2 eV, ikinci pikin -2.5 eV, üçüncü pikin ise -4.0 eV olduğu görülmüştür. Şekil 4.14’de anlaşıldığı üzere bu üç pik Mg (3p), Mg (3s) ve Rh (4d) bandlarından kaynaklanmaktadır. DOS değeri $0.95 \frac{\text{durum}}{\text{eV.hücre}}$ olan Fermi seviyesine katkı çoğunlukla Rh (4d) elektronlarından gelmektedir. Benzer şekilde toplam durum yoğunluğu eğrilerinden ScRh için Fermi seviyesindeki DOS; 0.80

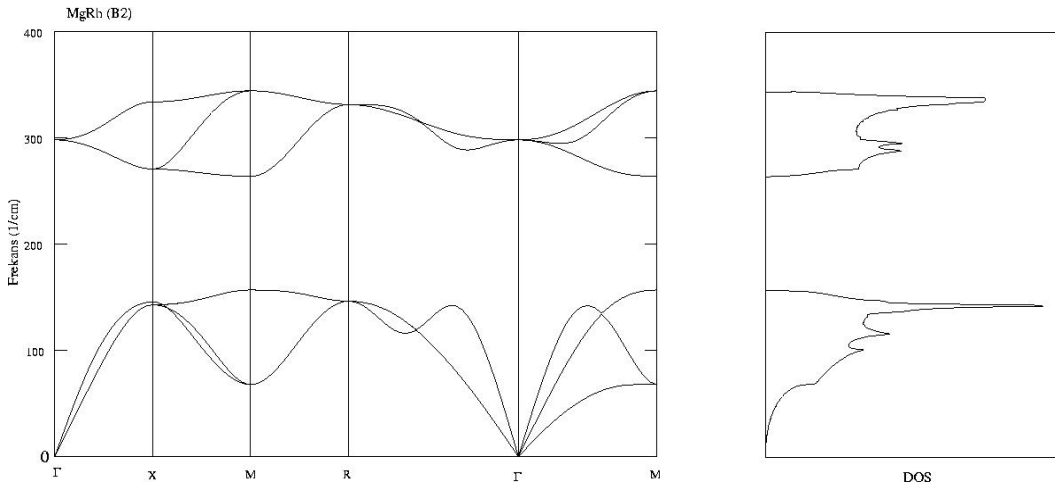
$\frac{durum}{eV.hücre}$ olurken (Bkz. Şekil 4.15), YRh için bu değer $0.90 \frac{durum}{eV.hücre}$ (Bkz. Şekil 4.17)'dir. Fermi enerji düzeyine en büyük katkırı ScRh'da Sc (3d) ve Rh (4d) sağlarken, YRh'da Y (4d) ve Rh (4d) bandları sağlamaktadır.

B1 fazlarının kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden görüldüğü gibi Fermi seviyesinde DOS'un değeri, B2 fazına göre daha düşüktür ve bu değerler MgRh, ScRh ve YRh için sırasıyla; $0.71 \frac{durum}{eV.hücre}$, $0.59 \frac{durum}{eV.hücre}$ ve $0.64 \frac{durum}{eV.hücre}$ 'dir ve bu Fermi enerji düzeyinde "d" bandları etkindir.

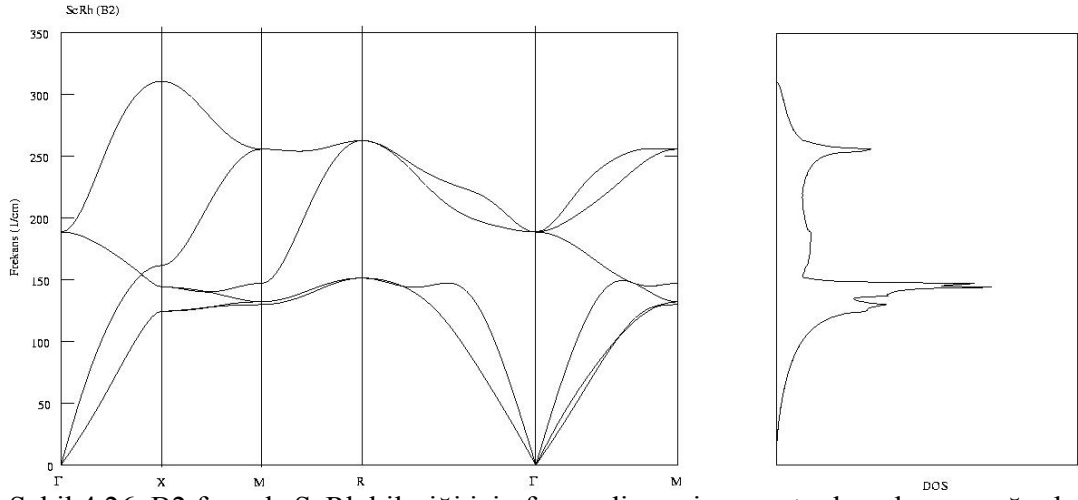
Hem B1 hem de B2 fazında her üç bileşik için DOS eğrilerinden iletkenlik ve valans bandı arasında bir boşluğun olmadığı gözlenmiştir. Bu durumda bu bileşiklerin metalik karakter gösterdiği anlaşılmaktadır.

4.1.3. XRh (X=Mg, Sc, ve Y) bileşiklerinin fonon frekansları

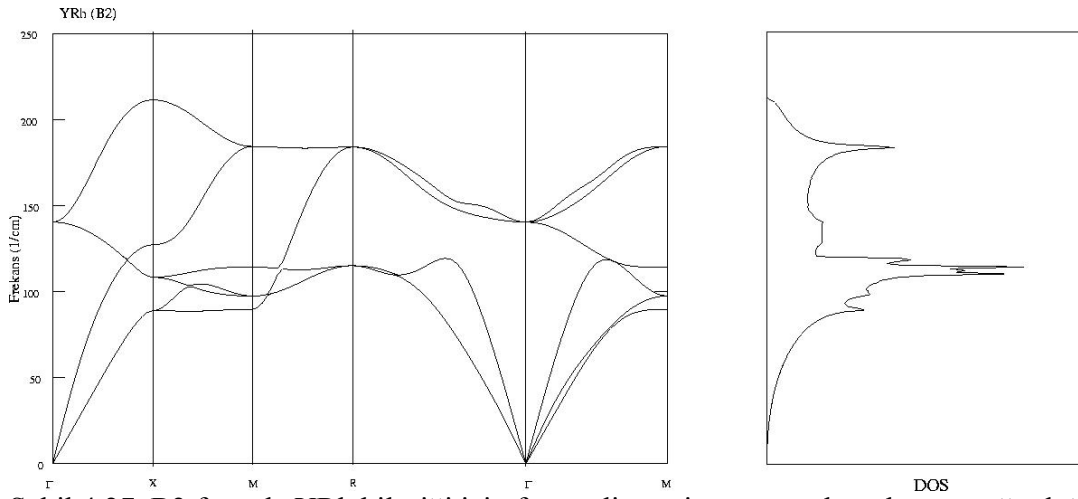
XRh (X=Mg, Sc, Y) bileşiklerinin ilkel hücresinde 2 atom bulunduğundan ve her atomun üç serbestlik derecesi olduğundan bir tane dalga vektörü için 6 adet frekans değeri bulunur. Bu üç bileşikte önce B2 daha sonrada B1 fazında fonon dispersiyon eğrileri ile durum yoğunluğu eğrileri hesaplanarak Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca çizildi.



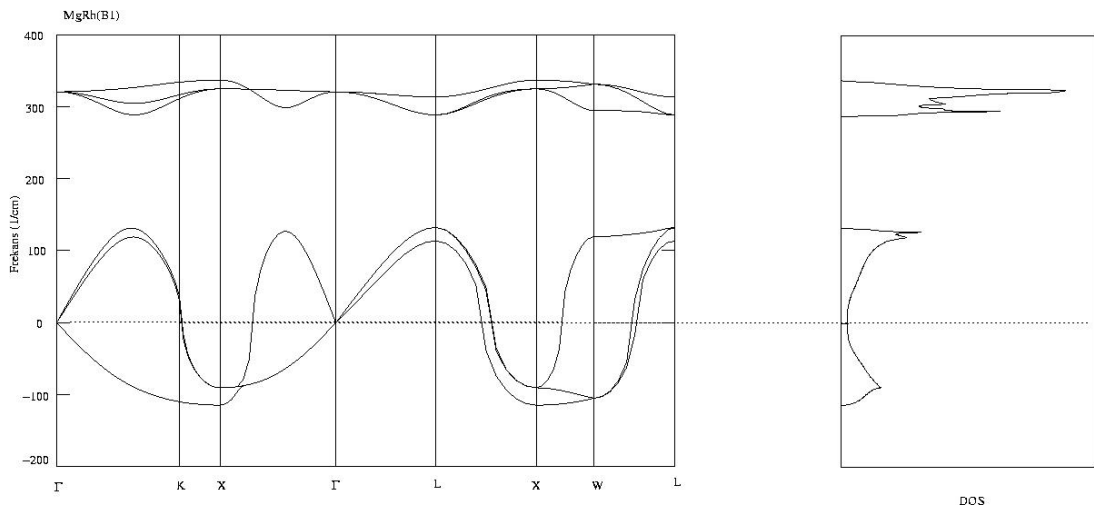
Şekil 4.25. B2 fazında MgRh bileşiği için fonon dispersiyon ve toplam durum yoğunluğu



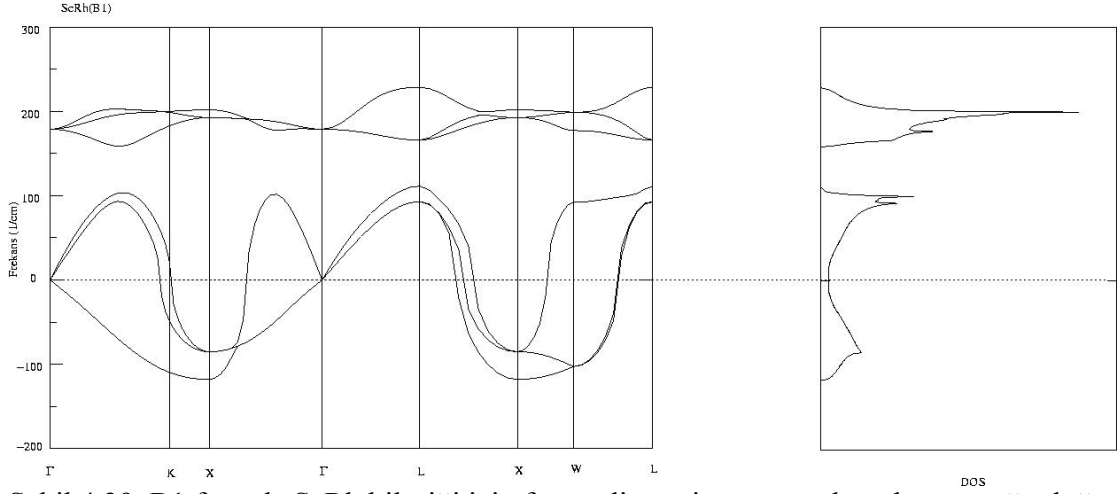
Şekil 4.26. B2 fazında ScRh bileşiği için fonon dispersiyon ve toplam durum yoğunluğu



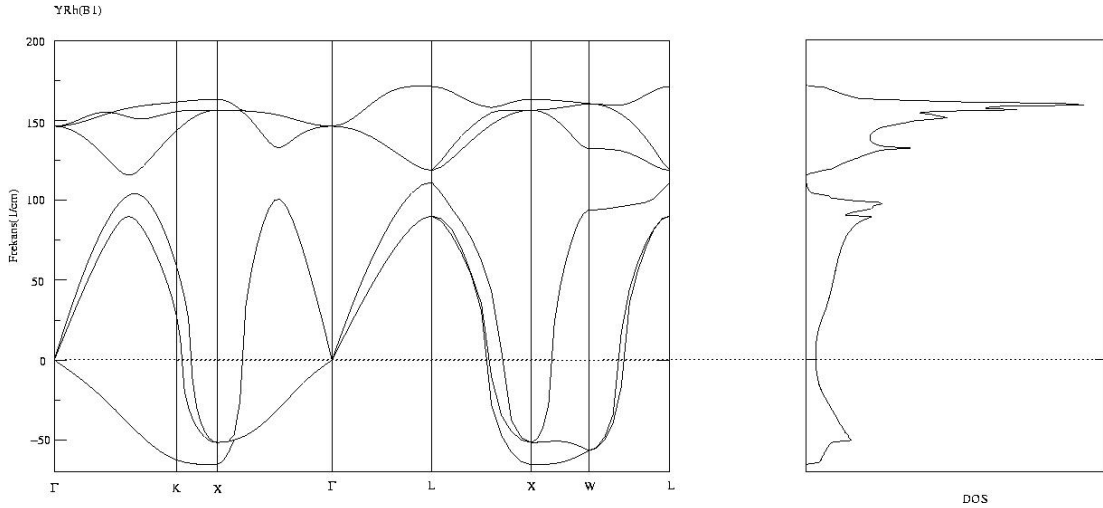
Şekil 4.27. B2 fazında YRh bileşiği için fonon dispersiyon ve toplam durum yoğunluğu



Şekil 4.28. B1 fazında MgRh bileşiği için fonon dispersiyon ve toplam durum yoğunluğu



Şekil 4.29. B1 fazında ScRh bileşiği için fonon dispersiyon ve toplam durum yoğunluğu



Şekil 4.30. B1 fazında YRh bileşiği için fonon dispersiyon ve toplam durum yoğunluğu

XRh (X=Mg, Sc, Y) bileşikleri için B2 yapıda fonon dağılım eğrileri incelendiğinde Γ - M ve X - M yönünde fonon pikleri çakışık olmadığından 6 tane fonon piki gözlenirken, Γ - X ve M - R - Γ yönlerinde TA ve TO fonon piklerinin ikili çakışık olması nedeniyle 4 adet fonon piki gözlenir.

B2 fazında MgRh için optik fonon pikleri 263 ve 343 cm^{-1} aralığındadır ve 290 cm^{-1} 'de küçük, 335 cm^{-1} 'de ise biraz daha büyük bir pik gözlenmiştir. Akustik fonon pikleri ise, 15 ve 156 cm^{-1} aralığındadır ve bu bölgede en keskin pik 141 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Bkz. Şekil 4.25). ScRh için DOS eğrisinde 144 cm^{-1} 'de en büyük, 256 cm^{-1} 'de ise biraz daha küçük bir pik gözlemlenmiştir. Optik ve akustik fonon pikleri arasında boşluk bulunmamaktadır (Bkz. Şekil 4.26). YRh için 113 cm^{-1} 'de en büyük ve en keskin pik

enine ve boyuna akustik fononlar ile boyuna optik fononlardan kaynaklanmaktadır. 182 cm^{-1} 'de ki pik ise enine ve boyuna optik fononlardan gelmektedir (Bkz. Şekil 4.27).

Ayrıca Mg ile Rh arasındaki kütle farkının diğer iki bileşiğe göre daha fazla olmasından dolayı optik ve akustik fonon pikleri arasında oldukça büyük bir boşluk bulunmaktadır (Bkz. Şekil 4.25).

B1 fazında her üç bileşik içinde Γ - L yönü hariç tüm yönlerde negatif fonon modları hesaplandı ve Şekil 4.28 ile Şekil 4-30 arasında verildi. Bu durum bileşiklerimizin B1 fazında kararsız yapıda olduklarını göstermektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, MgRh, ScRh ve YRh bileşiklerinin yapısal, elektronik ve titreşimsel özellikleri B1 ve B2 fazında ayrı ayrı yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelendi.

Malzemelerimizin her biri için önce B2 sonra da B1 fazında örgü sabitleri hesaplandı. Bulunan örgü sabitleri ve ayrıca hesaplanan bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre birinci türevleri, daha önce yapılan teorik ve deneysel çalışmalarla birlikte bölüm 4.1.1.'de ayrıntılı şekilde tartışıldı. Bulunan örgü sabitlerini kullanarak malzemelerin elektronik ve titreşimsel özelliklerine ilişkin hesaplamalar yapıldı. MgRh ve YRh için B2 fazında fonon frekansları ilk defa bu çalışmada ve temel simetri yönleri boyunca eğrileri çizildi. MgRh, ScRh ve YRh bileşiklerinin B1 fazındaki yapısal, elektronik ve titreşimsel özelliklerine ilişkin hesaplamalar ve bu hesaplamalar sonucunda elde ettiğimiz grafikler, yine bu çalışmada ilk defa yapılmıştır.

Bu tez çalışmasında CsCl yapıdaki XRh (X=Mg, Sc, Y) bileşiklerinin B1 fazında kararsız bir yapı sergiledikleri, özellikle fonon dispersiyon eğrilerinin negatif çıkmasından dolayı tespit edildi ve B2 fazında kararlı bir yapıda oldukları bulundu.

Sonuç olarak; yoğunluk fonksiyonel teorisinin malzemelerin yapısal, elektronik ve titreşimsel özelliklerini açıklamadaki başarısı yaptığımız bu çalışmada daha net görüldü. Bu tezde sunulan sonuçlar özellikle malzeme teknolojisine ışık tutacaktır.

KAYNAKLAR

1. Compton, V.B., "Crystal structures of MgRh and ScRh", *Acta Crystallographica*, 11: 446 (1958).
2. Wu, Y., Hu, W., Han, S., "First-principles calculation of the elastic constants, the electronic density of states and the ductility mechanism of the intermetallic compounds: YAg, YCu and YRh", *Physica B*, 403: 3792-3797 (2008).
3. Sahara, R., Shishido T., and Nomura A., "Mechanism of the increase in bulk modulus of perovskite ScRh_3B_x by vacancies", *Phys. Rev. B*, 73, 184102: 1-9 (2006).
4. Lundqvist, S. and March, N. H., "Theory of the inhomogeneous electron gas", *Plenum Press*, New York, 115-142 (1983).
5. Fermi, E., "A statistical method for determining some properties of the atom. I", *Rend. Accad.*, 6: 602-7 (1927).
6. Thomas, L. H., "The calculation of atomic fields", *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 23: 542-550 (1927).
7. Fermi, E., "A statistical method for the determination of some properties of atoms. II. Application to the periodic system of the elements", *Z. Phys.* 48: 73-79 (1928).
8. Hohenberg, P. and Kohn, W., "Inhomogeneous electron gas", *Phys. Rev.*, 136: B864-B871 (1964).
9. Kohn, W. and Sham, L. J., "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Phys. Rev.*, 140: A1133-A1138 (1965).
10. Erkişi, A., "Bazı bileşiklerin elektronik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 3 (2007).
11. Yu, P.Y. and Cardona, M., "Fundamentals of Semiconductors 1rd ed.", *Springer-Verlag*, Berlin, 175-180 (1996).
12. Szabo, A. and Ostlund, N. S., "Modern Quantum Chemistry 1rd ed.", *McGraw-Hill*, New York, 231-258 (1989).
13. Haug, A., "Theoretical Solid State Physics", *Pergamon Press*, Oxford 2: 24-65, (1972).
14. Srivastava, G.P. "The Physics of Phonons", *Adam Hilger*, Bristol, 62-76, 382-387 (1990).

15. Kohn, W., “Electronic structure of matter-wave functions and density functionals”, **Rev. Mod. Phys.**, 71: 1253 (1999).
16. Oppenheimer, J.R., Born, M., “Zur quantentheorie der molekeln”, **Ann Phys.**, 84: 457 (1927).
17. Perdew, J. P. and Zunger, A., “Self-interaction correction to densityfunctional approximations for many-electron systems”, **Phys. Rev. B**, 23: 5048–5079 (1981).
18. Becke, A. D., “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior”, **Phys. Rev.**, A38: 3098-3100 (1988).
19. Ceperley, D. M. and Alder, B. J., “Ground state of the electron gas by a stochastic method”, **Phys. Rev. Lett.**, 45: 566-569 (1980).
20. Jones, R. O. and Gunnarsson, O., “The density functional formalism, its applications and prospects”, **Rev. Mod. Phys.**, 61: 689-746 (1989).
21. Herman, F., Van Dyke, J. P. and Ortenburger, I. P., “Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron system”, **Phys. Rev. Lett.**, 22: 807-811 (1969).
22. Svendsen, P. S. and von Barth, U., “Gradient expansion of the exchange energy from second-order density response theory”, **Phys. Rev. B**, 54: 17402-17413 (1996).
23. Perdew, J. P. and Burke, K., “Comparison shopping for a gradient-corrected density functional”, **Int. J. Quant. Chem.**, 57: 309-319 (1996).
24. Perdew, J. P. and Wang, Y., “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, **Phys. Rev. B**, 45: 13244-13249 (1992).
25. Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzenhof M., “Generalized gradient approximation made simple”, **Phys. Rev. Lett.**, 77: 3865-3868 (1996).
26. Martin, R.M., “Electronic structure: basic theory and practical methods”, **Cambridge University Press**, 119-159 (2004).
27. Kittel, C., “Introduction to Solid State Physics”, **John Wiley Sons, Inc.**, 31- 33, 63-65, 124-125 (1986).
28. Troullier, N., and Martins, J. L., “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations”, **Phys. Rev. B**, 43: 1993-2006 (1991).
29. Akkuş, H., “SbsI kristalinin elektronik ve optik özellikleri: yoğunluk fonksiyoneli teorisinin uygulaması”, Doktora Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 48-52 (2007).

30. Duman, S., "III-N tipi yarı iletkenlerin örgü dinamiğinin Adyabatik Bağ Yüğü Modeli ile incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi**, 58-59 (2002).
31. Burns, G., "Solid State Physics", **Academic Press**, New York, 140-165 (1925).
32. Soyalt, F., "Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile bazı bileşiklerin elektronik yapılarının ve titreşim özelliklerinin teorik olarak incelenmesi", Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 20-37 (2006).
33. Böttger, H., "Principles of the theory of lattice dynamics", **Akademie-Verlag**, Berlin, 159-175 (1993).
34. De Cicco, P.D. and Johnson, F. A., "The quantum theory of lattice dynamics. IV", **Proc. R. Soc. London Ser. A.**, 310: 111-140 (1969).
35. Pick, R., Cohen, M.H. and Martin, R.M., "Microscopic theory of force constants in the adiabatic approximation", **Phys. Rev. B.**, 1: 910-920 (1970).
36. Hellmann, H., "Einführung in die Quantenchemie" , **Deuticke**, Leipzig, 78:75-115 (1937).
37. Feynman, R. P., " Forces in molecules" **Phys. Rev.**, 56: 340-343 (1939).
38. Gonze, X. and Vigneron, J.P., "Density-functional approach to nonlinear response coefficients of solids", **Phys. Rev. B.**, 39: 13120 (1989).
39. Divis, M., Kuriplach, J., "Electronic structure and crystal field in REMg and RERh (RE=rare earth) intermetallics", **Physica B.**, 183: 25-32 (1993).
40. Pasha Khadeer, S., Sundareswari, M., Rajagopalan, M., "Ab initio study of the electronic structure of some B2 intermetallic compounds", **Physica B.**, 348 206- 212 (2004).
41. Baroni, S., Giannozzi, P. and Testa, A., "Green's-function approach to linear response in solids" , **Phys. Rev. Lett.**, 58: 1861 (1987).
42. İnternet : Quantum Espresso "Pseudopotentials"
<http://www.quantumespresso.org/pseudo.php> (2009).
43. Baroni, S., de Gironcoli, S., dal. Corso, A., Giannozzi, P., "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory", **Rev. Mod. Phys.**, 73: 515-562 (2001).
44. Monkhorst, H.J., Pack, J.D., "Special points for Brillouin-zone integrations", **Phys. Rev. B.**, 13: 5188-5192 (1976).
45. Kübler, J., "Electronic structure of ScRu, ScRh, ScPd and ScAg", **J. Phys.**, 8, 11: 2301-2311 (1978).

46. Lndolt-Bornstein, new series III/6 **Springer-Verlag**, Berlin, Heidelberg, New York, 175 (1971).
47. Hasegawa, A. Bremicker, B. and Kübler, J., “Energy bands of LaAg and LaCd and martensitic transformation”, **Z. Phys. B.**, 22: 231-236 (1975).
48. Buschow, K. H. J., “Intermetallic compounds of rare earths and non-magnetic metals”, **Rep. Prog. Phys.**, 42: 1373 (1979).

ÖZGEÇMİŞ**Kişisel Bilgiler**

Soyadı, adı : ASKER, Ercan
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 01.11.1975 Çorum
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (312) 380 47 70
e-mail : ercanaskerr@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Balıkesir Üniversitesi / Fizik Bölümü	1998
Lise	Aktepe Lisesi	1993
Ortaokul	Aktepe Lisesi	1990
İlkokul	Mehmet Emin Yurdakul İlkokulu	1987

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2000-2008	Tedaş	Memur
2008-.....	M.E.B.	Memur

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Spor, Tiyatro, Satranç , Müzik

