ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gülden ÇELİK

$SrTiO_3$ VE $SrZrO_3$ KRİSTALLERİNİN ELEKTRONİK BAND YAPISI VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2010

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$SrTiO_3$ VE $SrZrO_3$ KRİSTALLERİNİN ELEKTRONİK BAND YAPISI VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gülden ÇELİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez 05 / 02 /2010 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği İle Kabul edilmiştir.

İmza:	İmza	İmza:
Y.Doç.Dr. Süleyman ÇABUK	Prof. Dr.Emirullah MEHMETOV	Y.Doç.Dr. Ramazan BİLGİN
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No :

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF. FEF2006YL72

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.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

$SrTiO_3$ VE $SrZrO_3$ KRİSTALLERİNİN ELEKTRONİK BAND YAPISI VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMSİ

Gülden ÇELİK

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman: Yrd Doç.Dr. Süleyman ÇABUK
Yıl: 2010, Sayfa: 76
Jüri : Yrd Doç. Dr. Süleyman ÇABUK
Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV
Yrd.Doç.Dr. Ramazan BİLGİN

Bu tezde, değiş-tokuş korelasyon etkileri için yerel yoğunluk yaklaşımlı (LDA) yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) kullanarak $SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ kristalinin kübik($Pm\bar{3}m$) ve tetragonal ($I4/mcm$) fazda yapısal (örgü parametreleri ve atomik pozisyonlar), elektronik band yapısı, durum yoğunluğu (DOS) ve optik özellikleri incelendi. $SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ 'ün tetragonal fazdaki elektronik ve optik özellikleri teorik olarak ilk defa araştırıldı. Band yapısı, Brillouin bölgesindeki (R-Γ) noktasında 1,195 eV ($SrTiO_3$) ve 3,360 eV ($SrZrO_3$) (kübik fazda), (M- Γ) noktasında 2,117 eV ($SrTiO_3$) ve 3,787 eV ($SrZrO_3$) (tetragonal fazda) dolaylı bir band aralığı göstermektedir. $SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ kristalleri için foton-enerjisine bağlı olarak dielektrik fonksiyonları ve soğurma katsayısı, enerji kayıp fonksiyonu ve yansıtıcılık gibi optik özellikler hesaplandı. Valans elektronlarının etkin sayısı her iki faz için hesaplandı. Aynı zamanda literatürde mevcut olan deneysel ve teorik verilerle karşılaştırma yapıldı.

Anahtar Kelimeler: $SrTiO_3$, $SrZrO_3$, elektronik band yapısı, optik özellikler, yoğunluk fonksiyoneli teorisi.

ABSTRACT

MASTER THESIS

THE INVESTIGATION OF ELECTRONIC BAND STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF $SrTiO_3$ AND $SrZrO_3$ CRYSTALS

Gülten ÇELİK

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

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Süleyman ÇABUK
Year: 2010, Pages: 76
Jury : Asst Prof. Süleyman ÇABUK
Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV
Asst Prof. Ramazan BİLGİN

In this dissertation, the structural (lattice parameters and atomic positions), electronic energy band structure, density of states (DOS) and optical properties of $SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ crystals in the cubic ($Pm\bar{3}m$) and tetragonal ($I4/mcm$) phase were investigated by using density functional theory (DFT) within the local density approximation (LDA) for exchange-correlation. The electronic and optical properties of tetragonal phase of $SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ were investigated by theoretical for first time. The band structure shows an indirect band gap 1,895 eV ($SrTiO_3$) and 3,360 eV ($SrZrO_3$) (cubic phase) at (R-Γ) point, 2,117 eV ($SrTiO_3$) and 3,787 eV ($SrZrO_3$) (tetragonal phase) at (M- Γ) point in the Brillouin zone. The linear photon-energy dependent dielectric functions and some optical properties such as the absorption coefficient, energy-loss function and reflectivity are calculated for $SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ crystals. The effective number of valence electrons is calculated for two phases. We have also made some comparisons with related experimental and theoretical data which is available.

Keywords: $SrTiO_3$, $SrZrO_3$, electronic band structure, optical properties, density functional theory.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisansa başladığım ilk günden son güne kadar yardımını ve desteğini esirgemeyen saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Süleyman ÇABUK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma döneminde her türlü fedakarlıkları ile beni destekleyen sevgili annem, babam ve eşime sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ..... I
ABSTRACT..... II
TEŞEKKÜR..... III
İÇİNDEKİLER..... IV
ÇİZELGELER DİZİNİ..... VI
ŞEKİLLER DİZİNİ… VII
SİMGELER VE KISALTMALAR……. IX
1. GİRİŞ.....1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 4
3. MATERYAL ve METOD 9
3.1. Kristal Yapı ve Birim Hücreler ……..…… 9
3.1.2 .Ters Örgü Vektörleri……..…….……..……..… 11
3.2. Brillouin Bölgesi ve İndirgenemeyen Brillouin Bölgesi...……..... 13
3.3. Brillouin Bölgesinde Özel *k* –Noktaları…….. 14
3.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)…..…….…… 14
3.4.1. Hohenberg ve Kohn Teoremi…… 16
3.4.2. Kohn-Sham Eşitlikleri……. 19
3.4.3. Değiş Tokuş-Korelasyon (Exchange-Correlation) Fonksiyoneli……23
3.4.4. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)……..…… 25
3.4.5. Pseudopotansiyel Metodu…….……... 26
3.5. Bant Yapısı Hesaplama Yöntemleri…….. 28
3.6. Durum Yoğunluğu (DOS)……. 31
3.7. Optik Özellikler ve Sabitler…… 32
3.8. Abinit…… 36
4. BULGULAR ve TARTIŞMA…….. ……..……..… 37
4.1. Hesaplama Metodu…..…….....37
4.2. Kesilim Kinetik Enerjisi (ecut)……... 38
4.3. Örgü Parametreleri ve Atomik Pozisyonlar…… 39
4.4. Elektronik Band Yapısı ve Durum Yoğunluğu……..……41

4.4.1. Kübik Yapı ……. 42
4.4.2. Tetragonal Yapı ……. 48
4.5. $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ Kristallerinin Optik Özellikleri ……... 53
4.5.1 $SrZrO_3$ Kristalinin Dielektrik Fonksiyonu…..…..……..... 54
4.5.2 $SrTiO_3$ Kristalinin Dielektrik Fonksiyonu…….... 57
4.5.3. Enerji Kayıp Fonksiyonu ……..…… 59
4.5.4. Optik Soğurma ……..…….……...……... 61
4.5.5. Optik Yansıtıcılık……...…….……...……... 63
4.5.6. Valans Elektronlarının Etkin Sayısı……..……..... 64
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER…….……..... 68
KAYNAKLAR……... 71
ÖZGEÇMİŞ……..... 76

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 3.1. Yedi farklı kristal sistemine ait örgü parametreleri ve aralarındaki ilişkiler ……..…… 10

Çizelge 4.1. Kübik yapıda kristalin örgü parametreleri ve atomik pozisyonları.……. 40

Çizelge 4.2. Tetragonal yapıda kristalin örgü parametreleri ve atomik pozisyonları ……...……..... 40

Çizelge 4.3. Kübik yapıdaki $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ kristalin hesaplanan band aralıkları ve valans band aralığının genişliği. Değerlerin birimi eV dur…….. 48

Çizelge 4.4. Tetragonal yapıdaki $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ kristalin hesaplanan band aralıkları ve valans band aralığının genişliği. Değerlerin birimi eV dur…….. 53

Çizelge 4.5. $SrZrO_3$ kristalinin dielektrik fonksiyonunun sanal kısmının pik değerleri…….. 56

Çizelge 4.6. $SrZrO_3$ kristalinin dielektrik fonksiyonunun sanal kısmının pik değerleri.…… 59

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1.	$Sr(Ti / Zr)O_3$ kristallerinin (a) kübik ve (b) tetragonal fazdaki yapısı…….	3
Şekil 3.1.	Basit bir kübik birim hücre……	9
Şekil 3.2.	x, y, z koordinat eksenlerine sahip bir birim hücrenin, örgü parametreleri (kenar uzunlukları ve eksenler arası açılar) gösterilmektedir…….....	10
Şekil 3.3.	Pseudopotansiyel ve dalga fonksiyonu ……..	28
Şekil 4.1.	Kübik yapıdaki $SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ kristalinin toplam enerjisinin ecut değerine göre değişimi ……	38
Şekil 4.2.	Tetragonal yapıdaki $SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ kristalinin toplam enerjisinin ecut değerine göre değişimi……	39
Şekil 4.3.	**(a)** Kübik ve (**b**) tetragonal fazdaki $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ kristalinin Brillouin bölgesindeki yüksek simetrili noktalar…	42
Şekil 4.4.	Kübik yapıdaki (a) $SrTiO_3$ ve (b) $SrZrO_3$ kristalinin elektronik band yapısının X – Γ simetri noktaları arasında değişimi ve DOS ‘ları……..	43
Şekil 4.5.	Kübik yapıdaki $SrZrO_3$ kristalinin elektronik band yapısı…..	44
Şekil 4.6.	Kübik yapıda $SrZrO_3$ kristalinin parçalı (PDOS) ve toplam durum yoğunluğu (DOS)….	45
Şekil 4.7.	Kübik yapıdaki $SrTiO_3$ kristalinin elektronik band yapısı….	47
Şekil 4.8	Kübik yapıda $SrTiO_3$ kristalinin parçalı (PDOS) ve toplam durum yoğunluğu (DOS)…….....	47
Şekil 4.9.	Tetragonal yapıdaki (a) $SrTiO_3$ ve (b) $SrZrO_3$ kristalinin elektronik band yapısının M – Γ simetri noktaları arasında değişimi ve DOS ‘ları……..	50
Şekil 4.10.	Tetragonal yapıdaki $SrZrO_3$ kristalinin elektronik band yapısı…….....	51
Şekil 4.11.	Tetragonal yapıda $SrZrO_3$ kristalinin parçalı (PDOS) ve toplam durum yoğunluğu (DOS)…….	51

Şekil 4.12. Tetragonal yapıdaki $SrTiO_3$ kristalinin elektronik band yapısı..... 52
Şekil 4.13. Tetragonal yapıda $SrTiO_3$ kristalinin parçalı (PDOS) ve toplam durum yoğunluğu (DOS)..... 52
Şekil 4.14. Kübik fazda $SrZrO_3$ kristalinin dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları..... 55
Şekil 4.15. Tetragonal fazda $SrZrO_3$ kristalinin dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları..... 56
Şekil 4.16. Kübik fazda $SrTiO_3$ kristalinin dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları..... 58
Şekil 4.17. Tetragonal fazda $SrTiO_3$ kristalinin dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları..... 58
Şekil 4.18. Kübik ve tetragonal yapıdaki $SrZrO_3$ kristalinin hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları..... 60
Şekil 4.19. Kübik ve tetragonal yapıdaki $SrTiO_3$ kristalinin hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları..... 61
Şekil 4.20. Kübik ve tetragonal yapıdaki $SrZrO_3$ kristalinin hesaplanmış soğurma spektrumu..... 62
Şekil 4.21. Kübik ve tetragonal yapıdaki $SrZrO_3$ kristalinin hesaplanmış soğurma spektrumu..... 63
Şekil 4.22. Kübik ve tetragonal yapıdaki $SrZrO_3$ kristalinin hesaplanmış yansıtıcılık katsayısı..... 64
Şekil 4.23. Kübik ve tetragonal yapıdaki $SrTiO_3$ kristalinin hesaplanmış yansıtıcılık katsayısı..... 65
Şekil 4.24. $SrZrO_3$'ın kübik ve tetragonal fazda hesaplanmış valans elektronlarının etkin sayıları..... 66
Şekil 4.25. $SrTiO_3$'ın kübik ve tetragonal fazda hesaplanmış valans elektronlarının etkin sayıları..... 67

SİMGELER VE KISALTMALAR

Ab initio	:	Temel ilkelere dayanan
ABİNİT	:	Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı olarak pseudo potansiyel yöntem kullanan ab-initio yazılımı
APW	:	Açısal-düzlem-dalga metodu
BZ	:	Brillouin Bölgesi
DFT	:	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
DFPT	:	Yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisi
DOS	:	Durum yoğunluğu
ecut	:	Kesilim kinetik enerjisi
E_{xc}	:	Değiş-tokuş korelasyon enerjisi
FHI98PP	:	Yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayalı olarak pseudo-potansiyel üreten yazılım
FLAPW	:	Tam potansiyel lineer-açısal-düzlem dalga metodu
GGA	:	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
IBZ	:	İndirgenemeyen Brillouin Bölgesi
LCAO	:	Atomik Orbitallerin Lineer bileşimi
LDA	:	Yerel yoğunluk yaklaşımı
LMTO	:	Lineer Muffin-tin Orbital metodu
MOD	:	Metal organik çökeltme metodu
OPW	:	Ortogonalize Düzlem Dalgalar
PDOS	:	Parçalı Durum Yoğunluğu
PW	:	Düzlem dalga

1. GİRİŞ

Katılar, atom veya moleküllerin farklı düzlemlerde bir araya gelmesiyle oluşur. Deneysel ve teorik olarak katıları meydana getiren atom veya moleküllerin pek çok fiziksel özellikleri hesaplanabilir. Katıların fiziksel özelliklerini anlayabilmek için temel bir teorinin geliştirilmesi büyük önem taşır. Katılar üzerinde yapılan teorik ve deneysel çalışmaların uzun bir tarihi geçmişi vardır. Bununla birlikte, ilk teorik çalışmalar ampirik karakterdedir. Örneğin Landau, spin veya ampirik örgü dinamik modelleri kullanılarak belirli deneysel sonuçlar yeniden elde etmeye çalışılıyordu. Malzemelerin yeni özelliklerinin tahmin edilmesinde başarılı olan modeller kullanılmaktaydı. Böylece son derece değerli yaklaşımlar elde edildi ve band enerjisini hesaplamak için birçok yöntemler geliştirildi. Bu yöntemlerden bazıları interpolasyon için yararlı sıkı-bağlanma yöntemi (LCAO), alkali metallerin anlaşılması için Wigner-Seitz yöntemi ve bir çok problemi basite indirgeyen psödopotansiyel yöntem sayılabilir. Malzemelerin elektronik yapısını hesaplama metotlarının gelişimi, Kohn-Sham yoğunluk fonksiyonel teorisinin yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) veya genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) içinde elektron sistemlerinin kuantum mekaniksel temel durumlarının tam çözümlerine temel olan temel ilke (first – principle) metodu kullanılmaktadır. Günümüzde kristal yapıların özelliklerinin araştırılmasında temel ilkelere dayanan ABİNİT, Siesta, VASP, Wien2k gibi bilgisayar yazılım programı kullanılmaktadır. Gelişen teknolojiyle birlikte bilgisayarların hesaplama gücünü fizik araştırmalarında etkin bir şekilde kullanmak hem fiziksel olayları anlamamıza yardımcı olur hem de hesaplamaların hızlı yapılmasına ve maliyetin düşük olmasına imkan sağlar. Sürekli olarak bu programların yazılımları geliştirilmekte ve güncellenmektedir. Bu tür programların yazılımları yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) üzerine kurulmuştur. Elektronik ve optik özelliklerin modellenmesinde temel ilke metodu önemli rol oynadı.

Perovskitler, ABO_3 genel formunda olup ferroelektrik materyallerin önemli bir sınıfını oluştururlar. Perovskit yapı, 1945 de $BaTiO_3$ kristalinin bulunmasından beri teorik ve deneysel ilgiyi üzerlerine çekmişlerdir. ABO_3 tipi perovskitler sıcaklığın bir fonksiyonu olarak yer değiştiren zengin faz

diyagramlarından dolayı yoğun olarak çalışılan ferroelektrik materyallerin bir grubudur. Perovskitler, yüksek sıcaklıkta paraelektrik basit kübik yapıda bulunurlar ve sıcaklık düşürüldüğünde çeşitli ferroelektrik yapılara dönüşebilirler.

$SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ kristallerinin yapıları ABO_3 perovskit tipindedir. $SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ perovskite kristal yapısında tipik bir geçiş metal oksittir. Geçiş metal oksitler, teknolojik ve fiziksel özelliğinden dolayı yoğun bir şekilde üzerlerinde deneysel ve teorik çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle d-bantlı geçiş metal oksitler, fotokatot (photocotalyst) özelliklerinden dolayı ilginçtirler. $SrTiO_3$, oda sıcaklığında kübik yapıda olup büyük dielektrik sabitli bir yalıtkandır. $SrZrO_3$, 4d- elektronlu yalıtkan perovskitdir. Yüksek sıcaklıklarda elektronik özelliklerinden dolayı ilginç materyaldir. 1400 K de kübik yapıdadır. Yüksek erime noktasına (2920 K) sahiptir. $SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$, uygulanan bir elektrik alanının bağlı olarak bir elektrik polarizasyonu göstermelerinden dolayı teknolojik öneme sahip yalıtkan katılardır. Bu özelliklerinden dolayı mikroelektronik aygıt ve bilgisayar hafızaları içeren teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca bu malzemeler yüksek sıcaklıklarda erimelerinden dolayı $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ yakıt pili, buhar elektrolizi ve hidrojen gaz sensörleri gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilir.

Kübik yapıda Sr iyonları küpün köşelerinde, O iyonları küpün yüzey merkezlerinde ve Ti/Zr iyonu da cisim merkezindedir. $SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ kübik yapıda $Pm\bar{3}m$ (No.221) ve tetragonal fazdaki I4/mcm (No.140) uzay grubuyla belirtilir. Şekil 1.1 de $SrB(=Ti, Zr)O_3$ kübik ve tetragonal fazdaki ($Pm\bar{3}m$ ve I4/mcm) kristal yapıları gösterilmektedir.

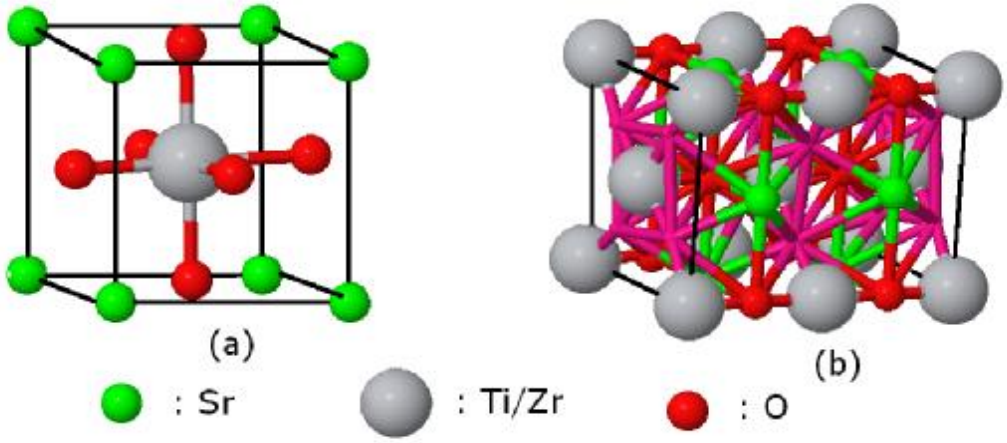
$SrTiO_3$ kristali oda sıcaklığında paraelektrik fazda bulunur. Sıcaklığın azalmasıyla yapıdaki simetri bozularak 105 K tetragonal faza geçer (Lines ve ark.-1977).

$$Tetragonal\ (I4/mcm) \xleftrightarrow{105\,K} Kübik\ (pm\bar{3}m)$$

$SrZrO_3$ kristali yüksek sıcaklıklarda paraelektrik fazda bulunur. Oda sıcaklığında ise ortorombik fazdadır. Sıcaklığın azalmasıyla yapıdaki simetri bozularak sırasıyla (Kennedy ve ark.-1999),

$$Ortorombik\ (Pnma) \xleftrightarrow{720\,K} Ortorombik\ (Cmcm) \xleftrightarrow{1100\,K}$$
$$Tetragonal\ (I4/mcm) \xleftrightarrow{1400\,K} Kübik\ (pm\bar{3}m)$$

faz geçişlerine uğrar. Faz geçişleri sonunda kristallerin elektronik yapısı ve optik özellikleri değişime uğrayacaktır. Tetragonal yapıdaki $SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ materyalleri üzerine yapılan optik ve elektronik çalışmalar yetersiz olup bu özelliklerinin belirlenmesi teknolojik ve bilimsel olarak çok önemlidir.



Şekil 1.1. $Sr(Ti/Zr)O_3$ kristallerinin (a) kübik ve (b) tetragonal fazdaki yapısı.

Bu çalışmadaki amacımız, ABİNİT yazılım programı kullanarak $SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ kristalinin kübik ve tetragonal fazlarında elektronik band yapısını, durum yoğunluğunu ve optik özelliklerini incelemektir. ABİNİT temel ilke metodunu baz alarak materyallerin özelliklerini (örgü parametresi, atomların konumları, elastik özellikler, dielektrik ve piezoelektrik özellikler, lineer olmayan optik özellikler, elektronik ve manyetik özellikler, vb.) hesaplamak için geliştirilmiş bilgisayar programıdır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Youngblood, sıcaklığın düşürülmesiyle tek kristal $SrTiO_3$'ün dielektrik sabitinin artığını ve 10 K civarında dielektrik sabitinin 1,7-1,8x10^4 değerine yaklaştığını gözlemledi. Granicher 1956 da, sıvı helyum sıcaklığında $SrTiO_3$'ün çok yüksek dielektrik sabiti olduğunu rapor etti ve D-E histerisiz karakterinin ferroelektriklere çok yakından ilişkili olduğunu gözlemledi (Martienssen-2002).

1957 de, Roth oda sıcaklığında $SrZrO_3$ yapısının ideal kübik perovskite olmadığını, fakat ortorombik yapıda olduğunu rapor etti (Martienssen-2002).

$SrTiO_3$'ün yansıtıcılık spektrumu ve optik sabitleri, Kramers-Kronig metodunu kullanarak deneysel olarak hesaplamıştır (Cordona-1965). Güçlü optik geçişlerin yaklaşık 4,4 eV de olduğunu ve temel soğurma kenarının 3,2 eV altında meydana geldiğini bulmuştur. $SrTiO_3$'ün plazmon salınımı 21 eV civarında olduğunu göstermiştir.

Rölativistik olmayan açısal-düzlem-dalga (APW) metodunu kullanarak kübik yapıdaki $SrTiO_3$ ve kübik perovskit bileşiklerin elektronik band yapısını ve durum yoğunluğunu hesaplamışlardır (Mattheiss-1972). Kübik perovskite bileşiklerin band yapısı ve durum yoğunluğu LCOA metoduyla incelenmiş ve sonuçlar birbirleriyle detaylı olarak kıyaslanmıştır.

$SrZrO_3$ kristalinin faz geçiş özelliklerini nötron toz kırlım ve Reitveld metodu kullanarak araştırıldı (Kennedy ve ark.-1999). Yüksek sıcaklıklarda (>1360 K) $SrZrO_3$ ideal kübik yapıda olduğunu belirlediler. Sıcaklığın azalmasıyla sırasıyla $SrZrO_3$'ün kübik yapıdan tetragonal yapıya, daha sonra ortorombik yapıya geçtiğini gözlediler. Bu dört değişik fazdaki $SrZrO_3$ örgü parametreleri ve atomik pozisyonlarını buldular.

Paraelektrik fazdaki $SrTiO_3$ kristalinin yapısal ve optik özellikleri LDA psödopotansiyel kullanarak Wien2k programından hesaplamışlardır. (Saha ve ark., 2000). Band aralığını 1,4 eV olarak Γ noktasında bulmuşlardır. DOS ve band yapısını kullanarak optik özelliklerin bantlar arası katkılarını analiz etmişlerdir. Kompleks TiO_3 yapısı arasında kovalent ve Sr ve TiO_3 arasında iyonik bağ olduğunu gösterdiler. Dielektrik sabitinin enerjiye bağlılığından yansıtıcılık, soğurma

katsayısı, enerji kayıp fonksiyonu, kırılma indisi, sönüm katsayısı ve valans elektronlarının etkin sayısını hesapladılar.

Tek kristal $SrTiO_3$ ve katkılı $SrTiO_3$ kristallerinin enerji kayıp fonksiyonunu teorik ve deneysel olarak araştırdılar (Kohiki ve ark., 2000). Teorik hesaplamalarda temel ilke metodunu kullandılar. Bu çalışmada uyarma pikinin 20 eV olduğunu ve bu pikin O 1s spektrumuna karşılık geldiğini buldular.

Valans elektron - enerji kayıp spektroskopisi, vakum ultraviyole spektroskopisi, spektroskopik elipsometre ve LDA'lı ab initio metodunu kullanarak, kübik yapıdaki $SrTiO_3$ kristalinin optik özelliklerini ve band yapısını hesaplamışlardır (Benthem ve ark.-2001). $SrTiO_3$'ün elektronik yapısındaki bantlar arası optik geçişler teorik ve spektroskopik yöntemler kullanarak belirlemişlerdir. Deneysel olarak dolaylı band aralığını 3,25 eV ve direkt band aralığını 3,75 eV olarak bulmuşlardır. Teorik olarak ise dolaylı band aralığı 1.89 eV ve direkt band aralığı 2.22 eV olarak bulmuşlardır.

Kübik yapıdaki $SrTiO_3$ kristalinin optik özelliklerini hesaplamışlardır (Wang ve ark.-2001). Tam potansiyel lineer-açısal-düzlem dalga (FLAPW) metodunu kullandılar ve değiş-tokuş etkisini GGA yaklaşımıyla oluşturmuşlardır. $SrTiO_3$'ün optik özelliklerini, dielektrik fonksiyonun sanal kısmı, optik soğurma katsayısı, yansıtıcılık ve optik iletkenliği hesaplamışlardır.

$SrTiO_3$ kristalinin deneysel ve teorik olarak enerji kayıp fonksiyonu Masao ve ark. tarafından hesaplanmıştır. Teorik hesaplamaları temel ilke prensibine dayana Wien97 programı kullanarak LDA yaklaşımıyla yapmıştır. Deneysel olarak buldukları sonuçları teorik olarak hesapladıkları enerji kayıp fonksiyonu değerleriyle (20 eV) karşılaştırdılar (Arai ve ark., 2002).

$SrTiO_3$ ve Nb katkılı $SrTiO_3$ kristallerin elektronik ve optik özellikleri, atomik küresel yaklaşımlı ab initio lineer muffin-tin orbital (LMTO) metodu kullanılarak araştırdılar (Guo ve ark.-2003). Nb'ın konsantrasyonu değiştirilerek, $SrTiO_3$ 'in denge örgü parametrelerini buldular. $SrTiO_3$ ve Nb katkılı $SrTiO_3$'ün kompleks dielektrik sabitini, gelişigüzel faz yaklaşımını kullanarak hesaplamışlardır.

$SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ elektronik band yapısı, durum yoğunluğu, yük dağılımı ve yapısal özellikleri teorik ve nümerik olarak hesaplamışlardır (Mete ark., 2003).

Yaptıkları bu çalışmada LDA yaklaşımlı psödopotansiyel kullanarak kübik yapıdaki $SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ kristallerinin sırasıyla örgü parametrelerini 3,878 ve 4,095 Å ve dolaylı yasak enerji aralığını ise 1,92 eV ve 3,37 eV olarak hesaplamışlardır.

Seramik $SrTiO_3$ yapısını FPLAPW metodu kullanarak dielektrik fonksiyonun frekansa bağımlılığını hesaplamışlardır (Gupta ve ark.-2004). Dielektrik fonksiyonundan yararlanarak yansıtıcılık, kırılma indisi, sönüm katsayısı, soğurma katsayısı ve enerji kayıp fonksiyonunu hesaplamışlardır. $SrTiO_3$ için elde ettikleri sonuçları $BaTiO_3$ 'le kıyaslamışlardır.

Ab initio yöntemiyle $SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ kübik yapıda kimyasal bağları analiz edilmiştir. Bu hesaplamalarda (Evarestor ve ark., 2005) PBE-GGA şeklindeki yoğunluk fonksiyoneli kullanılarak, LCAO ve PW hesaplamalarında kullanarak örgü parametresi ve elektronik özellikler (atomik yük, bağ özellikleri, polarizasyon katsayısı) belirlenmiştir. Hesaplamaları Crystal-2003 bilgisayar yazılım programıyla yapmışlardır.

Yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanarak $SrZrO_3$'ün dört değişik fazda (Pm3m, I4/mcm, Cmcm ve Pbnm) elektronik ve yapısal özellikleri hesaplanmıştır (Evarestov ve ark.-2005). Örgü parametrelerinin simülasyonunda düzlem dalga (PW) ve elektronik özelliklerde LCAO ve PW yöntemini kullanmıştır.

Ab initio hesaplama yöntemiyle $SrZrO_3$ seramiklerinin yapısal ve elektronik özelliklerini incelemişlerdir (Terki ve ark.-2005). Örgü parametresi, elastik sabitler, hacim modülü ve türevi gibi temel özellikler GGA yaklaşımını kullanarak hesapladılar. Hesaplamalarda Wien2k yazılım programını kullanmışlardır.

$SrTiO_3$ kristalinin elektronik enerji band yapısı ve durum yoğunluğu, LDA ve DFT kullanılarak temel ilke yöntemiyle hesaplamışlardır (Samantaray ve ark.-2005). Hesaplamaları Castep yazılım programı ile yapmışlardır. $SrTiO_3$'in hesaplanan band yapısı, enerji band aralığını Brillouin bölgesindeki Γ noktasında 1,92 eV olarak bulmuşlardır. Optik özellikleri Scissor yaklaşımı altında araştırmışlardır. Kırılma indisi ve sönüm katsayısı gibi optik özellikleri, dielektrik fonksiyonun sanal ve reel kısmından türetmişlerdir.

Tam potansiyel FLAPW metotlu temel ilke metoduyla (Wien2k kodu) kübik yapıdaki $SrZrO_3$ kristalinin yapısal, elastik, kohesif enerjisi ve elektronik

özelliklerini araştırmışlardır (Shein ve ark.-2007). Optimize edilen bu özellikler $SrThO_3$ ve ThO_2 ile de kıyaslamışlardır.

Kübik $SrTiO_3$ kristalinin potansiyel enerji eğrisi ve örgü dinamiği, örgü hacminin bir fonksiyonu olarak yoğunluk fonksiyonel teorisiyle araştırmışlardır (Xie ve ark.-2007). Hesaplamalarını Castep paket programıyla yapmışlardır. Denge hacminde (60,33 Å) ferroelektrik kararsızlığın olduğunu gözlemişlerdir. Farklı hacimlerde araştırılan fononların, ferroelektrik ve antiferrodistortive kararsızlıklar arasında rekabetin çıktığını bulmuşlardır.

Yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisini kullanarak kübik yapıdaki $SrZrO_3$ 'ün optik dielektrik sabiti, Born efektif yükünü ve fonon spektrumunu hesaplamıştır (VALİ-2008). Hesaplamalarını Abinit yazılım programıyla yapmıştır. Değiş-tokuş enerji fonksiyonu olarak LDA yaklaşımını kullanmıştır.

Teorik olarak ortorombik yapıdaki $SrTiO_3$ kristalinin band yapısı ve dielektrik özelliklerini, ab initio yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanarak araştırmıştır (Vali-2008). Ortorombik fazdaki $SrZrO_3$ kristalinin 3,764 eV dolaylı ve 3,799 eV direkt band aralığına sahip olduğunu bulmuştur. Statik dielektrik sabitinin değerini ise 21,49 olarak hesaplamıştır.

Kübik yapıdaki $SrTiO_3$ kristalinin örgü dinamiğini, temel ilke yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanarak kristal hacminin bir fonksiyonu olarak incelediler (Xie ve ark.-2008). Hesaplama sonuçları Ti-O ve Sr-O etkileşimlerinin ferroelektrik Γ_{15} ve antiferroodistortive R_{25} fononlarının kararsızlıktan sorumlu olduğunu işaret ettiler. $SrTiO_3$ ve $BaTiO_3$ arasındaki kararsızlıkları karşılaştırdılar. Hesaplamaları LDA yaklaşımını kullanarak yapmışlardır.

Kübik yapıdaki $SrZrO_3$ kristalinin kor seviyelerinin optik özellikleri FLAPW + puls yerel orbital metodu kullanılarak araştırmışlardır (Feng ve ark.-2008). Kübik yapıdaki $SrZrO_3$'ün örgü parametresi, dielektrik fonksiyonu, yansıtıcılık, soğurma katsayısı ve optik iletkenliğin reel kısmını hesaplamışlardır. Elektronik band yapısını ve durum yoğunluğunu kullanarak, $SrZrO_3$ 'ün optik özellikleri için bantlar arası geçişleri analiz etmişlerdir.

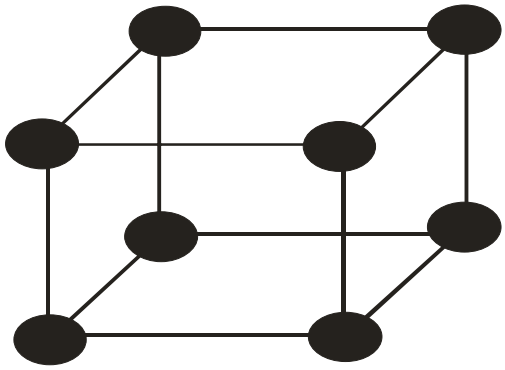
Ortorombik yapıdaki $SrZrO_3$ ince filmi, MOD (metal organic decomposition) metoduyla üretmişlerdir (Tang ve ark.-2009). Bu ince film üzerinde yaptıkları optik

ölçümlerde yüksek oranda geçirgenlik özelliği gösterdiği, geniş band aralıklı, filmin dielektrik kararlığının mükemmel olduğu ve uygulamada elektro-optik materyal olarak kullanılabileceğini gösterdiler. Teorik olarak temel ilke hesaplamasını kullanarak VASP simülasyon programı yardımıyla ortorombik yapıdaki $SrZrO_3$ 'ün elektronik band yasındaki değişmeleri araştırdılar.

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Kristal Yapı ve Birim Hücreler

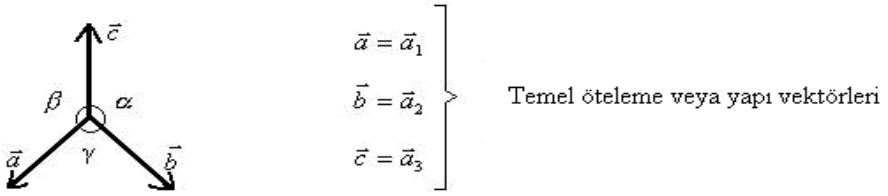
Üç boyutlu bir geometrik düzene göre atomların dizilmeleri sonucu oluşan yapıya kristal yapı veya kristal örgü adı verilir. Kristal örgü içerisinde atomların dizilişi, kristal örgünün boyutunu ve kristal örgünün şekli bir malzemenin kristal yapısını belirler. Kristal yapının tekrarlanan en küçük hacimsel birimine birim hücre adı verilir. Kristal örgü birim hücrelerin yan yana gelmeleriyle meydana gelir. Birim hücre kristal örgünün bütün geometrik özelliklerini taşıdığı için birim hücrenin yapı düzenini kolayca tarif edebilir. Şekil 3.1. de basit bir kübik birim hücre gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Basit bir kübik birim hücre.

Kristal örgü içerisinde atomların bulunduğu yerlere örgü noktaları adı verilir. Atomlar birim hücrenin köşelerinde, merkezinde veya yüzeyinde bulunabilir. Dolayısıyla atomların bulundukları bu yerler örgü noktaları olarak adlandırılır.

Bir birim hücrenin geometrisi, iki farklı parametrenin verilmesi ile tarif edilir. Bu parametrelerden birincisi x, y, z eksenleri veya birim hücre kenarları arasındaki α, β, γ açılarıdır. İkincisi ise a, b, c harfleri ile ifade edilen birim hücre kenarlarının uzunluğudur. Birim hücrenin boyut ve şeklini tarif eden bu parametrelere, örgü parametreleri adı verilir. Şekil 3.2.' de bir birim hücrenin örgü parametreleri gösterilmektedir.



Şekil 3.2. x, y, z koordinat eksenlerine sahip bir birim hücrenin, örgü parametrelerinin(kenar uzunlukları ve eksenler arası açılar) gösterilmektedir.

Örgü parametrelerinin farklı kombinasyonları sonucu ortaya çıkan ve farklı geometrik şekillere sahip kristal sistemleri mevcuttur. Kübik, hegzagonal, tetragonal, rombohedral, ortorombik, monoklinik ve triklinik olmak üzere yedi adet kristal sistemi vardır. Yedi kristal sistemine ait toplam 14 farklı kristal örgü geometrisi bulunmaktadır. Çizelge 3.1. de bu kristal sistemlerinin örgü parametreleri ve açılar arasındaki ilişkiler gösterilmektedir (Kittel-1996).

Çizelge 3.1. Yedi farklı kristal sistemine ait örgü parametreleri ve aralarındaki İlişkiler.

Kristal Sistemi	Örgü Parametreleri	
	Örgü sabitleri arasındaki ilişki	Eksenler arası açı değerleri
Kübik	$\lvert\vec{a}\rvert = \lvert\vec{b}\rvert = \lvert\vec{c}\rvert$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^o$
Hekzagonal	$\lvert\vec{a}\rvert = \lvert\vec{b}\rvert \neq \lvert\vec{c}\rvert$	$\alpha = \beta = 90^o$, $\gamma = 120^o$
Tetragonal	$\lvert\vec{a}\rvert = \lvert\vec{b}\rvert \neq \lvert\vec{c}\rvert$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^o$
Ortorombik	$\lvert\vec{a}\rvert \neq \lvert\vec{b}\rvert \neq \lvert\vec{c}\rvert$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^o$
Triklinik	$\lvert\vec{a}\rvert \neq \lvert\vec{b}\rvert \neq \lvert\vec{c}\rvert$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^o$
Monoklinik	$\lvert\vec{a}\rvert \neq \lvert\vec{b}\rvert \neq \lvert\vec{c}\rvert$	$\alpha = \gamma = 90^o \neq \beta$
Rombohedral	$\lvert\vec{a}\rvert = \lvert\vec{b}\rvert = \lvert\vec{c}\rvert$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^o$

3.1.2. Ters Örgü Vektörleri

Örgü atomlarından oluşan saçılmanın şiddetini belirlemek için derin bir analiz gerekir. Yani her bir hücredeki elektronların uzayda dağılımlarını hesaba katmalıyız. İlginç özelliklere sahip ve her birim hücresindeki elektron yoğunluğu aynı olan bir kristali tanımlayan bir f(r) fonksiyonu,

$$f(r + T(n_1, n_2,\ldots\ldots)) = f(r) \tag{3.1}$$

şeklinde yazılır. Burada T bir ötelenmeyi tanımlar. q dalga vektörlü ters uzayda tanımlanmış Fourier bileşenleri yardımı ile bu periyodik fonksiyon Fourier dönüşümü ile temsil edilebilir. Periyodik $\Omega_{kristal}$ kristali $N_{hücre} = N_1 \times N_2 \times \ldots$ şeklinde sınırlanırsa Fourier bileşenleri yardımı ile oluşan formüller çok basitleşir. Ayrıca her bir bileşenin de Born-Von Karmen Periyodik sınır şartlarını sağlaması gerekir.

$$\exp(iqN_1a_1) = \exp(iqN_2a_2)... = 1 \tag{3.2}$$

Her bir ilkel a_i vektörü için q, $q.a_i = 2\pi \frac{tam}{N_i}$'i sağlayan vektörler setine sınırlanmış olur. Son ifadenin sınır şartlarından bağımsız olabilmesi için kristal hacminin çok büyük olması gerekir.

Fourier dönüşümü:

$$f(q) = \frac{1}{\Omega_{kristal}} \int_{\Omega_{kristal}} dr\, f(r) \exp(iq.r) \tag{3.3}$$

şeklinde ifade edersek bir fonksiyon için şu şekilde yazabiliriz.

$$f(q) = \frac{1}{\Omega_{kristal}} \sum_{n_1,n_2,\ldots} \int_{\Omega_{hüvre}} dr f(r) e^{iq.(r+T(n_1,n_2,\ldots))}$$

$$= \frac{1}{N_{hücre}} \sum_{n_1,n_2,\ldots} e^{iq.T(n_1,n_2,\ldots)} \frac{1}{\Omega_{hücre}} \times \int_{\Omega_{hücre}} drf(r)e^{iq.r} \tag{3.4}$$

T(n_1,n_2,…..), $\mathbf{a_i}$ ilkel ötelemenin tam katları olduğundan orta sıradaki tüm örgü noktaları üzerinden alınan toplam $q.a_i = 2p \times tam$ yazılabilir ve bütün T ötelemeleri için ilkel ötelemenin tam katları dışındaki tüm q lar için toplam sıfırdır. 'Ters örgü''yü q'nun bu şartı sağlayan Fourier bileşenleri seti oluşturur. İlkel öteleme vektörleri ($\mathbf{a_i}$) nin ters vektörleri $\mathbf{b_i}$ olarak alındığından (i= 1,…d)

$$b_i.a_j = 2pd_{ij} \tag{3.5}$$

şartını sağlar. Fakat f(r) 'nin sıfırdan farklı bir Fourier bileşeni yani q=G sağlar. Burada **G**, ters örgü uzayının ''örgü vektörüdür'':

$$G(m_1, m_2, ...) = m_1b_1 + m_2b_2 + ... \tag{3.6}$$

Burada m_i, i = 1, 2,…,d tamsayılardır. Periyodik fonksiyonun her bir G için Fourier Dönüşümü

$$f(G) = \frac{1}{\Omega_{hücre}} \int_{\Omega_{hüvre}} drf(r) \exp(iG.r) \tag{3.7}$$

olarak yazılabilir. Aynen a_{ij} matrisinde olduğu gibi bir b_{ij} kare matrisi $b_{ij} = (b_i)_j$ şeklinde tanımlanırsa ilkel vektörler birbirine aşağıdaki gibi bağlı olurlar.

$$b^T a = 2pl \rightarrow b = 2p\,(a^T)^{-1} \quad \text{veya} \quad a = 2p\,(b^T)^{-1} \tag{3.8}$$

a_i kristal örgü eksen vektörleri ve b_i ters örgünün eksen vektörleri arasında sık kullanılan bağıntılar da vardır. Bunlar $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$ için

$$\vec{b_1} = \frac{2p}{V_c}(\vec{a_2} \times \vec{a_3}), \qquad \vec{b_2} = \frac{2p}{V_c}(\vec{a_3} \times \vec{a_1}), \qquad \vec{b_3} = \frac{2p}{V_c}(\vec{a_1} \times \vec{a_2}) \tag{3.9}$$

şeklinde ifade edilir. Burada V_c , $V_c = \left|\vec{a_1} \cdot (\vec{a_2} \times \vec{a_3})\right|$ şeklinde hacim ifadesidir. $\vec{b_1}, \vec{b_2}, \vec{b_3}$ ters örgünün temel yer değiştirmeleridir. $V_c^{'} = \left|\vec{b_1} \cdot (\vec{b_2} \times \vec{b_3})\right|$ ise ters örgünün hacmidir. Basit kübik örgünün ters örgüsü de yine bir kenarı $2p/a$ olan basit kübik bir örgüdür. Yüzey merkezli kübik ve hacim merkezli kübik örgüler de birbirinin ters örgüsüdür.

3.2. Brillouin Bölgesi ve İndirgenemeyen Brillouin Bölgesi

Bir Brillouin Bölgesi (BZ), ters uzaydaki Wigner-Seitz hücresi olarak tanımlanır. Birinci Brillouin bölgesi, başlangıç noktasından çıkan ters örgü vektörlerinin orta noktalarına dik olacak şekilde geçirilen düzlemler tarafından tamamen kapatılan en küçük hacimdir. BZ üzerinden alınan integraller, sadece İndirgenemeyen Brillouin Bölgesi (IBZ) üzerinden alınan integrallerle yerdeğiştirebilir. Örneğin, toplam enerjide gerekli olan toplamlar;

$$\bar{f}_i = \frac{1}{N_k}\sum_k f_i(k) \tag{3.10}$$

$$\bar{f}_i = \sum_k^{IBZ} w_k f_i(k) \tag{3.11}$$

formuna sahiptir. Yoğunluk ise;

$$n(r) = \frac{1}{N_k}\sum_k n_k(r) = \frac{1}{N_{grup}}\sum_{R_k}\sum_k^{IBZ} w_k n_k(R_n r + t_n) \tag{3.12}$$

biçiminde yazılabilir. Simetri işlemleri ile hesaplamaları basitleştirmek mümkündür. Örneğin, kübik kristallere uygulanan Monkhorst-Pack 'mesh' lerdir. Kübik kristallerde 48 tane simetri işlemi vardır. IBZ, toplam BZ'nin 1/48 olur. N_i = 2 ile tanımlı sette BZ içinde 2^3 = 8 tane nokta vardır ve IBZ içinde 1 noktaya indirgenir. Benzer şekilde N_i = 4 ile tanımlı sette BZ içinde 4^3 = 64 tane nokta vardır ve IBZ içinde 2 noktaya indirgenir. N_i = 6 ile tanımlı sette BZ içinde 6^3 = 216 tane nokta vardır ve IBZ içinde 10 noktaya indirgenir. Fcc için $(2\pi/a)(1/4, 1/4, 1/4, 1/4)$ ve $(2\pi/a)(1/4, 1/4, 1/4, 3/4)$ olarak alınan 2-nokta seti özellikle yarıiletkenlerin enerjilerini hesaplamada kullanıldığı gibi 10-nokta setinin pek çok materyalin özelliğin hesaplanmasında yeterli olduğu görülmüştür (Martin–2004).

3.3. Brillouin Bölgesinde Özel *k* -Noktaları

Kristallerde birçok hesaplama (örneğin, toplam enerji) dalga vektörünün periyodik bir fonksiyonunun Brillouin bölgesi üzerinden integralini almayı gerektirir. Bu oldukça zor bir iştir. Çünkü söz konusu fonksiyonun her bir noktasında değerini bilmek gereklidir. Bununla birlikte gerçek kristallerde neredeyse sonsuz sayıda elektron olduğundan, sonsuz sayıda da $\boldsymbol{k}$ noktası vardır. Ancak elektronik dalga fonksiyonunun değeri birbirlerine yakın $\boldsymbol{k}$ noktalarında hemen hemen aynı olduğundan çok sayıda $\boldsymbol{k}$ noktasının yerine sadece bir tek $\boldsymbol{k}$ noktasında integralleri almak doğru olacaktır. Dolayısıyla tüm Brillouin bölgesi üzerinden integral almak yerine belirli sayıda $\boldsymbol{k}$ noktaları üzerinden integral almak yeterli olacaktır. Bunun için Brillouin bölgesinde bazı özel noktaları seti oluşturmak gerekir. Bu özel noktaların üretimi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (Chadi-Cohen, 1973; Monkhorst-Pack, 1976). Bu metotlar yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Abinit yazılım programı Monkhorst-Pack yöntemini kullanmaktadır.

3.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) metotları, katıhal fiziği ve malzeme biliminde yaygın, güncel ve deneylerle uyumlu sonuçlar veren yöntemlerdir. Bunun

nedeni, metotların tamamen temel prensiplere dayalı olmasıdır. Bilgisayar hesaplamasında giriş parametreleri olarak atom numarası, atomların atomik pozisyonlar ve örgü parametreleri girilmektedir ve hesaplamalarda tamamen kuantum mekaniksel yöntemlerle yapılmaktadır. Bu bölümde verilen özet bilgi R. M. Martin'in (Martin-2004) ve E. Kaxiras (Kaxiras-2003) kitaplarından derlenmiştir.

Çekirdek ve sistemdeki tüm diğer elektronlarla etkileşim halinde olan bireysel elektronların etkileşimlerini ele alarak başlayan Hartree-Fock teorinin tersine, DFT bütün elektron sistemi göz önüne alınır. Sistemde N tane elektron varsa, elektron sisteminin dalga fonksiyonu $3N$ tane değişkenin fonksiyonudur. DFT'de, bir 'dışsal' (external) $V_{dış}(\mathbf{r})$ potansiyeli içerisinde etkileşen elektron sisteminin elektronik yapısı, elektronik yük yoğunluğu n(r) vasıtası ile tamamen belirlenebilmektedir. Bu durumda yük yoğunluğu sadece üç tane değişkenin fonksiyonudur. DFT de, toplam enerji üç ana terimden oluşur. Bunlar kinetik enerji, sistemdeki tüm yüklü parçacıklar arasındaki elektrostatik etkileşmelerden ileri gelen Coulomb etkileşimi ve tüm çok-cisim (many-body) etkileşmelerini içeren değiş-tokuş korelasyon (exchange-corelation) enerjilerdir. Fakat buradaki çok-cisim ve değiş tokuş enerjileri tam ve kesin bir doğrulukla bilinmezler. Fakat LDA olarak bilinen bir yöntemin, hem hesaplama kolaylığı hem de son derece doğru sonuçlar verdiği görülmüştür. Bu yaklaşımda, değiş tokuş korelasyon enerjisi, sabit yoğunluklu (homojen elektron gazı) elektron sistemindeki çok-elektron etkileşmelerine ait bilinen sonuçları kullanır. LDA yaklaşımında, bir molekül veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir ve her noktadaki elektronun, çevresindeki aynı yoğunluklu öteki elektronlarla aynı çok-cisim etkileşmeye maruz kaldığı varsayılır. O zaman tüm moleküllerin veya bir katı maddenin toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi, bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali olarak verilir. Her bir hacim elemanından gelen katkı, yerel elektron yoğunluğuna bağlı olarak farklı olabilir. LDA, sabit elektron yoğunluğuna sahip olduklarından saf metaller için kesin sonuçlar verdiği halde, değişen elektron yoğunluğuna sahip olan sistemlerde daha az doğru sonuçlar vermektedir. DFT'de şu hususlar özellikle söylenmeye değer:

- Orijinal DFT, bir taban durum teorisidir.

- DFT, genelleştirilerek uyarılmış durumlara ve zamana bağlı potansiyellere de uygulanabilmektedir.
- DFT, açık kabuklu sistemlere ve manyetik özellikli katılara da uygulanabilmektedir.
- Hybrid DFT/Hartree-Fock metotları bulunmaktadır.
- DFT, lokalize ve delokalize fonksiyonlarının her ikisini de kullanabilmektedir.

DFT ile Hartree-Fock metodunun ortak bir noktası da vardır. DFT de, toplam elektron yoğunluğu, her biri bir elektron yoğunluğuna sahip olan tek elektron yoğunluklarına ayrıştırılabilir. Bu tek bir elektron dalga fonksiyonları, Hartree-Fock teorisindekilere benzer. Moleküler sistemler için DFT, Hartree-Fock yaklaşımındakine benzer moleküler orbital tasvire götürür. Hartree-Fock veya LDA yaklaşımlarından hangisinin daha iyi sonuç verdiği çok açık değildir. Aslında, Hartree-Fock yaklaşımının LDA'ya göre uygulanabilirliği, elektronlar arasındaki çok-cisim etkileşmelerinin etkin mesafesine bağlı olur. Bu etkileşmeler, atomlar arası mesafenin birçok katı kadarsa, o zaman Hartree-Fock tasviri daha iyi sonuçlar vermektedir. Çok-cisim veya elektron korelasyon etkilerini tasvir etmek için Hartree-Fock tabanlı yaklaşımlarda kullanılan matematik objeler moleküler orbitallerdir ki bu orbitaller, oldukça büyük ve atomlar arası uzaklıkların birkaç katı kadar olabilmektedir. Fakat bu çok-cisim etkileri daha kısa erişimli (atomlar arası mesafeden daha küçük) karakter de ise, o zaman LDA yaklaşımı çok daha uygun olmaktadır. Bu durumda da, moleküler orbitaller gibi böyle kısa erişimli olayların tasvirinde yakınsama süreci çok yavaş olmaktadır. Deneyimler, metaller, geçiş metallerinin bileşikleri ve hatta inorganik bileşikler için LDA yönteminin, özellikle yapısal özelliklerin incelenmesine çok uygun olduğunu göstermiştir.

3.4.1. Hohenberg ve Kohn Teoremleri

Her şeyden önce, bir fonksiyonla fonksiyonel arasındaki fark bilmek gerekir. Bir fonksiyonel, değişkeni bir fonksiyon olan fonksiyondur ve genellikle köşeli parantezlerle yazılır. Yani,

$$F[f]=\int g(f(r))dr \tag{3.13}$$

ifadesinde, g (x) fonksiyonu çok iyi tanımlanmış bir fonksiyondur.

DFT durumunda Denk.3.l3. 'deki g(x) fonksiyonu elektron yoğunluğuna bağlıdır ki, F'yi n(**r**) nin bir fonksiyoneli yapar. En basit durumda n(**r**) yoğunluğa özdeş olacaktır (yani g(r)≡ n(r)).g(r) fonksiyonu bir şekilde n(**r**) nin gradyantına bağlı olduğunda, o zaman fonksiyonel, 'yerel olmayan' yada 'gradyent - doğrulamalı' olarak adlandırılır. Tam tersine 'yerel fonksiyonel' n(**r**) ye basitçe bağlı olabilir. DFT'nin temelleri Hohenberg ve Kohn tarafından 1964 yılında atılmıştır (Hohenberg ve ark.-1964). 1964 de iki teorem ispat edilmiştir. Bu teoremlerin ifadesini vermeden önce, elektronik sistemin Hamiltonian'ının

$$H=\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\nabla_i^2}{2}\right)+\sum_{i=1}^{N}V_{du}(r_i)+\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{r_{ij}} \tag{3.14}$$

şeklinde olduğu hatırlanmalıdır; burada

$$V_{du}(r_i)=-\sum_{a}\frac{Z_a}{r_{ia}} \tag{3.15}$$

i.nci elektrona etkiyen 'dış' potansiyeldir. Potansiyel, çekirdeğin Z_a yükünden kaynaklanır. Temel durum enerjisi ve dalga fonksiyonu, enerji fonksiyonelini $E(\psi)$ minimize ederek belirlenir:

$$E[y]=\frac{\langle y|H|y\rangle}{\langle y|y\rangle} \tag{3.16}$$

N elektronlu bir sistemi için dışsal potansiyel $V_{dış}$(**r**) Hamiltonian'ı tamamen sabit hale getirir; o zaman N ve $V_{dış}$(**r**) taban-durumlarının bütün özelliklerini belirleyebilmektedir. $n(r)$ ve N birbirine aşağıdaki normalizasyon şartı ile bağlıdır:

$$N = \int n(r)dr \tag{3.17}$$

Birinci Hohenberg-Kohn teoremi, N ve $V_{dış}(\mathbf{r})$ yerine elektron yoğunluğu n(**r**)'yi temel değişken olarak kullanır. İfade şöyledir :

Teorem 1: Dışsal potansiyel $V_{dış}(\mathbf{r})$, küçük bir sabitle toplanan elektron yoğunluğu n(**r**) vasıtası ile belirlenir.

Bu sabit hiç bir şeyi değiştirmemektedir, çünkü Hamiltonian'ı H olan Schrödinger denklemi ile, Hamiltoniani H + ***sabit*** olan denklem tam olarak aynı öz fonksiyonları verir ve bütün enerji öz değerleri sadece bir sabit kadar kaymış olurlar. Teoremin başka bir alternatif formülasyonu şöyledir: Kararlı bir kuantum mekanik sisteminin her bir gözlenebiliri, ilke olarak taban-durum yoğunluğundan hesaplanabilir; yani her gözlenebilir, taban-durumu yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazılabilir. O halde n(**r**), N ve $V_{dış}(\mathbf{r})$'ı tayin edebilmekte, dolayısıyla taban - durumun kinetik enerjisi $T[n(r)]$, potansiyel enerjisi $V[n(r)] = U_{ee}[n(r)] + V_{dı}[n(r)]$, burada U_{ee} elektron-elektron etkileşmesi anlamındadır ve toplam enerjisi;

$$E[n(r)] = V_{dı}(n(r)) + T[n(r)] + U_{ee}[n(r)] \tag{3.18}$$

belirlenebilmektedir. Buna göre fonksiyoneller gruplandırıldığında toplam enerji için kısaca,

$$E[n(r)] = V_{dı}(n(r)) + F_{HK}[n(r)] = \int n(r)V_{dı}(r)dr + F_{HK}[n(r)] \tag{3.19}$$

yazılabilir. Hohenberg-Kohn fonksiyoneli F_{HK} sadece yoğunluk üzerine etkimektedir ve evrenseldir; yani F_{HK}'nin biçimi, incelenen belirli bir sisteme bağlı değildir. Elektronların sayısı, yoğunluğun kendisinden kolaylıkla elde edilebilir (Denk.3.17). İkinci Hohenberg-Kohn teoremi, enerjinin varyasyon ilkesini verir; ifade şöyledir:

Teorem 2: $\tilde{n}(r) \geq 0$ ve $\int \tilde{n}(r)dr = N$ olmak üzere bir $n(r)$ deneme yoğunluğu için

$$E_0 \le E[\tilde{n}(r)] \tag{3.20}$$

dir; burada $E[\tilde{n}(r)]$, enerji fonksiyonelidir. Başka bir deyişle, eğer bir yoğunluk, N elektron sayısını doğru olarak temsil edebiliyorsa, bu yoğunluktan hesaplanan toplam enerji, temel seviyenin gerçek enerjisinden daha az olamaz ve taban duruma ait yoğunluk ilke olarak sadece yoğunluk içeren varyasyon metodu kullanılarak hesaplanabilir. Yani temel seviyenin enerjisi önceki parametreler cinsinden

$$\langle y \,|H|\, y \rangle = \int \tilde{n}(r)\tilde{n}_{dış}(r)dr + F_{HK}[\tilde{n}] = E[\tilde{n}] \ge E[n] = E_0 \tag{3.21}$$

olmaktadır.

3.4.2. Kohn-Sham Eşitlikleri

$E[r]$'nin diferansiyelleşebilir olduğu farz edilerek verilen varyasyon ilkesinin yoğunluğa göre diferansiyeli Denk.3.17 da dikkate alınarak, taban-durumu yoğunluğunun aşağıdaki eşitliği sağlaması gerekmektedir (Payne ve ark.-1992).

$$d\{E[d] - m|n(r)dr - N|\} = 0 \tag{3.22}$$

Burada μ, elektronların toplam sayısının doğru olarak bulunmasını sağlamak amacı ile yoğunluğu sınırlayan Lagrange parametresidir. μ niceliği aslında kimyasal bir potansiyeldir. Yukarıda anlatılan fonksiyonelin yani Denk.3.20'ün diferansiyeli alındığında aşağıdaki ifade elde edilir:

$$m = \frac{dE[n]}{dn(r)} = V_{dış}(r) + \frac{dF_{HK}[n(r)]}{dn(r)} \tag{3.23}$$

Eğer $F_{HK}[n]$ kesin şekli bilinseydi, Denk.3.22 taban durumu elektron yoğunluğunun

bir kesin denklemi olacaktı. Daha önceden de belirtildiği gibi, $F_{HK}[n]$, dışsal potansiyel $V_{dış}(\mathbf{r})$'dan bağımsız olarak tanımlanmıştır, dolayısı ile $F_{HK}[n]$, $n(r)$'nin evrensel bir fonksiyonelidir. $F_{HK}[n]$'in açık formu bilindiğinde, bu metot herhangi bir sisteme uygulanabilir. Fakat, DFT'nin tam olarak doğru hesaplanması o kadar kolay olmamaktadır; çünkü $F_{HK}[n]$'yi kesin formda yazabilmek oldukça zordur. Etkileşmeyen elektronlar için, $F_{HK}[n]=T[n]$ olarak alınır, burada $T[n]$ elektron kinetik enerjisine karşılık gelir. Öte yandan, herhangi bir "dışsal" potansiyelde etkileşmeyen elektronların taban durumu etkileşimsiz durumda, $E[n]$'ye katkı, kinetik enerji ve dışsal potansiyelden gelir. Yani;

$$E[n]=T[n]+V_{dış}[n]+T[n]+\int V_{dış}(r)n(r)dr \tag{3.24}$$

iyi bilinmektedir ki, sistemin taban durumu, spin-orbitaller aşağıdaki tek parçacık Schrödinger denklemini sağlayacak şekilde Slater determinantları olarak da yazılabilir.

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2}+V_{dış}(r)\right]y_m(r)=e_m y_m(r) \tag{3.25}$$

O zaman taban durumu yoğunluğu, dolu seviyeler üzerinden bir toplam olarak

$$n(r)=\sum_{m}^{dolu}\left|y_m(r)\right|^2 \tag{3.26}$$

olarak verilir. Buradaki $y_m(r)$ spin orbitalleri normalizedir; çünkü o zaman yoğunluk, parçacık sayısı (N)'ye ait normalizasyon şartını tam olarak sağlar. Buna göre, taban durumu şu şekilde yazılabilir:

$$\sum_{m}^{dolu} e_m = T[n] + \int V_{dış}(r) n(r) dr \tag{3.27}$$

Şimdi buradan etkileşen elektronlarının durumuna geçilebilir. O zaman, elektronik etkileşmelerin dahil edildiği çok elektronlu bir sistemin enerji fonksiyoneli için Denk.3.19 aşağıdaki biçimde verilir:

$$E[n] = T[n] + \int V_{dış}(r) n(r) dr + \frac{1}{2} \int\int \frac{n(r_1) n(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + X_{xc}[n(r)] \tag{3.27}$$

Buradaki son terim, değiş tokuş korelasyon enerjisi olup tanım gereği, ilk üç terimde dikkate alınmayan bütün kalkılan içerir. İlk üç terim sırasıyla, etkileşmeyen elektron gazının kinetik enerjisi, "dışsal" ve Hartree enerjileridir. Tanımlanan tüm diğer katkılarla etkileşimsiz elektron gazının kinetik enerji fonksiyonelini, dışsal ve Hartree enerjisini göstermektedir. Burada şu ana kadar hiçbir yaklaşıklık yapılmadı, bütün bilinmeyen korelasyonlar, sadece n(**r**) yoğunluğuna bağlı olan E_{xc}'ye, aktarılmış olmaktadır. Denk.3.27 yoğunluk cinsinden yazılırsa aşağıdaki ifade elde edilebilir:

$$m = \frac{\partial T[n]}{\partial n(r)} + \frac{dE_{xc}(n)}{\partial n(r)} + \int n(r') \frac{1}{|r - r'|} dr' + V_{dış}(r) \tag{3.28}$$

Bu eşitlik Denk. 3.23 ile aynı forma sahiptir, tek fark potansiyelin daha karmaşık olan bir diğeri, "etkin potansiyel" V_{eff} ile yer değiştirmiş olmasıdır:

$$V_{eff}(r) = V_{dış}(r) + \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(r)} + \int n(r') \frac{1}{|r - r'|} dr' \tag{3.29}$$

farklı notasyonlar kullanılarak V_{eff} tekrar yazılırsa

$$V_{eff}(r) = V_{dış}(r) + V_{xc}(r) + V_{Hartree}(r) \tag{3.30}$$

olur; buradaki

$$V_{Hartree}(r) = \int n(r') \frac{1}{|r - r'|} dr' \tag{3.31}$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[r]}{\partial n(r)} \tag{3.32}$$

dir. Bu durumda Denk. 3.31'nın bir benzeri şu şekildedir:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(r) \right] y_m(r) = e_m y_m(r) \tag{3.33}$$

böylece,

$$\sum_{m}^{dolu} e_m = T[n] + \int V_{eff}(r) n(r) dr \tag{3.34}$$

olur. Denk. 3.30, Denk. 3.27 de yerine konulursa

$$E[n] = T[n] + \int \left| V_{eff(r)} - V_{Hartree}(r) - V_{xc}(r) \right| n(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r_1) n(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[n(r)] \tag{3.35}$$

elde edilir ve Denk.3.34 dikkate alınırsa, toplam enerji için aşağıdaki ifadeye ulaşılır:

$$E[n] = \sum_{m}^{dolu} e_m - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r_1) n(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 - \int C_{xc}(r) n(r) dr + E_{xc}[n(r)] \tag{3.36}$$

yoğunluk fonksiyoneli işlemi, Denk.3.26, 3.29, 3.33, 3.36 ile verilmektedir. Bu denklemler ilk kez Kohn - Sham tarafından türetilmiştir (Kohn ve ark.-1965). Denk.3.33 çoğu kez Kohn-Sham denklemleri denir ve $y_m(r)$ Kohn-Sham spin-orbitalleri olarak adlandırılır. Denk.3.36 yerine, bazen $E[n]$ için aşağıdaki benzer ifade de kullanılmaktadır:

$$E[n]=\sum_{m}^{dolu}\int\Psi_m^*(r)\left(-\frac{\nabla^2}{2}\right)\Psi_m(r)dr+\int V_{dış}(r)n(r)dr+\frac{1}{2}\int\int\frac{n(r_1)n(r_2)}{|r_1-r_2|}dr_1dr_2+E_{xc}n[n(r)] \quad (3.37)$$

yukarıda belirtildiği gibi, değiş-tokuş korelasyon potansiyelinin tam bir formu bilinmemektedir, fakat tüm malzemeler için çalışan bu potansiyel, yoğunluğun bir fonksiyonelidir. Sonuç olarak, aşağıdaki sonuçlara ulaşılabilir:

1. Enerji fonksiyonelini Denk.3.35 göre ayrılırsa, $E_{xc}[n]$ terimi dışsal potansiyelden bağımsızdır.
2. Enerji fonksiyonelinin minimizasyon problemi, Denk.3.27 ile birlikte Kohn-Sham Denk.3.33 kullanılarak yapılabilir.
3. DFT'de kullanılan Kohn-Sham orbitalleri, yoğunluğu doğru verecek şekilde fiziksel bir anlamı olmaksızın düzenlenir ve Hartree-Fock teorisinde kullanılan orbitallere benzemezler.

3.4.3. Değiş Tokuş-Korelasyon (Exchange-Correlation) Fonksiyoneli

Değiş tokuş korelasyon potansiyeli V_{xc}, DFT yaklaşımının başarısında oldukça önemli rol oynar. Değiş tokuş korelasyon potansiyeli, değiş tokuş korelasyon enerjisinin fonksiyonel türevi (Denk.3.32) olarak verilir; Homojen elektron gazı için bu, elektron yoğunluğunun değerine bağlıdır. Homojen olmayan bir sistem için, **r** noktasındaki değiş tokuş korelasyon potansiyelinin değeri, **r** noktasında sadece yoğunluğun değerine bağlı değil aynı zamanda **r**' ye yakın olan değişime bağlıdır. Bu yüzden, değiş tokuş korelasyon potansiyeli, yoğunluğun keyfi mertebeli gradyenti üzerinden açılımı şeklinde de yazılabilir:

$$V_{xc}[n](r) = V_{xc}[n(r), \nabla n(r), \nabla(\nabla n(r)), ...] \tag{3.38}$$

Enerji fonksiyonelinin tam doğru formunun bilinmemesi dışında, yoğunluk gradyentlerinin eklenmesi DFT denklemlerinin çözümünü daha da zorlaştırmaktadır. Bu katkıyı en basit şekilde elde etmenin yolu, değiş tokuş korelasyon potansiyelini veren değiş tokuş korelasyon enerjisinin, **r** de sadece yoğunluk değerine bağlı olduğunu kabul etmektir. Bu durumda,

$$E_{xc} = \int n(r) e_{xc}[n(r)] dr \tag{3.39}$$

olarak yazılabilir. Buradaki $E_{xc}[n(r)], n(r)$ yoğunluklu homojen elektron gazının her bir parçacığı için değiş tokuş korelasyon enerjisidir. LDA yaklaşımı homojen elektron gazlan için tam olarak doğrudur, dolayısı ile elektron yoğunluğunun çok hızlı değişmediği sistemlerde oldukça iyi sonuçlar verir. Değiş tokuş etkileri, değiş tokuş enerjisine kısaca aşağıdaki ifade ile dahil edilir:

$$e_{xc}[n(r)] = Cxn(r)^{1/3} \tag{3.40}$$

C sabitinin değeri, $C = -3/4(3/p)^{1/3}$ olarak verilir. Spin-polarize DFT halinde, LDA birazcık farklı forma sahip olur ve Denk. 3.39 yerine, değiş tokuş enerjisi aşağıdaki şekilde verilir:

$$E_{xc}[r_{\uparrow}, r_{\downarrow}] = C_1 x \int [r_{\uparrow}^{4/3} + r_{\downarrow}^{4/3}] dr \tag{3.41}$$

C_1, Denk.3.40 daki ön çarpanla yaklaşık aynı ve $C_1 = -3/2(3/4p)$ dir. Beklendiği gibi, değiş tokuş çiftlenmesini katmak üzere, bu ifade sadece paralel spin çiftleri arasındaki etkileşmeleri içermektedir.

Bu yerel yaklaşımların başka, çok sayıda yerel olmayan yaklaşımlar da

önerilmiştir. Bunun nedeni, bazı malzemelerde yoğunluk gradyentinin büyük değerlere sahip olmasıdır. Fakat gradyent çok küçük olmasa bile LDA çoğu zaman iyi sonuçlar vermektedir. Yoğunluğun uzaysal değişimini hesaba katan yaklaşımlara genellikle GGA denilmektedir. GGA, her tür sistemlerde LDA dan daha iyi sonuçlar üretmez, fakat pek çok sistem için özellikle bağ uzunlukları ve toplam enerjiyi daha iyi tahmin ettiği gösterilmiştir.

3.4.4. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

LDA yaklaşımı, değiş tokuş korelasyon enerjisi sabit yoğunluklu elektron sisteminde çok-elektron etkileşmelerine ait olan sonuçları kullanır. Buna göre bir molekül ya da katıda her noktadaki elektron çevresindeki elektronlarla etkileşim içinde olduğu ve bu molekül ve katının her bir noktasının belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir. Tüm moleküllerin ve katıların hacim elemanları üzerinden alınacak katkı integrali toplam değiş tokuş korelasyon enerjisini verir. LDA'da değiş tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int d^3 r n(r) e_{xc}^{unif}(n(r)) \tag{3.42}$$

şeklinde ifade edilir. Burada uzaysal olarak sabit bir n yoğunluğuna sahip elektron gazındaki parçacık başına düşen değiş tokuş enerjisi $e_{xc}^{unif}(n)$ ile ifade edilir. Bu enerjinin uzaysal olarak yavaşça değişen yoğunluklar için LDA nın iyi bir yaklaşıklık olması beklenir. Bu şart, pek çok sistemler için kayda değer derecede doğru sonuçlar verir fakat elektronik sistemlerle hiçbir zaman tıpatıp uyuşmaz.

Yerel elektron yoğunluğundan dolayı her bir hacim elemanı aynı katkıyı sağlamaz. Yukarıdaki eşitlikte yer alan korelasyon enerjisini hesaplamak için en çok kullanılan yaklaşım Ceperley-Alder (Ceperley ve ark. 1980) yaklaşımıdır. E_{xc};

$$E_{xc} = E_x + E_c \tag{3.43}$$

şeklinde ikiye ayrılarak yazılabilir. Burada E_x ve E_c Hartree biriminde

$$E_x = -\frac{0,4582}{t_s} \tag{3.44}$$

$$E_c = \begin{cases} -0,0480 + 0,0311 \ln t_s, (t_s \geq 1 için) \\ -0,0116 t_s + 0,0020 t_s \ln t_s, (t_s < 1 için) \end{cases} \tag{3.45}$$

şeklindedir. Bu eşitlikte yer alan t_s ile yoğunluk arasındaki ilişki $r^{-1} = \frac{4p}{3} t_s^3$ şeklindedir. Değiş-tokuş Korelasyon potansiyeli ise

$$V_{XC} = E_{XC} - \frac{t_s}{3} \frac{dE_{XC}}{dt_s} \tag{3.46}$$

şeklindedir.

3.4.5. Pseudopotansiyel Metodu

Bir materyalin özellikleri atomun bağına katılan elektronlar tarafından belirlenir. Örneğin; atom numarası 11 olan sodyum atomunun elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ dir. Bu dağılımda $1s^2 2s^2 2p^6$ yörüngelerinde bulunan elektronlar kor elektronları, $3s^1$ yörüngesinde bulunan elektronlar ise değerlik(valans) elektronlarıdır. Kor elektronları çekirdeğin çevresine yerleşir ve atomun içine lokalize olurken değerlik elektronları bağa katılır. Çekirdekle kor elektronlarının oluşturduğu sisteme iyon koru denir. Hesaplamalara kor elektronların dahil edilmesi genellikle düşünülmez. Materyalin özelliklerini belirlemek için iyonik potansiyel ve kor elektronların etkisinin birleşimini temsil eden ve Coloumb iyonik potansiyelinin yerine geçen pseudopotansiyel kullanılır. Kor elektronları çekirdeğin potansiyeline dahil edildiğinden dolayı bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde iyon korlarının hiçbir etkisi yoktur. Bu özelliklerinin belirlenmesinde tamamen değerlik elektronları etkilidir. Bu yaklaşıma da pseudopotansiyel yaklaşımı denir (Cohen ve ark.-1988).

Zamandan bağımsız Schrödinger Denkleminde bulunan dalga fonksiyonu

$$\Psi = f + c\sum_{c} b_c f_c \tag{3.47}$$

şeklinde ifade edilir. Burada f_c iyon korlarının oluşturduğu dalga fonksiyonu, f ise değerlik elektronlarının oluşturduğu etkisi az olan dalga fonksiyonudur. Ayrıca b_c katsayısı normalizasyon sabiti olup Ψ ile f_c nin ortogonal olmasını sağlar ve

$$\langle \Psi | f_c \rangle = 0 \tag{3.48}$$

şeklinde ifade edilir. Schrödinger denklemini Denk.3.47 ve Denk.3.48 kullanarak yeniden yazacak olursak

$$Hf + \sum_{c} (e - E_c | f_c \rangle \langle f_c | f = ef \tag{3.42}$$

eşitliği elde edilir. Buradaki E_c kor bölgesindeki özdeğerlerden biridir.V_R itici potansiyel ile V_A etkin potansiyelin etkileşimleri sonucu oluşan zayıf etkili potansiyel V_{ps} Phillips ve Kleinman tarafından

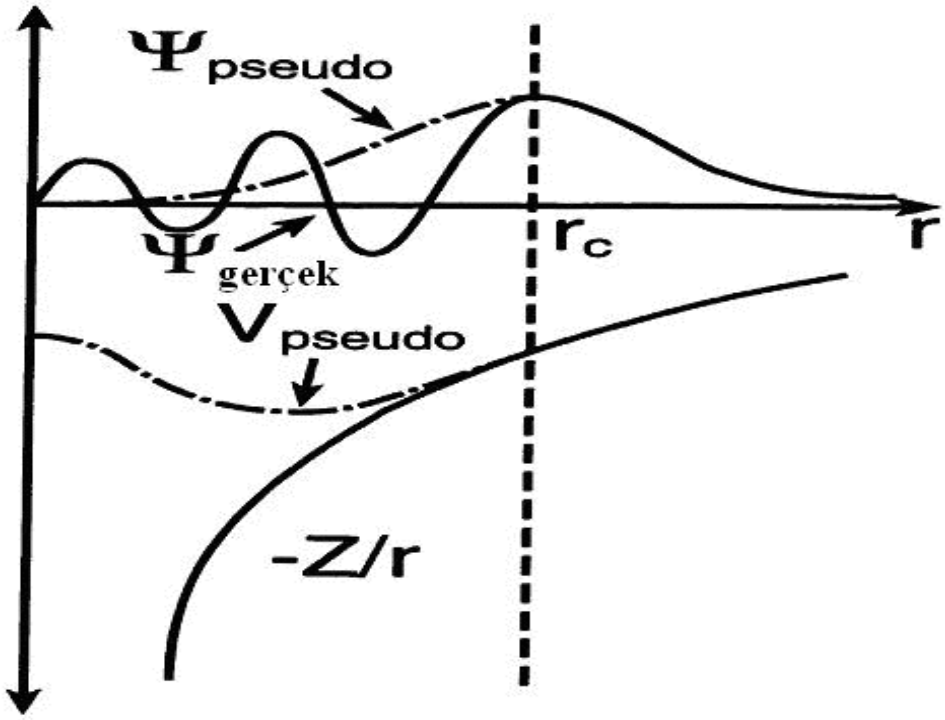
$$V_{ps} = V_A + V_R \tag{3.43}$$

şeklinde tanımlanmıştır. Denk.3.42 den yararlanarak

$$(H + V_R) f = ef \tag{3.44}$$

$$(T + V_{ps}) f = ef \tag{3.45}$$

eşitlikleri yazılabilir. Burada V_{ps} pseudo-potansiyel ve f ise pseudo dalga fonksiyonudur.



Şekil 3.3. Pseudopotansiyel ve dalga fonksiyonu.

Şekil 3.3. den de anlaşılacağı gibi çabuk yakınsayan, kısa menzilli potansiyel olan V_{ps} bu özelliğinden dolayı dalga fonksiyonu hesaplamaları için tercih nedenidir. Ayrıca burada r_c kor bölgesinin yarıçapıdır.

3.5. Band Yapısı Hesaplama Yöntemleri

Zamandan bağımsız Schrödinger Denklemini sağlayan ve periyodik olan $\mu(k,r)$ fonksiyonları sadece enerjinin belirli ve kesikli değerlere sahip olması halinde mümkün olur. Bunlar k yayılma vektörüne sahip durumların izinli enerji seviyeleridir. $E_n(k)$ sembolü bir enerji seviyesini belirlemek için kullanılır. Buradaki n bir tamsayı olup adına bant indisi denir ve enerjinin artış yönünde seviyeleri

etiketler. Aynı bant indisine sahip tüm seviyelerin topluluğuna enerji bandı denir. Enerji bantları genellikle; k için bir yön seçilir ve enerji k'nın büyüklüğünün fonksiyonu olarak çizilir. Verilen bir yayılma vektörü için enerji seviyeleri sadece birkaç eV kadar birbirinden ayrıktır. Bu aralıklar enerji spektrumunda yasak enerji aralığına yol açar. Fakat bitişik bantlar arasında mutlaka band aralığı olması gerekmez.

Durgun bir serbest atomun elektronları atomik orbitalleri doldurur ve bu orbitaller kesikli enerji seviyelerini oluştururlar. Birçok atom bir araya gelirse, bunların atomik orbitalleri yarılarak atomların sayılan ile orantılı olacak şekilde moleküler orbitaller oluştururlar. Bu durumda üst üste örtüşen dalga fonksiyonu oluşur. Çok sayıdaki atom (10^{20} mertebesinde veya daha fazla) bir katı oluşturmak üzere bir araya geldiğinde ise orbitallerin sayısı çok büyük değerlere ulaşır ve bunların enerjileri arasındaki fark çok küçülür. Fakat bazı enerji aralıkları, atom sayısı ne olursa olsun orbitaller içermez. Bu enerji seviyeleri, ayırt edilemeyecek kadar çok olur. Bir katının enerji seviyeleri arasındaki aralık, atomik titreşimlerin (fonon) enerjileri düzeyinde olan elektronların enerjileri mertebesinde olur. Ayrıca bu aralık, uzun bir zaman sürecinde, Heisenberg ilkesi nedeni ile enerjideki belirsizlikle de kıyaslanabilir değerde olur. Bir katı, aynen bir atomun sonsuz sayıda enerji seviyelerine sahip olması gibi çok sayıda bantlara sahip olur. Bir katının elektronik bant yapısı bir takım "yasak" ve "izinli" enerji bantları ihtiva eder. Yalıtkanlarda bantlar elektronlar tarafından tamamıyla doldurulmuş olup bunun üzerindeki bant ise tamamen boştur. Her iki bant birbirinden uzun bir E_g yasak enerji aralığı ile ayrılmıştır. Fermi enerjisi (E_F) yasak enerji aralığında yer alır. Yalıtkanlarda bir elektronun yakınında geçebileceği izinli bir enerji düzeyi olmadığı için elektrik iletkenliği göstermezler. Metallerde ise E_F izinli bir bant içinde bulunur. Metaller için birçok izinli durum bulunduğundan elektrik iletkenliği gösterirler. Bir yarıiletkenin bant yapısı yalıtkanın bant yapısıyla aynı olmasına rağmen yasak enerji aralığı daha azdır. Bu yüzden valans bandından iletkenlik bandına elektron geçebilir. Böylece elektron iletkenlik bandında birçok izinli enerji seviyesi bulduğunda yarıiletken elektrikçe iletken olur. Bilindiği gibi bant yapısı, kristal yapıları ve kristal bağlanmaları (iyonik, kovalent, metalik vs.) ile fiziksel özellikler arasında bir ilişki

kurar. Ayrıntılı olarak hesaplanan bir bant yapısı, aşağıdaki fiziksel özelliklerle doğrudan ilişkilidir:

- Elektronik iletkenlik,
- Optik özellikler,
- Elektronik özelliklerden kaynaklanan yapısal bozukluklar,
- Mekanik ve manyetik özellikler,
- Katalitik aktiviflik vs.

Band yapısı hesaplamalarının hemen hemen tümü "tek-elektron sistemi" kavramı üzerine kurulur. Yani katıların pek çok özelliği, bir periyodik potansiyel seçilerek, bu periyodik potansiyel içinde hareket eden bir tek elektronun davranışını incelenerek anlaşılabileceği varsayımına dayanır. Hemen hemen her zaman potansiyel, bu potansiyel içindeki elektron seviyelerinin çözümlerine "öz-uyumlu/self-consistent" olarak bağlı alınır ve sonuçta problem tek bir elektron için çözülür. Hesaplamaların boyutu parçacık sayısının kuvveti (üssü) şeklinde oluşur. Yani N tane parçacık ihtiva eden M tane örgü konumlarına sahipsek, Schrödinger denklemi tek parçacık problemi olarak ele alındığında M^N tane değişkenli değil, MxN değişkenli olmaktadır. Konu, periyodik tek elektron problemine indirgendikten sonra bile Schrödinger denkleminin çözümü o kadar kolay olmaz. Mesela atom numarası 79 olan altın, atom başına bir elektron düşmek üzere boş bir kutuya konduğu düşünülürse, bir bakıma çekirdeğin çevresindeki diğer 78 elektron tarafından perdelenecektir. Bu etki hesaplamalara "pseudopotansiyel" kavramı yolu ile dahil edilmektedir. Gerçekte pseudopotansiyeller, aynı anda iki farklı amaca hizmet ederler. Bir taraftan katıların "hemen hemen serbest elektron modelini" nin doğrulanmasını sağlar ve iyonik Coulomb potansiyelinin dalga fonksiyonlarının bulunma sorununa açıklık getirerek daha zayıf potansiyelli benzer problemlerin çözümünü mümkün kılar. Öte yandan, bir katıhal probleminin boyut ve çeşitliliğini önemli ölçüde artıran bir araç görevi yapar.

Katıların band yapılarını hesaplamak amacı ile çok sayıda sayısal (numerik) hesaplama yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerle ilgili ayrıntılı bilgileri

literatürde mevcuttur (Martin-2004 ve Kaxiras-2003). Bu yöntemlerin bazıları

- Düzlem dalga (Plane Wave (PW)) metodu,
- Ortogonalize düzlem dalgalar (OPW),
- Lineer genişletilmiş düzlem dalga (Lineer Augmented Plane Wave (LAPW)) metodu,
- Atomik orbitallerin lineer bileşimi (LCAO) metodu,
- Lineerleştirilmiş muffin tin orbital (LMTO) metodu,
- Green fonksiyonuna dayalı metodlar,
- Sıkı-bağ (Tinght-Binding) metodu,
- Hubbar modeli

sayılabilir.

3.6. Durum Yoğunluğu (DOS)

Bir kristal yapıda, birinci Brillouin bölgesinde seçilen **k** dalga vektörleri içinde frekans değerlerinden ne kadar bulunduğunu durum yoğunluğu eğrisi gösterir. Durum yoğunluğu,

$$D(w) = \frac{1}{nd\Delta w}\sum_{kj} d_{\Delta w}(w - w(k, j)) \tag{3.46}$$

eşitliğinden elde edilir. Burada,

$$d_{\Delta w}(x) = \begin{cases} 1, & -\dfrac{\Delta w}{2} < x \le \dfrac{\Delta w}{2} \\ 0, & \end{cases} \tag{3.47}$$

şeklindedir. $w(k, j)$, k dalga vektörleri için fonon frekansları, j fonon kipi, d dinamik matrisin boyutu, n ise dalga vektörlerinin sayısıdır. Toplama işlemi tüm k dalga vektörleri üzerinden yapılır. Hesaplamalar sonunda frekans farkının sabit

kaldığı noktalarda pikler oluşur. Oluşan bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir.

3.7. Optik Özellikler ve Sabitler

Bir maddenin üzerine gelen ışığın $\vec{E}(w)$ elektrik alanı, valans elektronları üzerine bir kuvvet uygular. Genellikle bu kuvvet çok küçüktür ve bir lineer izotropik ortamda uygulanan elektrik alanıyla orantılı olup alana paralel bir elektrik polarizasyonu (kutuplanma) oluşturur. Bu polarizasyon (Aversa ve Sipe, 1993),

$$P_i(w) = c_{ij}^{(1)}(-w,w)E_j(w) \tag{3.48}$$

ifadesiyle verilir. Burada $P_i(w)$ elektriksel polarizasyonu (birim hacim başına dipol momentini), $E(w)$ malzeme içindeki makroskopik alandır. $c_{ij}^{(1)}(-w,w)$ ise lineer optik duygunluktur ($c = n^2 - 1$ olup n kırılma indisidir). Polarizasyonun $(P_i(w))$ elektrik alanına $(E(w))$ göre değişimi bir doğru verir. Çok büyük alanlarda polarizasyon bir doyum değerine ulaşır ve polarizasyon ile alan arasındaki lineer ilişki bozulur. Yalıtkanlarda, lineer duygunluk aşağıdaki bağıntıyla verilir (Sharman ve ark–2003, Lambrecht ve Rashkeev–2000):

$$c_{ij}^{(1)}(-w,w) = \frac{e^2}{\mathbf{h}\Omega}\sum_{n,m,k} f_{nm}(\vec{k})\frac{r_{nm}^{i}(\vec{k})r_{mn}^{j}(\vec{k})}{w_{mn}(\vec{k}) - w} \tag{3.49}$$

Burada n, m enerji bantlarını gösterir, $f_{mn}(\vec{k}) = f_m(\vec{k}) - f_n(\vec{k})$ ise Fermi doldurma faktörünü ve Ω hacmi göstermektedir. $w_{mn}(\vec{k}) \equiv [w_m(\vec{k}) - w_n(\vec{k})]$ n ile m bandı arasındaki frekans farkı ve $\mathbf{h}w_n(\vec{k})$ ise $\vec{k}$ dalga vektöründeki n bandının enerjisidir. $\vec{r}_{nm}$ pozisyon işlemci matrisinin elemanlarıdır ve şu şekilde verilir:

$$r^{i}_{nm}(\mathbf{r}_k) \equiv \frac{p^{i}_{nm}(\mathbf{r}_k)}{m(iw_{nm})} \quad ; \quad w_n \neq w_m$$

$$r^{i}_{nm}(\mathbf{r}_k) = 0 \quad ; \quad w_n = w_m \tag{3.50}$$

Burada m serbest elektronun kütlesidir ve $p^{i}_{nm}(\mathbf{r}_k)$ momentum matrisinin elemanlarıdır. i indisi konum (x,y,z) bileşenleridir.(3.97) eşitliğinde görüleceği gibi dielektrik fonksiyonu $e_{ij}(w)$,

$$e_{ij}(w) \equiv [1 + 4pc^{(1)}_{ij}(-w,w)] \tag{3.51}$$

olarak yazılabilir. Bir kristalin elektronik uyarılma spektrumu frekansa bağlı olarak dielektrik fonksiyonu belirlenebilir;

$$e_{ij}(w) = e_1(w) + ie_2(w) \tag{3.52}$$

Dielektrik fonksiyonun $e_{ij}(w)$, reel kısmı $e_1(w)$ ve sanal kısmı $e_2(w)$ istenilen tüm tepki bilgilerini içerir. Çünkü dielektrik fonksiyonun reel $e_1(w)$ ve sanal $e_2(w)$ bileşenleri Kramers-Kronig bağıntılarıyla birbiriyle ilişkilidirler.

$$e_1(w) - 1 = \frac{2}{p} \wp \int_0^{\infty} \frac{w' e_2(w')}{w'^2 - w^2} dw'$$

$$e_2(w) = -\frac{2w}{p} \wp \int_0^{\infty} \frac{e_1(w') - 1}{w'^2 - w^2} dw' \tag{3.53}$$

Denk. 3.53 genelde tensör formundadır ve dielektrik tensör, 9 bileşenli rankı -2 olan bir tensördür.

$$e_{ij} = \begin{bmatrix} xx & xy & xz \\ yx & yy & yz \\ zx & zy & zz \end{bmatrix} \tag{3.54}$$

Bir katının optik özellikleri, üzerine gelen ışıktan kaynaklanan zamana bağlı elektromanyetik pertürbasyona elektronların verdiği tepki olduğundan, bir katının optik özelliklerini hesaplamak, optik tepki fonksiyonu yani kompleks dielektrik fonksiyonunu hesaplamak demektir. Eğer dielektrik tensörünün bileşenlerinin sanal kısımları $\mathrm{Im}e_{ij}$ bilinirse Kramers-Kronig (Denk.3.53) bağıntıları ile reel bileşenlerde hesaplanabilir.

Çeşitli kristal simetrilerinden dolayı dielektrik tensörünün (Denk.3.54) maksimum 6 bağımsız bileşeni vardır (Nye, 1957). Kübik kristallerin köşegen bileşenleri birbirine eşittir.

$$e_{ij} = \begin{bmatrix} xx & 0 & 0 \\ 0 & xx & 0 \\ 0 & 0 & xx \end{bmatrix} \tag{3.55}$$

Dolayısıyla kübik kristallerde dieletrik tensörünün tek bağımsız bileşeni vardır:

$$e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = e$$

Tetragonal sistemlerde dielektrik tensörünün sadece köşegen elemanları vardır ve ikisi birbirine eşit olup 2 bağımsız bileşen vardır ($e_{xx} = e_{yy}$, e_{zz}):

$$e_{ij} = \begin{bmatrix} xx & 0 & 0 \\ 0 & xx & 0 \\ 0 & 0 & zz \end{bmatrix} \tag{3.56}$$

Dielektrik fonksiyonun reel kısmı $e_1(w)$ ve sanal kısmı $e_2(w)$ yardımıyla soğurma katsayısı $a(w)$, yansıma $R(w)$ ve enerji-kayıp fonksiyonu ($L(w)$) hesaplanabilir.

Kristalin yüzey yönelimi optik eksene paralel ise kristalin yansıması Frensel eşitliklerinden türetilebilir (Fox, 2002) :

$$R(w) = \left| \frac{\sqrt{e(w)} - 1}{\sqrt{e(w)} + 1} \right|^2 \tag{3.57}$$

Benzer şekilde soğurma katsayısı:

$$a(w) = \sqrt{2}w\left[\sqrt{e_1{}^2(w) + e_2{}^2(w)} - e_1(w) \right]^{1/2} \tag{3.58}$$

olarak yazılabilir. Bantlar arası geçiş durumunda, Plazmon uyarmaları ortaya çıkar. Hacimdeki kayıp saçılmalar doğrudan enerji kayıp fonksiyonu ile bağlantılıdır. Enerji kayıp fonksiyonu $L(w)$, $e_1(w)$ ve $e_2(w)$'ye bağlı olarak tanımlanabilir:

$$L(w) = \frac{e_2(w)}{e_1^2(w) + e_2^2(w)} \tag{3.59}$$

Soğurma süreci hakkında bilgi veren bir toplam kuralı vardır (Pines, 1963). Bu kural N_{eff} birim hücre başına düşen valans elektronlarının etkin sayısını verir.

$$N_{eff}(E) = \frac{2me_0}{p\mathbf{h}^2 e^2 N_a} \int_0^{E_0} e_2(E) E dE \tag{3.60}$$

Denk.3.60 daki N_a kristaldeki atomların yoğunluğu, e ve m sırasıyla elektronun yükü ve kütlesidir. e_0 ise boş uzayın geçirgenliğidir.

3.8. Abinit

Abinit yazılım projesi 1997 yılında başladı. Projenin ilk hedefi materyallerin özelliklerinin temel ilke (veya ab inito) yöntemi kullanarak hesaplayan bilgisayar programının oluşturmak ve bu programı serbest yazılım lisansı altında dağıtımını sağlamaktır. Abinit'in ilk araştırmacılara açık kullanılabilir versiyonu aralık 2000'de yayımlandı. 2000 den sonra Abinit yazılımının geliştirici ve kullanıcı sayısı hızla arttı. Abinit programı malzemelerin özellikleriyle ilgili geniş bir hesaplama olanağı sunmaktadır. Abinit, metal, yalıtkan ve yarıiletken malzemelerin örgü parametresi, atomların konumları, elastik özellikler, fonon, dielektrik ve piezoelektrik özellikler, lineer ve lineer olmayan optik özellikler, manyetik özellikler, termodinamik özellikler, vb. özelliklerini hesaplayan bir bilgisayar yazılım programıdır.

Abinit'in ana programı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisine dayanmaktadır. Titreşimler, dielektrik ve piezoelektrik özellikler gibi tepki fonksiyonlarını hesaplamak için DFT'nin gelişmiş versiyonu olan Yoğunluk Fonksiyoneli Pertürbasyon Teorisi (DFPT) kullanır. Kristalin örgü dinamikleri ve bağ özellikleri üzerine DFPT'den elde edilen sonuçlar araştırma makalesinde (Baroni ve ark.-2001) görülebilir. Abinit, değiş-tokuş etkisini, enerji fonksiyonun hesaplamalarında değişik yaklaşıklıkları kullanarak hesaplayabilir. Bu yaklaşıklıklar LDA, GGA ve bunların farklı çeşitleri olabilir. Bu yaklaşıklıklar ile bağ uzunlukları ve açıları daha az hata ile tahmin edilebilir. Abinit, periyodik sınır şartları altında bir kutudaki sistemin periyodik gösterimi ile elektronik dalga fonksiyonlarının bir düzlem dalga genişletilmiş baz seti alınarak oluşturulmuştur. Bu gösterim özellikle kristal çalışmaları için uygundur: Kutu ilkel birim hücre olarak alınır. Eğer ilkel olmayan hücre (ya da süper-hücre) alınırsa öteleme simetrisini azaltarak program sistemin çalışmasına izin verir. Abinit periyodik tablodaki elementler için norm-korunumlu pseudopotansiyellerin geniş bir kütüphanesine sahiptir. Pseudopotansiyeller, Abinit paket programı içerisinde ve www.abinit.org web sayfasında mevcuttur. Ayrıca farklı değiş-tokuş fonksiyonu, relativistik ya da relativistik olmayan durumlar içinde pseudopotansiyel oluşturmaya imkân veren birçok yazılım programları vardır. Oluşturulan bir pseudopotansiyel test edildikten sonra kullanılmalıdır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Hesaplama Metodu

Bu tez çalışmasında, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ kristallerinin kübik ve tetragonal fazda elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunlukları (DOS), parçalı durum yoğunluğu (PDOS), lineer optik özellikleri yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) altında pseudopotansiyel yöntemiyle hesaplanmıştır. Bütün hesaplamalar Teter "genişletilmiş öz uyumlu (extended norm-conseving)" formatında türetilen pseudopotansiyeller kullanılarak hesaplanmıştır. Elektronik dalga fonksiyonları için düzlem dalga baz setleri kullanılmıştır. Kohn-Sham denklemlerinin çözümleri, "conjugate gradient minimization method'' (Payne ve ark., 1992) kullanılarak ABİNİT yazılımı (Gonze ve ark., 2002) ile yapılmıştır. Hem pseudopotansiyellerin üretiminde hem de band yapısı hesaplamalarında değişim-korelasyon etkileri, yerel yoğunluk yaklaşımı altında hesaplanmıştır. Sr atomu için $4s^2 4p^6 5s^2$, Ti atomu için $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$, Zr atomu için $4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$ ve O atomu için de $2s^2 2p^4$ durumları gerçek valans elektronları olarak alınmıştır. $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ 'ün birim hücresinde, kübik yapıda 5 atom, tetragonal yapıda 10 atom üzerinden hesaplamalar yapılmıştır. Brillouin bölgesinde özel **k** noktalarının üretimi için Monkhorst-Pack(1976) yöntemi ile kübik ve tetragonal yapı için 8x8x8 Monkhorst-Pack örgü ağı kullanılmıştır. Kübik yapı 63**k** ve tetragonal yapı 61**k** noktasında band yapısı hesaplandı. Durum yoğunluğu hesaplamaların kübik ve tetragonal fazlar içinde 512**k** noktası seçilmiştir.

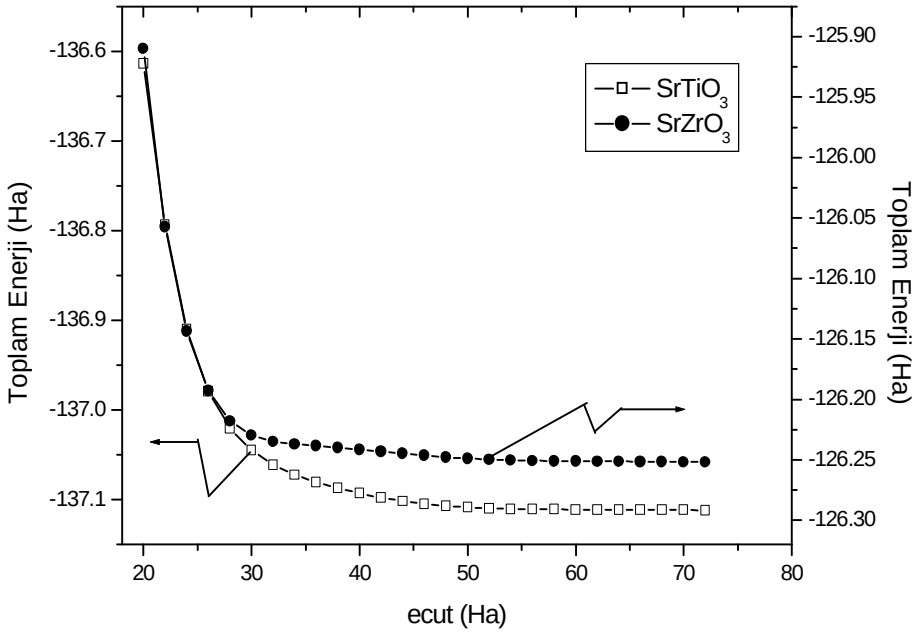
Optik özelliklerin hesaplanmasında yine yoğunluk fonksiyonel teorisi ve yerel yoğunluk yaklaşımı altında pseudopotansiyel yöntemi kullanılmıştır. Optik hesaplamalar FHIPP98 (Fuchs ve Scheffler) ile Troullier-Martins (1991) formatında türetilen öz-uyumlu norm-koruyucu pseudopotansiyeller kullanılarak yapılmıştır. Hem pseudopotansiyellerin üretiminde hem de optik özelliklerin hesaplamalarında değiş-tokuş ve korelasyon etkileri, yerel yoğunluk yaklaşımı altında Perdew-Wang (PW92) (Perdew ve Wang, 1992) fonksiyonelleri kullanılmıştır. Sr atomu için $5s^2$,

Ti atomu için $3d^2 4s^2$, Zr atomu için $4d^2 5s^2$ ve O atomu için de $2s^2 2p^4$ durumları valans elektronları olarak alınmıştır.

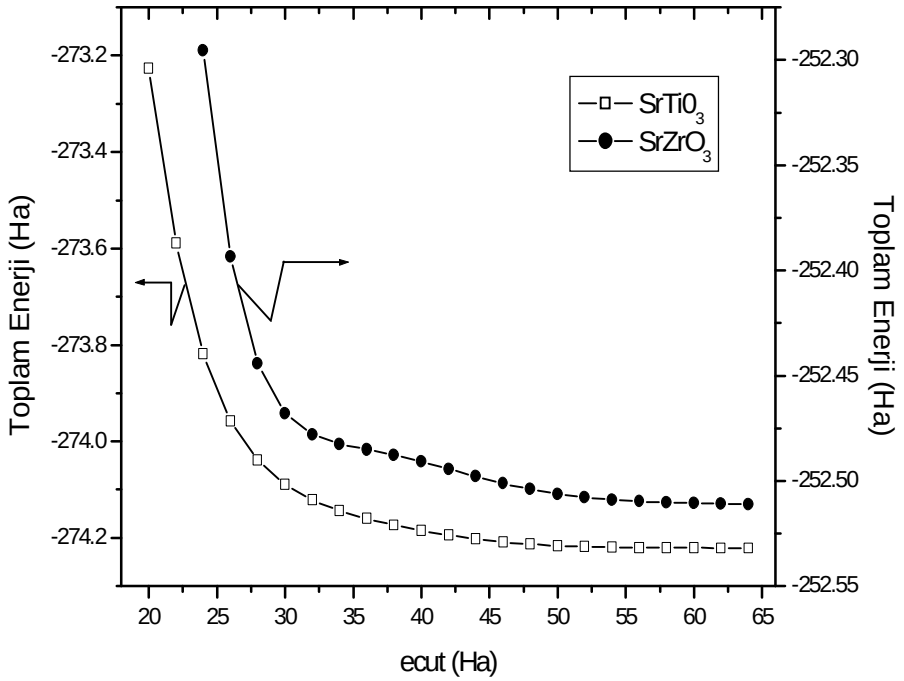
Elektronik band yapısı ve optik özelliklerin hesaplanmasında optimize edilen örgü parametreleri ve atomik pozisyonlar kullanılmıştır.

4.2. Kesilim Kinetik Enerjisi (ecut)

Tez çalışmasına ilk önce düzlem dalgaların kesilim kinetik enerjisinin (ecut) belirlenmesiyle işe başlandı. Bunu yapmak için farklı ecut değerlerinde kristalin toplam enerjisini hesaplandı. Elektronik band yapısını için kübik ve tetragonal fazlar için toplam enerjinin ecut'a göre değişimleri sırasıyla şekil 4.1. ve şekil 4.2. de gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi ecut değerleri kübik yapısı için 54 Hartree (Ha) ve tetragonal yapısı için 58 Ha olduğu toplam enerjinin minimum değerine bakılarak gözlenmiş ve kinetik enerjinin kesme değeri olarak bu enerjiler elektronik band yapısı ve yapısal özelliklerin hesaplamalarında kullanılmıştır.



Şekil 4.1. Kübik yapıdaki $SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ kristalinin toplam enerjisinin ecut değerine göre değişimi.



Şekil 4.2. Tetragonal yapıdaki $SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ kristalinin toplam enerjisinin ecut değerine göre değişimi.

Benzer şekilde optik özelliklerin hesaplanmasında kullanılan pseudopotansiyeller içinde ecut değerleri belirlendi. $SrTiO_3$ kübik ve tetragonal fazlar için sırasıyla 40 Ha ve 38 Ha ve $SrZrO_3$ için ise 38 Ha (kübik) ve 40 Ha (tetragonal) olarak belirlendi.

4.3. Örgü Parametreleri ve Atomik Pozisyonlar

Hesaplamalarda ikinci adım olarak kristalin denge konumundaki örgü parametresi ve atomların tetragonal fazdaki atomik pozisyonlarını farklı hacimlerde toplam enerji minimize edilerek hesaplandı. Yapılan optimizasyonda, atomlar üzerindeki kuvvetler en az 10^{-6} Ha/Borh ve birim hücredeki zor(stres) 10^{-6} Ha/Borh^3 ‘den daha küçüktür. Tetragonal fazdaki optimizasyonunda Sr, Ti ve Zr atomları örgüdeki yerlerinde sabit tutulmuştur. Hesaplanan örgü parametreleri ve atomik

pozisyonlar aşağıdaki çizelgelerde deneysel ve teorik sonuçlarla birlikte verilmiştir. Çizelgelerden göründüğü gibi kullandığımız yöntemlerle hesapladığımız örgü parametreleri ve atomik pozisyonlar deneysel ve teorik sonuçlarla uyum içinde olduğunu görünmektedir.

Çizelge 4.1. Kübik yapıda kristalin örgü parametreleri ve atomik pozisyonları.

Atomik Pozisyon	Sr (1a) (0.0, 0.0, 0.0) Ti, Zr (1b) (0.5, 0.5, 0.5) O (3c) (0.0, 0.5, 0.5)			
Kristaller	**$SrZrO_3$**		**$SrTiO_3$**	
Bu çalışmada(Å)	a = b = c = 4,084		3,845	
Deneysel değer(Å)	4,152[a]	4.109[b]	3,905[f]	3,900[g]
% Hata	1,6	0,6	1,5	1,4
Teorik hesaplamalar	4,196[c], 4,095[d], 4,186[e]		3,94[c], 3,809[h], 3,94[ı]	

[a]Kennedy-1999, [b]Smith-1960, [c]Evarestov-2005, [d]Mete-2003, [e]Zhenbao-2008
[f]Siozaki-2002, [g]Abromov-1995, [h]Rabe-2007, , [ı]Evarestov-2006

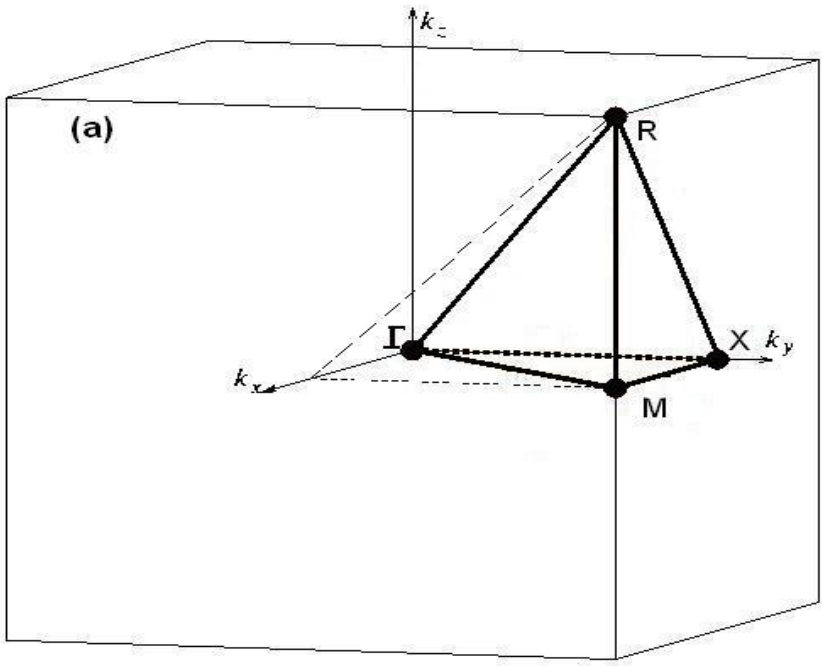
Çizelge 4.2. Tetragonal yapıda kristalin örgü parametreleri ve atomik pozisyonları.

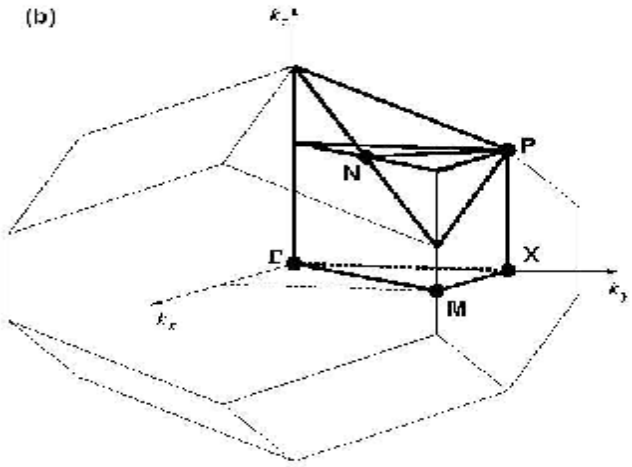
Atomik Pozisyon		Sr (4b) (0.0, 0.5, 0.5) Ti, Zr (4c) (0.0, 0.0, 0.0) O1 (4a) (0.0, 0.0, 0.25) O2 (8h) (1/4+**u** , 3/4+**u**, 0.0)
$SrZrO_3$	Bu çalışmada(Å)	a = b = 5,7444, c = 8,1374
	Deneysel değer(Å) Teorik hesaplamalar	a = b = 5,8456, c = 8,2808 [a] a = b = 5,935, c = 8,393[b]
	% Hata	1,73 1,73
	Bu çalışmada **u**	0,064
	Deneysel **u**	0,0364[a]
$SrTiO_3$	Bu çalışmada(Å)	a = b = 5,4401, c = 7,6934
	Deneysel değer(Å)	a = b = 5,5225, c = 7,810[c]
	% Hata	1,49 1,49
	Bu çalışmada **u**	0,0327
	Deneysel **u**	0,2444[c]

[a]Kennedy-1999, [b]Evarestov-2005, [c]Martienssen-2002

4.4. Elektronik Band Yapısı ve Durum Yoğunluğu

Kübik ve tetragonal fazdaki $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ kristalinin Brillouin bölgesinin yüksek simetrili noktaları şekil 4.3 de gösterilmiştir. Kübik yapıda $Pm\bar{3}m$ (No.221) ve tetragonal fazdaki I4/mcm (No.140) uzay grubuyla gösterilir. Yüksek simetri noktalarının koordinatları ters örgüde: Kübik yapıda; Γ (0, 0, 0); X (0, 0,5, 0); M (0,5, 0,5, 0); R (0,5, 0,5, 0,5). Tetragonal yapıda; Γ (0, 0, 0); M (0,5, 0,5, 0); X (0, 0,5, 0); P (0, 0,5, 0,25); N (0,25, 0,25, 0,25) şeklindedir. Her iki fazda $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ kristalinin band yapısı yukarıdaki yüksek simetri noktalarında hesaplandı. Fermi seviyesi sıfır enerji seviyesi olarak seçildi ve şekillerde sürekli kesikli çizgilerle olarak gösterildi. $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ tetragonal fazında 20 tane atom bulunmakta olup hücre ilkel (primitive) değildir. Simetri işlemleri aracılığıyla ABİNİT yazılım programı kullanarak $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ tetragonal hücresi birim hücre durumuna getirildi. Bu birim hücrede 10 atom bulunmaktadır (Evarestov ve ark.-2005).

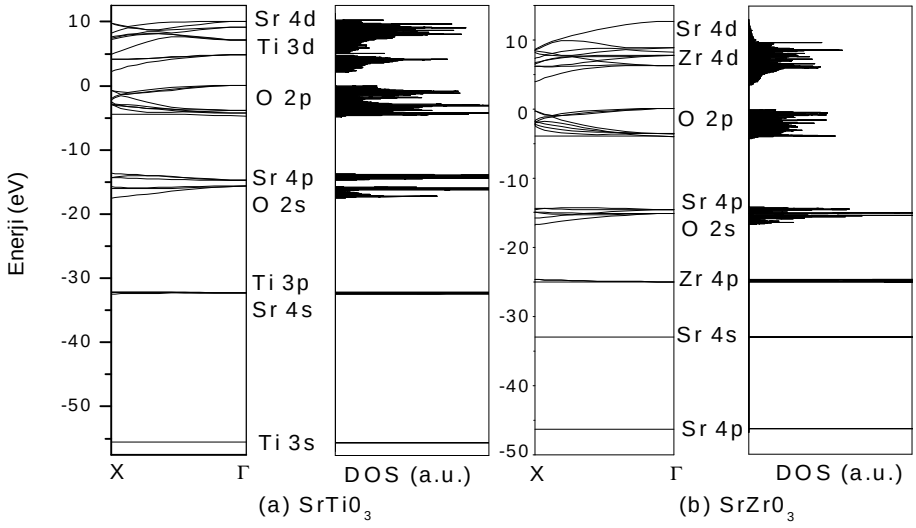




Şekil 4.3. **(a)** Kübik ve (**b**) tetragonal fazdaki $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ kristalinin Brillouin bölgesindeki yüksek simetrili noktalar.

4.4.1. Kübik Yapı

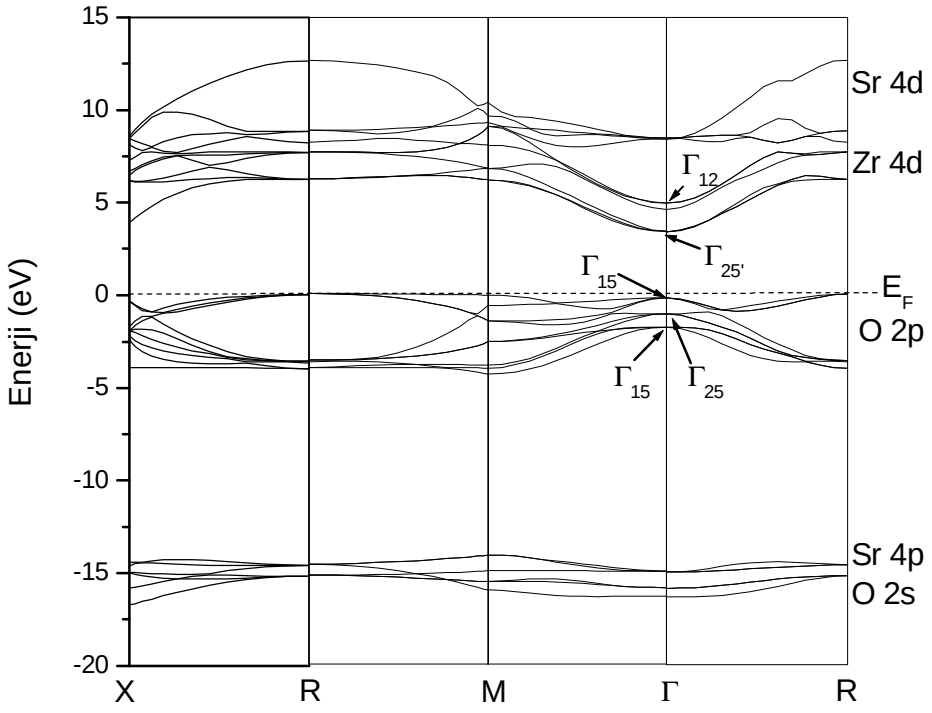
$SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ kristalinin DOS, PDOS ve band yapısı Brillouin bölgesinin yüksek simetri noktalarından (Γ, X, M, R) hesaplandı. $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ kristalinin band yapısı $X - \Gamma$ simetri noktaları arasında ve DOS 'ları şekil 4.4.'de verilmiştir. $SrTiO_3$ kristalinin elektronik band yapısının en düşük enerjisini Ti 3s ve daha sonra Sr 4s ve Ti 3p enerji seviyeleri gelmektedir. Buna karşılık $SrZrO_3$ kristalinde ise en düşük enerji seviyeleri sırasıyla Zr 4s, Sr 4s ve Zr 4p 'dir. Bu kor seviyelerinin elektronik geçişlere ve optik özelliklere pek bir katkısı yoktur. Bundan dolayı bu kor seviyelerini şekil 4.5 ve 4.7 deki band yapısında gösterilmedi. Şekil 4.5 görüldüğü gibi en alt seviyede Sr 4p ve O 2s orbitalleri bulunmaktadır. Bu orbitaller -16.78 eV ile 14.0 eV arasında dar bir band oluşturmaktadırlar. Bu bantların üzerinde valans bandını oluşturan O 2s elektronları bulunmaktadır. Şekilde Fermi seviyesi sürekli kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Valans bandı Fermi seviyesinin altında 4,358 eV genişliğindedir. 9 valans bandı Γ simetri noktasında üç katlı dejenere seviyesine ayrılmıştır (Γ_{15}, Γ_{25} ve Γ_{15}). Bu dejenere sevileri arasındaki enerji farkı: $\Gamma_{15} - \Gamma_{25} = 0{,}731$ eV ve $\Gamma_{25} - \Gamma_{15} = 0{,}858$ eV dir. Bu yarılmalar kristal alanı ve oksijenin 2p orbitleri arasındaki elektrostatik etkileşimden meydana gelmektedir. Valans bandının maksimumu R noktasında, iletim bandının minimumu ise Γ



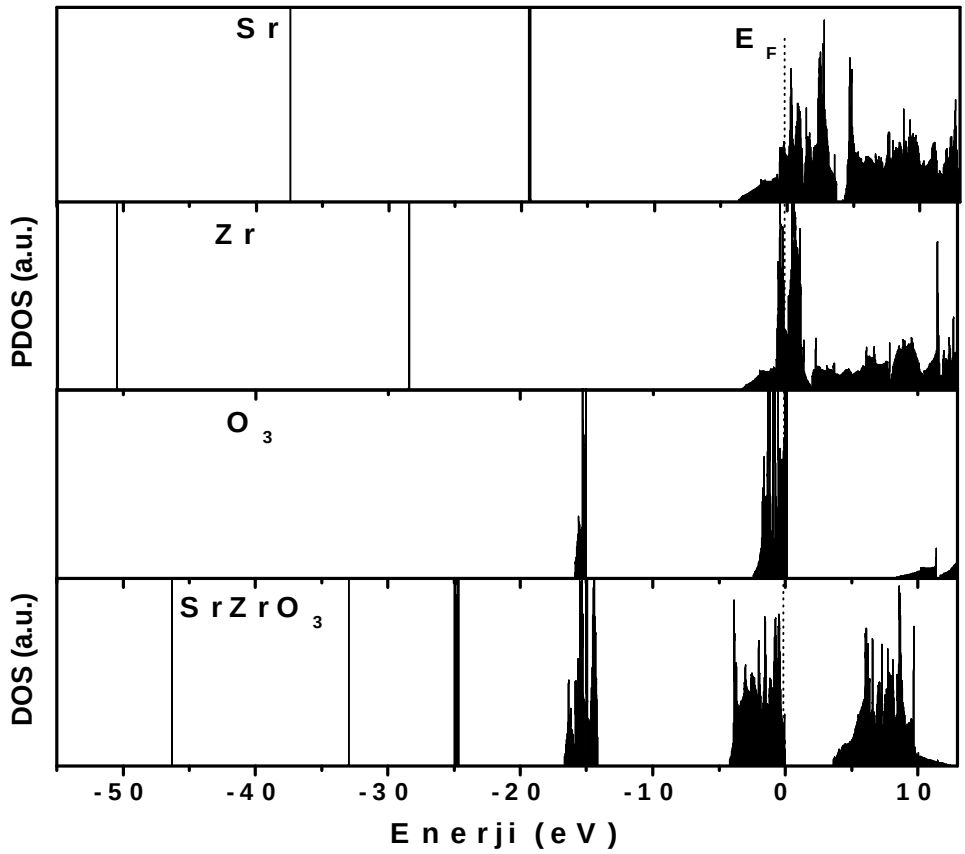
Şekil 4.4. Kübik yapıdaki (a) $SrTiO_3$ ve (b) $SrZrO_3$ kristalinin elektronik band yapısının $X - \Gamma$ simetri noktaları arasında değişimi ve DOS 'ları.

noktasındadır. (R- Γ) noktasında bir dolaylı band aralığı mevcut olup değeri 3,360 eV dur. $SrZrO_3$ 'ın direkt, dolaylı band aralıkları ve valans bandının genişliği (V.B.G.) çizelge 4.3. de verilmiştir. İletim bandının altı Zr 4d orbitlerinden oluşmaktadır. Daha yüksek enerjilerde Sr 4d ve O 2p gibi bantları yerleşmiştir. DOS' dan (şekil 4.6.) görüleceği gibi yüksek enerjilerde, Sr 4d çoğunlukla Zr^{4+} oksitleşme durumları yüzünden formel bir d^0 sisteminden oluşan $SrZrO_3$ 'le uyumlu O 2p durumlarına göre daha baskındır(Shein-2007). Bununla birlikte, bir kovalent bağ gösteren Zr-O hibritleşmesinden dolayı doldurulmuş enerji aralığında Zr 4d durumlarında fark edilebilir katkılar vardır. Band yapısındaki bu özellikler teorik hesaplamalarla gayet uyumludur (Terki-2005, Mete-2003, Evarestov-2005). İletim bandında ise üçlü ($\Gamma_{25'}$) ve ikli (Γ_{12}) dejenere seviyeleri vardır ve bu seviyeler arasındaki fark $\Gamma_{25'} - \Gamma_{12} = 1{,}543\,\text{eV}$ dur. Değişik araştırmacıların kübik $SrZrO_3$ üzerine yaptıkları teorik ve deneysel çalışmalarının sonuçları çizelge 4.3. verilmiştir. Bu çalışmalarda kübik $SrZrO_3$ kristali band aralığını (R- Γ) noktasında dolaylı band olarak bulmuşlardır.

Durum yoğunluğu tetrahedron metodu kullanılarak hesaplandı (LEHMANN-1972). Şekil 4.5. de kübik yapıdaki $SrZrO_3$ 'ün DOS ve PDOS 'larını göstermektedir. Şekil 4.6. dan görüneceği gibi valans bandı -4,20 - 0 eV arasında baskın olarak O 2p ve küçük miktarda Zr 4d durumlarından oluşmaktadır. İletim bandının en altında Sr 4d ve Sr 5s ile hibritleşen Zr 4d durumu baskındır. Bu durumlar 3,5-12,6 eV lik bir geniş enerji aralığında dağılırlar. Diğer taraftan O 2p durumu ile doldurulmamış Zr 4d durumları arasında bir enerji aralığı vardır. DOS 'un en altında yaklaşık olarak -46,3 eV de Sr 4p durumu, bunun biraz üzerinde -33 eV de Sr 4s ve -24,6 eV de Zr 4p durumları bulunmaktadır. -17 - -14 eV arasında birbirlerine çok yakın O 2s ve Sr 4p durumları bulunmaktadır. Kübik yapıda hesapladığımız $SrZrO_3$'ün DOS ve PDOS'ları teorik çalışmalarla gayet iyi uyumludur (TERKİ-2005, FENG-2008, METE-2003).



Şekil 4.5. Kübik yapıdaki $SrZrO_3$ kristalinin elektronik band yapısı.



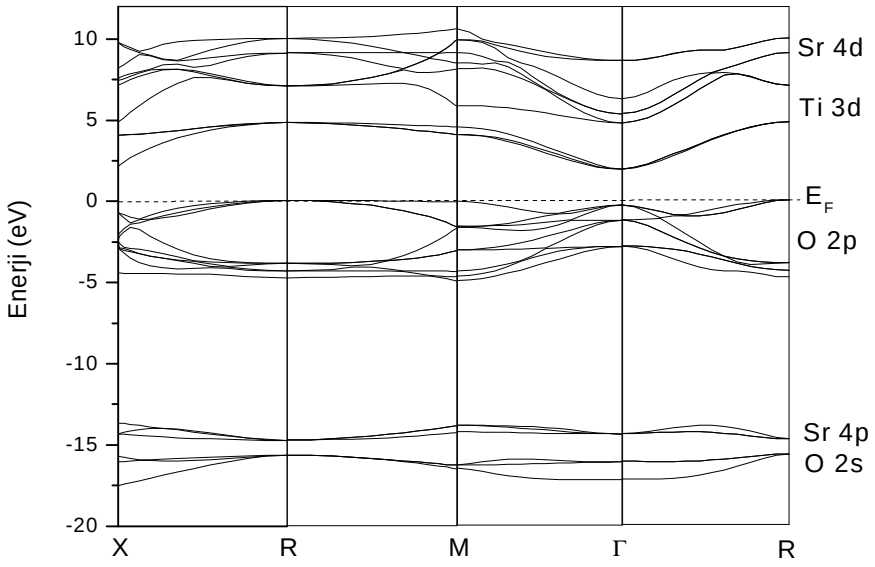
Şekil 4.6. Kübik yapıda $SrZrO_3$ kristalinin parçalı (PDOS) ve toplam durum yoğunluğu (DOS).

Şekil 4.7. de kübik $SrTiO_3$ kristalinin elektronik yapısı Brillouin bölgesinin yüksek simetri noktalarında gösterilmektedir. Fermi enerjisinin altında 4,969 eV genişliğinde O 2p orbitlerinin oluşturduğu valans bandı bulunmaktadır. Valans bandının maksimum noktası R, iletim bandının minimumu ise Γ noktasında bulunmaktadır. Böylece R- Γ noktasında dolaylı bir band aralığı vardır. Kübik $SrTiO_3$ direk ve dolaylı band aralıklarının değeri çizelge 4.3. de verilmektedir. Bu çizelgeden görüleceği gibi band aralığı teorik çalışmalarla uyumludur. Fakat $SrZrO_3$ 'deki gibi yoğunluk fonksiyonelinden kaynaklanan nedenden dolayı deneysel değerden küçüktür. Valans bandındaki bantlar ABO_3 tipindeki perovskite olduğu gibi Γ noktasında 9 band üç katlı dejenere seviyelere ayrılmıştır. Bu dejenere seviyeleri arasındaki fark: $\Gamma_{15} - \Gamma_{25} = 1{,}606$ eV ve $\Gamma_{25} - \Gamma_{15} = 0{,}939$ eV dir. Saha ve ark. yaptığı teorik çalışmada bu değerler sırasıyla 1,73 eV ve 1,09 eV dir. Bu 9

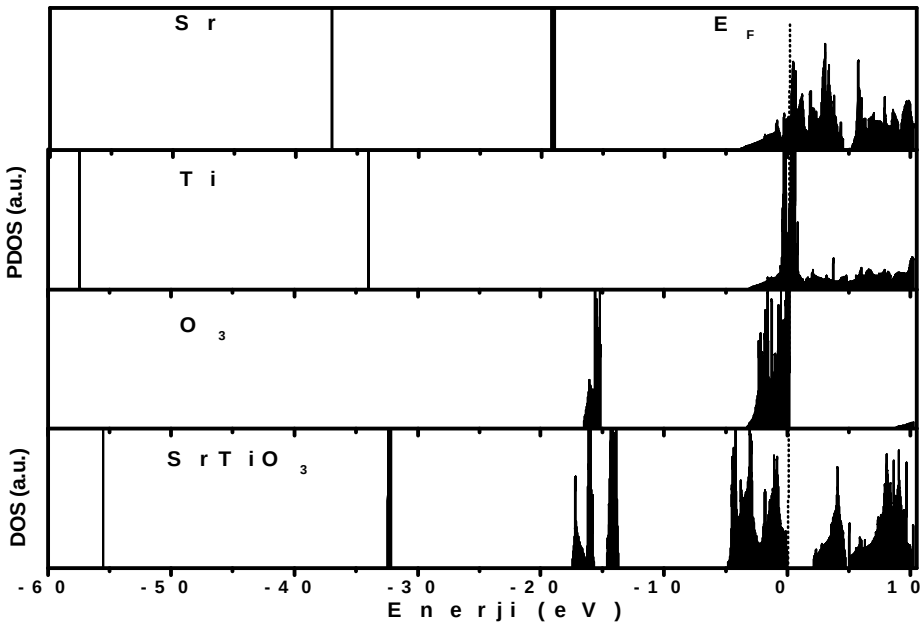
valans bandın altında dar Sr 4p kor seviyesi bulunmakta olup hemen altında O 2s bantları vardır. Şekil 4.4. (a) dan görüleceği gibi $SrTiO_3$ yapının yaklaşık -55,5 eV seviyesinde Ti 3s, -32,3 eV de Sr 4s ve Ti 3p durumları bulunmaktadır. İletim bandında, üçlü ($\Gamma_{25'}$) ve ikili (Γ_{12}) dejenere seviyeler gösteren Ti 3d orbiti 2,85 eV bir enerjiyle ayrılmıştır. Yine Saha ve ark. yaptığı teorik çalışmada bu değerleri 2,36 eV olarak bulmuşlardır.

Kübik yapıdaki $SrTiO_3$'ün DOS ve PDOS'ları şekil 4.8. 'de gösterilmektedir. Valans bandını O 2p elektronları oluşturmakta olup genişliği 5 eV dir. DOS ve PDOS 'lardan görüleceği gibi p-d hibritleşmesi vardır. Ti 3d katkısı valans bandının maksimumunda sıfır olup bağlanma enerjisinin artışıyla artmaktadır. Buna karşın O 2p katkısı, artan enerjiyle iletim bandının minimumundan yükselir. Bu durum bize Ti 3d – O 2p arasındaki bağın kovalent olduğunu gösterir. Band yapısının en dibinde yaklaşık -55,6 eV 'da Ti 3s orbitleri düz bir band oluşturmaktadır. Bu bandın üstünde -32,5 eV de Sr 4s ve Ti 3p bantları bulunmaktadır. Valans bandının altında yaklaşık -17,5 - -13,6 eV arasında O 2s ve Sr 4p bantları bulunmaktadır.

Kübik yapıdaki $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ yapısını birbirleriyle kıyasladığımızda aralarında küçük farklılıklar göstermektedirler. $SrZrO_3$ yapısında Sr 4p ve O 2s bantları $SrTiO_3$ 'e göre birbirlerine daha yakındır ve band genişliği daha büyüktür. $SrTiO_3$ valans bandı $SrZrO_3$ den 0,611 eV daha geniştir. Her ikisinin de dolaylı band aralığı (R- Γ) noktasında olup $SrZrO_3$ band aralığı daha büyüktür. Bu durum bize Zr ve O arasındaki etkileşimin zayıf kovalent olduğunu gösterir. $SrTiO_3$ valans ve iletim bandı, $SrZrO_3$ göre daha dağıtıcıdır. Yani Ti ve O arasındaki etkileşim Zr ve O arasındaki etkileşimden daha kovalenttir. Daha dağıtıcı bantlar optik spektrumda düşük enerji bölgesinde daha fazla pikler vermesinden sorumludur. Daha büyük dolaylı band aralığına sahip $SrZrO_3$ 'ün optik spektrumundaki pikler, $SrTiO_3$ göre daha yüksek enerji aralıklarına kayarlar. Bu durumları optik özellikler kısmında teyit edeceğiz.



Şekil 4.7. Kübik yapıdaki $SrTiO_3$ kristalinin elektronik band yapısı.



Şekil 4.8. Kübik yapıda $SrTiO_3$ kristalinin parçalı (PDOS) ve toplam durum yoğunluğu (DOS).

Çizelge 4.3. Kübik yapıdaki $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ kristalin hesaplanan band aralıkları ve valans band aralığının genişliği. Değerlerin birimi eV dur.

		Γ-Γ	X-X	M-M	R-R	R- Γ	R-X	R-M	V.B.G
$SrTiO_3$	Hesaplanan	2,221	2,824	4,152	4,792	1,895	2,095	4,053	4,969
	Deneysel	3,75[a]				3,20[b] 3,25[a]			6,5[b]
	Teorik	1,92[c] 1,85[d] 2,30[f]				1,40[e]			5,0[e] 4,93[f]
$SrZrO_3$	Hesaplanan	3,574	4,205	6,225	6,207	3,360	3,853	6,149	4,358
	Deneysel					5,9[g]			
	Teorik	3,75[h] 3,50[k] 3,72[l]				3,20[h] 3,23[k] 3,42[l]			3,45[h] 4,32[f] 4,05[l]

[a]Benthem-2001, [b]Cardona-1965, [c]Smantary-2005, [d]Gue-2003, [e]Saha-2000, [f]Mete-2003, [g]Lee-2003, [h]Shein-2007, [k]Evarestov-2005, [l]Feng-2008.

4.4.2. Tetragonal Yapı

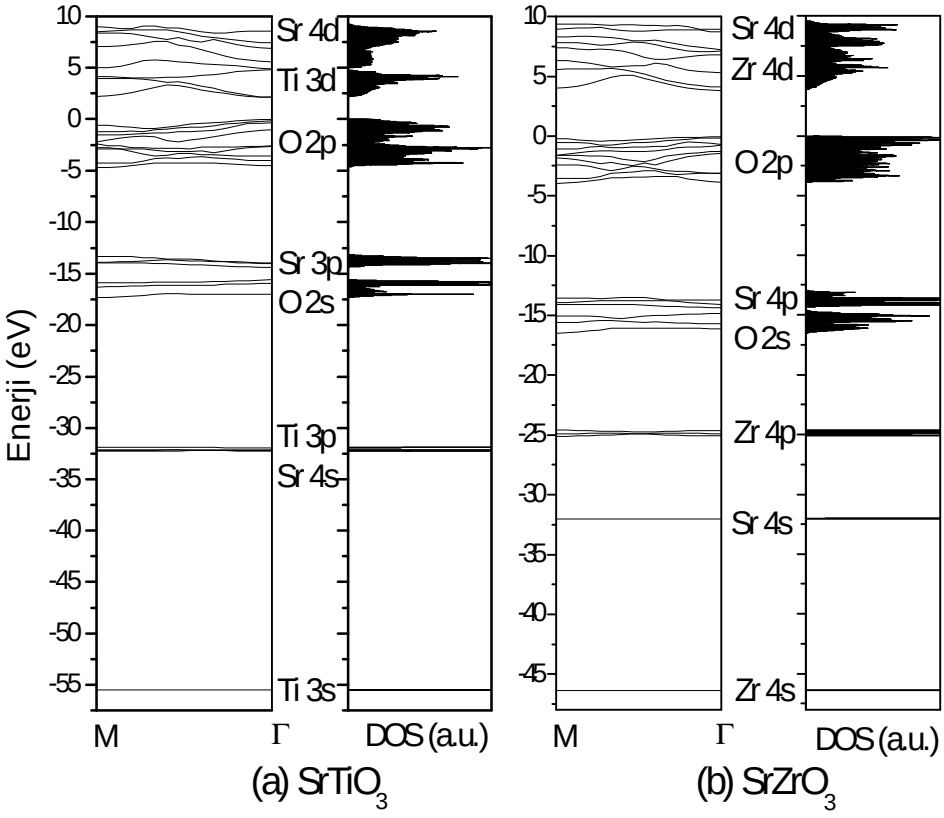
Tetragonal yapıdaki $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ band yapısının bir kısmı ve DOS'ları şekil 4.9 gösterilmektedir. Şekil 4.10. - şekil 4.13. kadar tetragonal yapıdaki $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ elektronik band yapısı, DOS ve PDOS'ları gösterilmektedir. Genel olarak kubik ve tetragonal yapıdaki elektronik band yapısı, DOS ve PDOS'lar birbirlerine benzemekle birlikte aralarında küçük farklar vardır. Tetragonal yapıdaki $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ kristalinin birim hücresinde 10 atom bulunmaktadır. Bundan dolayı tetragonal yapının elektronik band yapısında kübik yapıya göre 2 kat fazla orbitaller bulunmaktadır. Tetragonal yapıdaki $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ band yapısını ve DOS'larını kübik yapıdaki band yapısı ve DOS'larıyla kıyaslayarak açıklayacağız. $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ 'ın direkt, dolaylı band aralıkları ve valans bandının genişliği (V.B.G.) çizelge 4.4. de verilmiştir.

Şekil 4.9. daki $SrZrO_3$ band yapısını incelersek en alt seviyede yaklaşık 46,39 eV de iki tane Zr 4s bandı bulunmaktadır. Buna karşın kübik yapıda bir band mevcut olup enerji değeri yaklaşık -46,31 eV dir. Bu seviyede yaklaşık olarak 0,04 eV lik bir kayma vardır. Tetragonal fazda -32 eV de Sr 4s, kübik fazda ise aynı orbitler 33 eV de bulunmaktadır. Tetragonal yapıda O 2s ve Sr 4p bantlarının genişliği yaklaşık 3,48 eV dir. Bu değer kübik yapıda ise 2,53 eV olmaktadır. -3,96 - 0 eV arasında 18 tane band vardır. Bu bantlardan 5 tanesi 2'li dejeneredir. Valans bandındaki band sayısı artmasına rağmen band genişliği kübik yapıya göre 0,366 eV küçülmüştür. Yasak enerji aralığı tetragonal yapıda dolaylı olup M-Γ noktasındadır. Tetragonal fazdaki yasak enerji aralığı kübik fazdakinden daha büyüktür. Bu beklediğimiz bir sonuçtur. Çünkü bir çok ABO_3 tipi materyalde kübik yapıdan diğer fazlara geçtiğinde band aralığı büyümektedir. İletim bandı kübik yapıda olduğu gibi Zr 4d ve Sr 4d bantlarından oluşmaktadır.

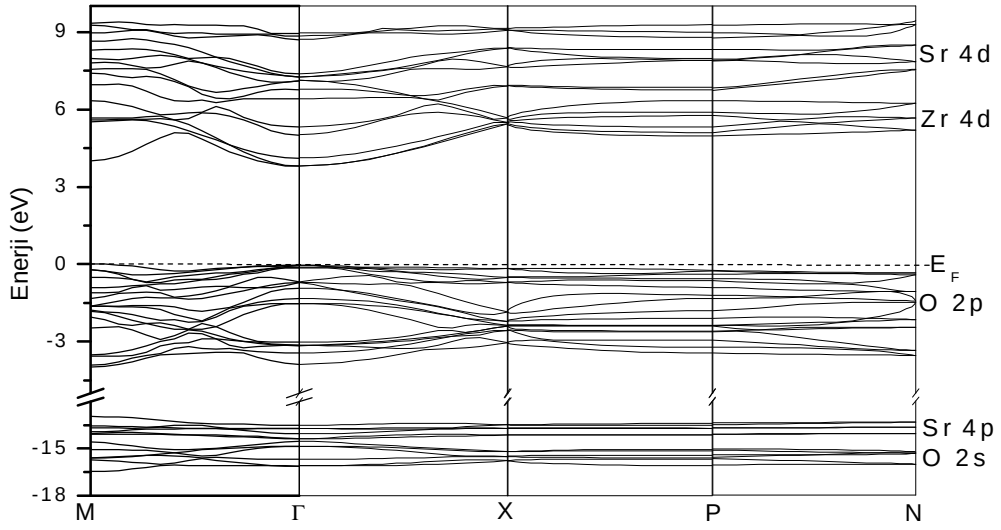
Şekil 4.11.'de DOS'lar baktığımızda Zr 4s, Sr 4s ve Zr 4p bantları kübik yapıdaki bulundukları seviyeye göre bir miktar daha büyük enerji değerlerine kaymışlardır. Tetragonal yapıda Sr 4p ve O 2s seviyeleri, kübik yapıya göre biraz daha ayrıktır. Tetragonal yapıda O 2p bandının genişliği kübik yapıdakinden 0,36 eV daha küçüktür. O 2p bandı ile iletim bandının en altındaki Zr 4d arasında 3,866 eV lik bir band aralığı vardır.

Şekil 4.12. ve şekil 4.13. de tetragonal yapıdaki $SrTiO_3$ elektronik band yapısı, DOS ve PDOS 'ları gösterilmektedir. Şekil 4.9. dan görüleceği gibi band yapısının en altında -55,44 eV de düz bir Ti 3s bandı vardır. Kübik yapıda bu band -55,53 eV dir. -32,03 eV de Ti 3p ve Sr 4s bantları bulunmakta olup bu değer kübik yapıda -32,31 civarındadır. -13,31 - -17,34 eV arasında Sr 4p ile O 2s orbitleri bulunmaktadır. Sr 4p ile O 2s bantları kübik yapıya göre birbirlerinden daha fazla ayrılmıştır. Valans bantlarının 5 tanesi $SrZrO_3$ deki gibi 2'li dejeneredir. Tetragonal fazda O 2p valans bandının genişliği kübik faza göre 0,415 eV daha küçüktür. Buna karşın tetragonal fazda M-Γ noktasında dolaylı bir band aralığı vardır. Bu band aralığı kübik yapıya göre 0,222 eV artmıştır. Tetragonal fazda da iletim bandı Ti 3d ve Sr 4d den oluşmaktadır.

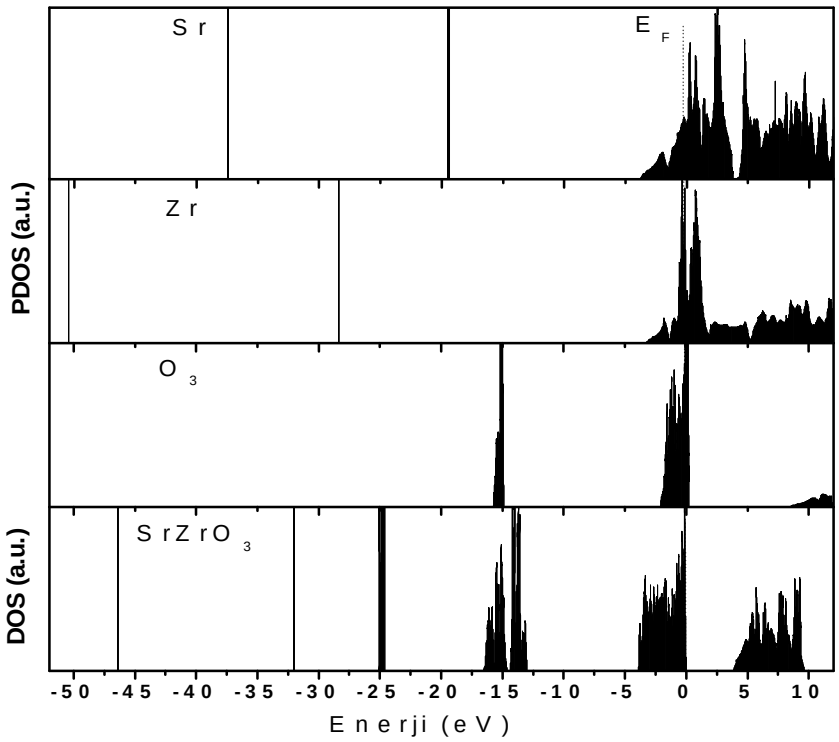
Şekil 4.13. de tetragonal yapıda DOS ve PDOS'lar verilmiştir. -55,45 eV de Ti 3s orbitalleri bulunmaktadır. Bu seviye yaklaşık kübik yapıda -55,65 eV dir. Benzer şekilde her iki yapıda da yaklaşık -32 eV de Ti 3p ve Sr 4s ve -13,22 - -17,25 eV arasında Sr 4p ve O 2s bulunmaktadır. Tetragonal yapıda valans bandı yaklaşık 0,3 eV kübik yapıya göre daha küçüktür. Valans bandıyla iletim bandı arasındaki yasak enerji aralığı tetragonal fazda 0,03 eV daha büyüktür.



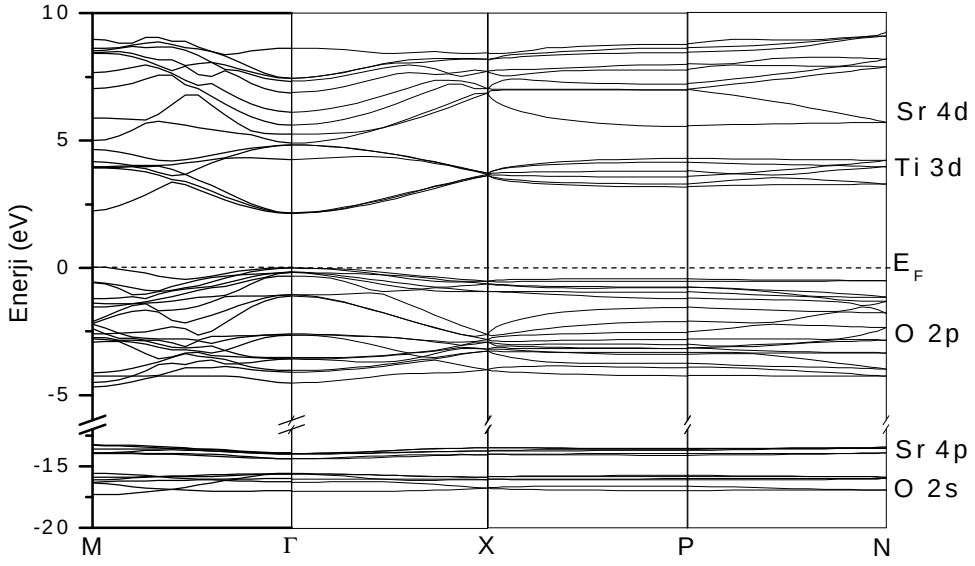
Şekil 4.9. Tetragonal yapıdaki (a) $SrTiO_3$ ve (b) $SrZrO_3$ kristalinin elektronik band yapısının M – Γ simetri noktaları arasında değişimi ve DOS 'ları.



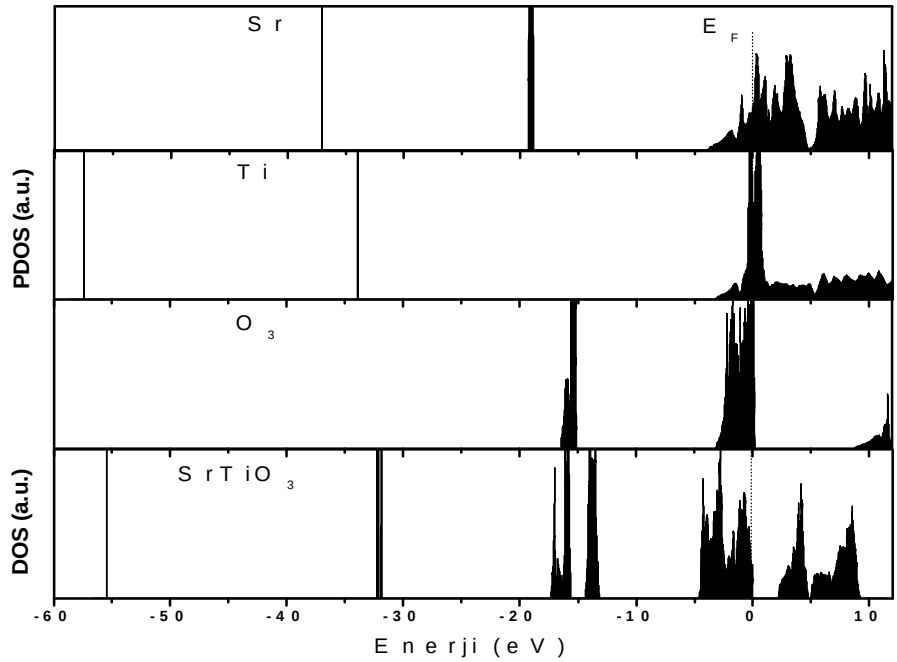
Şekil 4.10. Tetragonal yapıdaki $SrZrO_3$ kristalinin elektronik band yapısı.



Şekil 4.11. Tetragonal yapıda $SrZrO_3$ kristalinin parçalı (PDOS) ve toplam durum yoğunluğu (DOS).



Şekil 4.12. Tetragonal yapıdaki $SrTiO_3$ kristalinin elektronik band yapısı.



Şekil 4.13. Tetragonal yapıda $SrTiO_3$ kristalinin parçalı (PDOS) ve toplam durum yoğunluğu (DOS).

Çizelge 4.4. Tetragonal yapıdaki $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ kristalin hesaplanan band aralıkları ve valans band aralığının genişliği. Değerlerin birimi eV dur.

	Γ-Γ	X-X	M-M	P-P	N-N	M- Γ	M-X	M-P	M-N	V.B.G
$SrTiO_3$	2.156	4.146	2.211	3.613	3.797	2.117	3.601	3.149	3.260	4.554
$SrZrO_3$	3,806	5,615	3.989	5,203	5,528	3.787	5,424	4,945	5,168	3,992

Tetragonal yapıdaki $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ band yapıları ve DOS 'larını kıyasladığımızda kübik yapıdaki sonuçlara benzer sonuçlar çıkar. $SrTiO_3$ valans band genişliği $SrZrO_3$ den 0,562 eV daha büyüktür. Her iki malzemedenin band aralığı dolaylı olup Brillouin bölgesindeki M- Γ noktasındadır. $SrZrO_3$ 'nün band dolaylı band aralığı $SrTiO_3$ 'den 1,67 eV daha büyüktür.

Sonuç olarak kübik ve tetragonal yapıdaki band aralığının değerleri, band aralığı geniş oksitlerin ait olduğu perovskite sistemlerin geniş uygulama alanları için önemli parametrelerdir. Bu arada yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) kullanan temel prensip metodu, yalıtkan materyallerin band aralıklarını yaklaşık olarak % 30-50 arasında daha küçük hesapladığı iyi bilinmektedir (Sham-1983, Peacock-2002). Kübik yapıda $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ 'ün hesaplanan band aralığını deneysel değerlerle kıyaslarsak (çizelge 4.3 de band aralığı değerleri verilmektedir.) $SrZrO_3$ de %43 ve $SrTiO_3$ ise % 41 hata oranı görülmektedir.

4.5. $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ Kristallerinin Optik Özellikleri

Bu bölümünde yine yoğunluk fonksiyoneli yöntemleri ve bu yöntemlerle üretilen pseudopotansiyeller kullanılarak kübik ve tetragonal fazda $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ kristallerinin optik özellikleri incelenmiştir. Optik özelliklerin incelenmesinde Troullier-Martins tipinde üretilen pseudopotansiyeller kullanılarak yerel yoğunluk yaklaşımı altında ABİNİT yazılımı kullanılmıştır. Kohn-Sham denklemleri sadece temel durum özelliklerinin belirlediğinden işgal edilmemiş

seviyeleri hesaba katmamın bir anlamı yoktur, fakat optik özelliklerin hesaplanması için iletim bandlarının da hesaba katılması gereklidir.

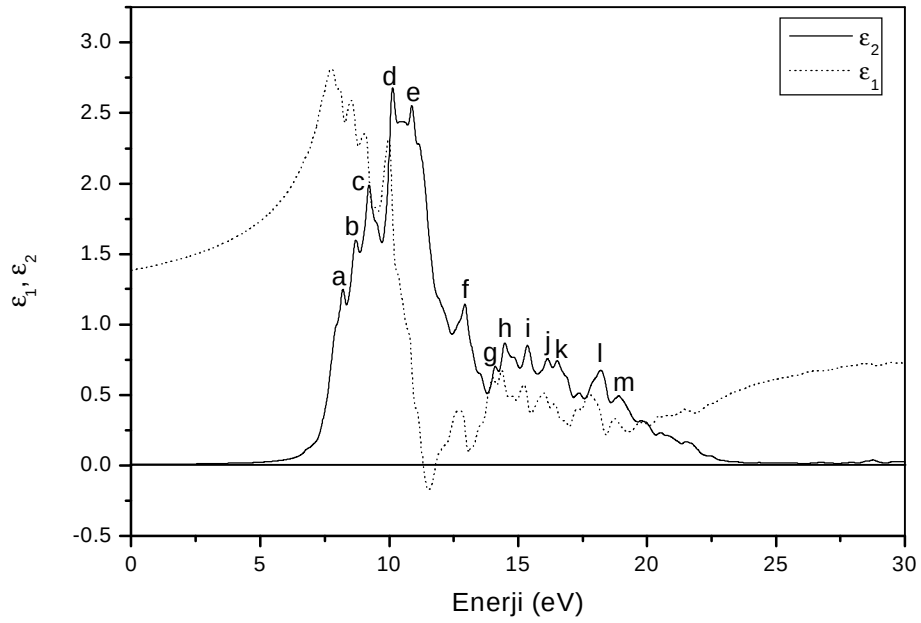
4.5.1. $SrZrO_3$ Kristalinin Dielektrik Fonksiyonu

Kübik ve tetragonal yapıdaki $SrZrO_3$ kristali, foton enerjisinin bir fonksiyonu olarak lineer dielektrik fonksiyonun reel(e_1) ve sanal (e_2) kısımları şekil 4.14. ve şekil 4.15 de gösterilmiştir. Tetragonal fazda dielektrik fonksiyonun z yönündeki bileşeni, x bileşeninden daha baskın olduğundan sadece z yönündeki bileşen dikkate alınmıştır. Dielektrik fonksiyonun sanal kısımlarının baskın pikler şekil 4.14. ve şekil 4.15. de a, b, c, … gibi şekil üzerinde gösterilmektedir. Çizelge 4.5 de bu piklere karşılık gelen enerji değerleri verilmiştir. Dielektrik fonksiyonun e_2 kısmı direkt olarak enerji band yapısıyla ilişkilidir. Çünkü DOS, e_2 ile orantılı bir fonksiyondur. e_2'deki pikler DOS'da olasılığının yoğunluğunun yüksek olduğu noktalara karşılık gelir.

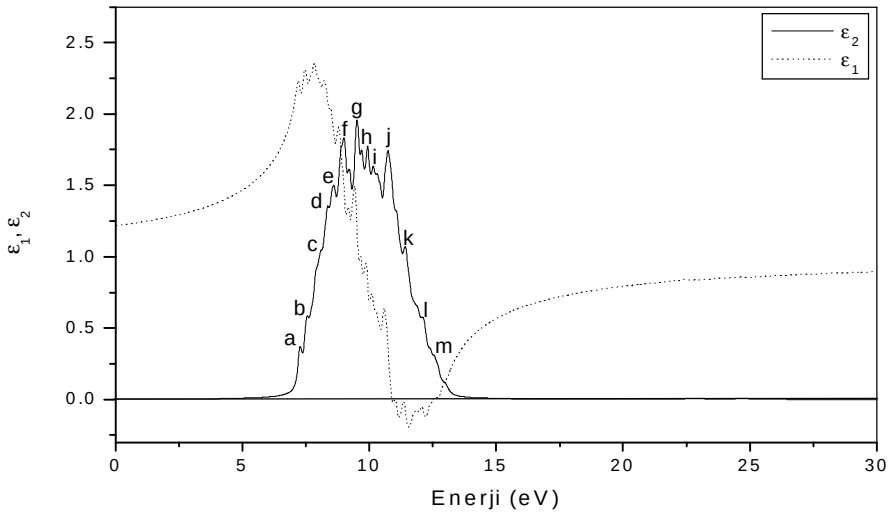
Kübik yapıdaki $SrZrO_3$'nin e_2 eğrisinin 5 - 25 eV enerji aralığında pikler gözlenmektedir. Kübik yapıdaki $SrZrO_3$'nin e_2'nin ana piki şekil 4.14. 'den görüleceği gibi d (10,131 eV) noktasındadır. Feng ve ark. temel ilke yönteminde GGA yaklaşımı kullanarak kübik $SrZrO_3$ üzerinde yaptıkları araştırmada e_2'nin baskın pik değerini 8,58 eV olarak bulmuşlardır. Kübik $SrZrO_3$'de e_2'nin fonksiyonunun deneysel değeri literatürde bulunmamaktadır. a' dan d 'ye kadar olan pikler valans bandından iletim bandına olan bantlar arası optik geçişlerle ilgilidir. Seçim kuralına göre izinli optik geçişler sadece açısal momentumun $\Delta l = \mathbf{m}1$ olduğu durumlarda gerçekleşir. a – f 'ye kadar olan pikler valans banttan (O 2p) iletim bandına (Zr 4d + Sr 4d) durumlarına olan optik geçişlerle ilişkilidir. 15 – 25 eV arasındaki pikler Sr 4p + O 2s bantlarından iletim bandına olan geçişleri temsil eder. e_2'deki pikler, bantlar arasında sadece tek bir optik geçişe karşılık gelmez. Aynı zamanda aynı piklere karşılık gelen enerjilerde band yapısında direkt ve dolaylı geçişlerde olabilmektedir (Xu-2007).

Tetragonal yapıdaki $SrZrO_3$ dielektrik fonksiyonu şekil 4.15. de gösterilmektedir. Şekil 4.15 den görüleceği gibi e_2'nin baskın piki g (9,752 eV) noktasındadır. Bu pike kadar olan pikler valans bandından (O 2p) iletim bandına (Zr 4d) olan optik geçişleri göstermektedir. g noktasından sonraki pikler ise yine iletim bandındaki (Zr 4d + Sr 4d) boş olan bantlara yapılan optik geçişlere karşılık gelir.

Şekil 4.14 ve şekil 4.15.'den görüleceği gibi e_1'nin sıfır olduğu enerji değerleri: kübik yapıda (11,339 eV ve 11,804 eV), tetragonal yapıda (10,898 ve 12,498 eV) dir. e_1'nin sıfır olduğu bu değerler yansımaların azaldığı noktalardır. e_1'nin sıfırdan büyük olduğu yerlerde malzeme dielektrik özellikler gösterir. e_1'nin sıfırdan küçük yerlerde malzeme bir metal gibi davranır. e_1 kübik fazda yaklaşık 0-7,5 eV (tetragonal fazda 0-7,5 eV) ve 22-30 eV (tetragonal fazda 12,5-30 eV) enerji aralığında foton enerjisinin artışıyla artmaktadır. Bu bölgeler normal dispersiyon bölgesidir. e_1, 7,5-22 eV (tetragonal fazda 7,5-12,5 eV) arasındaki bölge ise anormal dispersiyon görülmektedir.



Şekil 4.14. Kübik fazda $SrZrO_3$ kristalinin dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları.



Şekil 4.15. Tetragonal fazda $SrZrO_3$ kristalinin dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları.

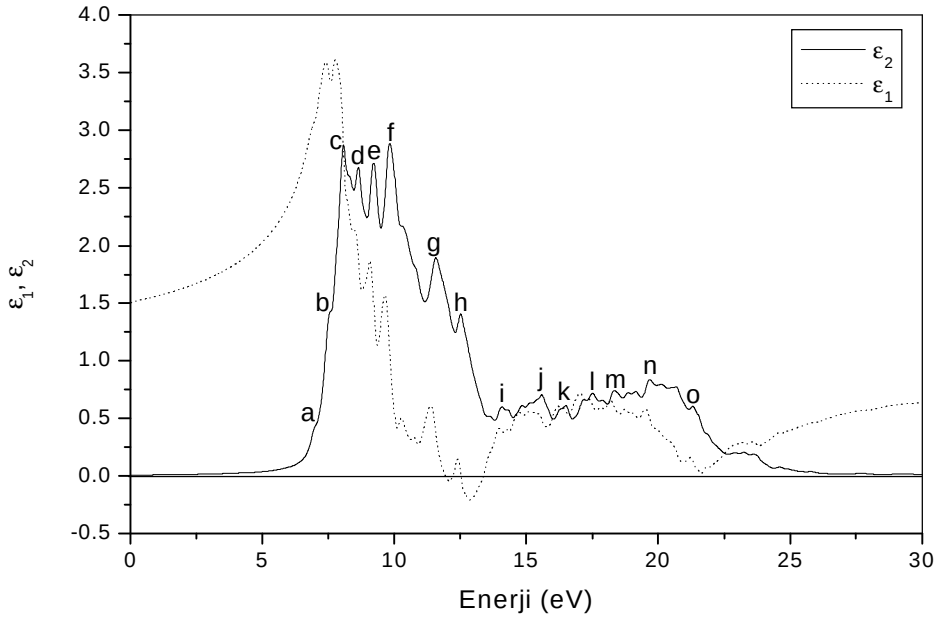
Çizelge 4.5. $SrZrO_3$ kristalinin dielektrik fonksiyonunun sanal kısmının pik değerleri.

e_2	Kübik , eV	Tetragonal, eV
a	8,204	7,274
b	8,710	7,551
c	9,225	7,943
d	10,131	8,376
e	10,882	8,588
f	12,931	9,200
g	14,114	9,752
h	14,490	9,935
i	15,364	10,147
j	16,131	10,727
k	16,515	11,412
l	18,204	12,090
m	18,906	12,405

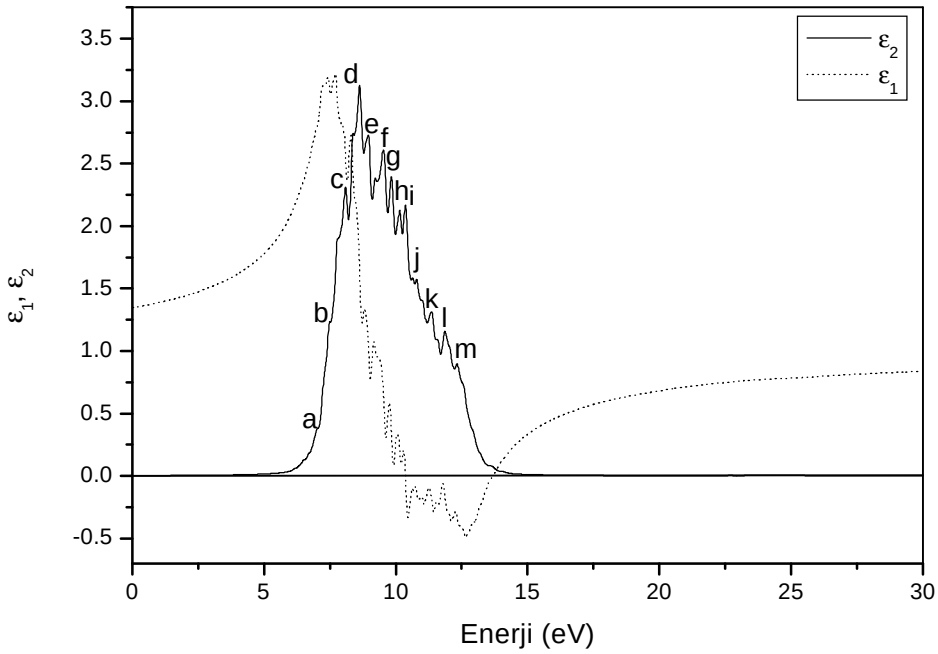
4.5.2. $SrTiO_3$ Kristalinin Dielektrik Fonksiyonu

Kübik ve tetragonal yapıdaki $SrTiO_3$ kristali, foton enerjisinin bir fonksiyonu olarak e_1 ve e_2 şekil 4.16 ve şekil 4.17 de gösterilmiştir. Tetragonal fazda dielektrik fonksiyonunun z bileşeni, x bileşeninden daha baskındır. Bundan dolayı sadece z bileşeni göz önüne alınmıştır. Kübik yapıda $SrTiO_3$ kristalinde e_2'nın baskın piki c (8,065 eV), tetragonal fazda ise d (8,628 eV) dir. Wang ve ark. Wein97 yazılım programı yardımıyla GGA yaklaşımı kullanarak baskın pikin değerini 4,4 eV, Saha ve ark. LDA yaklaşımı kullanarak yaptıkları teorik hesaplamada 4,3 eV ve deneysel olarak Cardona 4,8 eV olarak bulmuşlardır. Bizim bulduğumuz baskın pikin enerji değeri bu sonuçlardan oldukça büyüktür. Kübik yapıdaki yapıda e_2 iki bölgeye ayırabiliriz. Birinci bölge a-h arasındaki enerji aralığıdır. Bu aralıkta e_2'nin pikleri valans bandından (O 2p) boş durumdaki iletim bandına (Ti 3d + Sr 4d) olan optik geçişlere karşılık gelir. İkinci bölge ise i-o arasındaki enerji aralığıdır. Burada ise yarı-kor seviyelerinden (Sr 4p + O 2s) iletim bandına (Ti 3d + Sr 4d) olan optik geçişleri ifade eder. Tetragonal yapıda ise 5-14 eV arasındaki pikler valans bandından (O 2p) iletim bandına (Ti 3d + Sr 4d) olan optik geçişleri gösterir. Kübik yapıda (a-c) ve tetragonal yapıda (a-d) noktasındaki pikler ise valans bandının üst kısmından (O 2p) iletimbandının altındaki (Ti 3d) bantlarına geçişleri gösterir.

Şekil 4.16 ve şekil 4.17'den e_1'nin sıfır olduğu enerji değerleri: kübik yapıda (11,943 eV, 12,204 eV, 12,530 eV ve 13,371 eV), tetragonal yapıda (10,367 ve 13,665 eV) dir. e_1'nin sıfır olduğu bu değerler yansımaların azaldığı noktalardır. e_1 kübik fazda yaklaşık 0-7,43 eV (tetragonal fazda 0-7,39 eV) ve 21,7-30 eV (tetragonalde 13,7-30 eV) enerji aralığında foton enerjisinin artışıyla artmaktadır ki bu bölgeler normal dispersiyon bölgesidir. e_1, 7,5-21 eV (tetragonal fazda 7,5-14 eV) arasındaki bölge ise anormal dispersiyon görülmektedir.



Şekil 4.16. Kübik fazda $SrTiO_3$ kristalinin dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları.



Şekil 4.17. Tetragonal fazda $SrTiO_3$ kristalinin dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları.

Çizelge 4.6. $SrTiO_3$ kristalinin dielektrik fonksiyonunun sanal kısmının pik değerleri.

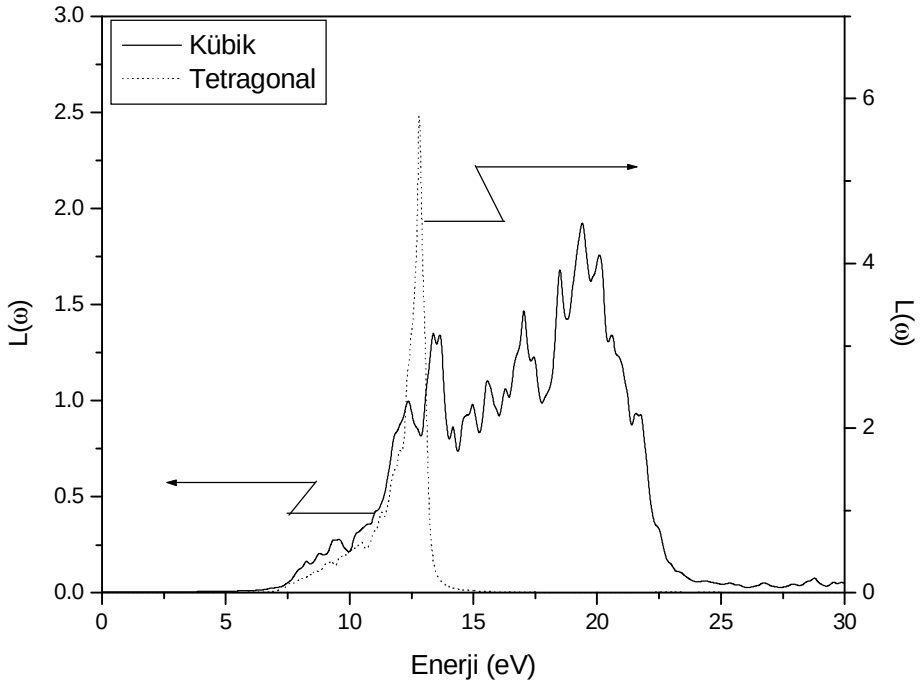
e_2	Kübik , eV	Tetragonal, eV
a	6,983	6,922
b	7,506	7,494
c	8,065	8,089
d	8,637	8,628
e	9,217	8,955
f	9,829	9,518
g	11,576	9,836
h	12,514	10,147
i	14,082	10,359
j	15,592	10,783
k	16,498	11,355
l	17,502	11,861
m	18,335	12,318
n	19,682	
o	21,445	

4.5.3. Enerji Kayıp Fonksiyonu

Enerji kayıp fonksiyonundaki (L(ω)) pik değerleri plazmon rezonansıyla ilişkili bir karakteristik gösterir ve kristaldeki valans elektronlarının toplu titreşimine karşılık gelen frekansa plazmon frekansı denir. Malzemeler, $e_1(w) > 0$ durumunda dielektrik ve $e_1(w) < 0$ ise metalik davranış gösterir. $e_1(w) = 0$ olduğu yerlerde bir plazmon rezonansı olabilir. Fakat bu plazmonun gözlenmesi için yeterli değildir. Yani $e_1(w) = 0$ olduğu yerlerde, L(ω) spektrumunda baskın pikler gözlenmeyebilir. Bunlara ek olarak, L(ω) yansıma spektrumunun hızlı bir şekilde azaldığı enerji

bölgelerine karşılık gelir. L(ω) spektrumu, Denk.3.59 hesaplanmış olup Şekil 4.18. ve şekil 14.19. da verilmektedir.

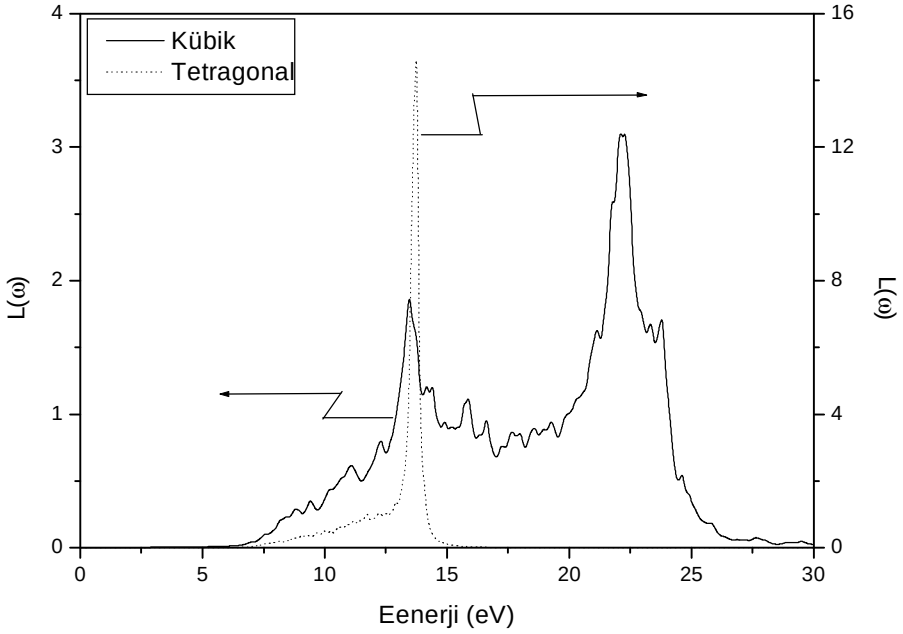
Şekil 4.18. den görüleceği gibi kübik ve tetragonal $SrZrO_3$ enerji kayıp fonksiyonun baskın pikleri sırasıyla 19,404 eV ve 12,824 eV dir. $e_1(w)=0$ olduğu değerleri kübik yapıda 11,339 eV ve 11,804 eV, tetragonal yapıda ise 10,898 eV ve 12,498 eV dir. Enerji kayıp fonksiyonunun kübik yapıdaki değerleri $e_1(w)=0$ daki değerleriyle uyuşmamakta olup tetragonal fazda 12,824 eV yaklaşık olarak uyumludur. Bu değerleri kıyaslayacağımız teorik ve deneysel değerler literatürde bulunmamaktadır.



Şekil 4.18. Kübik ve tetragonal yapıdaki $SrZrO_3$ kristalinin hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları.

$SrTiO_3$'ün enerji kayıp fonksiyonu şekil 4.19 de gösterilmekte olup baskın pik değerleri kübik fazda 13,461 eV ve 22,269 eV dir. Tetragonal fazda ise 13,747 eV dir. Kübik yapıda L(ω) spektrumundaki 13,461 eV deki pik değeri $e_1(w)=0$ daki 13,371 eV değerine yakındır. Kübik yapıdaki diğer pik değeri $e_1(w)=0$ olduğu yerdeki değeriyle uyuşmamaktadır. Tetragonal yapıdaki enerji kayıp

fonksiyonun 13,747 eV değeri $e_1(w) = 0$ olduğu 13,665 eV enerji değeriyle uyumlu olup bu pik değeri yaklaşık 0,082 eV kaymıştır. Kübik yapıdaki $SrTiO_3$'ün plazmon enerjisinin deneysel değeri 29,5 eV (Mamedov-1996) dir. Buna karşılık yapılan teorik çalışmalarda plazmon enerjisi 5 eV (Saha-2000), 28 eV (Kohiki-2000) olarak hesapladılar.



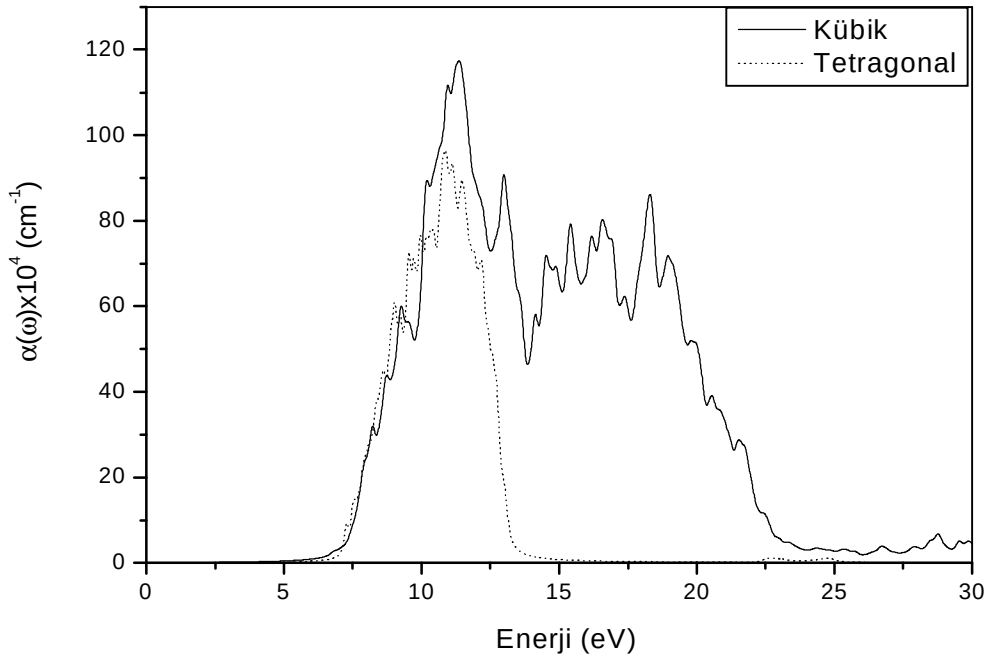
Şekil 4.19. Kübik ve tetragonal yapıdaki $SrTiO_3$ kristalinin hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları.

4.5.4. Optik Soğurma

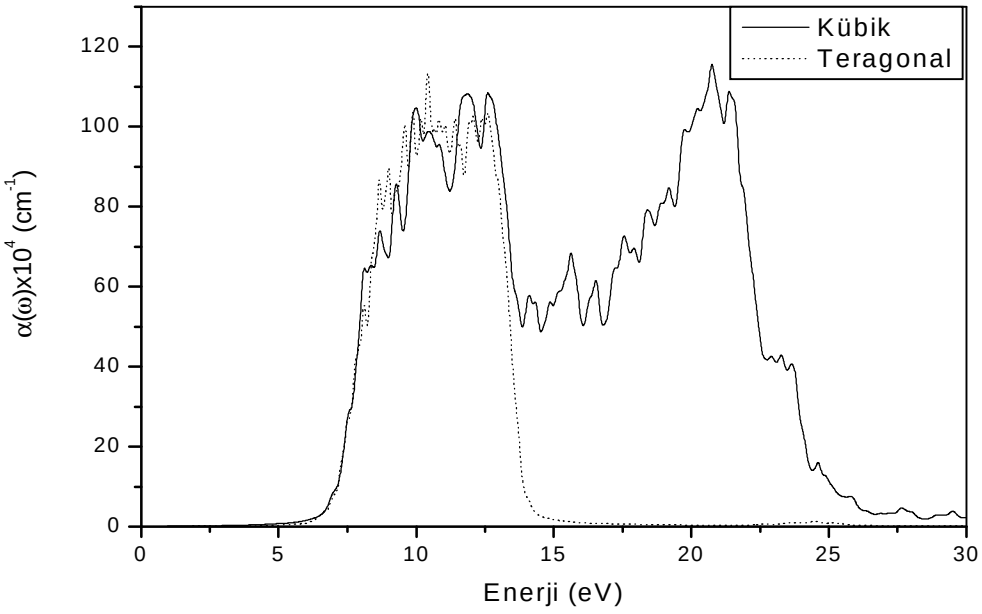
Soğurma katsayıları, kübik ve tetragonal fazlar için denklem (3.58) kullanarak hesaplandı. Soğurmanın foton enerjisine karşı değişimleri şekil 4.20. ve şekil 4.21 de gösterilmektedir. Şekil 4.20.'den SrZrO3 kübik ve tetragonal fazda soğurma kenarı 4,80 eV dir. Bu değer Brillouin bölgesinin merkezindeki $\Gamma \rightarrow \Gamma$ noktasına karşılık gelmektedir. Kübik yapıda 7,5 - 14 eV arasında çok şiddetli soğurmalar olmaktadır. Yine kübik yapıda 14 - 22 eV arasında soğurma bulunmaktadır. Tetragonal yapıda ise sadece 7,5 – 13 eV arasında şiddetli soğurma gözlenmektedir. Her iki fazda yaklaşık 5 – 14 eV arasındaki soğurma bölgesi valans

bandından (O 2p) iletim bandına (Zr 4d ve Sr 4d) olan optik geçişleri ifade etmektedir. Feng ve ark. -2008 'de kübik SrZrO3 üzerine yaptıkları teorik araştırmada soğurma kenarını yaklaşık olarak 5,3 eV bulmuşlardır. $SrZrO_3$ soğurma kenarı için deneysel değer bulunmamaktadır.

$SrTiO_3$ soğurma spektrumu $SrZrO_3$ benzemektedir. $SrTiO_3$ soğurma spektrumu şekil 4.21 de gösterilmektedir. Şekil 4.21. 'den görüleceği gibi her iki fazda da soğuma kenarı yaklaşık 3,40 eV dir. Kübik yapıda 5 – 14 eV ve 17,5 – 22 eV arasında çok şiddetli soğurma vardır. Tetragonal yapıda ise 5 - 14 eV arasında şiddetli soğurma gözlenmektedir. Yaklaşık 5 -14 eV arasındaki soğurmalar O 2p valans bandından iletim bandındaki Ti 3d ve Sr 4d 'ye bandlarına yapılan optik geçişlere karşılık gelir. Kübik $SrTiO_3$ üzerine yapılan deneysel ve teorik çalışmalarda soğurma kenarının değerini 3,4 eV (deneysel) (Bauerle-1978), 2,2 eV (teorik)(Grupta-2004) ve 2,24 eV (teorik)(Saha-2000) olarak bulmuşlardır. Bizim bulduğumuz soğurma kenarı deneysel sonuçla oldukça uyumludur.



Şekil 4.20. Kübik ve tetragonal yapıdaki $SrZrO_3$ kristalinin hesaplanmış soğurma spektrumu.



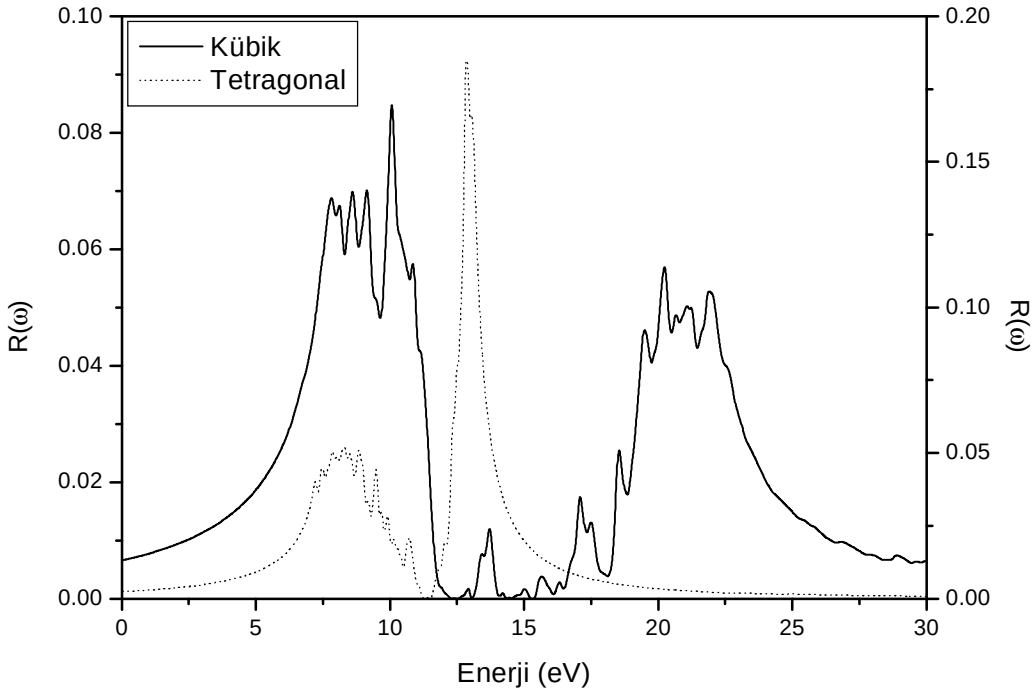
Şekil 4.21. Kübik ve tetragonal yapıdaki $SrZrO_3$ kristalinin hesaplanmış soğurma spektrumu.

4.5.5. Optik Yansıtıcılık

Denklem (3.57) kullanarak kübik ve tetragonal fazda fotonun enerjisine bağlı olarak yansıtıcılığı hesapladık. Şekil 4.22 ve şekil 4.23'de yansıtıcılık fotonun enerjisine bağlı olarak değişimi verilmektedir. Kübik fazda 5 – 12 eV arasında yaklaşık yansıtıcılık % 7 ve 18 – 20 eV arasında ise % 5 civarındadır. Tetragonal fazda ise 7 – 10 eV arasında yaklaşık % 5 iken en şiddetli yansıma 12-13 eV arasında olup değeri yaklaşık %18 dir. Feng ve ark.-2008 de yaptıkları teorik çalışmada 5 – 13 eV arasında yansıtıcılığı % 30 ve 28 eV de ise yaklaşık % 53 olarak hesaplamışlardır. Bizim yansıtıcılık spektrumu Fren ve ark. yansıtıcılık çalışmasına çok benzemekle birlikte yansıtıcılık değerleri bizim değerlerden büyüktür.

$SrTiO_3$ yansıtıcılığı $SrZrO_3$'e benzemektedir. Kübik yapıdaki $SrTiO_3$ de 5 - 10 eV arasında yaklaşık % 12 ve 21 – 23 eV de ise % 10 yansıma olmaktadır. Kübik fazda yansıtıcılığın maksimum olduğu enerji değeri 7,98 eV dir. Deneysel

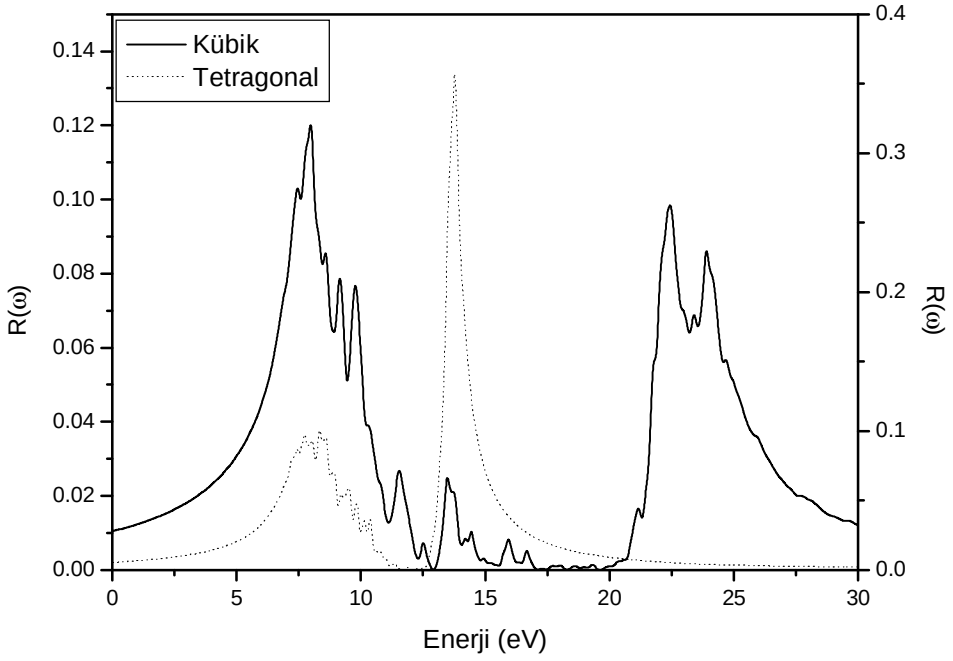
çalışmalarda bu değer 4,9 eV (Benthem-2001), 4,98 eV (Mamedov-1981) ve 4,86 eV (Cardone-1965) dir. Teorik olarak bu değer 5,5 eV (Grupta-2004) ve 25 eV (Saha-2000) dir. Benthem ve ark.-2001 yaptığı deneysel çalışmada 4,9 eV deki pikin yansıtıcılığını yaklaşık olarak % 23 olarak hesaplamışlardır. Tetragonal fazda 7 – 9 eV arasında % 8 civarındadır. Tetragonal fazda maksimum yansıtıcılık 13,78 eV de % 35 dir. $SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ tetragonal fazda yansıtıcılık ilgili literatürde bir çalışma bulunmamaktadır.



Şekil 4.22. Kübik ve tetragonal yapıdaki $SrZrO_3$ kristalinin hesaplanmış yansıtıcılık katsayısı.

4.5.6. Valans Elektronlarının Etkin Sayısı

Denklem (3.60) verilen toplam kuralları kullanılarak valans elektronlarının etkin sayısı (N_{eff}) belirlenebilir. N_{eff} birim hücre başına düşen valans elektronlarının etkin sayısıdır. N_{eff}, 0 - E_0 enerji aralığındaki bantlar arası geçişlerin optik fonksiyonlara yaptığı katkıyı belirler. Kübik ve tetragonal fazlar için N_{eff} hesaplandı ve şekil 4.24

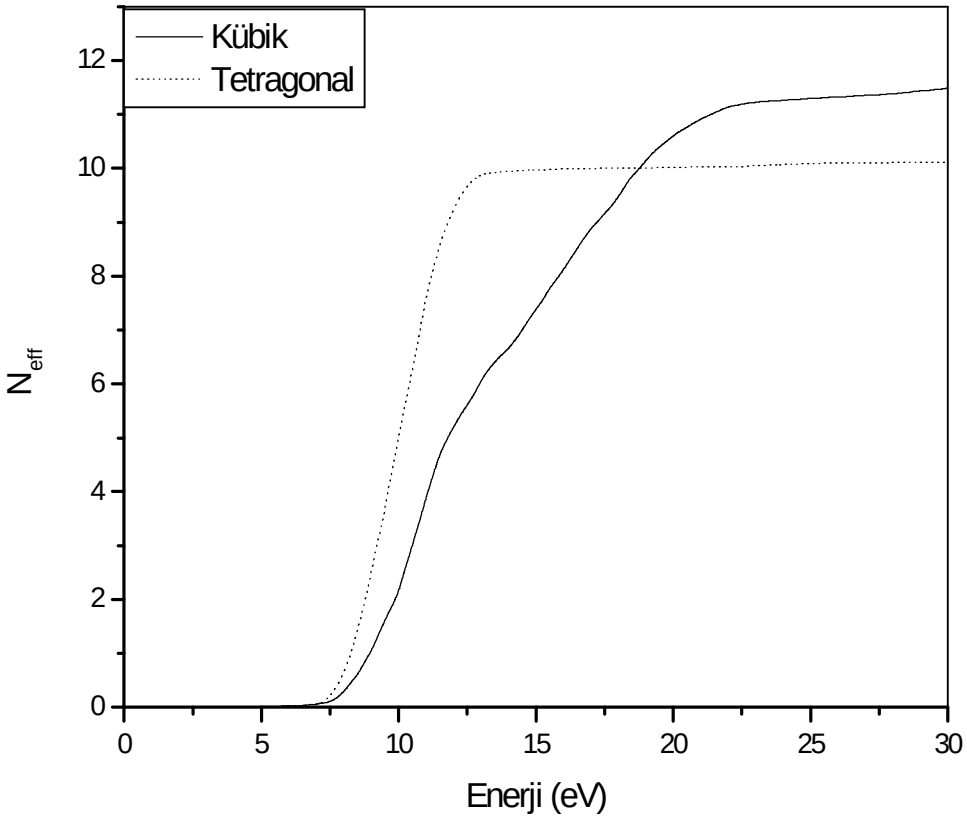


Şekil 4.23. Kübik ve tetragonal yapıdaki $SrTiO_3$ kristalinin hesaplanmış yansıtıcılık katsayısı.

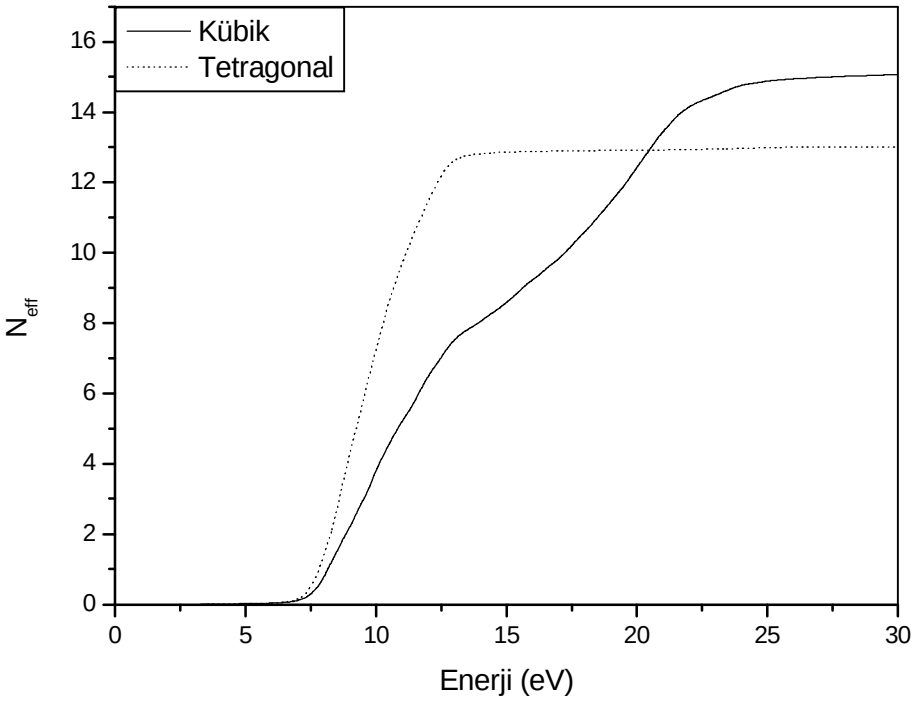
ve şekil 4.25'de gösterilmiştir. Şekil 4.24'den görüldüğü gibi $SrZrO_3$'nün birim hücre başına valans elektronlarının etkin sayısı N_{eff}, kübik fazda yaklaşık olarak 5,85 eV' altında sıfırdır. Bu değer $SrZrO_3$ band aralığı altındaki değerdir. N_{eff} daha sonra hızla artarak 25 eV foton-enerji değerinde doyuma ulaşmaktadır. Tetragonal fazda yine 5,85 eV civarında sıfırdan başlayıp yaklaşık 12,0 eV doyum değerleri ulaşmaktadır. Bununla birlikte kübik ve tetragonal fazlarda yaklaşık olarak 11 ve 10 efektif elektron sayılarında N_{eff} doyuma ulaşmaktadır. Bu değerler birim hücredeki valans elektronların sayısından 24 (kübik) ve 48 (tetragonal) küçüktür.

Şekil 4.25'den görüldüğü gibi $SrTiO_3$ kübik fazda yaklaşık 3,80 eV de sıfırdan başlayıp yaklaşık 22 eV nin üzerinde doyuma ulaşır. Saha ve arkadaşları yaptıkları çalışmada kübik fazda N_{eff} 20 eV nin üzerinde doyuma ulaştığını bulmuşlardır. Yaptığımız çalışmada tetragonal fazda yine N_{eff} 3,80 eV civarında sıfırdan başlayıp yaklaşık 13,0 eV değerinde doyuma ulaşır. N_{eff} doyuma ulaştığındaki efektif elektron sayısı, kübik ve tetragonal fazlar için yaklaşık olarak

15 ve 13 elektrondur. Bu değerler birim hücredeki valans elektronların sayısından 24 (kübik) ve 48 (tetragonal) küçüktür. Bununla birlikte $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ yapılarında optik geçişlere O 2p bandının katkısı oldukça fazladır. O 2p bandının altındaki bantların (Sr 4p ve O 2s) ise optik geçişlere katkısı oldukça azdır. O 2p bandının enerjisi oldukça düşük olduğundan yüksek enerjili bantlara yapacağı optik geçişler (O 2s $\rightarrow$ Zr 4d ve Ti 3d) seçim kuralıyla yasaklanmıştır.



Şekil 4.24. $SrZrO_3$'ın kübik ve tetragonal fazda hesaplanmış valans elektronlarının etkin sayıları.



Şekil 4.25. $SrTiO_3$'ın kübik ve tetragonal fazda hesaplanmış valans elektronlarının etkin sayıları.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Son yıllarda malzemelerin birçok özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı temel ilke (first-principle) metoduyla araştırılmaktadır. Temel ilke metoduyla elde edilen sonuçlar, hem deneysel sonuçları desteklemekte, hem de deneyleri yapılamayan veya henüz yapılmamış olan bir çok malzemenin fiziksel özelliklerin belirlenmesine yardımcı olmaktadır.

Bu tez çalışmasında yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ kristallerin kübik ($Pm\bar{3}m$) ve tetragonal (*I4/mcm*) fazda yapısal, elektronik ve optik özelliklerini temel ilkelere dayanan ABINIT yazılım programı kullanılarak araştırılmıştır. Yapılan çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ kristallerin kübik ve tetragonal fazlarında örgü parametreleri ve atomik pozisyonları hesaplanmıştır. Her iki fazda kristalin örgü parametreleri deneysel ve teorik sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmüştür.

2. $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ kristallerinin kübik ve tetragonal fazları için toplam (DOS) ve parçalı durum yoğunlukları (PDOS) hesaplanmış olup, DOS ve PDOS'un enerjiyle değişimi incelenmiştir. Her iki fazda DOS ve PDOS 'lar birbirlerine oldukça benzemektedirler. DOS analizinden, $SrTiO_3$ 'de Sr ve TiO_3 arasında iyonik, Ti ve O arasında kovalent bağ oluşmaktadır. Benzer şekilde $SrZrO_3$ 'de Zr - O arasında kovalent, Sr – ZrO_3 arasında ise bağ iyoniktir.

3. $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ kristallerinin kübik ve tetragonal fazlarında Brillouin bölgesindeki yüksek simetri yönlerinde elektronik band yapısı hesaplanmış ve optik geçişler belirlenmiştir. Her iki fazda da $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ kristalinin valans bandını oksijen atomunun $2p$ orbitallerinden oluşmuştur. İletim bandı ise Zr 4d ve Sr 4d ($SrZrO_3$) ve Ti 3d ve Sr 4d ($SrTiO_3$) orbitalleri oluşturmaktadır.

4. $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ kristalleri kübik ve tetragonal fazda dolaylı band aralığına sahiptir. Yasak band aralığı, kübik yapıda Brillouin bölgesindeki (R – Γ) noktasında 3,360 eV ($SrZrO_3$) ve 1,895 eV ($SrTiO_3$) dir. Tetragonal fazda (M - Γ) noktasında 3,787 eV ($SrZrO_3$) ve 2,117 eV ($SrTiO_3$) olarak bulunmuştur. İlk defa tetragonal yapıdaki $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ band yapısı teorik olarak bu çalışmada hesaplandı. Kübik ve tetragonal fazda hesaplanan yasak band aralıkları LDA'nın yasak enerji aralığını küçük hesaplamasından dolayı deneysel değerlerden yaklaşık % 35 - % 43 arasında daha küçüktür.

5. Valans bandındaki bantlar kübik yapıdaki ABO_3 tipindeki perovskite olduğu gibi Γ noktasında 9 band üç katlı (Γ_{15}, Γ_{25} ve Γ_{15}) dejenere seviyelere ayrılmıştır. İletim bandında, üçlü ($\Gamma_{25'}$) ve ikili (Γ_{12}) dejenere enerji seviyelerine ayrılmıştır. Tetragonal fazda ise valans bantların 5 tanesi 2'li dejeneredir. İletim bandında ise bir tane 2'li dejenere seviye bulunmaktadır. Tetragonal yapıda bantların sayısı artmasına rağmen band genişliği kübik yapıya göre küçülmüştür.

6. $SrZrO_3$ dolaylı band aralığı $SrTiO_3$ den daha büyüktür. Bu durum Zr ve O arasındaki etkileşimin zayıf kovalent olduğunu buna karşın Ti ve O arasındaki etkileşimin daha güçlü kovalenttir. Bu durum $SrTiO_3$ 'ün optik spektrumunun düşük enerji bölgesinde daha fazla pikler vermesinden sorumludur. Daha büyük dolaylı band aralığına sahip $SrZrO_3$ 'ün optik spektrumundaki pikler, $SrTiO_3$ göre daha yüksek enerji aralıklarına kayarlar.

7. $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ kristallerinin kübik ve tetragonal fazlarda optik özellikleri araştırıldı. Tetragonal fazda optik özellikleri teorik olarak ilk defa bu çalışmada hesaplandı. Kübik ve tetragonal fazda kristal eksenleri yönünde, foton enerjisine bağlı olarak lineer dieletrik tensörünün reel (e_1) ve sanal (e_2) bileşenleri, enerji kayıp fonksiyonu L(ω), yansıma katsayısı

R(ω), soğurma katsayısı α(ω) ve valans elektronlarının etkin sayısı N_{eff} hesaplandı ve yorumlandı.

8. $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ kristallerinin kübik fazlardaki yapısal, elektronik ve optik özellikleri mevcut deneysel ve teorik çalışmalarla kıyaslandı. $SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ kristallerinin tetragonal fazlarda elektronik ve optik özellikleri literatürde bulunmamasından dolayı karşılaştırma yapılamadı. Bizim hesapladığımız elektronik ve optik sabitler bundan sonra ki yapılacak deneysel ve teorik çalışmalara referans teşkil edecektir.

$SrZrO_3$ ve $SrTiO_3$ kristallerinin tetragonal fazda deneysel ve teorik olarak literatürde dinamik özellikleri (elastik sabitleri, fonon spektrumu, vb.) bulunmamaktadır. Temel ilke yöntemi kullanarak bu malzemelerin dinamik özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

ARAİ, M, KOHİKİ, S., WASEDA, Y., OKU, M., 2002. Photoelectron energy-loss functions of $SrTiO_3$, $BaTiO_3$ and TiO_2: Theory and experiment.65: 085101-1-6.

AULBUR,WG, JONHSON, L., AND WILKINS, JW., 2000. Qualisiparticle Calculations İn Solids. Solid State Physics. 54: 1–231.

BENTHEM, K. Van AND ELSASSER C., 2001. Bulk electronic structure of $SrTiO_3$: Experiment and theory. J. Of Appl. Phys., 90: 6156–6164.

BAUERLE, D., BRAUN W., SAİLE, V., SPRUSSAL, G. And KOCH, E. E.,1978. Z. Phys. B. 29: 179 – 185.

BENTHEM, K. Van, ELSASSER, C., FRENCH, R.H., 2001. Bulk electronic structure of $SrTiO_3$:Experiment and theory, J. Appl. Phys. 90:6156-6160.

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

CARDONA, M., 1965. Optical properties and band structure of $SrTiO_3$ and $BaTiO_3$ Phys. Rev., 140: A651.

EVARESTOV R. A., BANDURA, A.V., ALEXANDROV, V. E., KOTOMİN, E.A., 2005. DFT LCAO and plane wave calculations of $SrZrO_3$. Phys. Stat. Sol.(b), 242, No.2 :R11-R13.

_____, 2006. Ab initio calculations and analysis of chemical bomding in $SrTiO_3$ and $SrZrO_3$ cubic crystals. International J. Of Quantum Chemistry. 16: 2191-2200.

FENG, Z., HU, H., CUİ, S.,BAİ, C., 2008. First-principles study of optical properties of $SrZrO_3$ in cubic phase. Solid State Communications, 148:472-475.

FUCHS, M., SCHEFFLER, M., 1999. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. Comput. Phys. Commun., 119: 67-98.

GONZE, X. Ve ark, 2002. First-princibles computation of material properties: the ABINIT software Project. Computational Materials Science, 25: 478–492. URL http://www.abinit.org

GUO, X. G., CHEN, X. S., LU, W., 2003. Optical properties of Nb doped $SrTiO_3$ from first principles study. Solid State Communication, 126: 441–446.

GUPTA, G., NAUTİYAL, T. AND AULUCK, S., 2004. Optical properties of the compounds $BaTiO_3$ and $SrTiO_3$, Phys. Rev. B. 69: 52101-4.

HAMANN, D. R.,1989. Generalized Norm-Conserving Pseudopotentials, Phys. Rev. B 40, 2980 – 2987.

HOHENBERG, P., ve KOHN, W., 1964. Self Consistent Equation Including Exchange and Correlation Effects. Phys Rev,136:B864-870.

HUGHES, J. L. P., AND SIPE, J. E., 1996 Calculation Of Second-Order Optical Response İn Semiconductors. Phys. Rev. B. 53: 10751–10763.

KENNEDY, B. J., HOWARD, C. J., 1999. High-temperature phase transitions in $SrZrO_3$, Rev. Rev. B. 59: 4023 – 4026.

KAXIRAS, E., 2003. Atomic and Electronic Structure of Solids. Cambridge University Pres, 676s.

KİTTEL, C., 1996. İntroduction to Solid State Physics. John Wiley and Sons, New York, 434s.

KOHİKİ, S., OKU, M., WASEDA, Y.,2000. Energy-loss structure in core-level photoemission satellites of $SrTiO_3$, $SrTiO_3$:La and $SrTiO_3$:Nb, Rev. Rev. B. 62: 7964 – 7968.

KOHN, S, AND SHAM, L.J.,1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Phys. Rev. 140: A1133 - A1138.

LEE, Y. S., ve ark., 2003. Systematic trends in the electronics structures of the 4d transition metaloxides $SrMO_3$(M=Zr, Mo,Ru and..). Phys. Rev. B, 67: 113101–113104.

LEHMANN, G., TAUT, M., 1972. On the numerical calculation of the density of states and related properties. Phys. Stat. Sol. (b), 54: 469-477.

LINES, M. E., GLASS, A. M., 1977. Princibles and Applications of Ferroelctrics and Related Materials. Clarendon Pres, Oxford, 680s.

MAMEDOV, A., GÜNGOR, S. AND ÇABUK, S.,1996. The energy loss spectroscopy of ABO_3 ferroelectrics, J. Of Electron Spect. and Related Phenomena. 79: 75-78.

_____, 1982. Optical properties (VUV region) and band structure of ferroelectric and related materials, Ferroelectrics. 45: 55-61.

MARTİENSSEN, W.,(Editor), 2002. Landdolt-Börnstein, Numerrical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Ferroelectrics and Related Substances, Subvolume A2:Oxides. Springer-Verlag Berlin, 540s.

MATTHEİSS, L. F., 1972. Energy bands for $KNiF_3$, $SrTiO_3$, $KMoO_3$, and $KTaO_3$. Phys. Rev. B, 6: 4718-4740.

METE, E., SHALTAF, R, and ELLİALTIOĞLU, Ş., 2003. Electronic and structural properties of a 4d perovskite: cubic phase of $SrZrO_3$. Phys. Rev. B, 68: 35119-4.

MONKHORTST, H. J., AND PACK, J. D., 1976. Special Points For Brillouin-Zone İntegrations. Phys. Rev. B, 13: 5188–5192.

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

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

PEACOCK, P.W. and ROBERTSON, J., 2002. Band offsets and Schottky barrier heights of high dielectric constant oxides, J. Appl. Phys., 92: 4712-4718.

PERDEW, J. P., WANG, Y., 1992. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation enerji. Phys. Rev. B, 45: 13244–13249.

PINES, D., 1963. Elemantary Excitations in Solids, Benjamin Inc., NY-Amsterdam, 299s.

MARTİN, R. M., 2004. Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods Cambridge Pres, 624s.

SAI, N, 2002, First-Principles Modeling of Structural and Electronic Properties in Ferroelectric Compounds, New Brunswick, New Jersey, 112s.

SAHA, S., SİNHA, T. P., and MOOKERJEE A., 2000. Structural and optical properties of paraelectric $SrTiO_3$. J. Phys.: Condens. Matter.,12: 3325–3329.

SAMANTARAY, B., Sim, H., HWANG, H., 2005. The electronic structure and optical properties of $BaTiO_3$ and $SrTiO_3$ using first-principles calculation. Microelectronics Journal, 36: 725–728.

SHAM, L.J., SCHLÜTER, M., 1983. Density-functional theory of the energy gap. Phys. Rev. Lett., 51: 1888-1891.

SHEİN, I. R., SHEİN, K. I., IVANOVSKİİ, A.L., 2007. Elastic and electronic properties and stability of $SrThO_3$, $SrZrO_3$ and ThO_2 from first principles. J. Nuclear materials. 361: 69–77.

TANG, C., LU, X., HUANG, F., CAİ, M., WU, X., PEN, R., ZHU, J., 2009. Joint experiment and theory to study the band structure of $SrZrO_3$ in orthorhombic phase. Solid State Communications, 149: 2250–2253.

TERKİ, R., FERAOUN, H., BERTRAND, G. ve AOURAG, H., 2005. Full potential calculation of structural, elastic and electronic properties of $BaZrO_3$ and $SrZrO_3$. Phys. Stat. Sol. (b), 242: 1054–1062.

TROULLIER, N., AND MARTINS, J. L., 1991. Efficient Pseudo Potantials for Plane-Wave Calculations. Phys. Rev B, 43: 1993–2006.

_____, 1990. A straightforward method for generating soft transferable pseudopotentials. Solid State Commun., 74: 613-616.

VALİ, R., 2008. Lattice dynamics of cubic $SrZrO_3$. J. Of Phys. And Chemistry of Solids, 69: 876–879.

_____, 2008. Band structure and dielectric properties of orthorhombic $SrZrO_3$. Solid State Communications, 145:497-501.

WANG, Y.X., ZHONG, W.L., WANG, C.L., ZHANG P.L., 2001. First-principle study on the optical properties of $SrHfO_3$ and $SrTiO_3$. Solid State Communications, 120: 1332–136.

XİE, Y., FU, H.-G., YU, H.-T., ZHANG G.-X., SUN, J.-Z., 2007. A first-principles investigation into the ferroelectric and antiferrodistortive instabilities of cubic $SrTiO_3$. J. Phys.: Condens. Matter., 19: 506213 –1-9.

XİE, Y., YU, H.-T., ZHANG G.-X., FU, H.-G, 2008. Lattice dynamics investigation of different transition behaviors of cubic $BaTiO_3$ and $SrTiO_3$ by first-principles calculations. J. Phys.: Condens. Matter., 20: 215215 –1-8.

XU, B., Yİ, L. 2007. First-principle study of the ferroelectricity and optical properties of the $BaBi_2Ta_2O_9$. J.of Alloys and Compounds, 438:25-29.

ZHENBAO, F., HAİQUAN, H. CHENGLİN, B. 2008. First-principles study of optical properties of $SrZrO_3$ in cubic phase. Solid State Communications, 148: 472–475.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Adana'da doğdu. Yeşilevler İlkokulunu bitirdikten sonra 19 Mayıs Lisesi'nin Ortaokul ve Lise bölümünü 1996 yılında tamamladı. 1999 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazandı. 2003 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden mezun oldu. 2003 yılında Çukurova Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü Fizik Öğretmenliği Tezsiz Yüksek Lisans Pedogojik Formasyon Programını kazandı. 2004 yılında Çukurova Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü Fizik Öğretmenliği Tezsiz yüksek Lisans Pedogojik Formasyon Programından mezun oldu. 2004 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimime başladı. 2006 yılında Gümrük Müsteşarlığı Mersin Gümrük ve Muhafaza Başmüdürlüğü'ne Gümrük Muayene Memuru olarak atandı. 2006 yılından bu yana Adana Gümrük Müdürlüğü'nde Gümrük Muayene Memuru olarak görev yapmakta.