ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Onur KAVCI

MnS BİLEŞİĞİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN AB-INITIO YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2012

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MnS BİLEŞİĞİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN AB-INITIO YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

Onur KAVCI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez 09/08/2012 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

.....	.....	.....
Doç. Dr. Süleyman ÇABUK	Doç. Dr. Cebrail GÜMÜŞ	Yrd. Doç. Dr. Ahmet EKİCİBİL
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. M. Rifat ULUSOY
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

Sevgili Anneme

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MnS BİLEŞİĞİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN AB-INITIO YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

Onur KAVCI

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman: Doç. Dr. Süleyman ÇABUK
Yıl: 2012, Sayfa: 79
Jüri: Doç. Dr. Süleyman ÇABUK
Doç. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
Yrd. Doç. Dr. Ahmet EKİCİBİL

Bu tezde, yerel spin yoğunluk yaklaşımı altında ab-inito psödopotansiyel yöntemi ve yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak mangan sülfürün ($\alpha - MnS$, $\beta - MnS$ ve $\gamma - MnS$ fazları) yapısal, elektronik, elastik özellikleri, Born efektif yükleri, fonon dispersiyon eğrisi ve fonon durum yoğunlukları incelendi. Hesaplanan örgü parametreleri mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla uyumludur. Brillouin bölgesinde $\alpha - MnS$ dolaylı bir band aralığına sahiptir, buna karşın, $\beta - MnS$ ve $\gamma - MnS$'nin ise doğrudan bir bant aralığı vardır. Elastik sabitler "hacmini koruyan" teknik kullanılarak elde edildi. Her bir iyonun Born etkin yük tensörleri, $q \to 0$ limitinde dinamik matrise analitik olmayan katkıyla belirlenir. MnS'nin üç fazı için de fonon dispersiyon eğrisi, "sonlu farklar" metodu kullanılarak elde edildi. LO / TO yarılması, süper hücre içinde bulunan fonon frekansları ortaya çıkar. Bazı k-noktalarındaki fonon hesaplamalarının negatif frekans vermesi $\beta - MnS$ ve $\gamma - MnS$ yapılarının yarı kararlı olduğunu işaret eder. Aynı zamanda literatürde mevcut olan deneysel ve teorik verilerle karşılaştırma yapıldı.

Anahtar Kelimeler: MnS, Elektronik Özellikler, Elastik Sabitler, Born Efektif Yükleri, Fonon Dispersiyon Eğrisi.

ABSTRACT

MSc THESIS

INVESTIGATON OF STRUCTURAL, ELECTRONIC AND DYNAMIC PROPERTIES OF MnS BY AB-INITIO METHOD

Onur KAVCI

DEPARTMENT OF PHYSICS
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF ÇUKUROVA

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Süleyman ÇABUK

Year: 2012, Pages: 79

Jury: Assoc. Prof. Dr. Süleyman ÇABUK
Assoc. Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
Asst. Prof. Dr. Ahmet EKİCİBİL

In this dissertation, the structural, electronic, elastic properties, Born effective charges, phonon dispersion curves and the phonon density of states of manganese sulphide ($\alpha - MnS$, $\beta - MnS$ and $\gamma - MnS$ phases) have been investigated by using the density functional theory and ab-initio pseudopotential method within the local spin density approximation. The calculated equilibrum lattice parameters are in the agreement with the available experimental and theoretical results. $\alpha - MnS$ has an indirect band gap, whereas, $\beta - MnS$ and $\gamma - MnS$ have a direct band gap in the Brillouin zone. The elastic constants were derived using the "Volume-conserving" technique. Born effective charges tensors for each ion, which determine the non-analytic contribution to the dynamical matrix in the limit $q \to 0$. The phonon dispersion curves for MnS of the three phases were derived using the "finite differences" method. The LO / TO splitting was extracted from phonon frequencies found within the supercell. The phonon dispersion curves of some k-points give negative frequencies which indicates the $\beta - MnS$ and $\gamma - MnS$ structure are metastable. We have also made comparisons with related experimental and theoretical data which is available.

Keywords: MnS, Electronic Properties, Elastic Constants, Born Effective Charges, Phonon Dispersion Curves.

TEŞEKKÜR

Bu tezin her aşamasında desteğini esirgemeyen, karşılaştığım problemlerin çözümünde yardımcı olan değerli hocam Doç. Dr. Süleyman Çabuk'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çukurova Üniversitesi Fizik Bölümü sekreteri Hasan Ergin'e evraklarla ilgili işlerimin halledilmesinde gösterdiği ilgi ve alakadan dolayı teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT III
TEŞEKKÜR V
İÇİNDEKİLER VII
ÇİZELGELER DİZİNİ IX
ŞEKİLLER DİZİNİ XI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ XIII
1. GİRİŞ 1
1.1. Temel Teorik Bilgiler 4
1.1.1. Kristal Yapılar 4
1.1.2. Üç Boyutlu Kristal Yapılar 5
1.1.3. Kübik Örgü 5
1.1.3.1. Kayatuzu Yapısı 6
1.1.3.2. Zinc-blende Yapısı 7
1.1.4. Hekzagonal Yapı 9
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 11
2.1. Deneysel Çalışmalar 11
2.2. Teorik Çalışmalar 12
3. MATERYAL VE METOD 15
3.1. Çok Cisim Problemi 15
3.1.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı 16
3.1.2. Hartree Yaklaşımı 17
3.2. Ab-Initio Psödo Potansiyel Metodu 17
3.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) 17
3.3.1. Thomas - Fermi Modeli 18
3.3.2. Hohenberg - Kohn Teorisi 19
3.3.2.1. Temel Durum Yük Yoğunluğunun Tek Olması 21
3.3.2.2. Varyasyon Teorisi 23

3.3.3. Kohn - Sham Eşitliği . . . 23
3.3.4. Değiş - Tokuş ve Korelasyon Enerjileri . . . 24
3.3.5. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) . . . 25
3.3.6. Spin Polarizasyonlu Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LSDA) . . . 25
3.4. Örgü Titreşimleri . . . 26
3.4.1. Tek Boyutta Basit Sistemin Titreşimleri . . . 26
3.4.2. İki Atomlu Kristallerin Dinamiği . . . 29
3.4.3. Örgü Titreşimlerinin Kuantumlanması . . . 33
3.4.4. Elastik Sabitler . . . 35
3.4.5. Born Efektif Yükleri . . . 38
3.5. SIESTA ve VIBRA Paketleri . . . 38
3.5.1. SIESTA . . . 38
3.5.2. VIBRA . . . 39
4. BULGULAR VE TARTIŞMA . . . 41
4.1. Hesaplama Yöntemi . . . 41
4.2. Yapısal Optimizasyon . . . 41
4.3. Elektronik Özellikler . . . 46
4.4. Dinamik Özellikler . . . 53
4.4.1. Elastik Sabitler . . . 53
4.4.2. Born Efektif Yükleri . . . 57
4.5. Fonon Dispersiyon Eğrisi ve Durum Yoğunluğu . . . 59
4.5.1. α-MnS Kristali . . . 59
4.5.2. β-MnS Kristali . . . 61
4.5.3. γ-MnS Kristali . . . 63
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER . . . 65
KAYNAKLAR . . . 69
ÖZGEÇMİŞ . . . 73
EKLER . . . 75
1. Örnek Input . . . 77

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 1.1. 14 farklı örgü modeli 6
Çizelge 1.2. Kübik yapıların karakteristik özellikleri 7

Çizelge 4.1. Örgü sabitlerini optimize etmek için kullanılan değerler 43
Çizelge 4.2. Hesaplanan örgü sabitleri ve deneysel değerler ile karşılaştırılması 44
Çizelge 4.3. MnS kristalinin elastik sabitleri ve bulk modülü. Bütün sabitlerin birimi *GPa*'dır. Kristallerin zor uygulanmadığında sahip oldukları hacimleri de verilmiştir. 56
Çizelge 4.4. MnS'nin 3 fazı için hesaplanan Born efektif yükleri 58

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Kayatuzu yapısının geleneksel birim hücresi 8
Şekil 1.2. Çinko sülfür (zinc-blende) yapısının geleneksel birim hücresi . . . 8
Şekil 1.3. Bozuk altıgen yapısının geleneksel birim hücresi 9

Şekil 4.1. Enerjinin kgrid ve $meshcutoff$ değerlerine göre değişimi 42
Şekil 4.2. $\alpha - MnS$'nin toplam enerjisinin örgü sabitine göre değişimi 43
Şekil 4.3. $\beta - MnS$'nin toplam enerjisinin örgü sabitine göre değişimi 44
Şekil 4.4. $\alpha - MnS$'nin primitif birim hücresi 45
Şekil 4.5. $\beta - MnS$'nin primitif birim hücresi 45
Şekil 4.6. $\gamma - MnS$'nin primitif birim hücresi 45
Şekil 4.7. Birinci brilliouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları 46
Şekil 4.8. $\alpha - MnS$'nin elektronik bant yapısı. Düz çizgiler yukarı spin durumunu, kesikli çizgiler aşağı spin durumunu göstermektedir. 47
Şekil 4.9. $\alpha - MnS$'nin toplam ve parçalı durum yoğunlukları. Düz çizgiler yukarı spin durumlarını; kesikli çizgiler aşağı spin durumlarını göstermektedir. 48
Şekil 4.10. $\beta - MnS$'nin elektronik bant yapısı. Düz çizgiler yukarı spin durumunu, kesikli çizgiler aşağı spin durumunu göstermektedir. 49
Şekil 4.11. $\beta - MnS$'nin toplam ve parçalı durum yoğunlukları. Düz çizgiler yukarı spin durumlarını; kesikli çizgiler aşağı spin durumlarını göstermektedir. 50
Şekil 4.12. $\gamma - MnS$'nin bant grafiği. Düz çizgiler yukarı spin durumunu, kesikli çizgiler aşağı spin durumunu göstermektedir. 51
Şekil 4.13. $\gamma - MnS$'nin toplam ve parçalı durum yoğunlukları. Düz çizgiler yukarı spin durumunu, kesikli çizgiler aşağı spin durumunu göstermektedir. 52
Şekil 4.14. $\alpha - MnS$'nin zorlanma - enerji grafiği 55
Şekil 4.15. $\beta - MnS$'nin zorlanma - enerji grafiği 55

Şekil 4.16. $\gamma - MnS$'nin zorlanma - enerji grafiği 56
Şekil 4.17. $\alpha - MnS$'nin fonon dispersiyon eğrisi 60
Şekil 4.18. $\alpha - MnS$'nin fonon durum yoğunluğu 60
Şekil 4.19. $\beta - MnS$'nin fonon dispersiyon eğrisi 62
Şekil 4.20. $\beta - MnS$'nin fonon durum yoğunluğu 62
Şekil 4.21. $\gamma - MnS$'nin fonon dispersiyon eğrisi 64
Şekil 4.22. $\gamma - MnS$'nin fonon durum yoğunluğu 64

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

C_{ij}	:	Elastik Sabit
DFT	:	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
DOS	:	Durum Yoğunluğu
E_{xc}	:	Değiş-tokuş ve Korelasyon Enerjisi
GGA	:	Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı
LDA	:	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
LSDA	:	Spin Polarizasyonlu Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
MnS	:	Mangan Sülfür
PDOS	:	Parçalı Durum Yoğunluğu
SIESTA	:	Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms
VIBRA	:	SIESTA ile birlikte gelen fonon hesaplama yazılımı
$\rho(r)$	:	Elektron yoğunluğu
LA	:	Boyuna akustik kip
TA	:	Enine akustik kip
LO	:	Boyuna optik kip
TO	:	Enine optik kip
HF	:	Hartree-Fock

1. GİRİŞ

Doğada var olan elementlerin ve bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri çeşitli yöntemler ile teorik olarak belirlenebilmektedir. Bu elementlerin ve bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin teorik olarak belirlenebilmesi, teknolojide ve sanayide birçok kullanım alanı olabilecek malzemelerin geliştirilmesine imkan sağlamaktadır. Aynı zamanda malzemelerin yeni birçok kullanım alanı da ortaya çıkabilmektedir.

Elementlerin ve bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini teorik olarak hesaplayabilmek için malzemedeki atomların özelliklerini ve birbirleriyle nasıl etkileştiklerini iyi kavramak gerekir. Atom ve moleküllerin bu özelliklerinin kavranabilmesi için, öncelikle sistemin incelenmesi ve sistemi betimleyen Schrödinger dalga denkleminin çözülmesi gerekir. Fakat Schrödinger dalga denklemini çözerek sisteme ait dalga denklemini bulmak her sistem için kolay değildir; hatta birkaç sistem haricinde mümkün de olmayabilir. Schrödinger dalga denkleminin analitik olarak çözülebildiği gerçeğe en yakın sistem hidrojen atomudur.

Çok parçacıklı sistemlerde her parçacık için Schrödinger denklemini ayrı ayrı yazmak ve çözmek ise imkansızdır. Bunun yerine çok parçacıklı sistemlerde sistemin toplam dalga fonksiyonu, elektronik dalga fonksiyonu şeklinde yazılmaktadır. Bunu ilk kez 1927 yılında Born ve Oppenheimer öngörmüştür (Born ve Oppenheimer, 1927).

Çok elektron dalga fonksiyonu $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_n)$, daha sonra yerini temel değişken olarak elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$'a bırakmıştır. Sistemin toplam enerjisi gibi birçok değişken bu elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazılabilir. Hohenberg ve Kohn tarafından 1964 yılında geliştirilen bu teoriye "Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi" (DFT) denilmektedir. Bu teorilerde elektronların taban durumları dikkate alındıkları için, bu yöntemlere *ab-initio* yöntemi olarak adlandırılmaktadır.

En çok kullanılan yoğunluk fonksiyonelleri, yerel yoğunluk (LDA) ve genelleştirilmiş gradient (GGA) yaklaşımlarıdır. Siesta (Soler ve arkadaşları, 2002), Abinit (Gonze ve arkadaşları, 2002), Vasp (Kresse ve Hafner, 1993), Wien2k (Blaha

ve arkadaşları, 1990) gibi programlar ab-initio yöntemler temel alınarak hazırlanmış bilgisayar programlarıdır. Bu programlar sayesinde ab-initio hesaplamalar çok kolaylaşmıştır; oldukça karmaşık yapıların hesaplamaları kolaylıkla yapılabilmektedir. Aynı zamanda hesaplama zamanı da bu programların gelişmesi ile son derece kısalmıştır.

Mangan sülfür (MnS) bileşiği, bir 3d geçiş metali olan mangan (Mn) ile periyodik cetvelde p blogunda bulunan sülfür (S) elementlerinin bileşiminden meydana gelir. Manganın elektronik konfigürasyonu şöyledir: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ Bu konfigürasyondan da görülebileceği gibi son yörügesinde 5 tane çiftlenmemiş elektron bulunmaktadır. Son yörüngedeki bu 5 elektron mangan elementine bir toplam spin kazandırmaktadır. Bu spin sayesinde mangan elementi manyetik özellikler gösterebilmektedir.

Manyetik özelliklerinin olması mangan elementine teknolojide çeşitli uygulamalara sahip olabilme özelliği kazandırmıştır. Manyetik bir özelliğe sahip olmayan malzemelerin içine mangan katkılayarak malzemeye manyetik özellik kazandırılabilir.

Sülfür ise 16 atom numarasına sahip olup bir ametaldir. Elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ şeklindedir.

Periyodik cetvelde 3d, 4d ve 5d grubunda bulunan elementlere geçiş metalleri denilmektedir. Bu elementlerin sülfür ile yaptıkları bileşiklere de geçiş metali sülfürleri (transition metal sulphide) olarak adlandırılır. Geçiş metali sülfürleri petrol rafinerisinde katalist olarak da önemli bir rol oynamaktadır. Mangan sülfür bileşiği, geçiş metali sülfürleri sınıfına ait bir yarıiletken bir malzemedir, dolayısıyla teknolojide, güneş ışığı seçici kaplamalar, güneş pillleri, sensörler, optik hafıza elemanları gibi farklı amaçlar için uygulama alanları bulabilmektedir.

MnS bileşiği 3 farklı fazda bulunabilmektedir: α, β ve γ fazları. $\alpha - MnS$ yüzey merkezli basit kübik yapıda, $\beta - MnS$ zinc-blende yapıdadır. Bu iki yapının primitif birim hücrelerinde 2 tane atom bulunmaktadır. Yüzey merkezli kübik yapıdaki $\alpha - MnS$'nin uzay grubu $Fm\bar{3}m(226)$dir. Bu fazdaki MnS'deki mangan atomu $(0,0,0)$, sülfür atomu ise $(1/2,1/2,1/2)$ konumunda bulunmaktadır. Zinc-blende yapının uzay grubu ise $F\bar{4}3m(216)$ olup mangan atomu $(0,0,0)$, sülfür atomu

ise $(1/4, 1/4, 1/4)$ konumunu doldurmaktadır. γ-MnS ise bozuk altıgen (wurtzite) yapıdadır ve primitif birim hücresinde 4 tane atom bulunmaktadır. Wurtzite yapının uzay grubu ise $P6_3Mc(186)$'dır. Mangan atomları $(1/3, 2/3, 0)$ ve $(2/3, 1/3, 1/2)$, sülfür atomları ise $(1/3, 2/3, 0,345)$ ve $(2/3, 1/3, 0,845)$ konumlarını işgal etmektedir.

Bu tez, 5 bölümden oluşmaktadır ve bölümler şunları içermektedir:

GİRİŞ bölümünde mangan sülfür bileşiğinden, bu malzemenin bazı özelliklerinden ve kısaca yoğunluk fonksiyoneli teorisinin tarihçesinden bahsedilmiştir. Daha sonra tezde bahsedilen konulara bir temel oluşturması için özet şeklinde bir teorik kristal bilgisi verilmiştir.

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR bölümünde bir literatür taraması yapılmıştır. Mangan sülfür malzemesi ile ilgili hem deneysel hem de teorik çalışmalardan bu tezin konusuna yakın olanlar ya da bu tezi ilgilendiren konular incelemiştir. Tezde kullanılan birçok deneysel veri için kaynak olarak gösterilen çalışmalar da bu bölümde incelenmiştir.

Bu çalışma boyunca yapılan hesaplamalar ile ilgili teorik bilgiler ve kullanılan yöntemler MATERYAL VE METOD bölümünde incelenmiştir. Çok parçacık problemi ve bu probleme getirilen çözüm önerileri ve yaklaşımlardan, yoğunluk fonksiyoneli teorisinin tarihsel gelişiminden bahsedilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA bölümünde hesaplamalar sonucunda elde edilen sonuçlar verilmiştir. Bu sonuçların deneysel değerler ile karşılaştırılması yapılmıştır. Elde edilen verilerin fiziksel olarak anlamlı olup olmadığına bakılmıştır ve fiziksel yorumları yapılmıştır.

SONUÇLAR bölümünde bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlar özetlenmiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak kullanılan yöntemlerin geçerlilikleri ile ilgili yorum yapılmıştır.

1.1. Temel Teorik Bilgiler

Bu bölümde katıhal fiziğinin, tez ile yakından ilgili konuları verilmektedir. Katıhal fiziğine giriş derslerinin bir özeti yapılmamıştır. Sadece bu tez için temel oluşturan bilgiler verilmektedir. Bu bölüm hazırlanırken, Charles Kittel'ın *Introduction to Solid State Physics* (Kittel, 2005) adlı kitabından ve Çukurova Üniversitesi Fizik Bölümü'nde verilen derslerin notlarından faydalanılmıştır.

1.1.1. Kristal Yapılar

Katılar dışarıdan bakıldığında sürekli ve sert bir cisim gibi görünür, fakat x-ışını kırınımının keşfi ile katıların sürekli bir yapıdan ziyade, atomlardan oluşan periyodik bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Katılar atom ölçeğinde bakıldığında, sürekli ve homojen bir yapıda değil; düzenli olarak tekrarlanan atom öbeklerinden oluşmaktadır. Atomların bu periyodik yapıları, kristal olarak adlandırılmaktadır. Bütün katılar kristal değildir; polikristaller, amorf malzemeler de bulunmaktadır. Kristallerin içinde örgü kusurları da bulunabilmektedir.

Bir kristal, periyodik bir örgünün düğüm noktalarına atomlar ekleyerek elde edilir. Örgü tüm uzayı doldurur ve düğüm noktalarına eklenen atom grupları da birbirinin aynısıdır. Bu atom gruplarına baz denir. Dolayısıyla kristal yapı; bir örgü ve bu örgüdeki düğüm noktalarında bulunan bazlardan oluşmaktadır. Örgü üç boyutlu olduğu için 3 tane öteleme vektörü ile tanımlanabilir: $\mathbf{a_1}$, $\mathbf{a_2}$, $\mathbf{a_3}$. Bu öteleme vektörleri kullanılarak, örgü üzerinde birbirine eşdeğer iki nokta arasında hareket edilebilir.

Örgüye herhangi bir $\mathbf{r}$ noktasından bakıldığında görülen yapı ile bu üç örgü vektörünün tam sayı katlarını alarak elde edilen başka bir $\mathbf{r}'$ noktasından da bakıldığında görülen yapı aynı olmalıdır.

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u_1\mathbf{a_1} + u_2\mathbf{a_2} + u_3\mathbf{a_3} \tag{1.1}$$

Buradaki u_1, u_2 ve u_3 katsayıları keyfi tamsayılardır. Eğer örgüdeki aynı

görünen herhangi iki nokta, uygun katsayılar seçildiği zaman (1.1) eşitliğini sağlıyorsa, örgünün primitif olduğu söylenir. Bu durumda öteleme vektörlerine de primitif örgü vektörleri denir. Kristal yapıyı inşa etmek için de kullanılabilecek en küçük hacim $\mathbf{a_1} \cdot \mathbf{a_2} \times \mathbf{a_3}$'tür. Bu örgü vektörleri de kristal eksenleri olarak kullanılabilir. Primitif kristal eksenlerinin oluşturduğu paralelkenar prizmaya da primitif hücre denir. Primitif hücre, örgüdeki en küçük hacimli hücredir. Primitif hücrenin içindeki atom sayısı belli bir kristal için her zaman aynıdır. Primitif hücrenin hacmi, paralelkenar prizmanın hacmi ile belirlenir:

$$V_c = |\mathbf{a_1} \cdot \mathbf{a_2} \times \mathbf{a_3}| \tag{1.2}$$

Klasik birim hücre ile primitif birim hücre farklı şeylerdir. Hem primitif hücre hem de klasik hücre kullanılarak bütün uzay doldurulabilir; fakat primitif birim hücre, klasik birim hücrenin sahip olduğu simetrilere sahip değildir.

1.1.2. Üç Boyutlu Kristal Yapılar

Nokta simetri gruplarına göre üç boyutta 14 tane farklı örgü tipi belirmektedir. Bu örgüler, örgüyü oluşturan eksenlerin birbirleri ile ilişkilerine bağlı olarak 7 gruba ayrılmaktadır: Triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal ve hekzagonal. En genel yapı triklinik yapıdır; diğer 13 tane ise daha özel yapılardır. Bu örgü tiplerinin yapıları ile ilgili bilgiler Çizelge 1.1.'de verilmektedir.

1.1.3. Kübik Örgü

Kübik örgüde 3 tane örgü tipi bulunmaktadır: Basit kübik, hacim merkezli kübik ve yüzey merkezli kübik örgü. Basit kübik yapıda, sadece kübün köşelerinde atom bulunmaktadır. Yüzey merkezli yapıda, köşedeki atomlara ek olarak, kübün yüzeylerinde atom bulunmaktadır. Hacim merkezli yapıda, köşelerdeki atomlardan başka bir tane de kübün merkezinde atom bulunmaktadır. Kübik kristal örgülerinde

Çizelge 1.1. 14 farklı örgü modeli

Sistem	Örgü Sayısı	Eksenler ve Açılar
Triklinik	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$
		$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$
		$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorombik	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$
		$\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$
		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	3	$a_1 = a_2 = a_3$
		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3$
		$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hekzagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$
		$\alpha = \beta = 90^\circ$
		$\gamma = 120^\circ$

birim hücre geleneksel olarak küp şeklinde alınsa dahi, primitif birim hücre çoğu zaman küp şeklinde değildir. Örgü sabiti a olmak üzere, 3 örgü tipinde de geleneksel birim hücrenin hacmi a^3'tür. Primitif birim hücrelerin hacmi ise, basit kübik yapı için a^3, hacim merkezli kübik için $a^3/2$; yüzey merkezli kübik yapıda ise $a^3/4$'tür. Kübik yapıların karakteristik özellikleri Çizelge 1.2.'de verilmektedir.

1.1.3.1. Kayatuzu Yapısı

Sodyum klorür (NaCl) kristalinin sahip olduğu yapıya kayatuzu yapısı denmektedir. Bu yapıda iki ayrı atom türü, iki ayrı yüzey merkezli kübik örgüye yerleşir. Birinci örgünün düğüm noktalarına birinci tür atomlar yerleştikten sonra, örgü sabitinin yarısı kadar mesafeye de ikinci türden atom yerleşerek ikinci örgüyü oluşturur.

Çizelge 1.2. Kübik yapıların karakteristik özellikleri

	Basit Kübik	Hacim Merkezli	Yüzey Merkezli
Klasik birim hücrenin hacmi	a^3	a^3	a^3
Hücre başına örgü noktası	1	2	4
Primitif hücrenin hacmi	a^3	$a^3/2$	$a^3/4$
En yakın komşu sayısı	6	8	12
En yakın komşu uzaklığı	a	$0,866a$	$0,707a$
Paketleme faktörü	$0,524$	$0,680$	$0,740$

Kayatuzu yapısında her bir atom, 6 adet diğer türden atom ile çevrelenmiştir; bu atomlar bir oktahedron oluştururlar. Bu yapının uzay grubu $Fm\bar{3}m$ (no:225)'dir. Mangan sülfür için primitif hücredeki 2 atomun konumları:

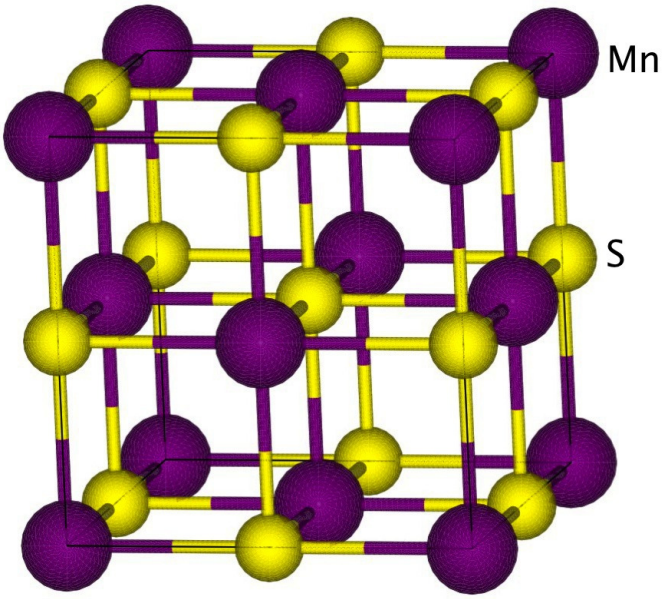
Mn$\rightarrow (0, \quad 0, \quad 0)$
S$\rightarrow (1/2, \quad 1/2, \quad 1/2)$

Kayatuzu yapısının geleneksel birim hücresi Şekil 1.1.'de görülmektedir.

1.1.3.2. Zinc-blende Yapısı

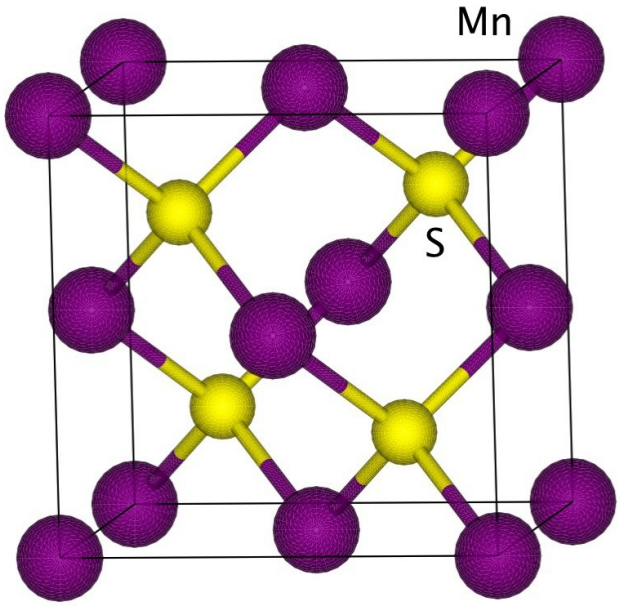
Zinc-blende yapısı da kayatuzu gibi yaygın bir yapıdır. Kayatuzu yapısında olduğu gibi, iki tane yüzey merkezli kübik örgüden oluşmaktadır. Zinc-blende yapıda içiçe geçen bu iki örgünün birbirine göre konumu, zinc-blende yapıyı kayatuzu yapısından ayırır. Zinc-blende yapıda her atomun etrafında diğer türden 4 adet atom bulunur; bu atomlar da tetragonal bir şekil oluştururlar. Bu yapının uzay grubu $F\bar{4}3m$ ya da *International Tables for Crystallography*'deki numarasıyla 216'dır. Mangan sülfürde pimitif hücredeki 2 atomun konumları şöyledir:

Mn$\rightarrow (0, \quad 0, \quad 0)$
S$\rightarrow (1/4, \quad 1/4, \quad 1/4)$



Şekil 1.1. Kayatuzu yapısının geleneksel birim hücresi

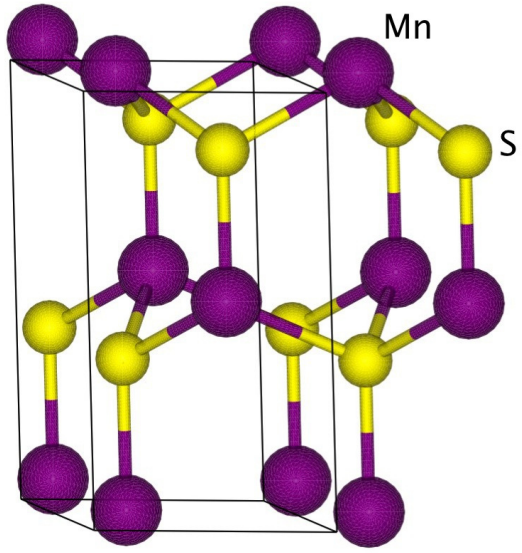
Zinc-blende yapısının geleneksel birim hücresi Şekil 1.2.'de görülmektedir.



Şekil 1.2. Çinko sülfür (zinc-blende) yapısının geleneksel birim hücresi

1.1.4. Hekzagonal Yapı

Sıkı paketli hekzagonal yapıda (hexagonal close packing) (hcp) paketleme faktörü $0,74$'dür. Başka herhangi bir yapı, bu paketleme faktöründen daha yükseğine, yani daha yoğun bir yapıya sahip değildir. Bu yapıda atomlar bir altıgen oluştururlar, bu altıgenin ortasındaki boşluğa da bir atom daha oturur. Sonra bu şekilde oluşturulan yüzeyin altına, aynı şekilde oluşmuş başka bir yüzey, üstteki atomların arasındaki boşlukları dolduracak şekilde yerleşir. Böylece aşağıdaki yüzeydeki bir atom, yukarıdaki yüzeye ait 3 atom ile temas halinde olur. Bozuk altıgen yapısının geleneksel birim hücresi Şekil 1.3.'de görülmektedir.



Şekil 1.3. Bozuk altıgen yapısının geleneksel birim hücresi

Üst üste oturan altıgenlerden birisi kenara kaydığı için, bu yapıya bozuk altıgen denmektedir. Primitif birim hücresindeki 4 tane atomun konumu şöyledir:

Mn$\rightarrow (1/3,\ \ 2/3,\ \ 0,0)$
Mn$\rightarrow (2/3,\ \ 1/3,\ \ 1/2)$
S$\rightarrow (1/3,\ \ 2/3,\ \ 0,345)$
S$\rightarrow (2/3,\ \ 1/3,\ \ 0,845)$

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Deneysel Çalışmalar

Sigrid Furuseth ve Arne Kjekshus'un 1965 yılında yaptıkları çalışmada, $\alpha - MnS$, $\beta - MnS$, $\gamma - MnS$ ve MnS_2 kristalleri deneysel olarak sentezlenmiştir. X ışınları analizi ile yapılan çalışmalarında $\beta - MnS$ için örgü sabiti $a = 5,60\ \AA$, $\gamma - MnS$ için $a = 3,98\ \AA$ ve $c = 6,44\ \AA$, $c/a = 1,61$ olarak belirlenmiştir. $\beta - MnS$ ve $\gamma - MnS$'nin sırasıyla 200 °C ve 300 °C'de $\alpha - MnS$'ye dönüştüklerini söylemişlerdir. Bu çalışmada sıcaklığın artırılması ile örgü sabitinin de arttığı belirtilmiştir (Furuseth ve Kjekshus, 1965).

Oidor-Juarez ve arkadaşları 2002 yılında *radyo frekanslı sputtering* yöntemiyle $\gamma - MnS$ filmleri üreterek üzerinde ölçümler yapmışlardır. $\gamma - MnS$ için oda sıcaklığında yasak enerji aralığını $E_g = 3,47\ eV$ olarak belirlemişlerdir (Oidor - Juarez ve ark, 2002).

X-ışınları analizi kullanılarak yapılan başka bir çalışmada, kaya tuzu yapısındaki MnS'nin en küçük birim hücre hacmine sahip olduğu ve MnS'nin 3 fazı arasında en kararlı yapıya sahip olduğu belirtilmiştir. Uygun koşullar sağlandığında β ve γ fazlarının da daha kararlı bir faz olan α fazına dönüştüğünden bahsedilmiştir (Zhang ve ark., 2003).

Yu ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptıkları deneysel çalışmada GaAs üzerinde büyütülerek elde edilen $\alpha - MnS$'nin X-ışınları kırınımı ile incelenmesi sonucunda $\alpha - MnS$'nin yasak enerji aralığı oda sıcaklığında $3,3\ eV$ olarak belirlenmiştir (Yu ve ark, 2007).

MnY (Y=S, Se, Te) malzemelerinin photoemission ve inverse-photoemission spektrumları incelenerek yapılan çalışmada Sato ve arkadaşları kaya tuzu formundaki MnS'nin yasak bant aralığını $2,7\ eV$ olarak belirlemişlerdir (Sato ve ark., 1996).

Gümüş ve arkadaşları tarafından, 2007 yılında kimyasal depolama yöntemi (CBD) ile oda sıcaklığında MnS'nin ince filmlerini hazırlanmıştır. X-ışını anali-

zlerinden filmlerin, kristal ve hekzagonal yapıda oldukları anlaşılmıştır. Filmlerin soğurma spektrumu ölçümlerinden, doğrudan bant aralığına sahip oldukları ve yasak enerji aralığının $3,7-3,9\ eV$ aralığında değiştiği belirtilmiştir. (Gümüş ve ark., 2007)

2.2. Teorik çalışmalar

R. I. Hines ve arkadaşları 1997'deki çalışmalarında MnS'nin manyetik özellikleri ile ilgili hesaplamalar yapmışlardır. Spin polarizasyonlu Hartree-Fock teorisi kullanılarak yapılan çalışmalarında MnS'nin üç fazının da manyetik fazlarını doğru olarak tahmin ettikleri belirtilmiştir. α-MnS için AF_2, β-MnS ve γ-MnS için AF_3 manyetik durumları belirlenmiştir. MnS'nin yalıtkan doğası da bu çalışmada öngörülmüş. Yine bu çalışmada Hartree-Fock (HF) hesaplamaları ve HF ve korelasyon düzeltmeleri eklenmiş hesaplamalar (HF+corr.) ile MnS'nin üç fazı için örgü sabitleri belirlenmiş ve bu değerler deneysel değerler ile kıyaslanmıştır (Hines ve ark., 1997). MnS'nin üç fazı için toplam örgü enerjileri belirlenmiş, bu enerjiler sıralamaya koyulduğunda

$$E_{HF}(wurtzite) < E_{HF}(zinc-blende) < E_{HF}(kayatuzu) \tag{2.1}$$

sonucunu elde etmişler, fakat bunun deneysel geometriler ile çelişkili olduğunu belirtmişlerdir:

$$E_{HF}(kayatuzu) < E_{HF}(wurtzite) < E_{HF}(zinc-blende) \tag{2.2}$$

Tappero ve Lichanot'ın 1998'de α-MnS ile ilgili yaptıkları çalışmada, CRYSTAL95 kodu ile α-MnS'nin geometrik ve elektronik özellikleri araştırılmıştır. α-MnS'nin ferromagnetik durumu göz önüne alınarak, spin polarizasyonlu hesaplamalar yapılabilemesi için, CRYSTAL95 kodunda bulunan Unrestricted Hartree-Fock yaklaşımı kullanılmıştır.

Yine CRYSTAL95 kodunda bulunan DFT yöntemi ve değiş-tokuş, korelasyon düzeltmeleri için de yerel yoğunluk yaklaşımı ve genelleştirilmiş gradient yaklaşımı kullanılarak, malzemenin ferromagnetik durumda özellikleri belirlenmiştir.
Kullanılan bu farklı yaklaşımlar altında malzemenin hesaplanan örgü sabitleri ile deneysel değerler karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmalarına göre genelleştirilmiş gradient düzeltmeleri eklendiği zaman DFT ve Hartree-Fock (HF) yöntemlerinin deneysel değerler ile büyük bir uyum içerisinde olduğu belirtilmiştir.
MnS'nin elektronik yapısı ile ilgili hesaplamalarında, sistemin yük ve spin haritalarını çizmişlerdir. Bant yapısı ile ilgili hesaplamalarda yine farklı yöntemlerle elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Buna göre HF ile elde edilen bant şemasında 11 eV gibi bir yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. DFT ile yapılan hesaplamalarda ise bundan 7 kez daha küçük olan $1,5$ eV değerine ulaşılmıştır. Bu değerin de fotoemisyon verilerinden elde edilen yasak enerji aralığı değerinden $1,2$ eV kadar küçük olduğu söylenmiştir (Tappero ve Lichanot, 1998).

Raybaud ve arkadaşları 30'dan fazla 3d geçiş metalinin sülfürlü bileşikleri ile 1997 yılında bir yoğunluk fonksiyoneli çalışması yapmışlardır. Bileşiklerin yapısal özelliklerinin incelendiği bu çalışmada kod olarak VASP (Kresse ve Hafner, 1993) kullanılmıştır. Mangan sülfürün hesaplamalarını yaparken deneysel örgü sabiti değeri olarak $5,240$ $\AA$ alınmıştır. Yerel yoğunluk yaklaşımı altında yapılan hesaplamada örgü sabitinin optimize değeri $4,719$ $\AA$ olarak bulunmuştur. Hesaplanan hücre hacminin, deneysel hücre hacmine oranı ise $0,67$ elde edilmiştir. Bu çalışmada da mangan sülfürün bozuk altıgen (wurtzite) fazı ile kayatuzu fazı arasında kararlılık bakımından hesaplamaların yanlış sonuçlar verdiği belirtilmiştir: Deneylere göre kayatuzu fazının mangan sülfürün en kararlı fazı olması gerekirken, hesaplamalarda bozuk altıgen fazı daha düşük enerjili çıkmaktadır (Raybaud ve arkadaşları, 1997).
Yukarıdaki çalışmanın devamı niteliğindeki ikinci bir çalışmada ise aynı malzemelerin elektronik özellikleri hesaplanmıştır.

D. Hobbs ve J. Hafner, 1999'da yaptıkları yoğunluk fonksiyoneli çalışmasında, aralarında MnS'nin de bulunduğu, sülfür ile bileşik yapan geçiş metallerini incelemişlerdir. Bu çalışmada sodyum klorür yapısındaki MnS'nin yüksek spinli an-

tiferromanyetik yapıda olduğu öngörülmüştür. Fakat yasak bant aralığının deneysel değerden küçük bulunduğu belirtilmiştir. ($\sim 1\ eV$) örgü enerjisi hesaplamalarında atom başına düşen enerji miktarını $-6,425\ eV$ olarak belirlemişlerdir. Ferromanyetik ve antiferromanyetik yapılarda MnS'nin manyetik olmayan yapısına göre $0,55\ eV/atom$ daha düşük enerjili olduğunu söylemişlerdir. Manyetik durum göz önüne alındığında atom başına düşen hacimde %30 artış olduğu gözlenmiştir. Manyetik momentler ferromanyetik fazda $3,97\ \mu_B$, antiferromanyetik fazda ise $\pm 4,08\ \mu_B$ olarak belirlenmiştir. Atom başına düşen hacim de $17,99\ \AA$ olarak belirlenmiştir. GGA ile yapılan hesaplamada elde edilen birim hücre hacmi ile deneysel birim hücre hacminin oranı $0,718$ olarak bulmuşlardır (Hobss ve Hafner, 1999).

3d geçiş metalleri ile ilgili DFT+U çalışmalarında kayatuzu yapısındaki mangan sülfürün yasak enerji aralığının doğru öngörüldüğü belirtilmiştir (Rohrbach ve arkadaşları, 2003). VASP programı kullanılarak 2003 yılında gerçekleştirilen çalışmada yaklaşım olarak GGA kullanıldığında, hücre hacminin %7 oranında düşük öngörüldüğü ve yasak enerji aralığının da 1 eV olarak hesaplandığı belirtilmiştir.
Rohrbach ve arkadaşlarının bu çalışmalarında ise LDA+U ve GGA+U hesaplamaları yapmışlardır. LDA+U hesaplamalarında hücre hacminin, yasak enerji aralığının deneylere daha yakın sonuçlar verdiği belirtilmiştir. GGA+U çalışmalarında ise sonuçların deneysel değerlere çok daha yakın olduğu, fakat yine de tam olarak deneysel değerlere ulaşılamadığı belirtilmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

Bu bölümde bir katının çeşitli özelliklerinin belirlenebilmesi için gereken teorik altyapı ile ilgili bilgi verilmektedir. Çok cisim problemi ile başlayarak, bu problemin çözülebilmesi için kullanılan yaklaşımlar ve daha sonra yoğunluk fonksiyoneli teorisi incelenecektir.

3.1. Çok Cisim Problemi

N tane elektron ve Z tane çekirdek barındıran bir katının Hamiltonianini şu şekilde yazabiliriz:

$$H = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{j=1}^{Z} \frac{1}{2M_j}\nabla_j^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{Z} \frac{Z_j}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_j|} + \sum_{i<j}^{N} \frac{1}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} + \sum_{i<j}^{Z} \frac{Z_i Z_j}{|\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j|} \quad (3.1)$$

Yukarıdaki eşitlikte M_j çekirdeklerin kütlelerini, Z_i çekirdeklerin atom numaralarını, $\boldsymbol{r}_i$ elektronların, $\boldsymbol{R}_i$ de çekideklerin koordinatlarını göstermektedir. Elektronun yükü ve kütlesi 1 alınmıştır.

İlk iki terim sırasıyla elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerjilerini göstermektedir. Üçüncü terim elektron - çekirdek etkileşmesini, dördüncü terim elektron - elektron etkileşmesini ve beşinci terim de çekirdek - çekirdek etkileşmesini gösteren Coulomb ifadeleridir. Bu Hamiltonianin çözümü çok cisim dalga fonksiyonunu verir:

$$H\psi(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{R}_i) = E\psi(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{R}_i) \quad (3.2)$$

Bu Hamiltonianin çok fazla sayıda değişken içermesi problemin çözülmesini çok zorlaştırır. Problemin çözülebilmesi için çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir.

3.1.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Born ve Oppenheimer bu problemin çözümünü kolaylaştırmak için bir yaklaşım geliştirmiştir (Born ve Oppenheimer, 1927). Bu yaklaşımın temelinde elektronların ve çekirdeklerin kütleleri arasındaki farkı gözetir. Elektronun kütlesi, protonun kütlesinin 1836'da 1'idir. Bu durumda elektronların hızı ile çekirdeklerin hızları arasında büyüklük olarak ciddi farklar vardır. Buna göre çekirdeklerin sabit olduğu ve elektronların hareket ettiği bir sistem düşünülebilir. Bu sistemde çekirdeklerin bir hareket enerjisi olmayacağı için (3.1) eşitliğindeki ikinci terim ihmal edilir. Çekirdekler hareketsiz kabul edildikleri için, birbirlerine göre konumları da sabittir: Bu durumda eşitlik (3.1)'deki çekirdek - çekirdek Coulomb etkileşmesi olan beşinci terim de bir sabit halini alır. Bu sabit de Hamiltonianden çıkarılabilir. Yukarıdaki durumlar göz önüne alındığında Hamiltonian

$$H_{el} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{Z} \frac{Z_j}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_j|} + \sum_{i<j}^{N} \frac{1}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} \tag{3.3}$$

halini alır. Bu eşitlik, sabit çekirdeklerin potansiyel alanında hareket eden elektronların Hamiltonianidir.

$$H_{el}\,\psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = \varepsilon_{el}\,\psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) \tag{3.4}$$

ε_{el} ifadesi elektronların enerjisini gösterir. Çekirdekler arasındaki itme ile birlikte toplam enerji

$$\varepsilon_{toplam} = \varepsilon_{el} + \sum_{i<j}^{Z} \frac{Z_i Z_j}{|\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j|} \tag{3.5}$$

şeklinde ifade edilir.

3.1.2. Hartree Yaklaşımı

Çok elektron sistemini çözmek için Hartree tarafından farklı bir yaklaşım geliştirilmiştir. Sistemdeki yakın elektronlar birbirleri ile etkileşmesi kendilerine uzak olan elektronlarla etkileştiklerinden daha güçlü olarak etkileşirler.

Hartree sistemin çok elektron dalga fonksiyonunu tek elektronların dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazmıştır:

$$\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_n) = \prod_{i=1}^{N} \psi_i(\boldsymbol{r}_i) \tag{3.6}$$

3.2. Ab-Initio Psödo Potansiyel Methodu

Bilgisayar teknolojisindeki hızlı gelişmeler bilgisayarlı malzeme bilimi şeklinde yeni bir disiplinler arası dalın doğmasına sebep oldu. Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin geliştirilmesi ile birlikte ise malzeme bilimi bugünkü başarısına ulaştı. DFT ile ilgili bilgisayar uygulamaları ve hesaplama teknikleri insanlara kompleks malzemeleri de çalışabilme imkanı sundu. Bu yöntemler arasında düzlem dalga psödo potansiyel tekniği, hesaplamalı katıhal fiziği dalında popüler bir yöntem olarak belirdi. Malzemeleri ve süreçleri daha iyi anlamamıza imkan tanıyan bu yöntem, deneysel bulguların anlaşılmasını da kolaylaştırdı.

3.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi, Hohenberg ve Kohn'un 1964'de yazdığı makale ve Kohn ve Sham'ın 1965'de yazdığı makaleler ile geliştirildi. Malzemelerin temel durum özelliklerini tanımlamada çok başarılı bir yaklaşımdır. Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin, standart bulk malzemelerin yanında proteinler, karbon nanotüpler ve grafen

gibi kompleks yapılara da uygulanabilmesi bu kadar başarılı olmasını sağlamıştır.

Çok elektron dalga fonksiyonu, sistem ile ilgili sahip olabileceğimiz bütün bilgiyi içermektedir, fakat çoğu zaman bu bilgi, bizim istediğimizden daha fazladır. Bu dalga fonksiyonu birçok değişkene bağlı bir fonksiyon olduğu için, hesaplamak, depolamak ve üzerinde işlem yapmak gibi işler kolay değildir. DFT'nin temel fikri, etkileşen bir elektron sistemini, bu çok parçacık dalga fonksiyonu ile değil, sistemin elektron yoğunluğu ile tanımlamaktır. N tane elektron olan bir katıda, elektronlar Pauli dışarlama ilkesine uyarlar ve Coulomb potansiyeli ile de birbirlerini iterler. Böyle bir sistemde $3N$ serbestlik derecesi olacaktır. Bunun yerine sistemin elektron yoğunluğu kullanılırsa, sadece x, y ve z uzaysal koordinatlari yeterli olur ve bu da 3 tane serbestlik derecesi eder.

DFT'de esas önemli olan nokta, değiş - tokuş ve korelasyon potansiyelini (E_{xc}) belirleyen yaklaşımlardır. Bu değiş - tokuş ve korelasyon potansiyeli, Pauli ve Coulomb etkileşmesini, elektronların elektrostatik etkileşmesinden öteye taşır. Değiş - tokuş ve korelasyon potansiyelini tam olarak tanımlayabilmek demek, çözülmesi kolay olmayan çok parçacık problemini, kolayca ve tam olarak çözebilmek demektir.
Değiş - tokuş ve korelasyon enerjisi, sistemin toplam enerjisine göre küçük bir yüzde olduğu halde, sistemin kimyasal bağlanma enerjisi veya atomizasyon enerjisinin belirlenmesinde çok önemlidir. E_{xc} bir çeşit atomlar arası yapıştırıcı görevi görür: yapıştırıcı olmadan atomlar birbirlerine zayıfca bağlanırlar. Dolayısıyla tam bir E_{xc} belirlemek, DFT için temel bir işlemdir.

3.3.1. Thomas - Fermi Modeli

1927 yılında Llewellyn Thomas ve Enrico Fermi tarafından bir modeldir. Dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunuğu kullanılmıştır. Atomdaki elektronların dağılımına yaklaşım yapabilmek için istatistik bir model yapmışlar. Bu modelde, atomdaki elektronların dağılımı homojen olmasa bile, belirli bir küçük hacim için elektronların homojen dağıldığı düşünülmüştür. Fakat yine de yerel elektron

yoğunluğunun, bu her küçük hacimde farklı olduğu göz önünde bulundurulmuştur.

Daha sonra elektronların toplam kinetik enerjisinin, sadece bu elektron yoğunluğu ile ifade edilebildiği görülmüştür. Bu kinetik enerjiye de potansiyel enerji için klasik ifadeleri eklemişlerdir. Coulomb etkileşmesi olan bu ifadeler de elektron yoğunluğu cinsinden ifade edilebilmiştir. Böylece atomun toplam enerjisi elektron yoğunluğuna bağlı olarak ifade edilebilmiş.

Bu model bazı sonuçlar vermiş, fakat değiş - tokuş ve korelasyon enerjilerini barındırmadığı için eksik kalmıştır.

3.3.2. Hohenberg - Kohn Teorisi

Hohenberg ve Kohn 1964 yılında, harici bir potansiyel alanında etkileşen elektron gazını inceledikleri bir makale yayımladılar (Hohenberg ve Kohn, 1964). Elektron yoğunluğunu temel değişken alarak, sistemin toplam enerjisinin elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak yazılabileceğini ispatladılar. Bu toplam enerjinin minimize edilmesi ile sistemin temel durum enerjisi elde edildi. Hohenberg ve Kohn'un çalışması iki teorinin ispatından oluşmaktadır:

- Temel durum yük yoğunluğunun tekliği
- Varyasyon teorisi

Fonksiyon, bir sayıyı başka bir sayıya bağlayan bir kuraldır. $y = f(x)$ fonksiyonunda x sayısı y sayısı ile ilişkilendirilmiştir. Fonksiyonel ise, bir fonksiyonu bir sayıya bağlayan bir kuraldır. Mesela, parçacık sayısı ile parçacık yoğunluğu fonksiyonu:

$$N = \int n(\mathbf{r}) d^3 r = N[n]$$

şeklinde bağlanır. Burada $n(\mathbf{r})$ fonksiyonunun argümanı ilgisiz bir değişkendir. Çünkü fonksiyonel fonksiyonun kendisine bağlıdır, değişkene değil.

Yani $F[n(\mathbf{r})]$ ile $F[n(\mathbf{r}')]$ arasında bir fark gözetilmez. Başka bir önemli durum da fonksiyonelin bir değişkene bağlı olduğu durumdur:

$$V_H[n](\mathbf{r}) = q^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r'$$

eşitliğinde, $\mathbf{r}$ değişkeninin her değeri için $V_H[n](\mathbf{r})$'a bir değer atanır (Capelle, 2002).

Herhangi bir kuantum mekaniksel problemin çözümü ψ dalga fonksiyonunun belirlenmesi ile mümkündür. Dalga fonksiyonu sisteme ait tüm bilgileri elde edebileceğimiz temel bir değerdir. Fakat dalga fonksiyonu deneysel olarak ölçülemeyen bir niceliktir. N elektronlu bir sistem için dalga fonksiyonunu belirlemek, çok büyük hesaplama gücü isteyen bir iştir. Çözülmesinin güçlüğünün yanında, sonucun anlaşılması açısından da elverişli olmayan bir yöntemdir. Temel değişken olarak $\rho(r)$ elektron yoğunluğunu seçmek bizi bu ciddi hesaplama güçlüğünden kurtarır.
N elektronlu ve Z çekirdekli bir sistemin Hamiltonianini daha önce (3.1) denklemi ile vermiştik. Born - Oppenheimer yaklaşımında olduğu gibi çekirdekler hareketsiz düşünülürse, çekirdeklerin kinetik enerjileri sıfır olur ve aralarındaki Coulomb etkileşmesi potansiyeli de bir sabit halini alır. Bu durumda sistemin Hamiltoniani elektronların Hamiltonianine indirgenir.

Bu durumda özdeğer problemi

$$H_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \tag{3.7}$$

halini alır. Sistemin toplam enerjisi de

$$E_{top} = E_{el} + E_{\text{çekirdek}} \tag{3.8}$$

olur. Buradaki $E_{\text{çekirdek}}$ denklem (3.5)'deki ikinci terimdir ve bir sabittir.
Elektron yoğunluğu ile ilgili olarak 3 önemli özellik vardir:

1. Elektron yoğunluğu $\rho(r)$, sistemdeki parçacıkların toplam sayısı üzerinden normalize edilir:

$$\int \rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} = N \tag{3.9}$$

2. $\rho(\boldsymbol{r})$, iyon merkezlerinde maksimuma ulaşır.

3. $\rho(\boldsymbol{r})$, $\boldsymbol{R}_k$ koordinatlarındaki çekirdeklerin yükleri ile ilgili bilgi de verir.

Böylece $\rho(\boldsymbol{r})$ sistemdeki tek değişken olarak, sistemin tam bir tanımını verir.
$\rho(\boldsymbol{r})$ temel durumda şöyle belirlenir:

$$\rho(\boldsymbol{r}) = N\int |\psi(\boldsymbol{x}_1,\boldsymbol{x}_2,\boldsymbol{x}_3,\cdots,\boldsymbol{x}_N)|^2 d\boldsymbol{x}_1 d\boldsymbol{x}_2 ... d\boldsymbol{x}_N \tag{3.10}$$

Hohenberg - Kohn teorisi, elektron yoğunluğunun tek başına sistemin Hamiltonian operatörünü belirlediğini kanıtlar. Hohenberg ve Kohn, 1964 yılındaki yayınlarında, harici bir $v(r)$ potansiyeli etkisindeki elektron gazını incelediler ve Hamiltoniani şu şekilde verdiler:

$$\begin{aligned} H &= T+V+U \\ T &\equiv \frac{1}{2}\int \boldsymbol{\nabla}\psi^*(\boldsymbol{r})\boldsymbol{\nabla}\psi(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \\ V &\equiv \int v(\boldsymbol{r})\psi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \\ U &= \frac{1}{2}\int \frac{d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\psi^*(\boldsymbol{r})\psi^*(\boldsymbol{r}')\psi(\boldsymbol{r}')\psi(\boldsymbol{r}) \end{aligned}$$

3.3.2.1. Temel Durum Yük Yoğunluğunun Tek Olması

Bu teorem sadece bir tane temel durum yük yoğunluğunun, sistemin harici potansiyel alanını doğurabileceğini söyler. $\rho(\boldsymbol{r})$, N tane elektronun $v_1(\boldsymbol{r})$ potansiyel

alanındaki dejenere olmayan temel durum yük yoğunluğu olsun. Bu yük yoğunluğuna denk gelen temel durum dalga fonksiyonu ψ_1 ve temel durum enerjisi de E_1 olsun.

$$\begin{aligned} E_1 &= \langle \psi_1 \mid H_1 \mid \psi_1 \rangle \\ &= \int v_1(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} + \langle \psi_1 \mid (T+U) \mid \psi_1 \rangle \end{aligned} \tag{3.11}$$

Burada H_1, v_1 potansiyeline denk gelen Hamiltoniani ve T ve U harfleri ise sırasıyla kinetik enerji ve etkileşme enerjisi operatörlerini temsil etmektedir.
Şimdi aynı yük yoğunluğuna etki eden ikinci bir potansiyel daha olsun: $v_2(\boldsymbol{r}) \neq v_1(\boldsymbol{r}) + sabit$. Bu potansiyele ait temel durum dalga fonksiyonu ψ_2 ve temel durum enerjisi de E_2 olur.

$$E_2 = \int v_2(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} + \langle \psi_2 \mid (T+U) \mid \psi_2 \rangle \tag{3.12}$$

ψ_1 dejenere olmadığından Rayleigh-Ritz prensibi ψ_1 için şu eşitsizliği verir:

$$\begin{aligned} E_1 &< \langle \psi_2 \mid H_1 \mid \psi_2 \rangle \\ &= \int v_1(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} + \langle \psi_2 \mid (T+U) \mid \psi_2 \rangle \\ &= E_2 + \int [v_1(\boldsymbol{r}) - v_2(\boldsymbol{r})]\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \end{aligned} \tag{3.13}$$

Aynı yöntem tersten tekrarlanırsa

$$E_2 \leq \langle \psi_1 \mid H \mid \psi_1 \rangle = E_1 + \int [v_2(\boldsymbol{r}) - v_1(\boldsymbol{r})]\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \tag{3.14}$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik (3.13) ile (3.14)'ü toplarsak

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 \tag{3.15}$$

sonucunu elde ederiz ki bu mantıksız bir sonuçtur. Bu sonuçtan aynı $\rho(\boldsymbol{r})$'ı verecek iki farklı potansiyel alanı olmayacağı sonucuna ulaşırız.

3.3.2.2. Varyasyon Teorisi

Varyasyon prensibi $\rho(\boldsymbol{r})$'ın fonksiyoneli olan tek bir temel durum enerjisinin olabileceğini söyler. $\rho(\boldsymbol{r})$'ın fonksiyoneli olan temel durum enerji fonksiyonu, sadece $\rho(\boldsymbol{r})$ doğru temel durum yük yoğunluğu olduğu zaman doğru temel durum enerjisinin hesaplanmasını sağlar. Varyasyon teoremi, bu doğru temel durum yük yoğunluğunun bulunması için kullanılır.

3.3.3. Kohn - Sham Eşitliği

Kohn ve Sham tarafından 1965 yılında önerilen yaklaşım şöyledir: Orjinal çok parçacık problemini etkileşmeyen tek parçacık problemi ile değiştirmek.

Bu yaklaşım serbest haldeki (etkileşmeyen) tek parçacık yöntemlerini kullanarak çok parçacık sisteminin özelliklerinin hesaplamasını sağlar. Pratik olarak da bu yaklaşım ciddi başarılı sonuçlar veren eşitlikler üretmiştir.

Kohn-Sham yaklaşımı, etkileşen sistemin temel durum yük yoğunluğunun, başka bir etkileşmeyen sisteminkine eşit olacağını kabul eder. Böylece tam olarak çözülebildiği düşünülen tek parçacık (etkileşmeyen parçacık) eşitliklerini kullanmamızı sağlar. Bu eşitlikleri çözerek orjinal sistemin temel durum yük yoğunluğunu ve temel durum enerjisini hesaplayabiliriz. Bu hesaplamanın kesinliği, kullanılan değişim ve korelasyon fonksiyonelinin yaklaşımları ile sınırlıdır.

Bu Kohn-Sham yaklaşımı, katılar için veya büyük molekül sistemleri için "ilk prensip" (first principle) denilebilecek öngörüler yapmaya kalkışan bir çok hesapla-

maya temel oluşturdu.
Kohn-Sham yaklaşımı iki varsayım üzerine kuruludur:

1. Gerçek temel durum yük yoğunluğu, başka bir etkileşmeyen parçacıklar sisteminin temel durum yük yoğunluğu ile temsil edilebilir.

2. Yardımcı sistemin Hamiltonianinin sıradan bir kinetik enreji operatörü ve bir $V_{eff}^{\sigma}(\boldsymbol{r})$ yerel potansiyel operatörü vardır. Bu $V_{eff}^{\sigma}(\boldsymbol{r})$ potansiyeli, $\boldsymbol{r}$ konumundaki σ spinli elektrona etki eden potansiyeldir.

Esas hesaplamalar yardımcı sistem (etkileşmeyen parçacıkların sistemi) üzerinde, yardımcı sistemin Hamiltoniani ile yapılır.

$$\hat{H}^{\sigma} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{\sigma}(\boldsymbol{r}) \tag{3.16}$$

Çok parçacık sistemi ile ilgili bütün etkiler, değişim ve korelasyon enerjisine dahil edilir (Martin, 2004).

3.3.4. Değiş - Tokuş ve Korelasyon Enerjileri (Exchange and Correlation)

Elektronlar aynı yüke sahip parçacıklar oldukları için, Coulomb etkileşmesine bağlı olarak birbirlerini itmelerini bekleriz. Dolayısıyla elektronların hareketleri birbirlerine bağlıdır. Yani etkileşmeyen parçacıkların denklemlerini yazdığımız gibi etkileşen elektronların denklemlerini yazamayız.

Elektronlar fermiyon oldukları için, elektronlardan oluşan bir çok parçacık sistemi, Pauli ilkesine göre, anti simetrik bir dalga fonksiyonuna sahip olmalıdır. Yani aynı spine sahip elektronlar, Pauli dışarlama ilkesine göre birbirlerini itmelidir. Bu iki etki birlikte düşünüldüğünde, sistemin sadece Coulomb etkileşmesi düşünülerek yazılan enerjisini azaltırlar.

Değiş - tokuş ve korelasyon enerjisi E_{xc}, değiş - tokuş ve korelasyon olmak üzere iki ayrı terimin toplamıdır:

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n] \tag{3.17}$$

3.3.5. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Yerel yoğunluk yaklaşımı, tarihi olarak ya da pratik olarak en önemli yaklaşım yöntemidir.

Homojen olmayan elektron gazı sisteminde, yük yoğunluğu $\rho(\boldsymbol{r})$ olarak alınırken, yerel yoğunluk yaklaşımı kullanıldığında sabit bir ρ alınır. Sistemdeki her noktanın ve bu noktaların etrafındaki noktaların da belirli bir yük yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir ve etkileşmeleri bu şekilde dikkate alınır. Yani bu yaklaşımın temeli homojen bir elektron gazı kullanmaktır. Dolayısıyla düzgün bir harici potansiyel alanında bulunan homojen bir elektron sistemi düşünülürse, tam bir sonuç verebilir. İdeal bir metal modeli, pozitif iyonların potansiyel alanında bulunan değerlik elektronlarının bir sistemidir. Böyle metaller için düzgün elektron gazı modeli iyi bir modeldir. Dolayısıyla yerel yoğunluk yaklaşımı metaller için iyi çalışmaktadır.
Bu yaklaşımda değişim ve korelasyon enerjisi $E_{xc}[\rho(\boldsymbol{r})]$, uzaydaki her noktanın katkılarından oluşmaktadır.

$$E_{xc}[\rho(\boldsymbol{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \tag{3.18}$$

Buradaki ε_{xc} elektron başına değişim-korelasyon enerjisidir.

3.3.6. Spin Polarizasyonlu Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LSDA)

Spin polarizasyonlu yerel yoğunluk yaklaşımı da değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için yapılan bir yaklaşımdır. Uzaydaki her noktanın bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu düşünülür.

Spin polarizasyonlu bir sistemde 2 tane yoğunluk hesaplamalara girer: ρ_a ve ρ_b Toplam yoğunluk ise bu ikisinin toplamıdır: $\rho = \rho_a + \rho_b$
Buna göre değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_a, \rho_b] = \int dr\rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho_a, \rho_b)$$

şeklinde verilir.

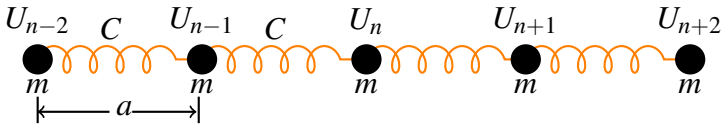
Toplam spini olan sistemlerde spin polarizasyonlu yerel yoğunluk yaklaşımını kullanmak gerekir.

3.4. Örgü Titreşimleri

Kristallerde atomlar, bulundukları ortamın sıcaklıklığından dolayı, sürekli titreşim halindedir. Atomların bu titreşimleri de örgüde belirli hareketler meydana getirmektedir.

3.4.1. Tek Boyutta Basit Sistemin Titreşimleri

Tek cins atomdan oluşan, tek boyutlu bir atom zincirini göz önüne alalım.



C : Atomlar arasındaki yayların kuvvet sabiti

m : Atomun kütlesi

a : Birim hücrenin uzunluğu (örgü parametresi)

$\Phi(a)$: İki komşu atom arasındaki enerji

U_n : n'inci atomun yer değiştirmesi

N tane atom varsa, atomların toplam enerjisi $E = N\Phi(a)$'dır. Esnek zincirin

toplam enerjisi ise (J. F. Nye, 1957);

$$E = N\Phi(a) + \sum_{s\geq 1} \frac{1}{s!} \frac{\partial^s \Phi}{\partial U^s} \sum_n (U_n - U_{n+1})^s$$

n ile $n+1$'inci atomun arasındaki yay uzunluğundaki değişim $r = a + (U_n - U_{n+1})$ ifadesi ile verilir.

$$\frac{\partial \phi}{\partial U} = \frac{\partial \phi}{\partial r}; \qquad \frac{\partial \phi}{\partial a} = 0$$

$s = 1$ durumu, lineer durumdur; $s = 2$ olduğunda ise harmonik yaklaşıma geçmiş oluruz. Daha sonrakiler ise harmonik olmayan durumlardır. Biz burada harmonik durumları inceleyeceğiz.

$C = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial U^2}$ olmak üzere;

$$E = \frac{1}{2} C \sum_n (U_n - U_{n+1})^2$$

ifadesi harmonik yaklaşımda, zincirin toplam enerjisini vermektedir.

n'inci atoma, $(n+1)$'inci atom tarafından uygulanan kuvvet: $F_1 = C(U_{n+1} - U_n)$

n'inci atoma, $(n-1)$'inci atom tarafından uygulanan kuvvet: $F_2 = C(U_n - U_{n-1})$

n'inci atoma etki eden toplam kuvvet:

$$F_n = F_1 - F_2 = C\,(U_{n+1} + U_{n-1} - 2U_n)$$

Bu durumda hareket denklemi aşağıdaki ifade ile verilir:

$$m \frac{\partial^2 U_n}{\partial t^2} = -\frac{\partial E^{har}}{\partial U_n} = -C\,(2U_n - U_{n+1} - U_{n-1}) \tag{3.19}$$

Bu hareket denklemini sağlayan çözümler, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ve $x = na$ olmak üzere;

$$U_n(t) = \sum_k \tilde{U}_k \exp\left[i(kx - w_k t)\right]$$

şeklindedir.

x yerine na alır ve zamana göre iki kez türevi alınırsa;

$$\frac{\partial^2 U_n}{\partial t^2} = -w_k^2 \tilde{U}_k \exp\left[i(kna - w_k t)\right]$$

ifadesini elde ederiz. Bu ifadeyi ve diğerlerini denklem (3.19)'da yerine koyarsak

$$-mw_k^2 = C\left[-2 + e^{-ika} + e^{ika}\right]$$

ifadesini elde ederiz. Gerekli düzenlemeler yapıldığında

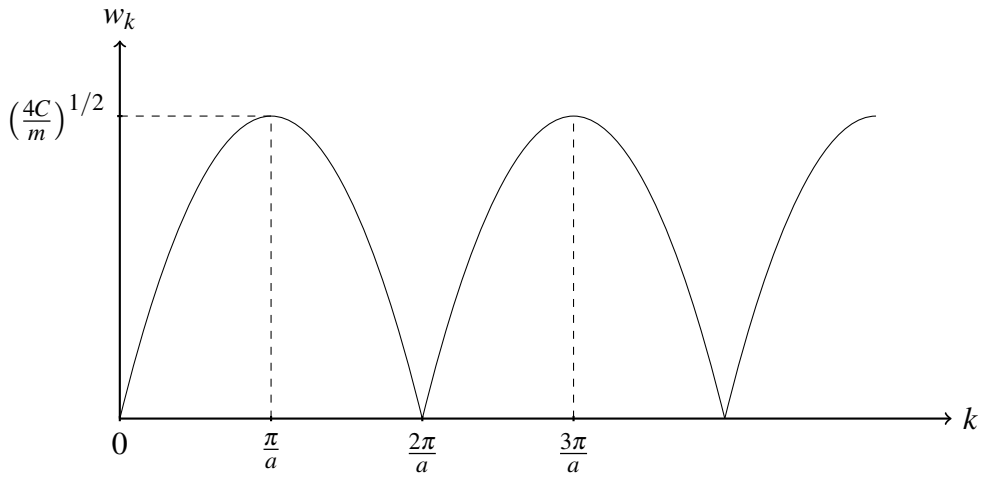
$$mw_k^2 = 4C\sin^2\frac{ka}{2}$$

ifadesi elde edilir. Buradan da

$$w_k = \left(\frac{4C}{m}\right)^{1/2}\left(\sin\frac{ka}{2}\right) \tag{3.20}$$

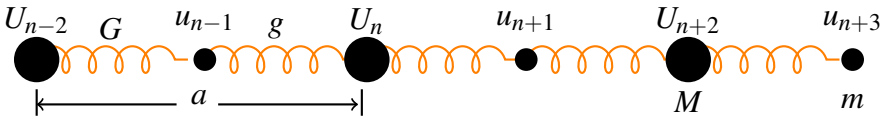
eşitliği elde edilir. (3.20) denklemine dağınım bağıntısı denir.

k'nın pozitif değerleri için dağınım bağıntısının grafiği aşağıda verilmiştir.



3.4.2. İki Atomlu Kristallerin Dinamiği

Atomlar dizildikleri eksen boyunca ileri geri hareket ediyorlarsa, bu harekete boyuna salınım; dizildikleri eksene dik yönde hareket ediyorlarsa, bu harekete de enine salınım olarak adlandırılıyor.



M, m : Atomların kütleleri

G, g : Yay sabitleri

U, u : Atomların yer değiştirmesi

Bu zincirin harmonik enerjisi;

$$E = \frac{1}{2}\sum_n \left[G\left(U_n - u_n\right)^2 + g\left(u_{n-1} - U_n\right)^2\right]$$

ifadesi ile verilir. M kütleli atom için hareket denklemi şu şekilde yazılabilir:

$$M\frac{d^2U_n}{dt^2} = -\frac{\partial E}{\partial U_n} = -G\left(U_n - u_n\right) - g\left(U_n - u_{n-1}\right)$$
$$M\frac{d^2U_n}{dt^2} = -\left(G+g\right)U_n + Gu_n + gu_{n-1}$$

Aynı ifadeleri m kütleli atom için de yazabiliriz.

$$m\frac{d^2u_n}{dt^2} = -\left(G+g\right)u_n + gU_{n+1} + GU_n$$

Bu denklemlerin çözümlerinden

$$U_n = \sum_k \tilde{U}_k \exp\left[i\left(kna - w_k t\right)\right]$$
$$u_n = \sum_k \tilde{u}_k \exp\left[i\left(kna - w_k t\right)\right]$$

ifadeleri elde edilir. Bunların türevleri alınıp, hareket denklemlerinde yerine koyulursa, elde edilen iki denklem matris olarak şu şekilde ifade edilebilir:

$$\begin{pmatrix} Mw_k^2 - (G-g) & \left(G + ge^{-ika}\right) \\ \left(G + ge^{ika}\right) & mw_k^2 - (G+g) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{U}_k \\ \tilde{u}_k \end{pmatrix} = 0$$

Bu matrisin çözümünden w_k^2 ifadesi

$$w_k^2 = \frac{(M+m)(G+g)}{2Mm} \mp \frac{\left[(M+m)^2(G+g)^2 - 4MmGgk^2a^2\right]^{1/2}}{2Mm}$$

şeklinde elde edilir. $ka \ll 1$ alırsak;

$$w_k^2 = \frac{(M+m)(G+g)}{Mm}$$

elde ederiz. Bu duruma optik dal denir.

$$w_k^2 = \frac{Ggk^2a^2}{(M+m)(G+g)}$$

Bu durum da akustik dal olarak adlandırılır.

Özel durumlar:

$G = g$ olarak alınırsa optik dal ifadesi;

$$w_k^2 = 2G\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right)$$

şeklini alır ve

$$M\tilde{U}_0 = -m\tilde{u}_0$$

eşitliğini elde ederiz. Akustik dalda ise

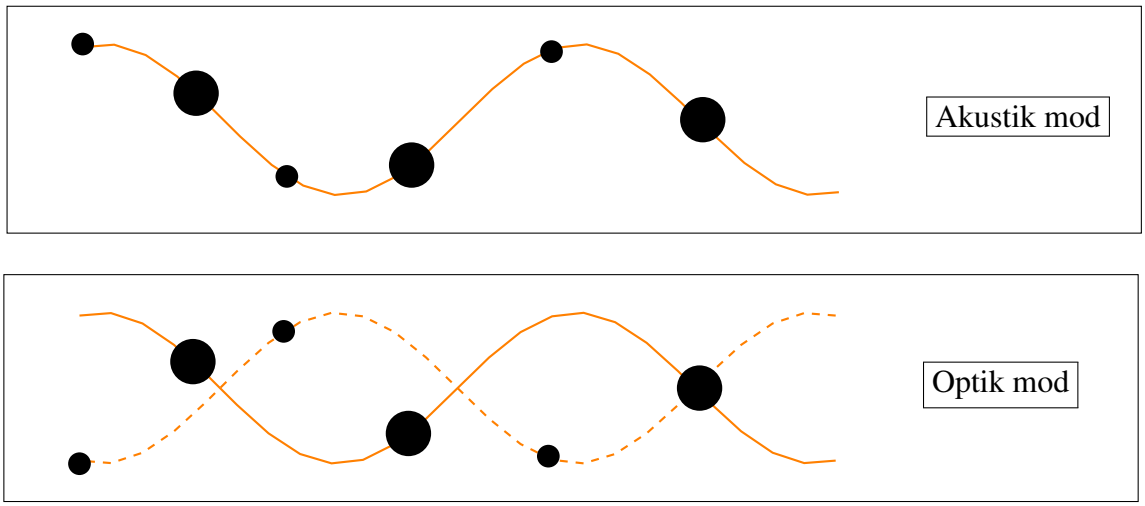
$$w_k^2 = \frac{Gk^2a^2}{2(M+m)}$$

şekline gelir. $k = 0$ durumunda

$$\tilde{U}_0 = \tilde{u}_0$$

ifadesini elde ederiz.

Aşağıda akustik ve optik dallar için bir gösterim bulunmaktadır.



$M = m$ alınırsa, optik dalda

$$w_k^2 = \frac{2(G+g)}{M}$$

olur. Akustik dalda ise,

$$w_k^2 = \frac{Ggk^2a^2}{2M(G+g)}$$

şeklini alır. Bu durumda akustik modlar için, $\tilde{U}_0 = \tilde{u}_0$ ve optik modlar için $\tilde{U}_0 = -\tilde{u}_0$ eşitlikleri elde edilir.

d sistemin boyutu, z birim hücredeki atom sayısı olmak üzere, bir sistemde dz tane mod (kip) vardır: Bunlardan d tanesi akustik mod, $dz-d$ tanesi de optik moddur. Matematiksel çözümün en kolay olduğu durum kübik kristallerde [100], [110] ve [111] ilerleme yönleridir. Bu yönler sırasıyla kübün kenarı, yüzey köşegeni ve cisim köşegenidir. Kayatuzu yapısına sahip kristallerde, birim hücrede 2 tane atom vardır. $d = 3$ olduğu için, kayatuzunun 3 tane akustik modu; 3 tane de optik modu vardır.

3.4.3. Örgü Titreşimlerinin Kuantumlanması

Kristal örgülerindeki atomların titreşimleri de kuantumludur; elektromanyetik dalgaların kuantumu olan fotona benzetilerek, örgü titreşimlerinin kuantumuna da fonon denmektedir.

Harmonik salınıcının taban durum enerjisi

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

ile verilmektedir. Herhangi bir titreşimin enerisi

$$E = \hbar\omega\left[\frac{1}{2} + n(k,\nu)\right]$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada $n(k,\nu)$, k vektörlü dalgadaki fononların sayısıdır.

Titreşicide potansiyel enerji ile kinetik enerjinin zamana göre ortalamaları alındığında birbirlerine eşit olduğu görülür; dolayısıyla toplam enerjinin yarısı kinetik enerji ve diğer yarısı da potansiyel enerjidir. Bu durumda toplam enerji;

$$\begin{aligned}\langle E\rangle &= \langle K\rangle + \langle V\rangle \\ &= \sum_{k,\nu}\omega^2\langle|Q(k,\nu)|^2\rangle\end{aligned} \tag{3.21}$$

olarak verilir. Tek modun enerjisi;

$$E(k,\nu) = w^2(k,\nu)\langle|Q(k,\nu)|^2\rangle$$
$$E(k,\nu) = \hbar\omega(k,\nu)\left[n(\omega,T) + \frac{1}{2}\right]$$

$$\langle |Q(k,\nu)|^2 \rangle = \frac{\hbar}{\omega(k,\nu)} \left[n(\omega,T) + \frac{1}{2} \right]$$

Yüksek sıcaklıklarda $k_B T \gg \hbar\omega$ olduğu için

$$n(\omega,T) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1}$$

ifadesi seriye açıldığında

$$n(\omega,T) + \frac{1}{2} \cong \frac{k_B T}{\hbar\omega}$$

eşitliğini elde ederiz. Bu durumda normal modun genliği;

$$Q(k,\nu)|^2 \rangle \cong \frac{k_B T}{w^2(k,\nu)}$$

olur. Bu ifadeyi (3.21)'de yerine yazılırsa,

$$E = k_B T$$

eşitliğine ulaşılır.

Fononlar; elektronlar, nötronlar, fotonlar gibi diğer parçacıklarla etkileşmeye girebilir. Fakat fononlar fiziksel anlamda momentum taşımazlar; fononun taşıdığını düşündüğümüz momentum, kristal momentumu olarak adlandırılır.
Kristallerdeki ısı iletimi, elektron saçılımı gibi birçok fiziksel olay sırasında fononlar ortaya çıkabilir. Bu olaylarda fononların parçacık karakteri kadar dalga karakteri de önemlidir.

3.4.4. Elastik Sabitler

Elastik sabitler, malzemelerin mekanik özellikleri ve yapılarının kararlılığı ile ilgili önemli bilgiler verirler.

Elastik özellikleri hesaplarken kristali, periyodik bir atom örgüsü olarak değil, homojen bir malzeme olarak düşünülür. Elastik özellikler hesaplanırken kullanılan esas fiziksel yapı Hooke yasasıdır. Elastik bir katıda oluşan zorlanma, doğrudan katıya uygulanan zor ile orantılıdır. Hooke yasası, küçük zorlar uygulandığı durumda geçerli olur. Zor ve zorlanma büyüklükleri birer tensör ile ifade edilmektedir. Zorlanma tensörünün bileşenleri e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{xy}, e_{yz}, e_{zx}'dir. Kristale uygulanan zorun ise 9 tane bileşeni vardır: X_x, X_y, X_z, Y_x, Y_y, Y_z, Z_x, Z_y, Z_z Büyük harfler kuvvetin uygulandığı yönü, küçük harfler ise kuvvetin uygulandığı yüzeyin normalini göstermektedir. Hooke yasasına göre, küçük zorlar uygulandığı zaman, zorlama doğrudan zora bağlı olacağı için, bunlar arasındaki ilişki şöyledir:

$$
\begin{aligned}
X_x &= C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{13}e_{zz} + C_{14}e_{yz} + C_{15}e_{zx} + C_{16}e_{xy} \\
Y_y &= C_{21}e_{xx} + C_{22}e_{yy} + C_{23}e_{zz} + C_{24}e_{yz} + C_{25}e_{zx} + C_{26}e_{xy} \\
Z_z &= C_{31}e_{xx} + C_{32}e_{yy} + C_{33}e_{zz} + C_{34}e_{yz} + C_{35}e_{zx} + C_{36}e_{xy} \\
Y_z &= C_{41}e_{xx} + C_{42}e_{yy} + C_{43}e_{zz} + C_{44}e_{yz} + C_{45}e_{zx} + C_{46}e_{xy} \\
Z_x &= C_{51}e_{xx} + C_{52}e_{yy} + C_{53}e_{zz} + C_{54}e_{yz} + C_{55}e_{zx} + C_{56}e_{xy} \\
Y_y &= C_{61}e_{xx} + C_{62}e_{yy} + C_{63}e_{zz} + C_{64}e_{yz} + C_{65}e_{zx} + C_{66}e_{xy}
\end{aligned}
$$

Buradaki C'ler elastik sertlik katsayılarıdır ve $[kuvvet]/[alan]$ birimindedir.

Kütle yay sistemini hatırlarsak, elastik enerjinin

$$
U = \frac{1}{2}\sum_{\lambda=1}^{6}\sum_{\mu=1}^{6} C_{\lambda\mu}e_{\lambda}e_{\mu} \tag{3.22}
$$

eşitliği ile ifade edilebileceğini görürüz. Buradaki 1'den 6'ya kadar olan indisler $1 \equiv xx \quad 2 \equiv yy \quad 3 \equiv zz \quad 4 \equiv yz \quad 5 \equiv zx \quad 6 \equiv xy$ şeklinde tanımlanmaktadır. Zorlanma bileşenleri U'nun türevi alınarak bulunabilir:

$$X_x = \frac{\partial U}{\partial e_{xx}} = \frac{\partial U}{\partial e_1} = C_{11}e_1 + \frac{1}{2}\sum_{\beta=2}^{6}(C_{1\beta} + C_{\beta 1})e_\beta \tag{3.23}$$

Bu sonuca bakarak

$$C_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(C_{\alpha\beta} + C_{\beta\alpha}) = C_{\beta\alpha} \tag{3.24}$$

olması gerektiğini görebiliriz. Bu durumda da elastik sabitler 36'dan 21'e düşer.

Kristal başka simetriler de içeriyorsa, bağımsız elastik sabitlerinin sayısı daha da azalır. Kübik kristallerdeki 4 tane $2\pi/3$ derecelik dönme simetrileri sayesinde bu sayı 3'e düşer. Böylece kübik kristal için elastik sertlik sabitleri matrisi şu hale gelir:

$$\begin{array}{c} \\ X_x \\ Y_y \\ Z_z \\ Y_z \\ Z_x \\ X_y \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{cccccc} e_{xx} & e_{yy} & e_{zz} & e_{yz} & e_{zx} & e_{xy} \end{array} \\ \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \end{array}$$

Hekzagonal kristallerde ise, elastik sabitler matrisi:

$$
\begin{array}{c}
 \\
X_x \\
Y_y \\
Z_z \\
Y_z \\
Z_x \\
X_y
\end{array}
\begin{array}{c}
\begin{array}{cccccc} e_{xx} & e_{yy} & e_{zz} & e_{yz} & e_{zx} & e_{xy} \end{array} \\
\begin{pmatrix}
C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\
C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\
C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2}
\end{pmatrix}
\end{array}
$$

şeklinde olur (J. F. Nye, 1957).

Yani kübik yapılar için 3 tane, hekzagonal yapılar için 5 tane bağımsız elastik sabit vardır.

Bulk Modülü

$\delta/3$ kadar bir genişleme düşünelim. Bu durumda kübik kristalin enerji yoğunluğu:

$$U = \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12})\delta^2 \tag{3.25}$$

olur. Bulk modülünü

$$U = \frac{1}{2}B\delta^2 \tag{3.26}$$

eşitliğinden

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \tag{3.27}$$

şeklinde tanımlayabiliriz.

3.4.5. Born Efektif Yükleri

Born efektif yükler, bir kristalde örgü yerdeğiştirmeleri ile elektrik alan arasındaki çitflenimi gösteren önemli bir niceliktir. Makroskopik elektrik alan sıfır olduğunda, polarizasyonda gözlenen değişim olarak tanımlanmaktadır. Ab-initio yöntemlerinin gelişmesi ile teorik olarak Born efektif yüklerini hesaplamak mümkün hale gelmiştir. Aynı zamanda Born efektif yükler, boyuna optik (LO) ve enine optik (TO) modlarının da ayrılmasından ve çekirdekler arasındaki uzun mesafeli Coulomb etkileşiminden sorumludurlar (R. M. Martin, 2004)

Yük tensörü, birim hücre başına β yönünde oluşan makroskopik polarizasyonun, atomların α yönündeki yerdeğiştirmelerine göre türevi ile birim hücre hacminin çarpımı (Ω_0) şeklinde tanımlanmaktadır:

$$Z^*_{\kappa,\alpha,\beta} = \Omega_0 \frac{\partial P_\beta}{\partial \tau_{\kappa,\alpha}}$$

3.5. SIESTA ve VIBRA Paketleri

Bu çalışmada, kristal yapılarının optimizasyonu, elektronik bantlar ve durum yoğunlukları ile ilgili hesaplar SIESTA programı (Soler ve arkadaşları, 2002) ile; fonon dağınım eğrileri ise VIBRA programı ile yapılmıştır.

3.5.1. SIESTA

SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) paket programı, yoğunluk fonksiyoneli teorisi hesaplamaları için geliştirilmiş bir hesaplama yöntemi ve bilgisayar kodudur. Yoğunluk fonksiyoneli temelli problemler, temel durum özellikleri ile ilgili olduğu için, SIESTA programı ile de enerji-hacim grafikleri, faz diagramları, bant yapıları gibi temel durum ile ilişkili özellikler hesaplanabilir. Moleküler dinamik simülasyonları da SIESTA ile yapılabilmektedir.

SIESTA programı, psödo-potansiyel metodunu kullanmaktadır; sadece valans elektronlarını hesaplamalara katmaktadır, daha derindeki elektronlar hesaplamalara katılmaz. Bu method, kimyasal bağlar, fonon hesaplamaları, yapıların geometrileri gibi birçok şeyin hesaplanmasında yeteri kadar iyi sonuçlar veren bir metoddur. Yine Kohn-Sham eşitliklerinde kullanmak üzere, SIESTA programında atom merkezli bazlar kullanılmaktadır. Baz fonksiyonlarında düzlem dalgaların tersine, atom merkezli bazlarda, birim hücre hacminin büyük olması hesaplama süresini etkilemezken, hacim içerisindeki atom sayısına göre hesaplama süresi değişmektedir. Ayrıca SIESTA programı, hesaplanan sistemdeki herhangi bir simetriyi kullanmamaktadır; dolayısıyla simetri sahibi sistemlerde hesaplama yaparken, bu simetrinin hesaplama süresine herhangi bir katkısı olmamaktadır.

Örnek oluşturması için kayatuzu yapısındaki $\alpha - MnS$'ye bir input dosyası eklerde verilmiştir.

3.5.2. VIBRA

SIESTA programı ile birlikte gelen VIBRA paketi, fonon frekanslarını ve modları hesaplamaya yarayan birkaç program içerir:

- FCBUILD: Dinamik matrisin hesaplanması için süper hücreyi oluşturur. Bu süper hücre, SIESTA programında (ya da başka bir toplam enerji ve kuvvet hesabı yapan programda) input olarak kullanılır ve kuvvet sabitleri matrisi elde edilir. Süper hücre, birim hücrenin her birim vektör yönünde, kullanıcı tarafından belirlenen sayıda tekrarlanması ile oluşturulur.

- VIBRATOR: SIESTA programının hesapladığı toplam enerji ve kuvvet değerlerini alarak, fonon spektrumlarını hesaplar. VIBRATOR programında da FCBUILD'de input olarak kullanılan bilgiler ve SIESTA çalıştırıldıktan sonra elde edilen kuvvet sabiti matrisi ile sistemin fonon spektrumu hesaplanmaktadır. Brillouin bölgesindeki herhangi bir yönde fonon dağınım bağıntıları da elde edilebilmektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Hesaplama Yöntemi

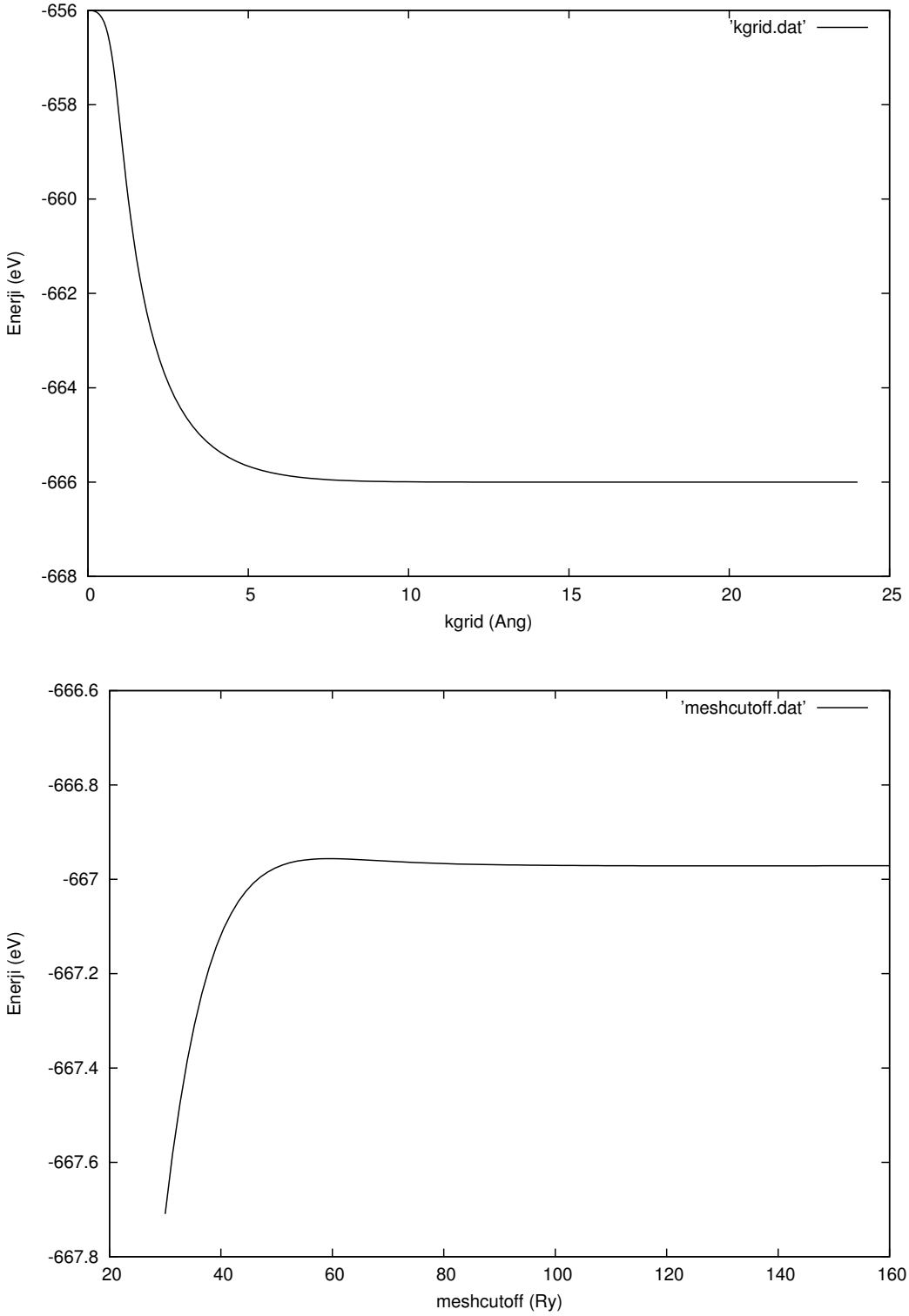
Bu çalışmada tüm hesaplar SIESTA paket programı kullanılarak yapılmıştır. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için spin polarizasyonlu yerel yoğunluk yaklaşımı (LSDA) kullanılmıştır. SIESTA programı içerisinde koordinat optimizasyonu için "conjugate gradient" yöntemi kullanılmıştır (Payne ve ark., 1992). Hesaplamalarda kullanılan psödo-potansiyeller, SIESTA'nın veri tabanından alınmıştır. Psödo - potansiyeller için Troullier - Martin's norm-conserving psödo - potansiyeller kullanıldı. MnS'deki atomların psödo - potansiyelindeki elektron dağılımı $Mn : 4s^2 3d^5$ ve $S : 3s^2 3p^4$ şeklindedir.

4.2. Yapısal Optimizasyon

İlk olarak MnS'nin 3 fazının yapısal optimizasyonları yapıldı. Örgü sabitlerinin optimizasyonu yapılırken *PAO.EnergyShift*, *kgrid_cutoff* ve *meshcutoff* değerleri ayarlandı. *PAO.EnergyShift* değeri ayarlanırken yapının stres değerleri göz önünde bulunduruldu; stres tensörünün en küçük olduğu değer optimum olarak alındı. *kgrid_cutoff* değeri ayarlanırken kristalin toplam enerjisi izlendi; *kgrid_cutoff* değerleri arttırıldıkça, örgünün toplam enerjisinin artık değişmemeye başladığı değer optimum değer olarak kaydedildi. *meshcutoff* değeri arttırıldıkça, kristal örgünün toplam enerjisindeki değişim gözlendi; enerjinin değişmediği değer optimum olarak alındı.

Bu işlemler örnek olarak grafik halinde $\alpha - MnS$ için Şekil 4.1.'de verilmektedir. Örgü sabitlerinin optimizasyonu yapılırken kullanılan bu değerler Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Optimize edilen bu değerler kullanılarak yapıların örgü sabitlerinin optimizasyonuna geçilmiştir. Kübik yapıda örgü açıları birbirine eşit ve 90°'dir. α ve β fazları kübik yapıda oldukları için tek bir örgü parametresi vardır. Bu örgü parametresinin



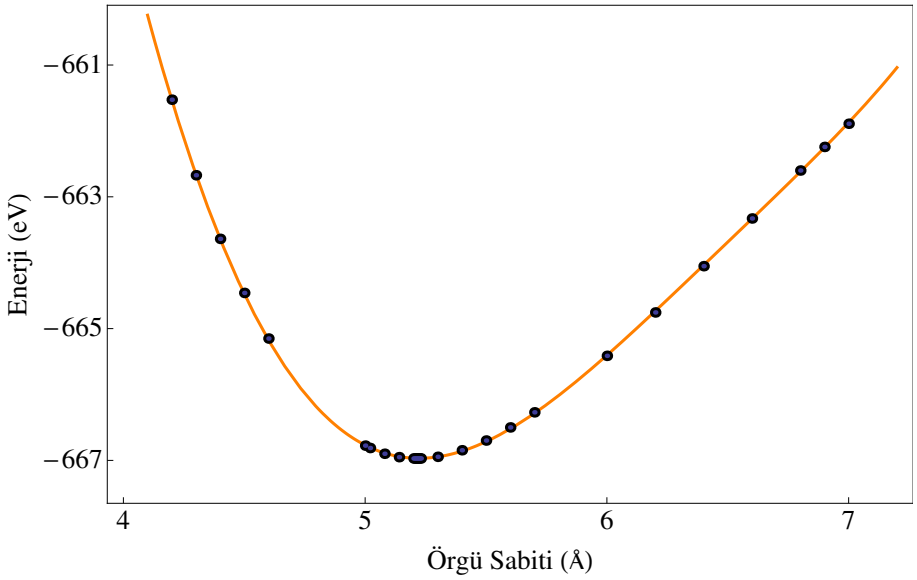
Şekil 4.1. Enerjinin kgrid ve $meshcutoff$ değerlerine göre değişimi

Çizelge 4.1. Örgü sabitlerini optimize etmek için kullanılan değerler

Faz	PAO.EnergyShift (meV)	kgrid_cutoff ($Å$)	meshcutoff ($Rayleigh$)
$\alpha - MnS$	250	20	130
$\beta - MnS$	320	10	110
$\gamma - MnS$	340	20	500

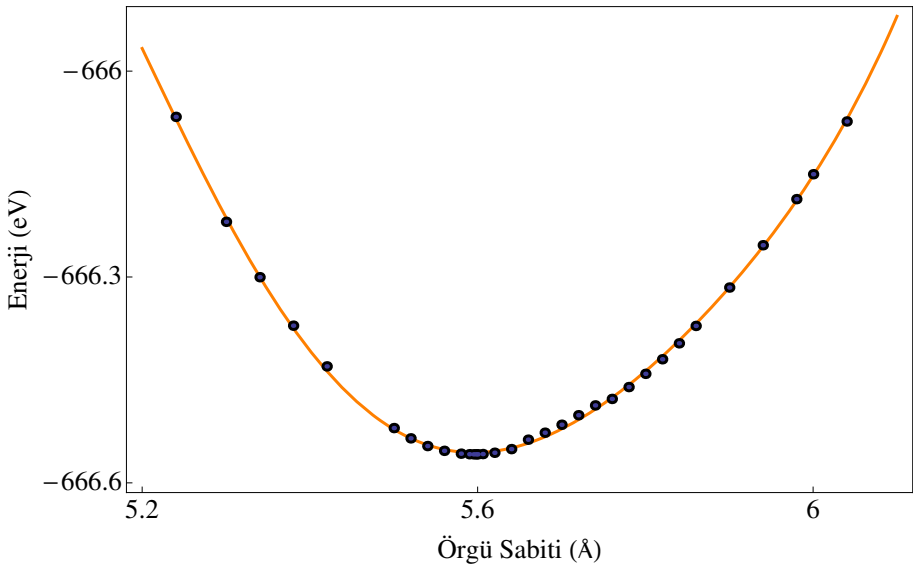
optimizasyonu, kristal örgünün toplam enerjisinin minimize edilmesi ile yapılmıştır. Toplam enerji, örgü parametresinin bir fonksiyonu olarak çizilmiştir. Kristalin minimum enerjiye sahip olduğu değer, örgünün en kararlı olduğu duruma denk geldiği için optimum değer olarak alınmıştır.

α ve β fazları için kristalin toplam enerjisine karşılık örgü sabiti grafikleri Şekil 4.2.'de ve Şekil 4.3.'de verilmektedir.



Şekil 4.2. $\alpha - MnS$'nin toplam enerjisinin örgü sabitine göre değişimi

$\gamma - MnS$'nin yapısal optimizasyonu α ve β fazlarında izlenen yöntemden farklı yapılmıştır. γ fazında a ve b parametreleri birbirine eşit; c parametresi ise farklıdır. Bu parametrelerin optimizasyonu için SIESTA'daki geometrik optimizasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde atomların konumları ve kristal açıları sabit tutulmuş; örgü parametlerinin program tarafından değiştirilerek yapıdaki stresi minimuma indirme-



Şekil 4.3. $\beta - MnS$'nin toplam enerjisinin örgü sabitine göre değişimi

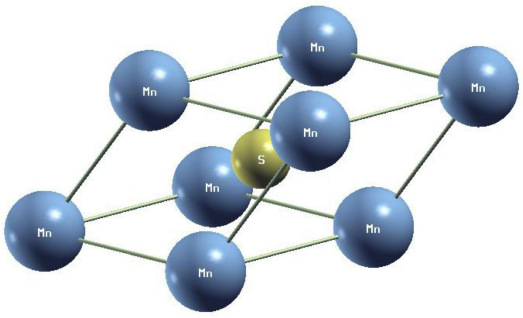
sine izin verilmiştir. Bu işlemler sonucunda elde edilen optimize edilmiş örgu sabitleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Hesaplanan örgü sabitleri ve deneysel değerler ile karşılaştırılması

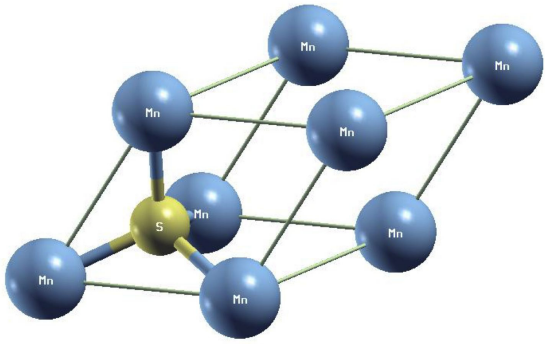
	Uzay Grubu	**Örgü Parametresi**	**Hesaplama (Å)**	**Deneysel (Å)**
$\alpha - MnS$	$Fm\bar{3}m$ (225)	$a = b = c$	5,21	5,224[a]
$\beta - MnS$	$F\bar{4}3m$ (216)	$a = b = c$	5,598	5,606[b], 5,600[c]
$\gamma - MnS$	$P6_3Mc$ (186)	$a = b$	3,81	3,979[d]
		c	6,77	6,315[e]
		c/a	1,777	1,626, 1,61[f]

[a] Bayliss ve ark., 1986
[b] Wyckoff, 1963
[c] Furuseth ve Kjekshus, 1965
[d] Wyckoff, 1963
[e] Gümüş ve ark., 2007
[f] Furuseth ve Kjekshus, 1965

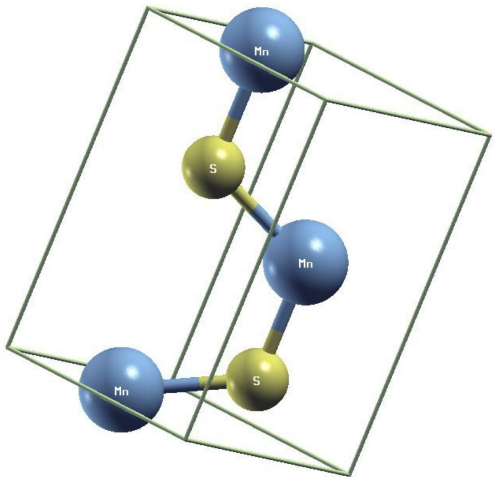
Bu optimizasyon işlemlerinden sonra, XCrysDen (Kokalj, A., 1999) programı kullanılarak yapıların primitif hücreleri görselleştirilmiştir. Elde edilen görseller Şekil 4.4., Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.'da gösterilmektedir. Mavi renkli atomlar mangan atomlarını, sarı renkli atomlar da sülfür atomlarını temsil etmektedir.



Şekil 4.4. $\alpha - MnS$'nin primitif birim hücresi



Şekil 4.5. $\beta - MnS$'nin primitif birim hücresi

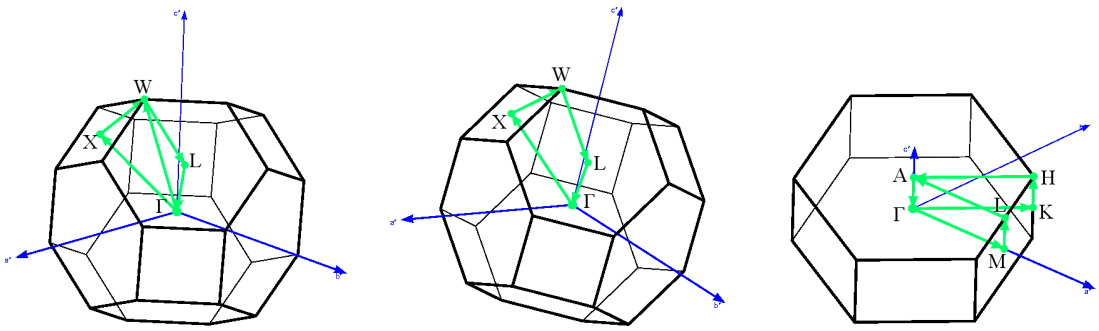


Şekil 4.6. $\gamma - MnS$'nin primitif birim hücresi

4.3. Elektronik Özellikler

Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi yapıların optimizasyonu yapıldıktan sonra elektronik hesaplamalara geçildi. MnS'nin üç fazı için de elektronik bant grafikleri, toplam durum yoğunluğu (DOS) ve parçalı durum yoğunluğu (PDOS) grafikleri çizildi. Kristallerin birinci brilliouin bölgelerindeki yüksek simetri noktaları arasında kapalı bir yol çizilerek bu yol üzerindeki noktalarda enerji değerleri hesaplanarak bantlar elde edildi.

Ters örgü uzayındaki k-noktaları boyunca izlenen bu yollar Şekil 4.7.'de verilmiştir. (Aroyo, M. I. ve ark., 2011)



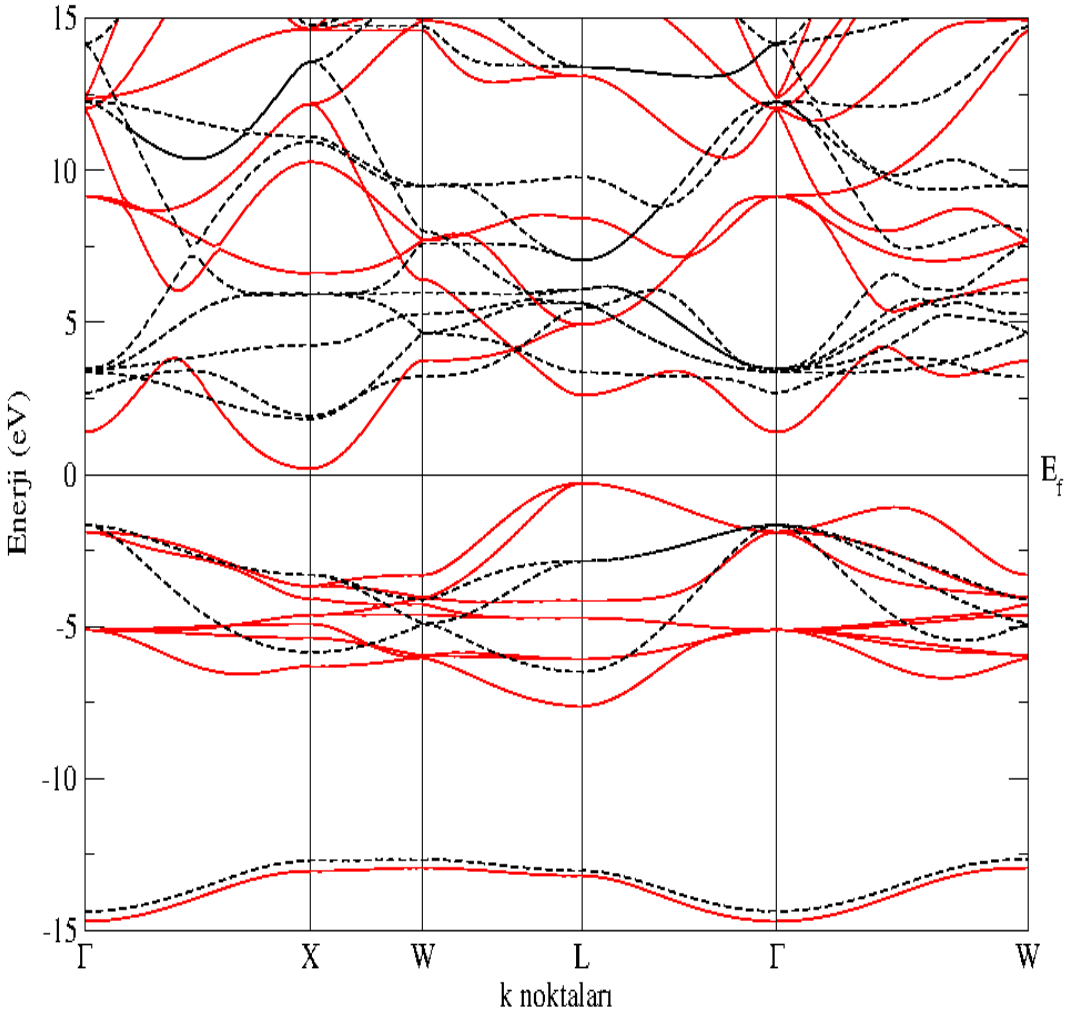
(a) $\alpha - MnS$ için k-yolu (b) $\beta - MnS$ için k-yolu (c) $\gamma - MnS$ için k-yolu

Şekil 4.7. Birinci brilliouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları

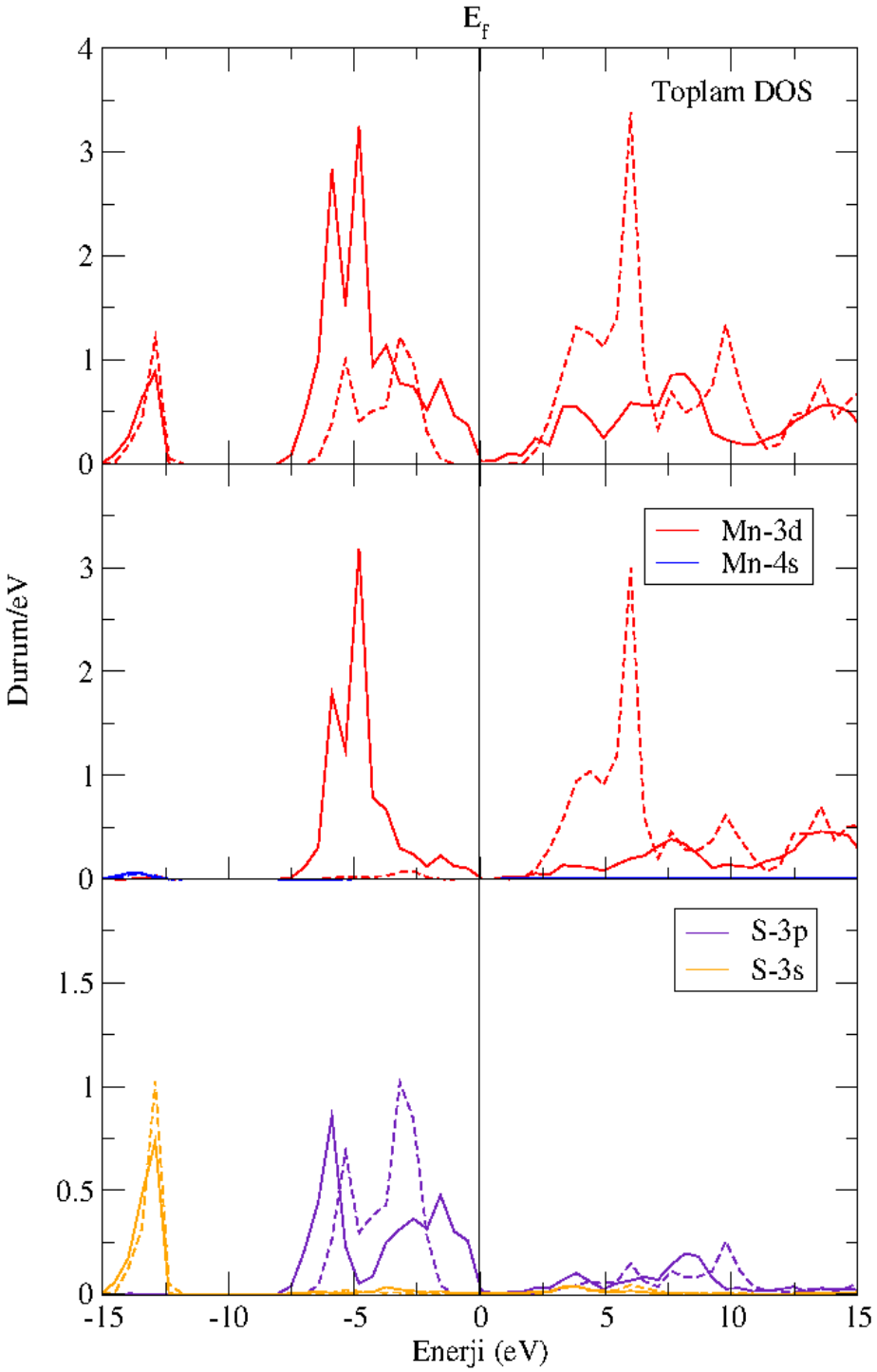
$\alpha - MnS$'nin aşağı ve yukarı spin durumlarına göre bant grafiği Şekil 4.8.'de görülmektedir. Kesikli çizgi aşağı spin durumunu; düz çizgi ise yukarı spin durumunu göstermektedir. Fermi enerji seviyesi sıfıra (0)'a kaydırılmıştır. Değerlik bandının en yüksek değeri L noktasında; iletim bandının en düşük değeri de X noktasında görülmektedir. Dolayısıyla $\alpha - MnS$, $X - L$ noktaları arasında dolaylı geçişi olan bir bant aralığına sahiptir. Yasak bant aralığının genişliği ise $0,475\ eV$'dir. Fermi seviyesini belirten çizgiden geçen herhangi bir bant görülmemektedir; bu da malzemenin yarı iletken yapıda olduğunu göstermektedir. Literatürde $\alpha - MnS$ için verilen deneysel bant aralığı $2,7\ eV$'dur (Sato ve ark., 1996). Daha ileri tarihli bir çalışmada

ise $\alpha - MnS$'nin yasak band aralığı $3,3\ eV$ olarak rapor edilmiştir (Yu ve ark., 2007). Görüldüğü gibi deneysel bant aralığından çok küçük bir değer hesaplanmıştır.

$\alpha - MnS$'nin toplam durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunlukları grafikleri Şekil 4.9.'da verilmektedir. En düşük enerjili değerlik bandı $-12\ eV$ ile $-15\ eV$ değerleri arasında görülmektedir. Bu banta en çok katkıyı sülfür atomunun 3s orbitali yapmaktadır. Fermi seviyesinin hemen altındaki değerlik bandında, Mn-3d orbitalinin yukarı spin durumu baskınken, fermi seviyesinin hemen üstündeki bantta da Mn-3d orbitalinin aşağı spin durumu baskındır.

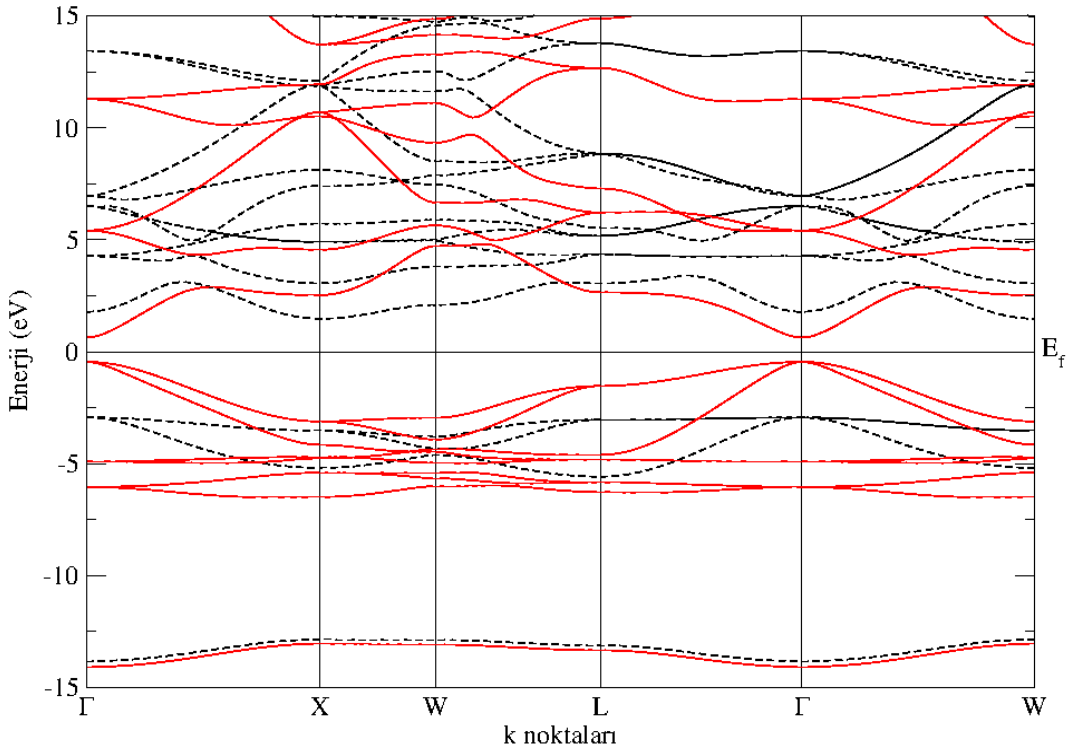


Şekil 4.8. $\alpha - MnS$'nin elektronik bant yapısı. Düz çizgiler yukarı spin durumunu, kesikli çizgiler aşağı spin durumunu göstermektedir.

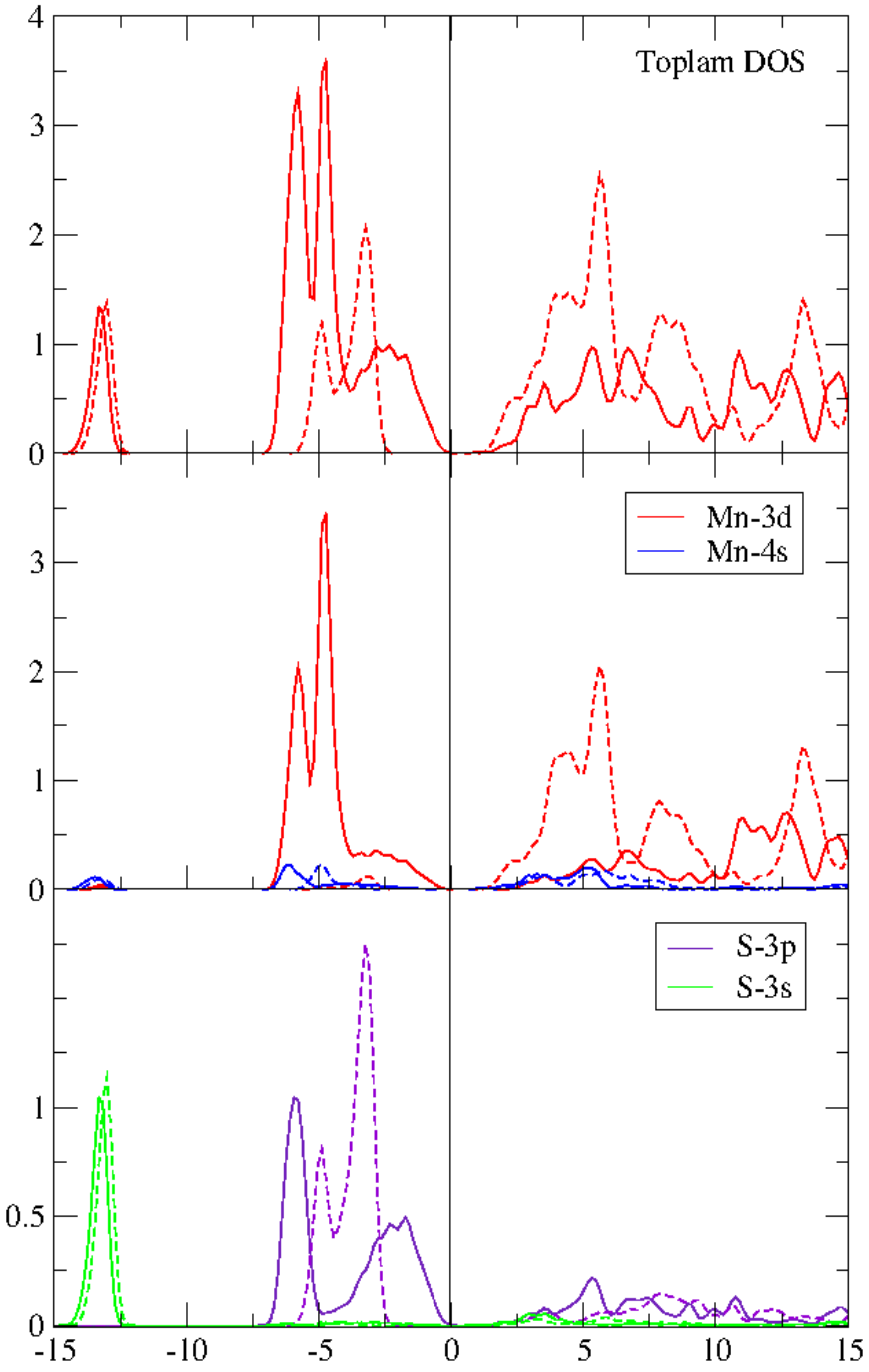


Şekil 4.9. $\alpha - MnS$'nin toplam ve parçalı durum yoğunlukları. Düz çizgiler yukarı spin durumlarını; kesikli çizgiler aşağı spin durumlarını göstermektedir.

$\beta - MnS$'nin Şekil 4.10.'daki bant grafiğinde aşağı ve yukarı spin durumları görülmektedir. Durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunlukları grafikleri Şekil 4.11.'de verilmektedir. $\beta - MnS$, Γ noktasında direk bant geçişine sahiptir ve yasak bant aralığı $1,08\ eV$'dur. α fazında olduğu gibi β fazında da deneysel bant aralığından büyük bir sapma görülmektedir. Daha önceki hesaplamalarda da benzer durumlarla karşılaşılmıştır. Tappero ve Lichanot'un çalışmasında yasak bant aralığı $\alpha - MnS$ için $1,5\ eV$ hesaplanmıştır. Bant grafiğinde $-15\ eV$ ile $-12,5\ eV$ aralığında bir bant görülmektedir. Bu bant, sülfür atomunun $3s$ elektronları tarafından oluşturulmaktadır. Fermi seviyesinin hemen altındaki değerlik bandı ise, mangan atomunun $3d$ orbitali ile sülfür atomunun $3p$ orbitali tarafından oluşturulmaktadır. Değerlik bandındaki en yüksek bant ile iletim bandındaki en düşük bant, yukarı spinli duruma aittir. Dolayısıyla atom uyarıldığında, değerlik bandındaki yukarı spinli elektronlar, iletim bandındaki yukarı spin durumuna geçerler.

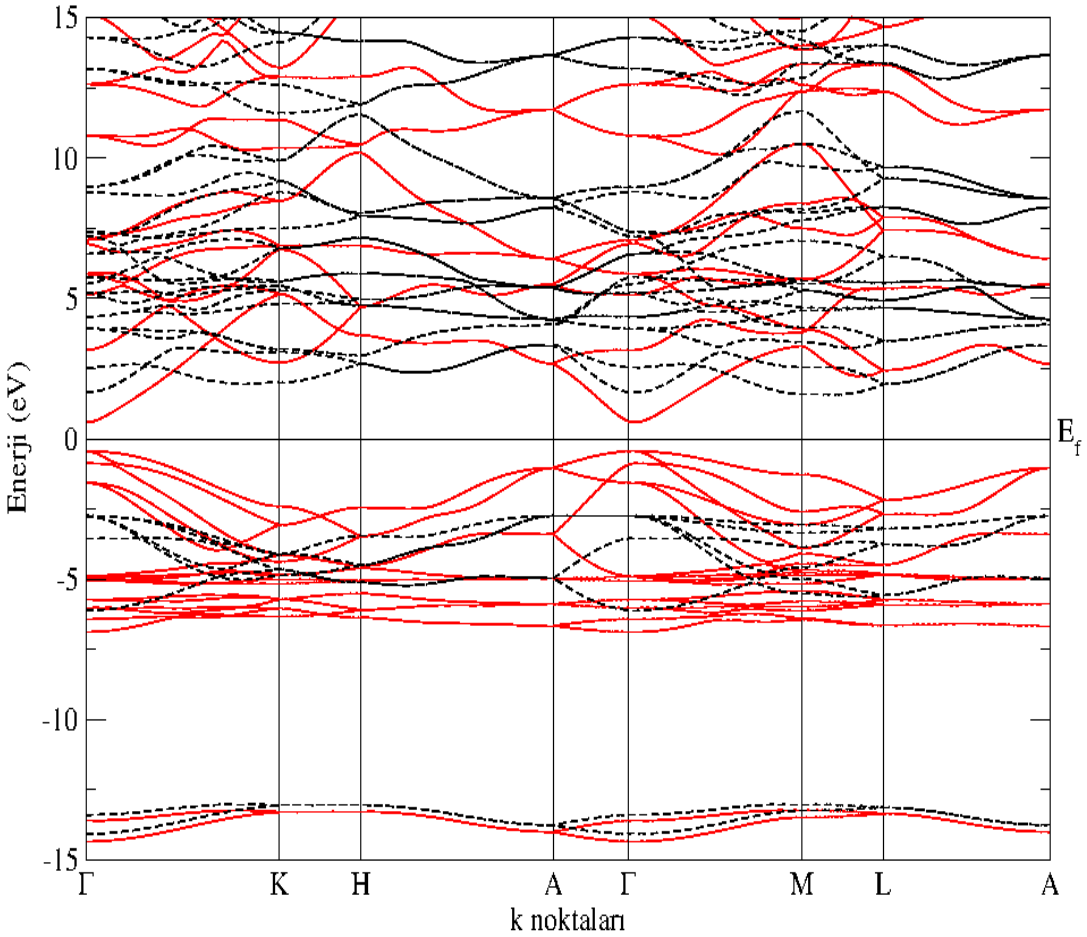


Şekil 4.10. $\beta - MnS$'nin elektronik bant yapısı. Düz çizgiler yukarı spin durumunu, kesikli çizgiler aşağı spin durumunu göstermektedir.



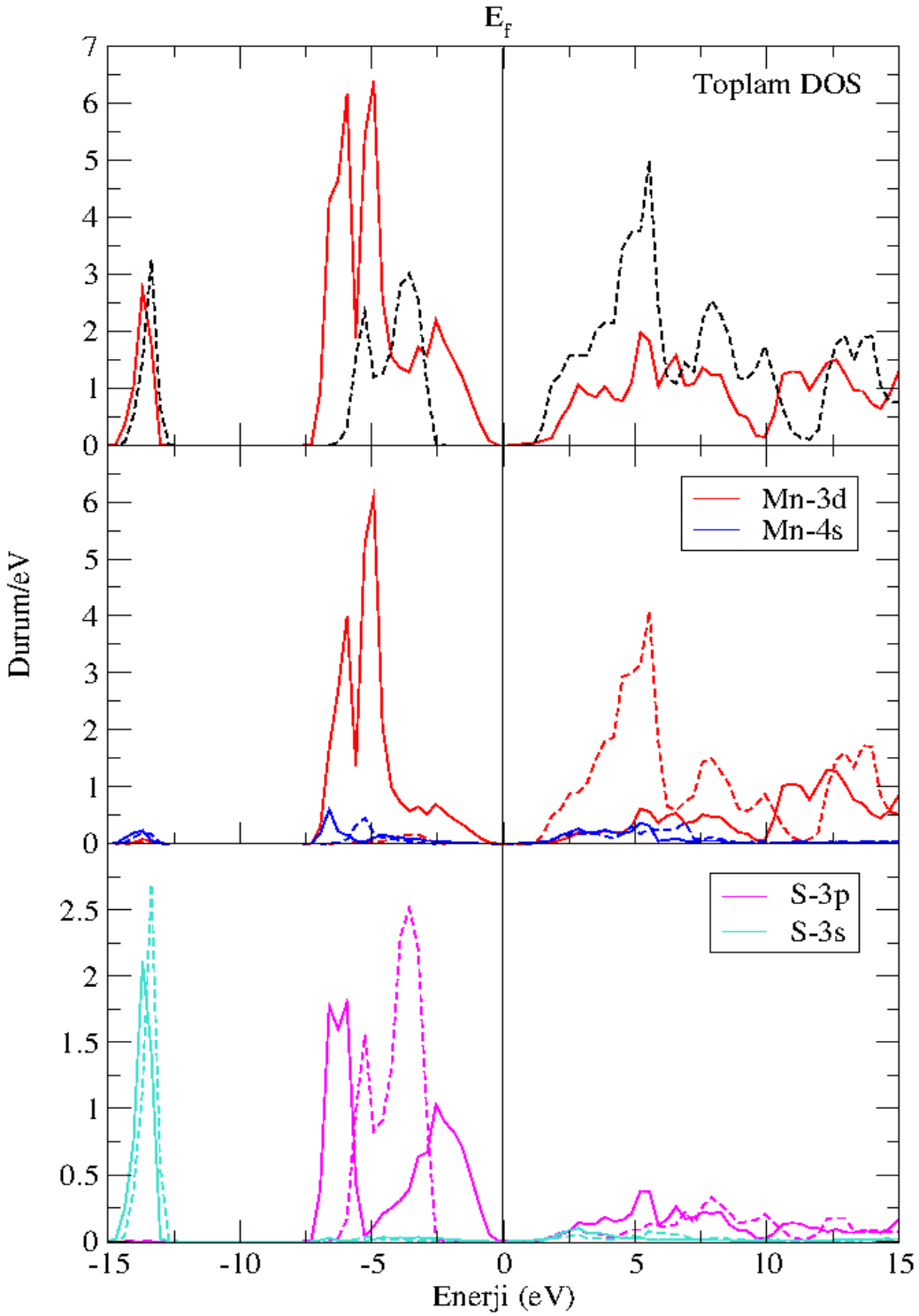
Şekil 4.11. $\beta - MnS$'nin toplam ve parçalı durum yoğunlukları. Düz çizgiler yukarı spin durumlarını; kesikli çizgiler aşağı spin durumlarını göstermektedir.

$\gamma - MnS$'ye ait bant grafiği Şekil 4.12.'de görülmektedir. Γ noktasında $1,025\ eV$ değerinde, direk geçişli bir yasak bant aralığına sahiptir. $\gamma - MnS$'nin yasak bant aralığı için deneysel değer $3,47\ eV$ (Oidor-Juárez ve ark., 2002) ve $3,88\ eV$ (Gümüş ve ark., 2007) olarak rapor edilmiştir. Yine fermi seviyesinin altında manganın 3d orbitalinin yukarı spin durumu, fermi seviyesinin üstünde ise aynı orbitalin aşağı spin durumunun baskın olduğu görülmektedir.



Şekil 4.12. $\gamma - MnS$'nin bant grafiği. Düz çizgiler yukarı spin durumunu, kesikli çizgiler aşağı spin durumunu göstermektedir.

Yerel yoğunluk yaklaşımının, özellikle geçiş metallerinin elektronik hesaplarında, deneysel değerlere çok yakın sonuçlar vermediği bilinmektedir. Yasak bant aralığının küçük çıkmasının sebebi Perdew tarafından gösterilmiştir (Perdew ve arkadaşları, 1983).



Şekil 4.13. $\gamma - MnS$'nin toplam ve parçalı durum yoğunlukları. Düz çizgiler yukarı spin durumunu, kesikli çizgiler aşağı spin durumunu göstermektedir.

4.4. Dinamik Özellikler

4.4.1. Elastik Sabitler

Malzemelerin elastik sabitleri, sabit hacim yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Yapıları bozmayacak şekilde küçük stresler uygulanarak, yapının toplam enerjisi izlenmiştir. Yapıya bir zor uygulandığında, temel durum örgü vektörlerinin nasıl değişeceği hesaplanmış, daha sonra da bu yeni örgü vektörleri ile sistemin toplam enerjisi hesaplanmıştır. Zor uygulanan yapının elastik enerjisi şu şekilde ifade edilir (Wang ve Ye, 2003):

$$\Delta E = \frac{V}{2} \sum_{i=1}^{6} \sum_{j=1}^{6} C_{ij} e_i e_j \tag{4.1}$$

Zor uygulandığımız zaman yeni örgü vektörleri;

$$A' = A(I + \varepsilon)$$

olarak yazılabilir. Burada ε zorlanma tensörünü, I ise birim matrisi göstermektedir. A ise serbest haldeki yapının örgü vektörleridir. Zorlanma vektörü ile zorlanma tensörü arasındaki ilişki

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} e_1 & e_6/2 & e_5/2 \\ e_6/2 & e_2 & e_4/2 \\ e_5/2 & e_4/2 & e_3 \end{pmatrix}$$

şeklindedir.

Zorlanma vektörü için $e = (\delta, 0, 0, 0, 0, 0)$ alarak bu vektörün bileşenlerini (4.1) denkleminde yerine koyduğumuzda C_{11} katsayısını elde edilir:

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} C_{11} \delta^2 \tag{4.2}$$

$[100]$ ve $[010]$ doğrultusundaki $e = (\delta, \delta, 0, 0, 0, 0)$ zorlanmasını gözönüne aldığımızda $C_{11} + C_{12}$ katsayıları hesaplanabilir:

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} (C_{11} + C_{12}) \delta^2 \tag{4.3}$$

Benzer şekilde zorlanma vektörünü $e = (0, 0, \delta, 0, 0, 0)$ alarak C_{33} katsayısını; $e = (0, 0, 0, 0, 0, \delta)$ alarak C_{44} katsayısını hesaplayabiliriz:

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} C_{33} \delta^2 \tag{4.4}$$

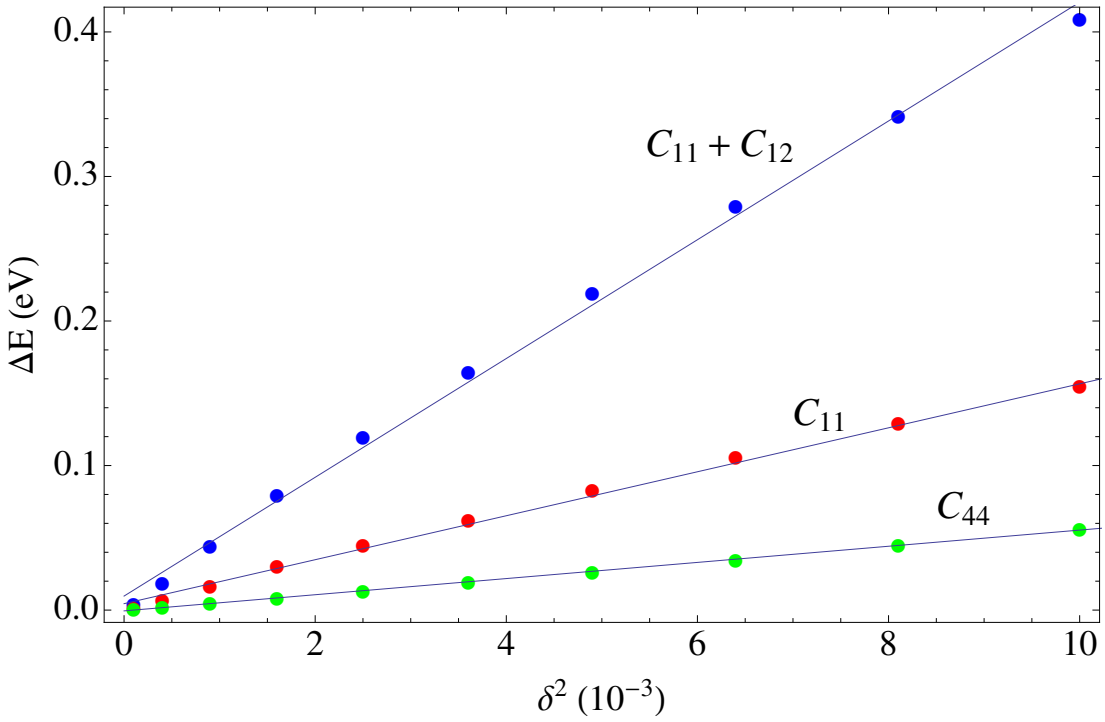
$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} C_{44} \delta^2 \tag{4.5}$$

Zorlanma vektörünü $e = (\delta, 0, \delta, 0, 0, 0)$ olarak alındığında aşağıdaki ifadeden faydalanarak C_{13} katsayısı da bulunabilir (Wang ve Ye, 2003):

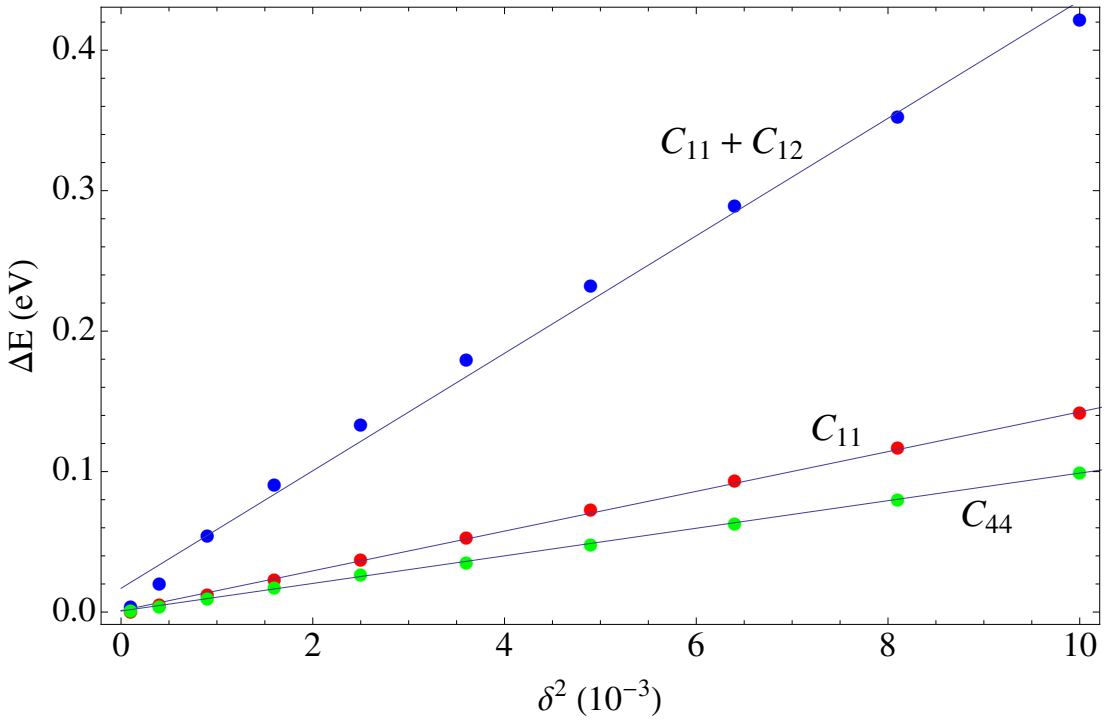
$$\Delta E = \frac{V}{2} (C_{11} + C_{33} + 2C_{13}) \delta^2 \tag{4.6}$$

Burada V değeri, kristalin zor uygulanmadığı durumdaki primitif hücresinin hacmidir. ΔE'ye karşılık δ^2 grafiği çizildiğinde, grafiğin eğimi kullanılarak katsayılar hesaplanabilir.

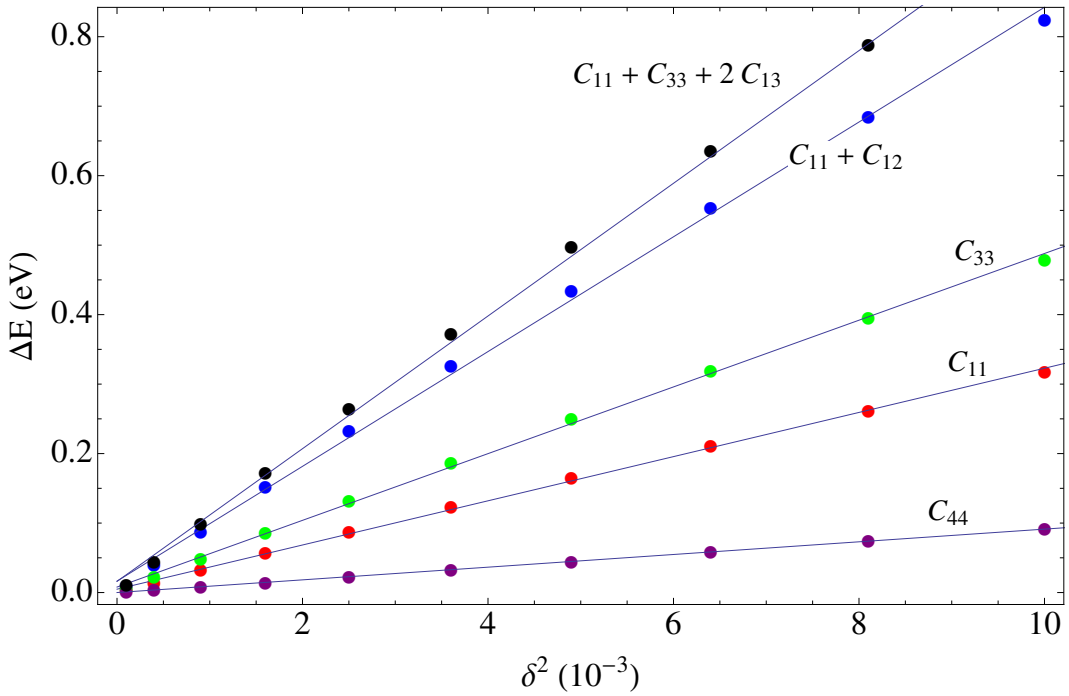
Aşağıdaki grafikler, kristale bir zor uygulandığında, kristalin toplam enerjisindeki değişikliği göstermektedir. MnS'nin üç fazı için de bu grafikler elde edilmiştir. Grafiklerin eğimleri, yukarıda verilen denklemlerde kullanılarak elastik sabitler hesaplanmıştır.



Şekil 4.14. $\alpha - MnS$'nin zorlanma - enerji grafiği



Şekil 4.15. $\beta - MnS$'nin zorlanma - enerji grafiği



Şekil 4.16. $\gamma - MnS$'nin zorlanma - enerji grafiği

Yapılarla ilgili elastik sabit hesaplamalarından elde edilen sonuçlar ve Bulk modülü (B) Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. MnS kristalinin elastik sabitleri ve bulk modülü. Bütün sabitlerin birimi *GPa*'dır. Kristallerin zor uygulanmadığında sahip oldukları hacimleri de verilmiştir.

	Hacim ($\AA^3$)	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	B
$\alpha - MnS$	35,35	137,66	48,28	–	–	50,586	78,072
$\beta - MnS$	43,90	103,115	49,31	–	–	71,57	67,245
$\gamma - MnS$	85,24	119,534	35,7	29,477	180,463	34,314	63,65

MnS'nin 3 fazı için bulk modülleri incelendiğinde, $\alpha - MnS$'nin en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Bulk modüllerinin büyüklük sıralaması; $\alpha > \beta > \gamma$ şeklindedir. Malzemelerin sıkıştırılabilirlikleri de bulk modülü ile tersidir; dolayısıyla malzemelerin sıkıştırılabilirliğinin sıralaması bunun tersidir: $\gamma > \beta > \alpha$

Kararlı bir kristal yapının elastik sabitlerinin sağlaması gereken şartlar vardır. Bu şartlar kübik yapılar için şöyle verilir (Nye, J.F., 1957):

$$(C_{11} - C_{12}) > 0$$

$$C_{11} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

$$(C_{11} + 2C_{12}) > 0$$

$\alpha - MnS$ ve $\beta - MnS$ kübik yapıda oldukları için bu şartları sağlamaları gerekmektedir. Sonuçlar ifadelerde yerine koyulduğunda hesaplanan değerlerin bu şartları sağladıkları görülmektedir.

Hekzagonal yapıda ise (Nye, J.F., 1957);

$$C_{11} > C_{12}$$

$$C_{44} > 0$$

$$(C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$$

şartları sağlanmalıdır. Bozuk altıgen yapısındaki $\gamma - MnS$ de bu şartları sağlamaktadır.

4.4.2. Born Efektif Yükleri

Born efektif yükler, kristaldeki bir atomun yerdeğiştirmesi ile polarizasyondaki değişme olarak tanımlanır ve kristallerin örgü dinamiğinde önemli bir rol oynamaktadır.

Mangan sülfür bileşiğinin üç fazı için de hesaplanan Born efektif yükleri ve nominal değerleri Çizelge 4.4.'de verilmiştir. Tablodan da görülebileceği gibi, $\alpha - MnS$'nin Born yükleri nominal değerlerden büyüktür. Buna karşın $\beta - MnS$ değerleri nominal değerlerden küçüktür. $\gamma - MnS$ ise tensörün 33 elemanı nominal değerden çok az büyükken diğer diagonal elemanları nominal değerden küçüktür. $\alpha - MnS$'den $\beta - MnS$'ye geçildiğinde Born efektif yük değerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum MnS kristalinin özellikle Mn $3d^5$ ve S $3p^4$ durumları arasındaki hipritleşmeden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.4. MnS'nin 3 fazı için hesaplanan Born efektif yükleri

Faz	Element	Nominal değer	Hesap
$\alpha - MnS$	Mn	$+2$	$\begin{bmatrix} 2,4949 & 0 & 0 \\ 0 & 2,4949 & 0 \\ 0 & 0 & 2,4949 \end{bmatrix}$
	S	-2	$\begin{bmatrix} -2,4991 & 0 & 0 \\ 0 & -2,4991 & 0 \\ 0 & 0 & -2,4991 \end{bmatrix}$
$\beta - MnS$	Mn	$+2$	$\begin{bmatrix} 1,9262 & 0 & 0 \\ 0 & 1,9262 & 0 \\ 0 & 0 & 1,9262 \end{bmatrix}$
	S	-2	$\begin{bmatrix} -1,9186 & 0 & 0 \\ 0 & -1,9186 & 0 \\ 0 & 0 & -1,9186 \end{bmatrix}$
$\gamma - MnS$	Mn	$+2$	$\begin{bmatrix} 1,8044 & 0 & 0 \\ 0 & 1,8044 & 0 \\ 0 & 0 & 2,0250 \end{bmatrix}$
	Mn	$+2$	$\begin{bmatrix} 1,8048 & 0 & 0 \\ 0 & 1,8005 & 0 \\ 0 & 0 & 2,025 \end{bmatrix}$
	S	-2	$\begin{bmatrix} -1,807 & 0 & 0 \\ 0 & -1,81 & 0 \\ 0 & 0 & -2,036 \end{bmatrix}$
	S	-2	$\begin{bmatrix} -1,807 & 0 & 0 \\ 0 & -1,804 & 0 \\ 0 & 0 & -2,036 \end{bmatrix}$

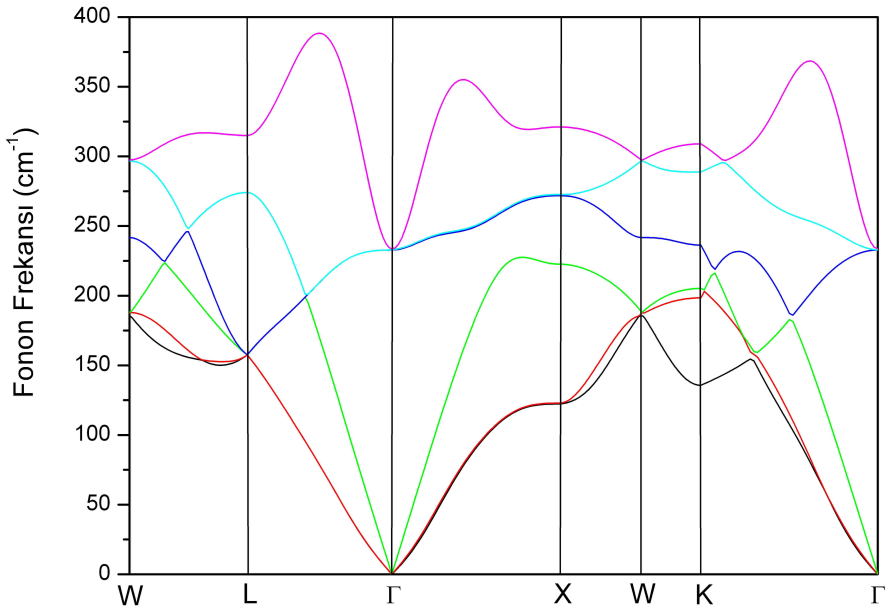
4.5. Fonon Dispersiyon Eğrisi ve Durum Yoğunluğu

Frekans (ω) ve dalga vektörü (k) arasındaki bağıntıya dispersiyon (dağınım) bağıntısı denir. Fonon dispersiyon bağıntıları, denge konumunda bulunan atomların klasik hareket denkleminin çözümüyle bulunur. SIESTA paket programının bir "arayüz" programı olan VIBRA kullanılarak fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunlukları hesaplandı. VIBRA programı fonon spektrumu hesaplamalarında "Sonlu farklar" yöntemi ve süper hücre yaklaşımı kullanmaktadır. MnS kristali için VIBRA programında sistem olabildiğince kübik olacak şekilde seçilmiştir ve atomların $0,04$ Bohr'luk ($0,02117$ Å) yer değiştirmelerine izin verildi. Durum yoğunluğu, kristal yapıda indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi içinde seçilen k dalga vektörlerinin hangi frekans değerlerinde ne kadar yoğunlukta bulunduğunu gösterir. MnS kristalinin üç değişik fazı için fonon dispersiyon eğrisi ve durum yoğunluğu hesaplanmıştır.

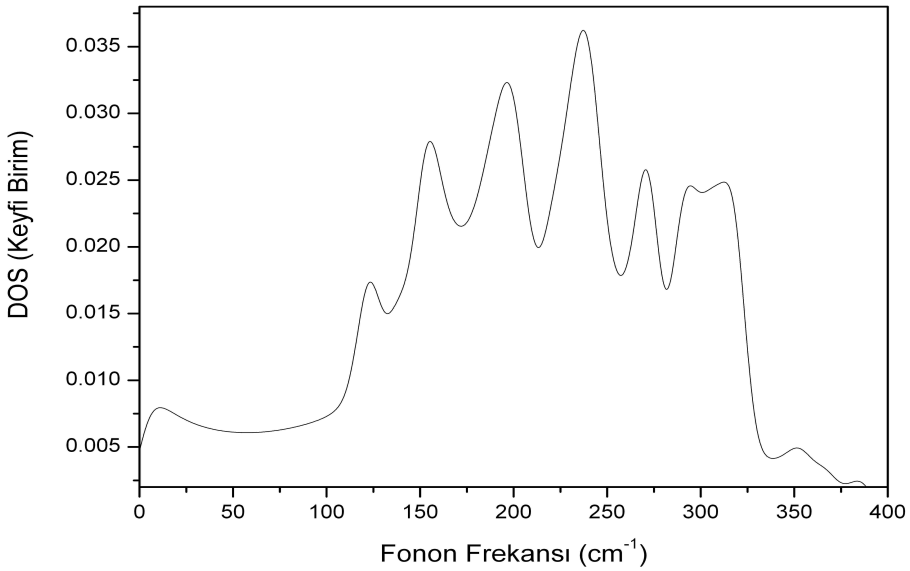
4.5.1. α-MnS Kristali

SIESTA paket programında yer alan VIBRA arayüz programı kullanılarak $\alpha - MnS$ kristali için $2 \times 2 \times 2$ lik süper hücre (250 atom) oluşturuldu. $\alpha - MnS$ kristalinin birim hücresinde iki atom bulunduğundan, her bir dalga vektörü için 6 adet fonon kipi bulunmaktadır. Bunlardan 3 tanesi akustik (1 boyuna akustik (LA) ve 2 enine akustik (TA), 3 tanesi optik (1 boyuna optik (LO) ve 2 enine optik (TO)) kiptir. Kristalin yüksek simetri noktaları yönlerinde hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri Şekil 4.17.'de gösterilmektedir. $X - W - K - \Gamma$ yönlerinde fonon kipleri dejenere olmadığından 6 tane kip açıkça görülürken, $\Gamma - L$ ve $\Gamma - X$ yönlerinde TA ve TO fonon kipleri ikili dejenere olması sonucunda 4 adet fonon kipi görülmektedir. Brillouin bölge merkezinde hesaplanan TO ve LO fonon frekansları sırasıyla $232,788\ cm^{-1}$ ve $233,285\ cm^{-1}$ olarak bulunmuştur. Fonon dispersiyon eğrisinde optik ve akustik kipler arasında pek boşluk yoktur. $\alpha - MnS$ kristalinin ve atomlarının fonon durum yoğunluğu Şekil 4.18.'de verilmiştir. Şekil 4.18.'den göründüğü gibi fonon kip-

lerinin dispersiyon göstermesi sonucunda keskin bir pik oluşturmamaktadırlar. Durum yoğunluğundaki en düşük frekanslı pik enine akustik fononlardan kaynaklanırken, en yüksek frekanslı iki pik ise optik fononlardan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.17. $\alpha - MnS$'nin fonon dispersiyon eğrisi

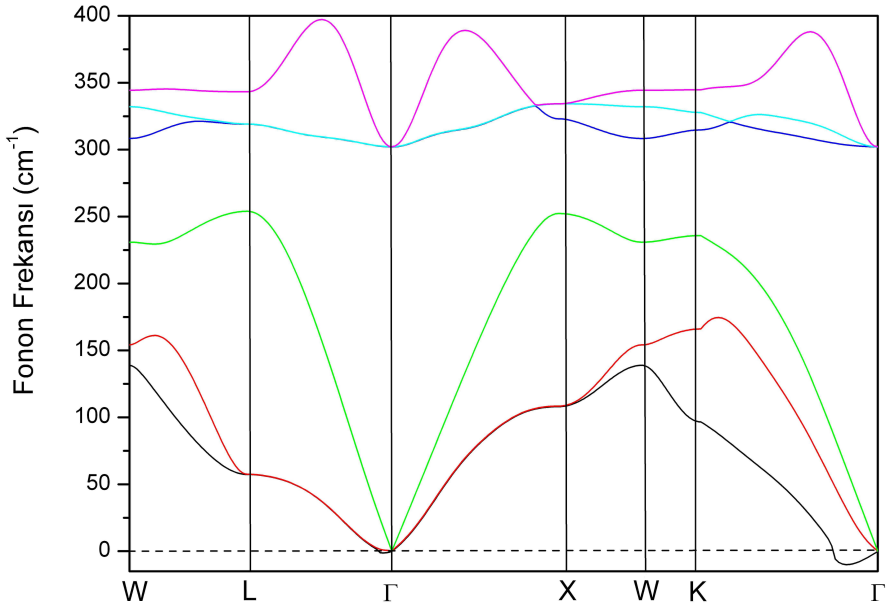


Şekil 4.18. $\alpha - MnS$'nin fonon durum yoğunluğu

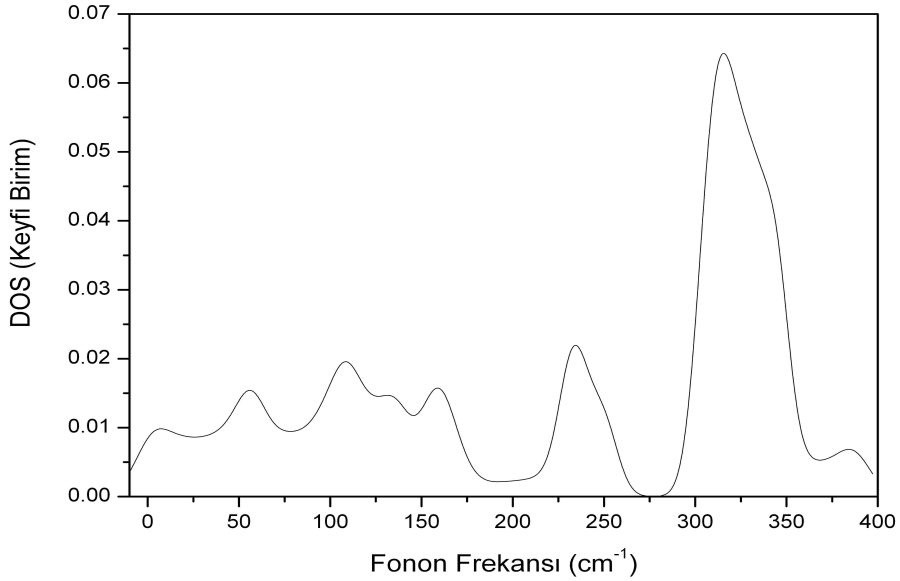
4.5.2. β-MnS Kristali

$\beta - MnS$ kristali için $2 \times 2 \times 2$'lik süper hücre (250 atom) oluşturuldu. $\beta - MnS$ kristalinin birim hücresinde 2 atom bulunduğundan, her bir dalga vektörü için 6 adet fonon kipi bulunmaktadır. Bunlardan 3 tanesi akustik (1 tane LA ve 2 tane TA), 3 tanesi optik (1 tane LO ve 2 tane TO) kipleridir. $\beta - MnS$ kristalin yüksek simetri noktaları yönlerinde hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri Şekil 4.19. ve durum yoğunluk eğrisi Şekil 4.20.'de gösterilmektedir. Fonon dispersiyon grafiğine bakıldığında Γ noktasında hesaplanan TO $(301,940\ cm^{-1})$ ve LO $(302,192\ cm^{-1})$ fonon kipleri oldukça birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. Fonon dispersiyon eğrisinden $\Gamma - L$ ve $\Gamma - X$ yönünde TA ve TO fonon kipleri ikili dejenere olduğundan 4 tane fonon kipi görülmektedir. $W - L$ ve $X - W - K - \Gamma$ yönünde fonon kipleri dejenere olmadığından 6 tane fonon kipi bulunmaktadır. $\beta - MnS$'nin fonon dispersiyonu $\alpha - MnS$'den faklı olarak optik ve akustik fonon kipleri arasında bir boşluk olduğu görülür. Bu boşluğun sebebi $\beta - MnS$ yapısının dörtlü (tetrahedral) bağ yapısının etkin olduğu söylenebilir. $\alpha - MnS$ ve $\beta - MnS$ arasındaki bir diğer fark ise TO fonon kipinin dispersiyonudur. Bu durum yoğunluk eğrisinde (Şekil 4.20.) 315 cm^{-1} frekans değerinde büyük bir pik oluşmasına sebep olmuştur. Fonon dispersiyon eğrisinden TA fonon dağılımının az olması nedeniyle durum yoğunluğu eğrisini $50 - 160\ cm^{-1}$ arasındaki piklerin oluştuğu görülmektedir. Frekans boşluğundan önceki 235 cm^{-1} değerindeki pik LA fonon kipinden kaynaklanmaktadır. TO fonon kipleri az dispersiyon gösterdiklerinden dolayı 315 cm^{-1} civarında keskin bir pik oluşturmuşlardır. LO fonon kipleri fazla bir dispersiyon göstermemesinden dolayı $360 - 390\ cm^{-1}$ arasında küçük bir pik elde edilmiştir. $\alpha - MnS$ ve $\beta - MnS$ fazlarındaki kristallerde LO ve TO fonon kiplerinin üzerinde iyonik ve katyon-anyon kütle farkı olmak üzere iki etken vardır. Bu iki faz karşılaştırıldığında, $\beta - MnS$ fazındaki LO ve TO fonon kiplerinin dağılımlarının daha az olduğu görülür. Bu durumda $\beta - MnS$ fazında kristalleşmede katyon-anyon kütle farkının daha etkin olduğunu gösterir. Aynı zamanda bu kütle farkı LO-TO fononları arasındaki boşluk oluşmasına neden olurlar. $\beta - MnS$'de $\alpha - MnS$ fazından farklı

olarak akustik fonon kiplerinde çok küçük bir dispersiyonla $L-\Gamma$ ve $K-\Gamma$ boyunca kararsızlık gözlenmiştir. Bu durum Şekil 4.20.'deki durum yoğunluğunda negatif değer olarak karşımıza çıkmaktadır.



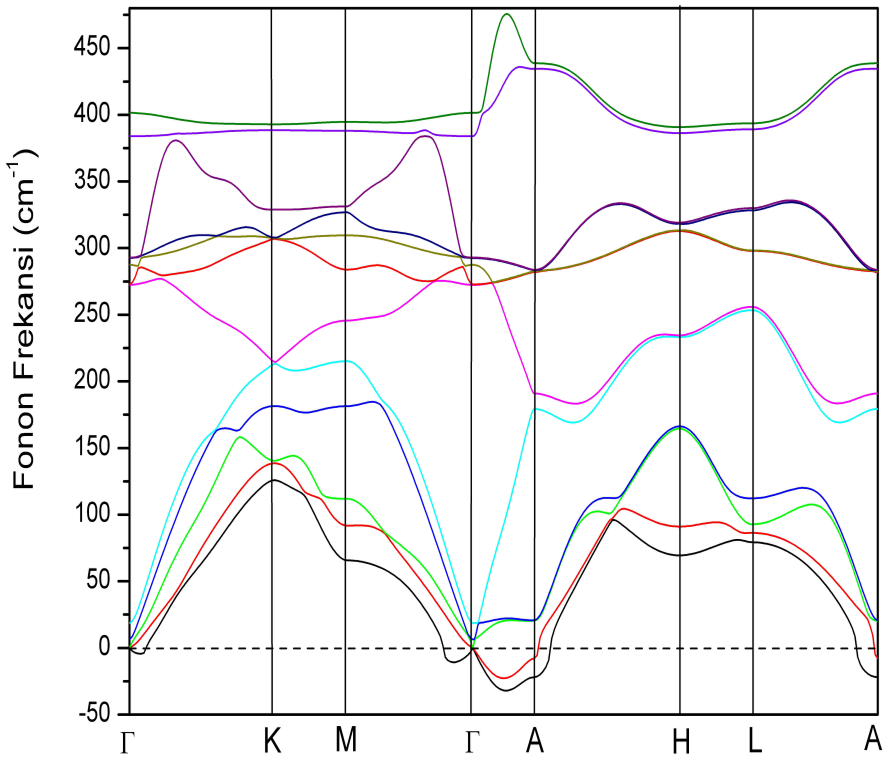
Şekil 4.19. $\beta-MnS$'nin fonon dispersiyon eğrisi



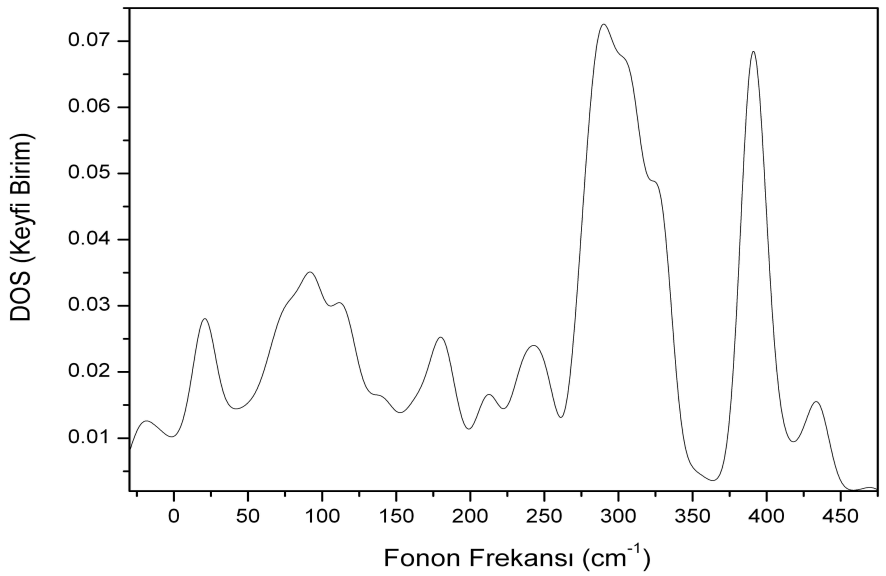
Şekil 4.20. $\beta-MnS$'nin fonon durum yoğunluğu

4.5.3. γ-MnS Kristali

$\gamma - MnS$ kristali için $3 \times 3 \times 2$ lik süper hücre (980 atom) oluşturuldu. $\gamma - MnS$ kristalinin birim hücresinde 4 atom bulunduğundan, her bir dalga vektörü için 12 adet fonon kipi bulunmaktadır. Bunlardan 3 tanesi akustik (1 tane LA ve 2 tane TA), 9 tanesi optik (3 tane LO ve 6 tane TO) kipleridir. $\gamma - MnS$ kristalin yüksek simetri noktaları yönlerinde hesaplanan fonon dispersiyon ve durum yoğunluk eğrileri Şekil 4.21. ve Şekil 4.22.'da verilmiştir. $\Gamma - K - M - \Gamma$ yönlerinde 12 kip açık bir şekilde görülmektedir. $\Gamma - A - H - \Gamma - L$ ve $H - L$ yönlerinde 10 tane fonon kipi mevcuttur. Brillouin bölgesinin merkezi olan Γ noktasında optik fononların frekansı sırasıyla $6,30$, $18,635$, $272,345$, $272,809$, $287,442$, $292,516$, $383,916$ ve $401,462$ cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Fonon dispersiyon grafiğinden $L - M - K$ yönünde bir dispersiyon görülmektedir. Bu nedenle durum yoğunluğu eğrisinde büyük bir pik oluşmamaktadır. Daha düşük enerjili optik fononların dispersiyonunun az olması durum yoğunluk eğrisinde 290 cm^{-1} ve 391 cm^{-1} civarında keskin pikler oluşmasına neden olurlar. $\gamma - MnS$, $\alpha - MnS$'nin dispersiyon eğrisi benzerlik göstermesine rağmen $\gamma - MnS$ yapısının kararsız olduğu görülmektedir. $\gamma - MnS$, $M - \Gamma - A - H$ ve $L - A$ doğrultularında 2 tane kararsız akustik dala sahiptir. $\gamma - MnS$ diğer yüksek simetrili noktalarda kararlı akustik dalları mevcuttur. Bu kararsız veya negatif frekans değeri durum yoğunluğu eğrisinde de görülmektedir. $\gamma - MnS$, $\beta - MnS$ ile karşılaştırıldığında daha kararsız olduğu fonon dispersiyon eğrisinden görülmektedir. Sonuç olarak, $\gamma - MnS$ fazının diğer iki faza göre kristal yapısının daha kararsız olduğu dispersiyon eğrilerinden ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.21. $\gamma - MnS$'nin fonon dispersiyon eğrisi



Şekil 4.22. $\gamma - MnS$'nin fonon durum yoğunluğu

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak MnS bileşiğinin üç farklı fazı için yapısal, elektronik ve dinamik özellikler incelendi. Hesaplamalarda kullanılan ab initio yöntemine dayanan SIESTA yazılım programı kullanılarak aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır:

- MnS'nin üç fazı için de örgü sabitleri optimize edilmiştir. Bu örgü sabitlerinin deneysel değerler ile karşılaştırılması yapılmıştır.

- MnS'nin üç fazı için de Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktalarında ilerleyerek elektronik bant yapıları hesaplandı. Bant yapıları incelenerek, kristallerin sahip olduğu yasak enerji aralıkları bulundu. Bu değerler deneysel değerler ile karşılaştırıldı. Hesaplanan değerlerin deneysel değerlerden çok daha az olduğu görüldü. Bu durum LDA (veya LSDA)'nın yasak enerji aralığını küçük hesaplamasından dolayı deneysel değerden oldukça küçüktür.

- $\alpha - MnS$ fazının dolaylı bant aralığına sahip olduğu gözlenmiştir. Dolaylı bant aralığı bu yapının altılı (oktahedral) bağlanma sonucundan kaynaklanır. Fakat $\beta - MnS$ ve $\gamma - MnS$ yapılarının elektronik spektrumlarının doğrudan bant aralıklı olduğu saptanmıştır. Bu durum ise bu iki yapının bağ düzeninin dörtlü (tetrahedral) olması ile ilişkilidir. Benzer durum bazı ikili yarıiletken bileşiklerde de görülmektedir.

- Bant yapıları ile ilgili hesaplardan, toplam durum yoğunlukları ve parçalı durum yoğunlukları elde edildi.

- Yapıların Born efektif yük tensörleri hesaplandı. Kristallerde atomların yerleştiği Wyckoff konumlarına göre Born efektif yükleri nominal değerlerden tensörün göz önüne alınan elemanına bağlı olarak büyük ve küçük değerler almaktadır. Bunun nedeni katyon ve anyonlar arasındaki bağın büyüklüğü ile ilgilidir. Buna ek olarak, valans bandındaki hibritleşmeden dolayı bantlar arasındaki

yük alış verişleri Born efektif yükünün değerini değiştirmektedir. MnS'nin ilk defa Born efektif yükleri bu çalışmada hesaplanmıştır.

- MnS'nin üç fazı için elastik sabitler, bulk modülü hesaplandı. Hesaplanan değerlerin, kararlı yapıların sağlaması gereken mekanik denge koşullarını sağladığı görüldü. MnS'nin elastik sabitleri ilk defa biz hesapladığımızdan deneysel veya teorik sonuçlarla karşılaştıramadık.

- $\alpha - MnS$ ve $\beta - MnS$ kristalleri için $2 \times 2 \times 2$ (250 atom) ve $\gamma - MnS$ için $3 \times 3 \times 2$ (980 atom) süper hücreler oluşturuldu. Bu süper hücrelerde kristallerin fonon dispersiyon eğrileri ve fonon durum yoğunlukları hesaplandı. Teorik olarak bu çalışmalar ilk defa yapılmıştır.

- $\beta - MnS$, $\alpha - MnS$ ve $\gamma - MnS$ fazlarına göre fonon dispersiyonunda akustik ve optik fononları arasında boşluk tespit edilmiştir. Bu boşluk $\beta - MnS$ kristal yapısının diğer iki yapıya göre daha fazla iyonik olmasından kaynaklanır.

- $\beta - MnS$ ve $\gamma - MnS$ yapılarının da yumuşak kiplere sahip olduğu gözlemlendi. Yumuşak kiplerin işaret ettiği yer değiştirmelerden dolayı kristaller kararsızdır. Faz geçişlerinden bu yumuşak kipler sorumludur.

- $\beta - MnS$ kristalinin dispersiyon eğrisinden tüm simetri noktalarında LO / TO ayrışması oluşmaktadır. Diğer iki yapıda LO / TO ayrışması çok çok zayıftır.

Yerel yoğunluk yaklaşımı için sıklıkla söylenen, yerel yoğunluk yaklaşımının çok küçük hacimler hesapladığı ve çok büyük kohesif enerji hesapladığı görüşü bizim çalışmamızda da görülmüştür.

Yerel olmayan etkilerin de eklendiği genelleştirilmiş gradyent yaklaşımında ise, bu durumun bir miktar düzeldiği, fakat hacimlerin biraz fazla hesaplandığı söylenmektedir. Bizim çalışmamızda sadece yerel yoğunluk yaklaşımı kullanılmıştır. Yerel yoğunluk yaklaşımı sonuçları manyetik özellikleri olan malzemelerin deneysel sonuçları ile uyuşmamaktadır. Yerel yoğunluk yaklaşımının problemi, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisinde, orbital bağımlılığın olmamasıdır.

α, β ve $\gamma - MnS$'nin basınç altında dinamik özellikleri araştırılarak, yapıdaki faz geçişleri teorik olarak incelenebilir. Yumuşak kipler hakkında bilgi edinilebilir.

Bunun dışında MnS kristalinin üç fazı için teorik olarak optik özellikleri incelenebilir. Ayrıca MnS'nin merkezi simetrisi olmayan fazları için lineer olmayan optik özellikleri, elektro-optik katsayıları ve manyetik özellikleri araştırılabilir.

Yapılan bu tez çalışmasının sunulduğu toplantılar:

- $\alpha - MnS$'nin Yapısal, Elektronik ve Dinamik Özelliklerinin Ab Initio Yöntemiyle İncelenmesi. İzmir Yoğun Madde Fiziği Toplantıları, İzmir 2012

KAYNAKLAR

ARTACHO, E., GALE, J. D., GARCIA, A., JUNQUERA, J., ORDEJON, P., SANCHEZ-PORTAL, D., SOLER, J. M., 2009. User's Guide, Siesta 3.1. http://www.uam.es/siesta

AROYO, M. I., PEREZ-MATO, J. M., CAPILLAS, C., KROUMOVA, E., IVANTCHEV, S., MADARIAGA, G., KIROV, A. ve WONDRATSCHEK, H., 2006. Bilbao Crystallographic Server I: Databases and crystallographic computing programs. Z. Krist. 221, 1, 15-27

AROYO, M. I., KIROV, A., CAPILLAS, C., PEREZ-MATO, J. M., ve WONDRATSCHEK, H., 2006. Bilbao Crystallographic Server II: Representations of Crystallographic Point Groups and Space Groups. Acta Cryst. A62:115-128

AROYO, M. I., PEREZ-MATO, J. M., OROBENGOA, D., TASCI, E., DE LA FLOR, G., KIROV, A., 2011. Crystallography Online: Bilbao Crystallographic Server. Bulg. Chem. Commun. 43(2):183-197

BARTH U. V., HEDIN, L., 1972. A Local Exchange-Correlation Potential for the Spin Polarized Case: I, Journal of Physics C: Solid State Physics, 5:1629-1642

BAYLISS, P., ERD, D. C., MROSE, M. E., SABINA, A. P. ve SMITH, D. K. (eds) 1986. Mineral Powder Diffraction File: Data Book. Swarthmore, PA: International Centre for Diffraction Data

BLAHA, P., SCHWARZ, K., SORANTIN, P. ve TRICKEY, S. B., 1990. Full Potential, Linearized Augmented Plane Wave Programs for Crystalline Systems, Computer Physics Communications 59:399-415

BOHR, M., OPPENHEIMER, J. R., 1927. On the Quantum Theory of Molecules. Ann. Phys., 84:457 Leipzig.

CAPELLE, Klaus, 2006. A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory, arXiv:cond-mat/0211443v5 [cond-mat.mtrl-sci]

CEPERLEY, D. M. ve ALDER, B. J., 1980. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Phys. Rev. Lett. 45:566-569.

DEMANGEAT, C., PARLEBAS, J. C., 2002. Reports On Progress in Physics, 65:1679-1739

FURUSETH, S. ve KJEKSHUS, A., 1965. On the Properties of $\alpha - MnS$ and MnS_2. Acta Chemica Scandinavica 19:1405-1410

GONZE, X., BEUKEN, M., CARACAS, R., DETRAUX, F., FUCHS, M., RIGNANESE, G. M., SINDIC, L., VERSTRATE, M., ZERAH, G., JOLLET, F., TORRENT, M., ROY, A., MIKAMI, M., GHOSEZ, P., RATY, J, Y., ALLAN, D.C., 2002. First-princibles computation of material properties: the ABINIT software Project. Computational Materials Science, 25:478?492. URL http://www.abinit.org

GÜMÜŞ, C., ULUTAŞ, C., UFUKTEPE, Y., 2007. Optical and Structural Properties of Manganese Sulfide Thin FIlms, Optical Materials, 29:1183-1187

HOHENBERG, P., KOHN, W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review, 136:B864

HOBBS, D., HAFNER, J., 1999. Magnetism and Magneto-structural Effects in Transition-metal Sulphides, J. Phys.: Condens. Matter 11:8197-8222

HINES, R. I., ALLAN, N. L., BELL, G. S. ve MACKRODT, W. C., 1997. An ab initio Hartree-Fock Study of Magnetic States of the Polymorphs of MnS. J. Phys.: Condens. Matter, 9:7105-7118

KITTEL, C., 2005. Introduction to Solid State Physics, 8th ed. John Wiley & Sons, Inc. USA

KOKALJ, A., 2003. Computer Graphics and Graphical User Interfaces as Tools in Simulations of Matter at the Atomic Scale. Computational Materials Science, 28:155-168

KOKALJ, A., 1999. XCrysDen - A New Program for Displaying Crystalline Structures and Electron Densities. Journal of Molecular Graphics Modelling, 17:176-179

KRESSE, G., HAFNER, J., 1993. Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals, Physical Review B, 47:558

MARTIN, R. M., 2004. Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press, Cambridge, 645 s.

METE, E., 2003. Electronic Properties of Transition Metal Oxides, Ankara, 80 s.

NYE, J. F., 1957. Physical Properties of Crystals. Clarendon Press, Oxford, 315 s.

OIDOR-JUÁREZ, I., GARCÍA-JIMÉMENZ, P., TORRES-DELGADO, G., CASTANEDO-PÉREZ, R., JIMÉNEZ-SANDOVAL, O., CHAO, B., JIMÉNEZ-SANDOVAL S., 2002. Substrate Temperature Effects On the Growth And Properties of $\gamma - MnS$ Thin Films Grown By Rf Sputtering. Materials Research Bulletin, 37:1749-1754

ORDEJÓN, P., 2006. User's Guide, Vibra Package, Version 0.3.

PAYNE, M. C., TETER, M. P., ALLAN, D. C., ARIAS, T. A., ve JOANNOPOULOS, J. D., 1992. Iterative Minimization Techniques for ab-initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients, Rev. Mod. Phys., 64:1045-1097.

PERDEW, J. P., LEVY, M., 1983. Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies: Band Gaps and Derivative Discontinuities. Physical Review Letters, 51:20

RAYBAUD, P., KRESSE, G., HAFNER, J.,TOULHOAT, H., 1997. Ab initio Density Functional Studies of Transition-Metal Sulphides: I. Crystal Structure and Cohesive Properties. J. Phys.: Condens. Matter, 9:11085-11106

RAYBAUD, P., HAFNER, J., KRESSE, G., TOULHOAT, H., 1997. An initio Density Functional Studies of Transition-Metal Sulphides: II. Electronic Structure. J. Phys.: Condens. Matter, 9:11107-11140

ROHRBACH, A., HAFNER, J., KRESSE, G., 2003. Electronic Correlation Effects in Trasition-Metal Sulfides. J. Phys.: Condens. Matter, 15:979-996

SATO, H., MIHARA, T., FURUTA, A., UEDA, Y., NAMATAME, H., TANIGUCHI, M., 1996. Electronic Structure of MnY (Y=S, Se, Te). Journal of Elektron Spectroscopy and Related Phenomena. 78:87-90

SOLER, J, M., ARTACHO, E., GALE, J. D., GARCÌA, A., JAVIER, J., ORDEJÒ, P. ve SÀNCHEZ-PORTAL, D., 2002. The Siesta Method for ab initio Order-N

Materials Simulation, Journal of Physics: Condensed Matter, 14:2745-2779

TAPPERO, R., D'ARCO, P, LICHANOT, A., 1997. Electronic Structure of $\alpha - MnS$ (alabandite): An Ab initio Study. Chemical Physics Letters, 273:83-90

TAPPERO, R., LICHANOT, A., 1998. A Comparative Study of the Electronic Structure of $\alpha - MnS$ (alabandite) Calculated at the Hartree-Fock and Density Functional Levels of Theory. Chemical Physics, 236:97-105

WANG, S. Q. ve YE, H. Q., 2003. First-principles Study on Elastic Properties and Phase Stability of III-V Compounds, Phys. Stat. Sol. (b) 240, No. 1:45-54

WYCKOFF, R. W. G., 1963. Crystal Structures. 2nd edn., New York: Interscience

YU, Y. - M., KIM, D.-J., CHOI, Y.-D., KIM C.-S., 2007. Growth and Characterization of Rocksalt MnS/GaAs Epilayers by Hot-wall Epitaxy. Applied Surface Science, 253:3521-3524

ZHANG, Y., WANG, H., WANG, B., XU, H., YAN, H., YOSHIMURA, M., 2003. Hydrothermal Synthesis of Metastable γ-Manganese Sulfide Crytallites, Optical Materials, Elsevier, 23:433-437

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Adana'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Adana'da tamamladıktan sonra 2005 yılında Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü'nde lisans eğitimine başladı. Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi'nden 2010 yılında mezun oldu, aynı yıl Çukurova Üniversitesi, Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı.

EKLER

1. Örnek Input

Burada SIESTA programı için örnek bir input dosyası verilmektedir. Mangan sülfürün $\alpha - MnS$ fazı ile ilgili hesaplarda bu input dosyası kullanılmıştır.

```
# Bulk MnS için FDF dosyası

# Sistemin genel tanımı
SystemName          Manganese Sulfur
SystemLabel           MnS

NumberOfAtoms 2 # Birim hücredeki atom sayısı
NumberOfSpecies 2 # Element türlerinin sayısı

%block Chemical_Species_Label
  1   25  Mn
  2   16  S
%endblock Chemical_Species_Label

PAO.EnergyShift     250 meV
PAO.BasisSize       DZP

# Örgü ve atomların koordinatları
AtomicCoordinatesFormat Fractional
AtomicCoorFormatOut Ang

%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
   .000   .000   .000   1
   .500   .500   .500   2
%endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
```

```
LatticeConstant     5.21 Ang
kgrid_cutoff        20 Ang

%block LatticeVectors
  0.000  0.500  0.500
  0.500  0.000  0.500
  0.500  0.500  0.000
%endblock LatticeVectors

# Elektronik bant yapısı ve DOS grafikleri
%block BandLines
1 0.0000 0.0000 0.0000 /gamma
30 0.5000 0.0000 0.5000 X
30 0.5000 0.2500 0.7500 W
30 0.5000 0.5000 0.5000 L
30 0.0000 0.0000 0.0000 /gamma
30 0.5000 0.2500 0.7500 W
%endblock BandLines
BandLinesScale ReciprocalLatticeVectors
%block ProjectedDensityOfStates
-20.0 61.0 0.2 151 eV
%endblock ProjectedDensityOfStates

# DFT
XC.functional LDA # Değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli
XC.authors CA # XC fonksiyoneli için parametre
SpinPolarized .true. # Spin polarizasyonu açık
MeshCutoff 130. Ry # k-grid'teki cutoff değeri
MaxSCFIterations 100 # scf iterasyon sayısı
DM.MixingWeight 0.3 #
```

```
DM.Tolerance 1.d-6 #
DM.NumberPulay          3

# Özdeğer problemi çözüm yöntemi
SolutionMethod           diagon      # Khon-Sham denklemi çözüm yöntemi
ElectronicTemperature 300 K        # Oda sıcaklığı

# Moleküler dinamik
MD.TypeOfRun            cg

# Çıktı dosyaları ile ilgili seçenekler
LongOutput .true.
WriteCoorInitial .true.
WriteCoorXmol .true.
WriteMDCoorXmol .true.
WriteMDhistory .true.
WriteMDXmol .true.
```