

**BAZI AB VE AB₂ TİP ALAŞIMLARIN YAPISAL,
ELASTİK, ELEKTRONİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN
AB-INITIO YÖNTEMLERİ İNCELENMESİ**

Canan BÜLBÜL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2012
ANKARA**

Canan BÜLBÜL tarafından hazırlanan “BAZI AB VE AB₂ TİP ALAŞIMLARIN YAPISAL, ELASTİK, ELEKTRONİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN AB-INITIO YÖNTEMLE İNCELENMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Yasemin ÖZTEKİN ÇİFTÇİ
Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

.....

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU
Fizik Anabilim Dalı, G. Ü.

.....

Prof. Dr. Mehmet Kabak
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, A.Ü.

.....

Doç. Dr. Yasemin ÖZTEKİN ÇİFTÇİ
Fizik Anabilim Dalı, G. Ü.

.....

Tarih : 13 /06 /2012

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

Prof. Dr. Bilal TOKLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

.....

TEZ BİLDİRİMİ

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

Canan BÜLBÜL

**BAZI AB VE AB₂ TİP ALAŞIMLARIN YAPISAL, ELASTİK, ELEKTRONİK
VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN AB-INITIO YÖNTEMLE
İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Canan BÜLBÜL

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2012**

ÖZET

Bu çalışmada genelleştirilmiş gradyent (GGA) yaklaşımı altında ReC, ReN, RuC, RuN, ReN₂ ve RuN₂ bileşiklerinin bazı yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özellikleri düzlem-dalga pseudopotansiyel ve yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayanan ab-initio metodla hesaplandı. Bileşiklerin örgü parametreleri, formation entalpileri, faz geçişleri, bant yapıları, toplam ve kısmi durum yoğunluğu (DOS) eğrileri, elastik sabitleri hesaplandı. Ayrıca ReC, ReN, RuC, RuN ve ReN₂ bileşiklerinin Zener anizotropi faktörleri, Poisson ve B/G oranları, Young ve shear modülleri, Debye ve Erime sıcaklıkları, ses hızları, serlik ve lame parametreleri, Bulk modülü, Young ve Shear modülü, Sertlik ve Lamé parametrelerinin basınca göre türevleri hesaplandı. Aynı zamanda, bazı termodinamik özelliklerin geniş basınç ve sıcaklık aralıklarında değişimleri ve elastik sabitlerinin basınca göre değişimleri incelendi. Elde edilen sonuçlar mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırıldı. Kullandığımız metodun bileşiklerin özelliklerini belirlemede doğru sonuçlar verdiği görüldü.

Bilim Kodu : 202.1.147

Anahtar Kelimeler : Ab-initio yöntem, ReC, ReN, RuC, RuN, ReN₂ ve RuN₂
Yoğunluk fonksiyoneli teorisi, Termodinamik, Elastik

Sayfa Adedi : 149

Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Yasemin Ö. ÇİFTÇİ

**THE INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL, ELASTIC, ELECTRONIC,
AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF
AB AND AB₂ TYPE SOME COMPOUNDS BY AB-INITIO METHOD
(M. Sc. Thesis)**

Canan BÜLBÜL

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
June 2012**

ABSTRACT

In this study, some structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of ReC, ReN, RuC, RuN, ReN₂ ve RuN₂ compounds were calculated by using the generalized gradient (GGA) approximation with ab-initio method based on plane-wave pseudopotentials and density functional theory. For these compounds, the lattice parameters, formation enthalpies, phase transitions, band structures, partial and total density of states (DOS) curves, elastic constants were calculated. ReC, ReN, RuC, RuN ve ReN₂ compounds Zener anisotropy factors, Poisson and B/G ratios, Young and Shear modulus, derivatives of the hardness and Lamé parameters with respect to pressure were calculated. In addition, the pressure and temperature dependence of some thermodynamic properties were also investigated. In addition, the pressure and temperature dependence of some thermodynamic properties were also investigated. The obtained results were compared with the available experimental and theoretical data. The results showed that the used method gave the accurate results for compound properties.

Science Code : 202.1.147
Key Words : Ab-initio yöntem, ReC, ReN, RuC, RuN, ReN₂ ve RuN₂
Yoğunluk fonksiyoneli teorisi, Termodinamik, Elastik
Page Number : 149
Adviser : Assoc. Prof. Dr. Yasemin Ö. ÇİFTÇİ

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında ve yüksek lisans öğrenimim boyunca her konuda yardım ve desteğini eksik etmeyen, bilgi ve deneyimini sabırla benimle paylaşan, değerli yorumlarıyla beni yönlendiren, güler yüzü ve ilgisiyle beni çalışmaya motive eden değerli danışman hocam Doç. Dr. Yasemin Ö. ÇİFTÇİ'ye saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bugüne kadar maddi manevi desteklerini ve sevgilerini eksik etmeyen sevgili anneme, babama, kardeşlerime ve nişanlıma sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xx
1. GİRİŞ	1
2. KRİSTAL YAPILARLA İLGİLİ TEMEL TEORİK BİLGİLER	5
2.1. Kristal Yapı ve Birim Hücreler	5
2.1.1. Örgü çeşitleri	8
2.2. Basit Kristal Yapı Türleri	10
2.2.1. Sodyum klorür (B1) yapı	11
2.2.2. Sezyum klorür (B2) yapı	11
2.2.3. Çinko sülfür (B3) yapı	12
2.2.4. Nikel arsenik (B8 ₁) yapı	13
2.2.5 Tungsten karbür (B _h) yapı	14
2.2.6. Wurtzite (B4) yapı	14
2.2.7. PtS (B17) yapı	15
2.2.8. PbO (B10) yapı	16

Sayfa

2.2.9. Fluorite (C1) yapı.....	16
2.2.10. Pyrite (C2) yapı.....	17
2.2.11. Rutile (C4) yapı.....	18
2.2.12. Anatase (C5) yapı.....	19
2.2.13. MoS ₂ (C7) yapı	19
2.2.14. Marcasite (C18) yapı.....	20
2.3. Brillouin Bölgesi ve İndirgenemeyen Brillouin Bölgesi.....	21
2.4. Yüksek Simetri Noktaları.....	22
2.5. Brillouin Bölgesinde Seçilen k Noktaları	26
2.6. Kesilim Enerjisi.....	28
3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ	31
3.1. Çok Parçacık Problemi.....	32
3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	33
3.3. Hartree-Fock Yaklaşımı	35
3.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları	37
3.4.1. Hohenberg-Kohn teoremi.....	37
3.4.2. Kohn-Sham denklemleri	37
3.4.3. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)	40
3.4.4. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)	42
3.5. Pseudo Potansiyel Metod	43
3.6. Vasp (Vienna Ab Initio Simulation Package).....	46
3.6.1. Paw metod (Projector-augmented wave method)	47

Sayfa

3.7. Gibbs Kodu	51
3.7.1. Quasi-harmonik debye modeli	51
3.8. Dft Hesaplamaları Ne Kadar Dogru	55
3.8.1. Fonksiyonel seçimi	61
4. BAND YAPISI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	68
4.1. Bant Yapısı	68
4.2. Durum Yoğunluğu (DOS)	70
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	71
5.1. Yapısal Özellikler	72
5.1.1. Örgü sabiti, bulk modülü ve bulk modülünün türevinin hesaplanması	72
5.1.2. Formation entalpinin hesaplanması	83
5.1.3. Faz geçişi basıncının hesaplanması	86
5.2. Elektronik Özellikler	92
5.2.1. Bant yapıları ve durum yoğunluğu (DOS) eğrileri	92
5.2.2. Toplam ve kısmi durum yoğunluğu (DOS) eğrileri	95
5.3. Elastik Özellikler	99
5.3.1. Elastik sabitlerin hesaplanması	99
5.3.2. Elastik sabitlerinin basınçla değişiminin hesaplanması	105
5.3.3. Young modülü, shear modülü, zener anizotropi faktörü ve poisson oranının hesaplanması	108
5.3.4. Sertlik	110
5.4. Termodinamik Özellikler	113

Sayfa

5.4.1. Hacmin basınçla değişimi	113
5.4.2. Debye ve erime sıcaklıkları ile ses hızlarının hesaplanması	117
5.4.3. Bazı termodinamik özelliklerin basınç-sıcaklık ilişkisi	119
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	137
KAYNAKLAR	140
ÖZGEÇMİŞ	149

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. İki boyutta beş örgü türü	8
Çizelge 2.2. Üç boyutta 14 örgü türü	9
Çizelge 5.1. ReC bileşiğinin NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B _h), PbO (B10), NiAs (B8 ₁) ve Wurtzite (B4) yapılarında hesaplanan örgü parametreleri a (A^0), c (A^0), c/a oranı, Bulk modülü (B (GPa)), Bulk modülünün basınca göre türevi (B') ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar.	76
Çizelge 5.2. ReN bileşiğinin NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B _h), PbO (B10) ve NiAs (B8 ₁) yapılarında hesaplanan örgü parametreleri a (A^0), c (A^0), c/a oranı, Bulk modülü (B (GPa)), Bulk modülünün basınca göre türevi (B') ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar.	77
Çizelge 5.3. RuC bileşiğinin NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B _h), PbO (B10) ve NiAs (B8 ₁) yapılarında hesaplanan örgü parametreleri a (A^0), c (A^0), c/a oranı, Bulk modülü (B (GPa)), Bulk modülünün basınca göre türevi (B') ile diğer teorik çalışmalar.....	78
Çizelge 5.4. RuN bileşiğinin NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B _h), PbO (B10), NiAs (B8 ₁) ve PtS (B17) yapılarında hesaplanan örgü parametreleri a (A^0), c (A^0), c/a oranı, Bulk modülü (B (GPa)), Bulk modülünün basınca göre türevi (B') ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar.	79
Çizelge 5.5. ReN ₂ bileşiğinin Fluorite (C1), Pyrite (C2), Rutile (C4), Anatase (C5) MoS ₂ (C7) ve marcansite (C18) yapılarında hesaplanan örgü parametreleri a (A^0), c (A^0), c/a oranı, Bulk modülü (B (GPa)), Bulk modülünün basınca göre türevi (B') ile diğer teorik çalışmalar.....	80
Çizelge 5.6. RuN ₂ bileşiğinin Fluorite (C1), Pyrite (C2), Rutile (C4), Anatase (C5), MoS ₂ (C7) ve marcansite (C18) yapılarında hesaplanan örgü parametreleri a (A^0), c (A^0), c/a oranı, Bulk modülü (B (GPa)), Bulk modülünün basınca göre türevi (B') ile diğer teorik çalışmalar.....	80

Çizelge**Sayfa**

Çizelge 5.7. ReC bileşiği için NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B _h), PbO (B10), NiAs (B8 ₁) ve Wurtzite (B4) kristal yapıları ile ReN ve RuC bileşikleri için NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B _h), PbO (B10) ve NiAs (B8 ₁) kristal yapılarında hesaplanan formation entalpi (eV/f. u.) değerleri	84
Çizelge 5.8. RuN bileşiği için NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B _h), PbO (B10), NiAs (B8 ₁) ve PtS (B17) kristal yapıları ile ReN ₂ ve RuN ₂ bileşikleri için Fluorite (C1), Pyrite (C2), Rutile (C4), Anatase (C5), MoS ₂ (C7), ve marcansite (C18) kristal yapılarında hesaplanan formation entalpi (eV/f. u.) değerleri.....	85
Çizelge 5.9. ReC ve ReN bileşikleri için hesaplanan faz geçiş basınçları P _T (GPa) ve hacimdeki bozunma (volume collapse) yüzdeleri..	90
Çizelge 5.10. RuC ve RuN bileşikleri için hesaplanan faz geçiş basınçları P _T (GPa) ve hacimdeki bozunma (volume collapse) yüzdeleri	91
Çizelge 5.11. ReN ₂ ve RuN ₂ bileşikleri için hesaplanan faz geçiş basınçları P _T (GPa) ve hacimdeki bozunma (volume collapse) yüzdeleri.	92
Çizelge 5.12. ReC ve ReN bileşikleri için farklı kristal yapısında T=0 K sıcaklık ve P=0 GPa basınç değerinde hesaplanan elastik sabitleri (GPa) değerleri ile diğer teorik çalışmalar.....	102
Çizelge 5.13. RuC ve RuN bileşikleri için farklı kristal yapısında T=0 K sıcaklık ve P=0 GPa basınç değerinde hesaplanan elastik sabitleri (GPa) değerleri ile diğer teorik çalışmalar.....	103
Çizelge 5.14. ReN ₂ ve RuN ₂ bileşikleri için altı farklı kristal yapısında T=0 K sıcaklık ve P=0 GPa basınç değerinde hesaplanan elastik sabitleri (GPa) değerleri.....	104
Çizelge 5.15. ReC, ReN, RuC, RuN ve ReN ₂ bileşikleri için hesaplanan elastik sabitlerinin (GPa) basınca göre türev değerleri.....	108
Çizelge 5.16. ReC, ReN, RuC, RuN ve ReN ₂ bileşikleri için hesaplanan Zener Anizotropi Faktörü (A), Poisson Oranı (ν), Young Modülü (Y) ve B/G Oranı ile diğer teorik çalışmalar.	110
Çizelge 5.17. ReC, ReN, RuC, RuN ve ReN ₂ bileşikleri için T=0 K sıcaklık ve P=0 GPa basınç değerinde hesaplanan Sertlik ve Lamé Parametreleri.....	112

Çizelge**Sayfa**

Çizelge 5.18. ReC, ReN, RuC, RuN ve ReN ₂ bileşikleri için hesaplanan Bulk Modülü (B), Young Modülü (Y), Shear Modülü (G), Sertlik ve Lamé Parametrelerinin basınca göre türev değerleri.	113
Çizelge 5.19. ReC, ReN, RuC, RuN ve ReN ₂ bileşikleri için hesaplanan Boyuna (v_l), Enine (v_t), Ortalama (v_m) Ses Hızları, Debye Sıcaklığı (θ_D) ve Erime Sıcaklığı (T_m) değerleri.....	118

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Metal kristal örgüsü, birim hücresi ve örgü (kafes) noktaları.....	5
Şekil 2.2. x, y, z koordinat eksenlerine sahip bir birim hücrenin, kenar uzunlukları ve eksenler arası açıları.	6
Şekil 2.3. Wigner-Seitz ilkel hücresi (WS).....	7
Şekil 2.4. Yedi kristal sisteme ait toplam 14 farklı kristal örgü geometrisi.....	10
Şekil 2.5. Sodyum klorür yapı.....	11
Şekil 2.6. Sezyum klorür yapı.	11
Şekil 2.7. Çinko sülfür yapı.	12
Şekil 2.8. Nikel arsenik yapı.	13
Şekil 2.9. Tungsten karbür yapı.	14
Şekil 2.10. Wurtzite yapı.....	14
Şekil 2.11. PtS yapı.	15
Şekil 2.12. PbO yapı.	16
Şekil 2.13. Fluorite yapı.....	16
Şekil 2.14. Pyrite yapı.....	17
Şekil 2.15. Rutile yapı.....	18
Şekil 2.16. Anatase yapı.....	19
Şekil 2.17. MoS ₂ yapı.	19
Şekil 2.18. Marcasite yapı.....	20
Şekil 2.19. Basit kübik yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.....	23

Şekil	Sayfa
Şekil 2.20. Cisim merkezli kübik yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.	23
Şekil 2.21. Yüzey merkezli kübik yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.	24
Şekil 2.22. Hekzagonal yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.....	24
Şekil 2.23. Basit tetragonal yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.....	25
Şekil 2.24. Cisim merkezli tetragonal ($c < a$) yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.	25
Şekil 2.25. Cisim merkezli tetragonal ($c > a$) yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.	26
Şekil 2.26. Seçilen farklı k değerlerine karşılık hesaplanan enerji değerleri	27
Şekil 2.27. Seçilen farklı kesilim enerjilerine karşılık hesaplanan enerji değerleri	30
Şekil 3.1. Khon-Sham teoreminin temsili gösterimi	40
Şekil 3.2. Pseudo potansiyel ve pseudo dalga fonksiyonu.....	45
Şekil 3.3. Fiziksel ve nümerik (sayısal) doğruluğun arasındaki ayırım	56
Şekil 3.4. Yakup'un (Jacop) merdivenini kullanarak DFT fonksiyonlarının sınıflandırılması için Perdew'in temsili şekli	62
Şekil 5.1. ReC bileşiği için toplam enerjinin hacimle değişimi.....	73
Şekil 5.2. ReN bileşiği için toplam enerjinin hacimle değişimi.....	73
Şekil 5.3. RuC bileşiği için toplam enerjinin hacimle değişimi.....	74
Şekil 5.4. RuN bileşiği için toplam enerjinin hacimle değişimi.	74
Şekil 5.5. ReN ₂ bileşiği için toplam enerjinin hacimle değişimi.	75
Şekil 5.6. RuN ₂ bileşiği için toplam enerjinin hacimle değişimi.	75

Şekil	Sayfa
Şekil 5.7. ReC bileşiği için B8 ₁ yapıdan B _h yapıya entalpinin basınçla değişimi.....	87
Şekil 5.8. ReN bileşiği için B8 ₁ yapıdan B3 yapıya entalpinin basınçla değişimi.....	87
Şekil 5.9. RuC bileşiği için B8 ₁ yapıdan B3 yapıya entalpinin basınçla değişimi.....	87
Şekil 5.10. RuN bileşiği için B17 yapıdan B8 ₁ yapıya entalpinin basınçla değişimi.....	88
Şekil 5.11. ReN ₂ bileşiği için C2 yapıdan C4 yapıya entalpinin basınçla değişimi	88
Şekil 5.12. RuN ₂ bileşiği için C2 yapıdan C18 yapıya entalpinin basınçla değişimi	88
Şekil 5.13. ReC bileşiği için NiAs (B8 ₁) yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu.....	93
Şekil 5.14. ReN bileşiği için NiAs (B8 ₁) yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu.....	93
Şekil 5.15. RuC bileşiği için NiAs (B8 ₁) yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu.....	94
Şekil 5.16. RuN bileşiği için PtS (B17) yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu.....	94
Şekil 5.17. ReN ₂ bileşiği için Pyrite (C2) yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu.....	94
Şekil 5.18. RuN ₂ bileşiği için Pyrite (C2) yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu.....	95
Şekil 5.19. ReC bileşiği için NiAs (B8 ₁) yapıda kısmi ve toplam durum yoğunluğu.....	96
Şekil 5.20. ReN bileşiği için NiAs (B8 ₁) yapıda kısmi ve toplam durum yoğunluğu.....	96
Şekil 5.21. RuC bileşiği için NiAs (B8 ₁) yapıda kısmi ve toplam durum yoğunluğu.....	97

Şekil	Sayfa
Şekil 5.22. RuN bileşiği için PtS (B17) yapıda kısmi ve toplam durum yoğunluğu.....	97
Şekil 5.23. ReN ₂ bileşiği için Pyrite (C2) yapıda kısmi ve toplam durum yoğunluğu.....	98
Şekil 5.24. RuN ₂ bileşiği için Pyrite (C2) yapıda kısmi ve toplam durum yoğunluğu.....	98
Şekil 5.25. ReC bileşiği için NiAs(B8 ₁) yapıda elastik sabitlerinin basınçla değişimi.....	105
Şekil 5.26. ReN bileşiği için NiAs(B8 ₁) yapıda elastik sabitlerinin basınçla değişimi.....	106
Şekil 5.27. RuC bileşiği için NiAs(B8 ₁) yapıda elastik sabitlerinin basınçla değişimi.....	106
Şekil 5.28. RuN bileşiği için PtS(B17) yapıda elastik sabitlerinin basınçla değişimi.....	107
Şekil 5.29. ReN ₂ bileşiği için Pyrite (C2) yapıda elastik sabitlerinin basınçla değişimi.....	107
Şekil 5.30. ReC bileşiği için B8 ₁ yapıdan B _h yapıya hacim basınçla değişimi	114
Şekil 5.31. ReN bileşiği için B8 ₁ yapıdan B3 yapıya hacim basınçla değişimi.....	114
Şekil 5.32. RuC bileşiği için B8 ₁ yapıdan B3 yapıya hacmin basınçla değişimi.....	115
Şekil 5.33. RuN bileşiği için PtS yapıdan B8 ₁ yapıya hacmin basınçla değişimi	115
Şekil 5.34. ReN ₂ bileşiği için C2 yapıdan C4 yapıya hacim basınçla değişimi	116
Şekil 5.35. RuN ₂ bileşiği için C2 yapıdan C18 yapıya hacmin basınçla değişimi	116
Şekil 5.36. ReC bileşiğinin farklı sıcaklıklarda V/V ₀ oranının basınçla değişimi	120
Şekil 5.37. ReN bileşiğinin farklı sıcaklıklarda V/V ₀ oranının basınçla değişimi	120

Şekil	Sayfa
Şekil 5.38. RuC bileşiğinin farklı sıcaklıklarda V/V_0 oranının basınçla değişimi	121
Şekil 5.39. RuN bileşiğinin farklı sıcaklıklarda V/V_0 oranının basınçla değişimi.	121
Şekil 5.40. ReN ₂ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda V/V_0 oranının basınçla değişimi.	122
Şekil 5.41. ReC bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi	123
Şekil 5.42. ReN bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi	123
Şekil 5.43. RuC bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi	124
Şekil 5.44. RuN bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi	124
Şekil 5.45. ReN ₂ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi	125
Şekil 5.46. ReC bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi	125
Şekil 5.47. ReN bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi	126
Şekil 5.48. RuC bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi	126
Şekil 5.49. RuN bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi	127
Şekil 5.50. ReN ₂ bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi	127
Şekil 5.51. ReC bileşiğinin farklı sıcaklıklarda termal genleşme katsayısının basınçla değişimi	128
Şekil 5.52. ReN bileşiğinin farklı sıcaklıklarda termal genleşme katsayısının basınçla değişimi	128

Şekil	Sayfa
Şekil 5.53. RuC bileşiğinin farklı sıcaklıklarda termal genleşme katsayısının basınçla değişimi	129
Şekil 5.54. RuN bileşiğinin farklı sıcaklıklarda termal genleşme katsayısının basınçla değişimi	129
Şekil 5.55. ReN ₂ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda termal genleşme katsayısının basınçla değişimi	130
Şekil 5.56. ReC bileşiğinin farklı basınçlarda termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi	131
Şekil 5.57. ReN bileşiğinin farklı basınçlarda termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi	131
Şekil 5.58. RuC bileşiğinin farklı basınçlarda termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi	132
Şekil 5.59. RuN bileşiğinin farklı basınçlarda termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi	132
Şekil 5.60. ReN ₂ bileşiğinin farklı basınçlarda termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi	133
Şekil 5.61. ReC bileşiğinin farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi	134
Şekil 5.62. ReN bileşiğinin farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi	134
Şekil 5.63. RuC bileşiğinin farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi	135
Şekil 5.64. RuN bileşiğinin farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi	135
Şekil 5.65. ReN ₂ bileşiğinin farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi	136

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Bcc	Cisim merkezli kübik yapı
Fcc	Yüzey merkezli kübik yapı
A	Örgü Sabiti
B	Bulk Modülü
B'	Bulk Modülünün Birinci Türevi
A	Zener Anisotropy Faktörü
ν	Poisson Oranı
Y	Young's Modülü
θ_D	Debye sıcaklığı
C_{ij}	Elastik sabiti
P_t	Faz geçiş basıncı
C	Shear modülü
V	Hacim
T_m	Erime Sıcaklığı
α	Lineer Termal Genleşme Katsayısı
C_v	Isı Kapasitesi

Kısaltmalar

VASP	Vienna ab-initio Simulation Package
BZ	Brillouin Bölgesi
IBZ	İndirgenemeyen Brillouin Bölgesi
WS	Wigner- Seitz ilkel hücresi
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı

PAW	Projector-augment Method
DOS	Durum Yoğunluğu
EOS	Equation of State
PW	Düzlem Dalgalar
NaCl	Sodyum Klorür Yapı
CsCl	Sezyum Klorür Yapı
ZnS	Çinko Sülfür Yapı
WC	Tungsten Karbür Yapı
NiAs	Nikel Arsenik Yapı
PbO	Kurşun Oksit Yapı

1. GİRİŞ

Geçiş metalleri veya bazı kimyacıların tabiri ile ağır metaller, sertlikleri, yüksek yoğunlukları, iyi ısı iletkenlikleri ve yüksek erime-kaynama sıcaklıklarıyla tanınırlar. Özellikle sertlikleri nedeniyle, saf halde ya da alaşım halinde yapı malzemesi olarak kullanılırlar. Geçiş elementlerinin hepsi, elektron dizilimlerinde, en dışta her zaman d orbitalinde elektron taşırlar. Tepkimelere giren elektronlar da, d orbitalindeki elektronlardır. Geçiş metalleri sıklıkla birden fazla yükseltgenme basamağına sahiptir. Çoğu, asit çözeltilerinde hidrojenle yer değiştirecek kadar elektropozitiftir. İyonları renkli olduğu için, analizlerde kolay ayırt edilirler. Renyum ve Rutenyum elementleride sırasıyla 7B ve 8B geçiş elementleridir.

Çiftatomlu geçiş metal karbürleri (TMCs) temel araştırma ve bir takım endüstriyel uygulamalar için oldukça fazla incelenmiştir [1, 2]. Bazı karbürler, özellikle geçiş metal karbürleri (TMCs), yüksek sertlik, yüksek sağlamlık, yüksek termal iletkenlik ve yüksek erime noktası gibi göze çarpan seçkin fiziksel özelliklere sahiptirler. Sert malzemelerin endüstrinin ilgisinde olduğu bilinmektedir. Örneğin, tungsten ve silisyum karbürler sert metal ve seramikleri kesme ve şekillendirmede yaygın olarak kullanılırlar [3]. Birçok geçiş metali nitritlerin sert kaplamaları, aşırı sertlik, eskime ve aşınmaya karşı direnç ve uygun termal ve elektriksel özelliklerinden dolayı imalat ve yarıiletken endüstrilerinde yaygın uygulama alanlarına sahiptir [1, 4-7]. Geçiş metali nitritleri araştırmacılar için yoğun ilgi uyandırmıştır [8-15]. Geçiş metali nitritleri, farklı elektronik bağlarına (kovalent, metalik ve iyonik bağların bir bileşkesi olacak şekilde) ve kuvvetli elektron-fonon etkileşmesine atfedilen kendilerine özgü mekaniksel, optik, elektriksel ve manyetik özelliklere sahiptir. Düşük elastik anizotropisiyle birlikte, yüksek valans elektron yoğunluğu (VED) ve geçiş metali d elektronları ile metal olmayan p elektronları arasındaki kuvvetli hibritleşmesi geçiş metali nitritlerinin bazılarının büyük ölçüde sıkıştırılmazlık ve yüksek sertlik özellikleri sergilemesine neden olur, dolayısıyla bu malzemeler kuvvetli süperkatı materyal adayları olarak değerlendirilirler [16]. Bir çok geçiş metali nitritleri zinc-blende ve kayatuzu yapılarında bulunmaktadır [17].

Süper sert malzemeler aletlerin kesimi ve parlatılmasından aşınmaz malzemelerin kaplanmasına kadar birçok uygulamada kullanıldığı bilinmektedir. Yeni süpersert malzemelerin sentezlenmesi ve dizaynında geleneksel B-C-N sistemlerinin yanında geçiş metal karbürleri ve nitleri de oldukça ilgi çekicidir, özellikle de 5d geçiş metal bileşikleri ilgi çekicidir. Çünkü 5d geçiş metalleri nispeten yüksek bulk modüllerine [18] sahiptirler, ancak doğrusal olmayan metalik bağlar yüzünden kesme kararlılıkları düşüktür, dolayısıyla düşük miktarda sertliğe sahiptirler [19]. Bu yüzden B,C ve N atomlarının 5d geçiş metallerine katılması yoluyla, süpersert malzemelerin saf 5d geçiş metallerindeki doğrusal olmayan metalik bağlara karşılık gelen karbür, borür ve nitridlerdeki büyük ölçüde yönlü kovalent bağlara indüklenmesi ile oluşturabileceği beklenir [20]. Süperkatı ve ultra-sıkıştırılmaz malzemeler zımpara, kesme ve kaplama malzemeleri gibi çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılır. Böyle malzemelerin dizaynında gelecek vadeden bir yaklaşım, bor, karbon, nitrojen veya oksijen gibi sp atomlarıyla küçük ve kovalent bağ oluşturan yüksek valans elektron yoğunluğuna ve yüksek bulk modülüne sahip geçiş metallerini birleştirmektir [21]. Yeni süperkatı ve ultra-sıkışmaz malzemelerin teorik olarak tahmin etme veya sentezleme girişimleri güncel araştırmaların konusudur, ve büyük girişimler şu aralar platinyum metali (B,C,N,O) gibi sistemlerdeki katı malzemelerin karakterizasyonu ve sentezlenmesi üzerine odaklanmıştır [22-24].

Yüksek bulk modülü sert malzemenin iyi bir göstergesidir [25], ve WC (439 GPa) [26], SiC (248 GPa) [27], TiC (242 GPa) [28], ZrC (223 GPa) [29], and PtC (301 GPa) [30] gibi yüksek bulk modüllü karbürler teknolojik olarak önemli olan seramikler sınıfına girmektedir [3]. ReC bileşiğinin NaCl [31], WC [32, 33] , NiAs [32] tipi yapılarını içeren çalışmalar gösteriyor ki WC tipi yapıya sahip ReC bileşiği yüksek bulk ve shear modülünden dolayı sert potansiyelli malzemelerdir [20].

E. Zhao ve arkadaşları ab initio çalışmasını kullanarak ReB ve ReC'nin elektronik ve mekanik özelliklerini çalıştılar [20]. Y.Li ve arkadaşları ReN'nin yapısal, elastik ve elektronik özelliklerini yoğunluk fonksiyoneli teorisi bazlı ab-initio hesaplamalarıyla incelemişlerdir. ReN'nin en kararlı yapısının NiAs yapı olduğunu bulmuşlardır [17].

Zinc-blende, kayatuzu, pirit ve flüorit yapılarındaki geçiş metali nitrillerinin 32 kübik fazının mekanik ve elektronik özelliklerinin çalışması ab initio hesaplamaları kullanılarak Patil ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [7]. Ancak, bilginiz dahilinde şu ana kadar bu yapının termodinamik özellikleri rapor edilmemiştir [17]. Asıl metal karbürler yalnızca bazı araştırmacılar tarafından çalışılmışken [34-37], deneysel ve teorik çalışmaların çoğu grup IV ve grup V TMC'lere odaklanmıştır [38-45]. Bunun sebebi asıl metal karbürlerin kristal biçiminde sentezlenmesinin zor olmasıdır.[3] Son birkaç yıl içinde bazıları yalnızca spektroskopik olarak gözlemlenmiştir [46, 47]. Daha önce sentezlenmiş PtN ve PtC'nin yapısal ve elektronik özellikleri son zamanlardaki teorik ve deneysel çalışmalarda [38-47, 48-60] kapsamlı şekilde çalışılırken, RuC bileşiği çok az çalışılmıştır [3]. Son zamanlarda, Fan [61] kayatuzu yapılu RuC'nin ilk prensipler hesaplamasını vermiştir [3]. Son zamanlarda ruthenyum mononitrit kübik bir yapı olan kaya tuzu yapıda sentezlenmiştir [62]. Ancak RuN için RS yapısı teorikte mekanik olarak kararsız bulundu [64]. Aslında bu kristalin manyetik özellik göstereceği tahmin edilmiştir [63]. Ayrıca RuN için ZB yapısının yapısal ve elektronik özellikleri incelenmiştir [64] ve RS yapısının oluşum enerjisi ZB yapısının enerjisinden büyük bulundu [7]. ReN_2 bileşiğinin yapısal elektronik ve mekanik özellikleri ilk ilkeler yöntemiyle Z. Hao ve arkadaşları tarafından farklı uzay grupları için incelendi [65].

Bu çalışmada ReC, ReN, RuC, RuN, ReN_2 ve RuN_2 bileşiklerinin bazı yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özelliklerini incelerken ab initio kuantum mekanik simülasyonu hesaplamalarında, düzlem dalga baz setleri üzerinde pseudopotansiyel ve PAW metodu kullanan kompleks bir yazılım olan VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) paket programı [66-70] kullanılmıştır [71].

Bu çalışmanın 2. bölümünde katılma fiziği ile ilgili bazı temel kavramlar özetlendi. 3. bölümünde hesaplamalarımızın temeli olan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin tarihçesi ve dayandığı temel ilkeler açıklandı. 4. bölümünde bant yapısını hesaplama yöntemleri kısaca özetlendi ve 5. bölümünde bulgular ve tartışma kısmına yer verilmiştir.

5. bölümde; yapısal özellikler olarak ReC bileşiğinin NaCl (uzay grubu $\text{Fm}\bar{3}\text{m}(225)$, B1), CsCl (uzay grubu $\text{Pm}\bar{3}\text{m}(221)$, B2), ZB (uzay grubu $\text{F}\bar{4}3\text{m}(216)$, B3), WC (uzay

grubu $P6m2(187)$, B_h), PbO (uzay grubu $P4/nmm(129)$, B_{10}), $NiAs$ (uzay grubu $P6_3/mmc(194)$, B_{81}), Wurtzite (uzay grubu $P6_3mc(186)$, B_4) kristal yapılarında, ReN ve RuC bileşiklerinin $NaCl$ (uzay grubu $Fm3m(225)$, B_1), $CsCl$ (uzay grubu $Pm3m(221)$, B_2), ZB (uzay grubu $F43m(216)$, B_3), WC (uzay grubu $P6m2(187)$, B_h), PbO (uzay grubu $P4/nmm(129)$, B_{10}), $NiAs$ (uzay grubu $P6_3/mmc(194)$, B_{81}) kristal yapılarında, RuN bileşiğinin $NaCl$ (uzay grubu $Fm3m(225)$, B_1), $CsCl$ (uzay grubu $Pm3m(221)$, B_2), ZB (uzay grubu $F43m(216)$, B_3), WC (uzay grubu $P6m2(187)$, B_h), PbO (uzay grubu $P4/nmm(129)$, B_{10}), $NiAs$ (uzay grubu $P6_3/mmc(194)$, B_{81}), PtS (uzay grubu $P4_2/mmc(131)$, B_{17}) kristal yapılarında, ReN_2 ve RuN_2 bileşiklerinin Fluorite (uzay grubu $Fm3m(225)$, C_1), ve Pyrite (uzay grubu $pA3(205)$, C_2), Rutile (uzay grubu $P4_2/mnm(136)$, C_4), Anatase (uzay grubu $I4_1/amd(141)$, C_5), MoS_2 (uzay grubu $P6_3/mmc(194)$, C_7), marcansite (uzay grubu $Pnnm(58)$, C_{18}) kristal yapılarında örgü parametreleri, geçiş basınçları, hacimdeki bozunma yüzdeleri ve formation entalpi değerleri hesaplandı. Elektronik özellikleri olarak; bant yapıları hesaplandı, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri çizildi. Elastik özellikleri olarak; elastik sabitleri hesaplandı. Ayrıca ReC , ReN , ReN_2 , RuC , RuN bileşiklerinin Young ve Shear modülleri, Zener anizotropi faktörleri, Poisson ve B/G oranları ile Bulk Modülünün (B), Young Modülünün (Y), Shear Modülünün (G), Sertlik ve Lamé Parametrelerinin basınca göre türevleri hesaplandı. Ayrıca elastik sabitlerinin basınca göre değişim eğrileri çizildi. Termodinamik özellikleri olarak; hacmin basınçla değişimi incelendi, Debye, Erime sıcaklıkları ve Ses hızları hesaplandı ve yarı-harmonik debye modeli kullanılarak V/V_0 oranının basınçla değişimi, lineer termal genleşme katsayısı ile bulk modülünün geniş basınç ve sıcaklık aralığındaki değişimleri, farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi incelendi.

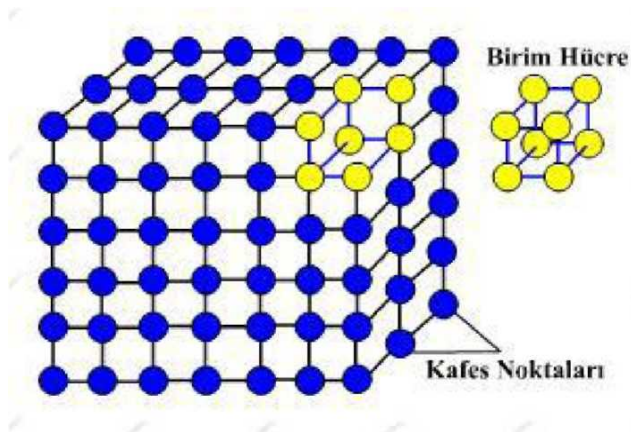
Bu tez çalışması ile ilgili hesaplama sonuçlarımız, diğer teorik ve deneysel değerlerle birlikte tablo ya da grafikler halinde verildi, gerekli yorumlar yapıldı.

2. KRİSTAL YAPILARLA İLGİLİ TEMEL TEORİK BİLGİLER

Bu bölümde kristal yapılar, kristal yapı türleri, ters örgü vektörleri, Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları hakkında kısa bilgiler verilmiştir.

2.1. Kristal Yapı ve Birim Hücreler

Kristal yapı belirli bir düzen içerisinde bir araya gelen atomların bu düzenlerini üç boyutta periyodik olarak devam ettirmeleri sonucu oluşur [71, 74]. Kristal yapının bu düzende tekrarlanan en küçük hacimsel birimine birim hücre adı verilir. Kristal örgü birim hücrelerin yan yana gelmesiyle meydana gelir. Bu kristal örgü bir kafes olarak düşünülebilir. Birim hücre kristal örgünün bütün geometrik özelliklerini taşıdığı için birim hücrenin yapı düzenini kolayca tarif edebiliriz. Şekil 2.1’de bir kristal örgü ve birim hücresi gösterilmektedir.

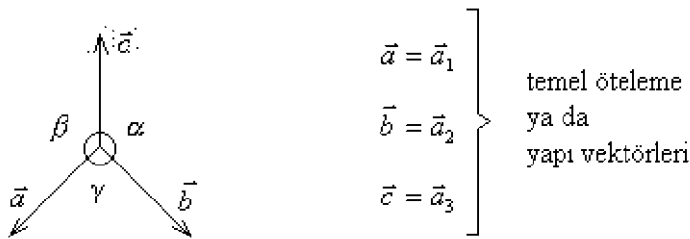


Şekil 2.1. Metal kristal örgüsü, birim hücresi ve örgü (kafes) noktaları.

Kristal örgü içerisinde atomların bulunduğu yerlere örgü noktaları diğer bir adıyla baz adı verilir. Atomlar birim hücrenin köşelerinde, merkezinde veya her bir yüzeyinde bulunabilir. Bir uzay örgüsünün her noktasına bir baz yerleştirilerek kristal yapı elde edilir. Bu yapıyı özetlersek,

$$\text{Kristal Yapı} = \text{Örgü} + \text{Baz}$$

şeklinde tanımlanabilir. 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 2.2’de bir birim hücrenin örgü parametreleri gösterilmektedir [71].



Şekil 2.2. x, y, z koordinat eksenlerine sahip bir birim hücrenin, kenar uzunlukları ve eksenler arası açıları.

Üç boyutlu bir kristalde bir örgü, $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlanabilir. Buna göre, atomların dizilişi bir $\vec{r}$ konumlu yerde nasıl ise,

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.1)$$

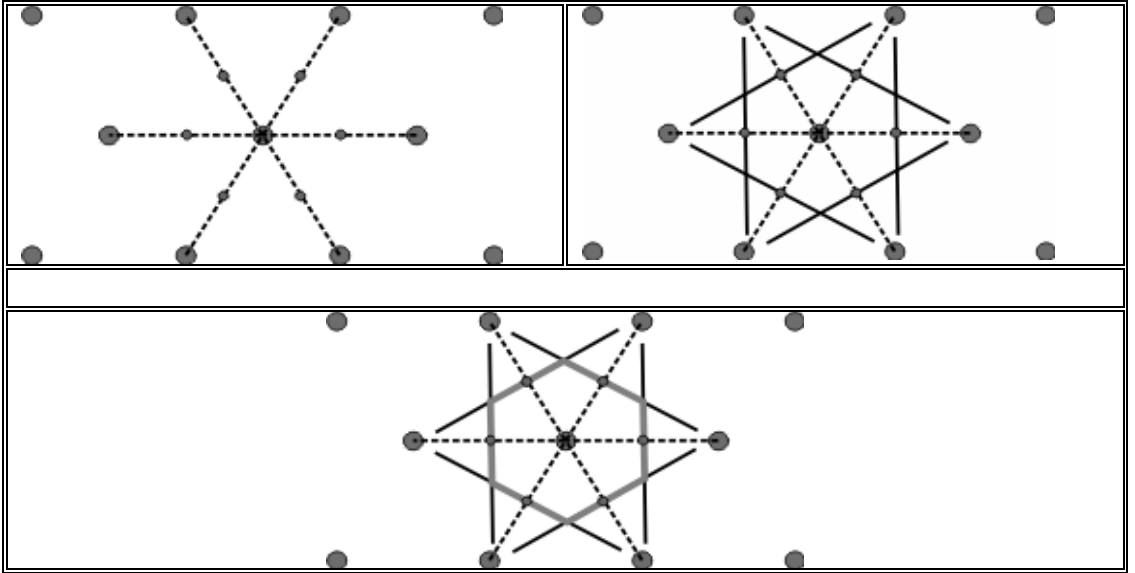
olan $\vec{r}'$ konumlu bir yerde de aynı olur. Buradaki n_1 , n_2 ve n_3 her değeri alabilen üç tamsayıdır. Eşitlik 2.1 ile tanımlanan $\vec{r}'$ noktaları kümesine örgü denir. Herhangi iki $\vec{r}$ ve $\vec{r}'$ noktalarından bakıldığında, atomların dizilişi aynı olacak şekilde $\{n_1, n_2, n_3\}$ tamsayı üçlüsü bulunabiliyorsa $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ vektörlerine *ilkel öteleme vektörleri* denir. Bu tanıma göre, kristalin yapıtaşı olabilecek en küçük hücre bu ilkel öteleme vektörleriyle oluşturulur. Öteleme, kristallerin önemli bir özelliğidir. Tüm öteleme seti uzayda bir örgü oluşturur ve bu uzaydaki bir örgü öteleme operasyonu

$$\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.2)$$

ile gösterilen bir kristal öteleme vektörü ile tanımlanır. Örgü üzerindeki herhangi iki nokta bu tür bir vektörle ötelenebilir. $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ ilkel eksenleri ile tanımlanan paralelkenar prizmaya ilkel hücre adı verilir. İlkel hücre kristal öteleme işlemini tekrarlamak suretiyle tüm uzayı doldurur. Eksenleri $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ olan bir paralelkenar prizmanın hacmi, vektör analizinden bilindiği üzere

$$V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (2.3)$$

şeklinde olur. İlkel hücre seçiminde başka bir hücre türü de Wigner-Seitz (WS) hücresidir ve Şekil 2.3'te bu hücre yapısı gösterilmiştir. Bu hücre orijine göre simetriktir ve mümkün olan en küçük alanlı hücredir. Düzlemde böyle bir ilkel hücreyi kurmak için, merkez olarak bir örgü noktası seçilir ve bu noktadan öteki en yakın diğer örgü noktalarına bir doğru çizilir. Bu doğruların orta dikmeleri olan doğruları çizilir. Böylece oluşan en küçük hacimli bölge Wigner-Seitz (WS) ilkel hücresi olur [71-73].



Şekil 2.3. Wigner-Seitz ilkel hücresi (WS).

2.1.1. Örgü çeşitleri

Örgü öteleme vektörlerinin boyları ve aralarındaki ϕ açısının değerinde bir kısıtlama olmadığı takdirde olabilecek örgü türü sayısı sınırsızdır. Genel olarak, belirli kısıtlamalar sonucu elde edilen örgü türlerine Bravais örgüleri adı verilir. İki boyutta beş adet Bravais örgüsü vardır. Bunlar Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. İki boyutta beş örgü türü [71, 72].

Örgü Türü	Örgü Sayısı	Birim Hücre Eksen ve Açılarının Özellikleri
Kare Örgü	1	$a_1 = a_2 ; \phi = 90^\circ$
Altıgen Örgü	1	$a_1 = a_2 ; \phi = 120^\circ$
Dikdörtgen Örgü	1	$a_1 \neq a_2 ; \phi = 90^\circ$
Merkezli Dikdörtgen Örgü	2	$a_1 \neq a_2 ; \phi = 90^\circ$

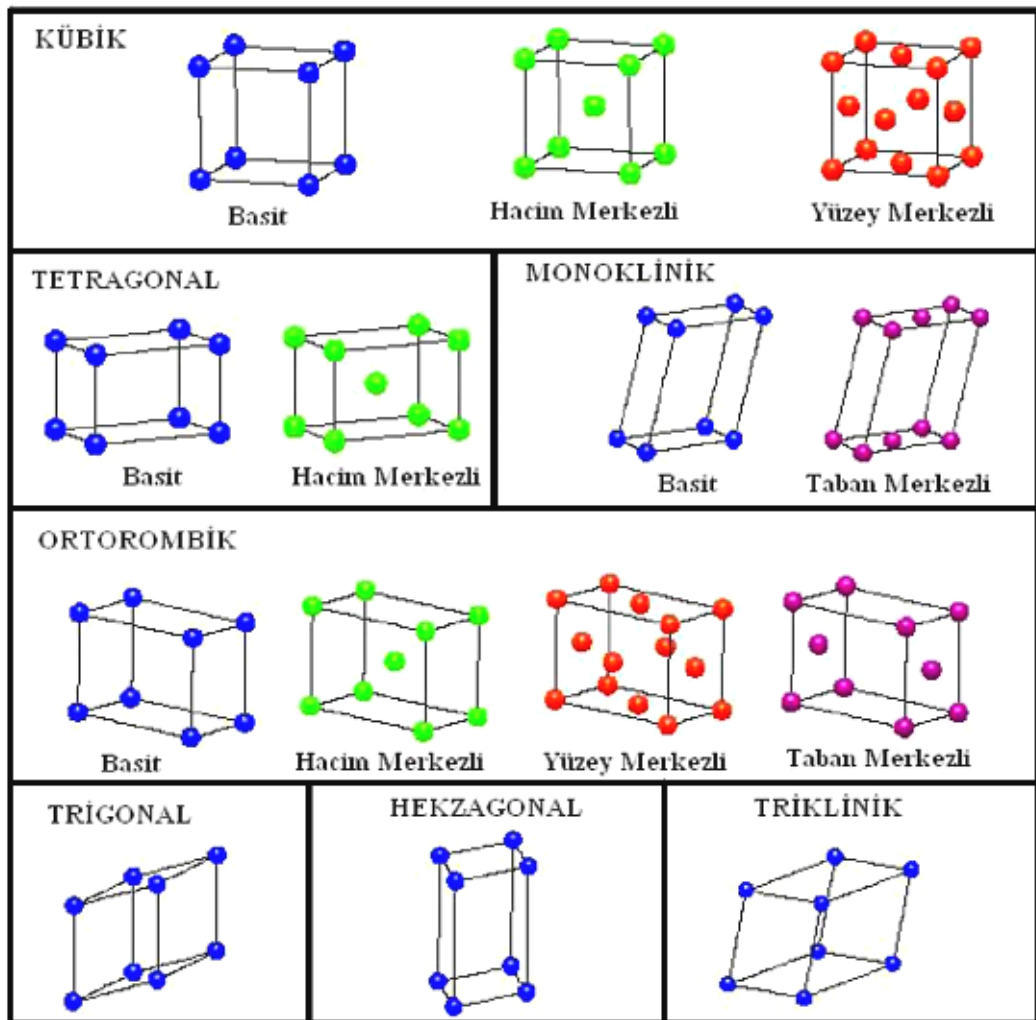
Örgü parametrelerinin farklı kombinasyonları sonucu ortaya çıkan ve farklı geometrik şekillere sahip kristal sistemleri mevcuttur. Kübik, hekzagonal, tetragonal, rombohedral, ortorombik, monoklinik ve triklinik olmak üzere yedi adet kristal sistemi vardır. Bu yedi kristal sistemine ait toplam 14 farklı Bravais örgü tanımlanmaktadır ve geometrisi Şekil 2.4’te gösterilmektedir. Çizelge 2.2’de bu kristal sistemde tanımlanan bu örgülerin birim hücre eksenleri ve arasındaki açılar verilmiştir.

Çizelge 2.2. Üç boyutta 14 örgü türü [71, 72].

Sistem	Örgü Sayısı	Birim Hücre Eksen ve Açılarının Özellikleri
Triklinik	1	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 ; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	2	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ortorombik	4	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = \gamma$
Tetragonal	2	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	3	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = \gamma = 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hekzagonal	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Kübik kristal sistemin basit kübik, yüzey merkezli kübik ve hacim merkezli kübik olmak üzere üç farklı tipi vardır.

Tetragonal kristal sistemin basit tetragonal ve hacim merkezli tetragonal olmak üzere iki farklı tipi vardır. Ortorombik kristal sistemin basit ortorombik, hacim merkezli ortorombik, taban merkezli ortorombik ve yüzey merkezli ortorombik olmak üzere dört farklı tipi vardır. Monoklinik kristal sistemin basit monoklinik ve taban merkezli monoklinik olmak üzere iki farklı tipi vardır [71].

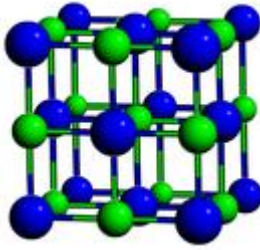


Şekil 2.4. Yedi kristal sisteme ait toplam 14 farklı kristal örgü geometrisi.

2.2. Basit Kristal Yapı Türleri

Atomların yerleşiminin geometrisine bağlı olarak değişen birçok kristal yapı türü mevcuttur ve katıların fiziksel özellikleri genellikle kristalin yapı türüne bağlı olduğundan, bu yapıların bilinmesi oldukça önemlidir [71, 75]. Bu kısımda tez çalışmasında kullandığımız bazı kristal yapı türleri özetlenmiştir.

2.2.1. Sodyum klorür (B1) yapı



Şekil 2.5. Sodyum klorür yapı.

Uzay grubu $Fm\bar{3}m$ (225) olan Sodyum klorür ($NaCl$) kristal yapısı Şekil 2.5’de gösterilmiştir. Bravais örgüsü yüzey merkezli kübik (fcc) tir. Aralarındaki uzaklık küpün cisim köşegeninin yarısı kadar olan bir Na ve Cl atomundan oluşur.

$NaCl$ kristalinde, her bir sodyum iyonu (ya da klor iyonu) 6 tane klor iyonu ile çevrilidir.

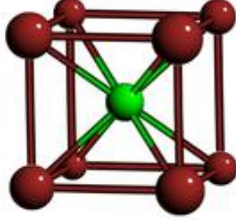
Her ilkel küpte dört $NaCl$ birimi olup atomların konumları:

Na 0.00000000 0.00000000 0.00000000

Cl 0.50000000 0.50000000 0.50000000

şeklindedir. Bu yapıya $AgCl$, BaS , CaO , $DyAs$, GdN , LiF , MgO , NaF , RbF , SrO , $TbTe$, UC , YbO , ZrO gibi bileşikler örnek olarak verilebilir [71, 76].

2.2.2. Sezyum klorür (B2) yapı



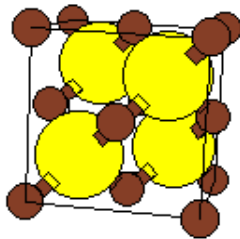
Şekil 2.6. Sezyum klorür yapı.

Uzay grubu $Pm\bar{3}m$ (221) olan Sezyum klorür ($CsCl$) kristal yapısı Şekil 2.6'da gösterilmiştir. $CsCl$ yapı cisim merkezli kübik (bcc) olup buna karşılık gelen Bravais örgüsü de basit kübik yapıdır. Her atom karşı cinsten atomların oluşturduğu bir kübün merkezindeymiş gibi görülebilir. Bu durumda, en yakın komşu sayısı sekizdir. $CsCl$ yapının atomik koordinatları:

Cs	0.00000000	0.00000000	0.00000000
Cl	0.50000000	0.50000000	0.50000000

şeklindedir. Bu yapıya $CsBr$, CsI , $RbCl$, $AlCo$, $AgZn$, $BeCu$, $MgCe$, $RuAl$, $SrTi$ bileşikleri örnek olarak verilebilir [71, 76].

2.2.3. Çinko sülfür (B3) yapı



Şekil 2.7. Çinko sülfür yapı.

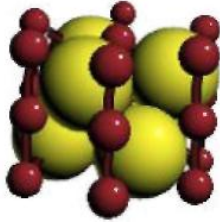
Uzay grubu $F43m$ (216) olan Çinko sülfür (ZnS) kristal yapısı Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Bravais örgüsü yüzey merkezli kübik (fcc) dir. Her atomun çevresinde karşı cinsten dört atom düzgün bir dikdörtgenin köşelerinde bulunur.

Atomik koordinatları:

Zn 0.00000000 0.00000000 0.00000000
S 0.25000000 0.25000000 0.25000000

şeklindedir. Bu yapıya AlAs, AlP, BeS, BeTe, BN, CdS, CuCl, GaAs, HgS, HgTe, InAs, MnS, SiC, ZnSe, ZnTe gibi bileşikler örnek olarak verilebilir [71, 76].

2.2.4. Nikel arsenik ($B8_1$) yapı



Şekil 2.8. Nikel arsenik yapı.

Uzay grubu $P6_3/mmc$ (194) olan Nikel arsenik (NiAs) kristal yapısı Şekil 2.8’de gösterilmiştir. NiAs ($B8_1$) yapı yüzey merkezli kübik (fcc) olup buna karşılık gelen Bravais örgüsü de hekzagonaldır. Üst ve alt paralelkenarların köşelerinde oturan atomlar bu kristalin örgüsünün hekzagonal olduğunu işaret etmektedir.

Nikel arsenik kristal yapının da ilkel birim hücresinde 4 tane atom vardır ve bu yapının atomik koordinatları:

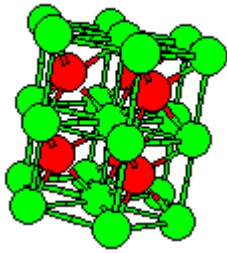
Ni 0.00000000 0.00000000 0.00000000
Ni 0.00000000 0.00000000 0.50000000

As 0.33333333 0.66666667 0.25000000

As 0.66666667 0.33333333 0.75000000

şeklindedir. Bu yapıya AuSn, CoTe, CrSe, CuSn, FeS, IrS, MnAs, NiSn, PdSb, PtB, RhSn, VP, ZrTe ve NiAs gibi bileşikler örnek olarak verilebilir [71, 76].

2.2.5. Tungsten karbür (B_h) yapı



Şekil 2.9. Tungsten karbür yapı.

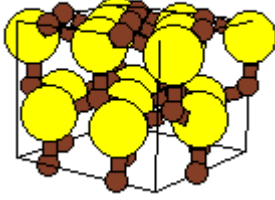
Uzay grubu $P6m2$ (187) olan Tungsten karbür (WC) kristal yapısı Şekil 2.9'da gösterilmiştir. Bu yapı yüzey merkezli kübik (fcc) olup buna karşılık gelen Bravais örgüsü de hekzagonaldır. Atomik koordinatları:

W 0.00000000 0.00000000 0.00000000

C 0.66666666 0.33333333 0.50000000

şeklindedir. Bu yapıya AlSn, BIr, MoC, MoP, NbS, WN, TaS, TiS, TeZr bileşikleri örnek olarak verilebilir [71,76].

2.2.6. Wurtzite (B4) yapı



Şekil 2.10. Wurtzite yapı.

Uzay grubu $P6_3mc$ (186) olan Wurtzite (B4) kristal yapısı Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Bu yapı yüzey merkezli kübik (fcc) olup buna karşılık gelen Bravais örgüsü hekzagonaldır.

Atomik koordinatları:

Zn 0.33333333 0.66666667 0.00000000

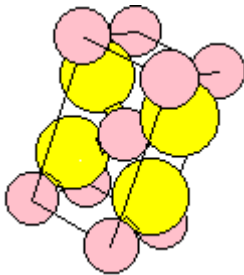
Zn 0.66666667 0.33333333 0.50000000

S 0.33333333 0.66666667 0.37480000

S 0.66666667 0.33333333 -0.12520000

şeklinde. Bu yapıya ZnO, SiC, AlN, BN, C bileşikleri örnek olarak verilebilir [71, 76].

2.2.7. PtS (B17) yapı



Şekil 2.11. PtS yapı.

Uzay grubu $P4_2/mmc$ (131) olan PtS (B17) kristal yapısı Şekil 2.11’de verilmiştir. Bu yapı yüzey merkezli kübik (fcc) yapı olup Bravais örgüsü tetragonaldır. Atomik koordinatları:

Pt 0.00000000 0.50000000 0.00000000

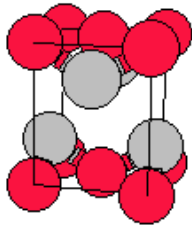
Pt 0.50000000 0.00000000 0.50000000

S 0.00000000 0.00000000 0.25000000

S 0.00000000 0.00000000 0.75000000

şeklindedir. Bu yapıya BiIn, FeSe, FeS, OSn bileşikleri örnek olarak verilebilir [71, 76].

2.2.8. PbO (B10) yapı



Şekil 2.12. PbO yapısı.

Uzay grubu $P4/nmm$ (129) olan PbO (B10) kristal yapısı Şekil 2.12’de gösterilmiştir. Bu yapı yüzey merkezli kübik (fcc) yapı olup Bravais örgüsü tetragonaldır.

Atomik koordinatları:

Pb 0.25000000 0.25000000 0.23420006

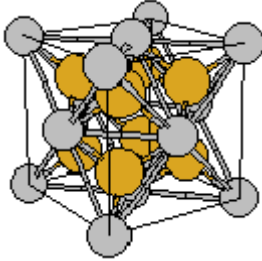
Pb 0.75000000 0.75000000 -0.23420006

O 0.25000000 0.75000000 0.00000000

O 0.75000000 0.25000000 0.00000000

şeklindedir. Bu yapıya Pt_4S_4Se bileşiği örnek olarak verilebilir [71, 76].

2.2.9. Fluorite (C1) yapı



Şekil 2.13. Fluorite yapı.

Uzay grubu $Fm\bar{3}m$ (225) olan Fluorite (C1) kristal yapısı Şekil 2.13’de gösterilmiştir.

Bu yapı cisim merkezli kübik (bcc) yapı olup Bravais örgüsü kübiktir.

Atomik koordinatları:

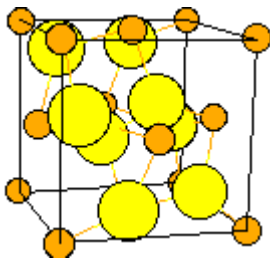
Ca 0.00000000 0.00000000 0.00000000

F 0.25000000 0.25000000 0.25000000

F 0.75000000 0.75000000 0.75000000

şeklindedir. Bu yapıya AmO_2 , $AuAl_2$, $AuIn_2$, BaF_2 , Be_2B , CO_2 , CdF_2 , CeO_2 , $CoSi_2$, EuF_2 , HgF_2 , Ir_2P , Li_2O , Na_2O , $NiSi_2$, $PtAl_2$, Rb_2O , $SrCl_2$, $SrCl_2$, SrF_2 , ThO_2 , ZrO_2 bileşikleri örnek olarak verilebilir [71,76].

2.2.10. Pyrite (C2) yapı



Şekil 2.14. Pyrite yapı.

Uzay grubu $Pa\bar{3}$ (205) olan Pyrite (C2) kristal yapısı Şekil 2.14’de gösterilmiştir. Bu yapı cisim merkezli kübik (bcc) yapı olup Bravais örgüsü kübiktir.

Atomik koordinatları:

Fe 0.0000 0.0000 0.0000

Fe 5.4070 0.0000 0.0000

Fe 0.0000 5.0000 5.4070

Fe 0.0000 5.4070 0.5407

Fe 0.0000 0.0000 0.4070

Fe 5.4070 0.0000 5.4070

Fe 5.4070 5.4070 0.0000

Fe 5.4070 5.4070 5.4070

S 2.0871 2.0871 2.0871

S 3.3199 3.3199 3.3199

Fe 0.0000 2.7035 2.7035

Fe 5.4070 2.7035 2.7035

S 4.7906 0.6164 3.3199

S 0.6164 4.7906 2.0871

Fe 2.7035 0.0000 2.7035

Fe 2.7035 5.4070 2.7035

S 3.3199 4.7906 0.6164

S 2.0871 0.6164 4.7906

Fe 2.7035 2.7035 0.0000

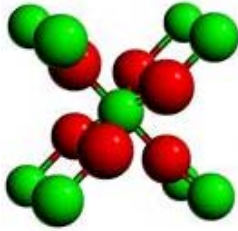
Fe 2.7035 2.7035 5.4070

S 0.6164 3.3199 4.7906

S 4.7906 2.0871 0.6164

şeklindedir. Bu yapıya AuSb₂, CaC₂, CoS₂, MnS₂, NiS₂, NiSe₂, OsS₂, OsTe₂, PdAs₂, PtAs₂, PtBi₂, RhSe₂, RuS₂ bileşikleri örnek olarak verilebilir [71, 76].

2.2.11. Rutile (C4) yapı



Şekil 2.15. Rutile yapı.

Uzay grubu $P4_2/mnm$ (136) olan Rutile (C4) kristal yapısı Şekil 2.15’de gösterilmiştir. Bu yapı yüzey merkezli kübik (fcc) yapı olup Bravais örgüsü tetragonalıdır.

Atomik koordinatları:

Ti 0.00000000 0.00000000 0.00000000

Ti 0.50000000 0.50000000 0.50000000

O 0.30530000 0.30530000 0.00000000

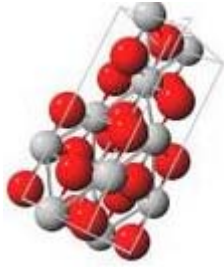
O -0.30530000 -0.30530000 0.00000000

O 0.80530000 0.19470000 0.50000000

O 0.19470000 0.80530000 0.50000000

şeklindedir. Bu yapıya CoF_2 , MgF_2 , MnF_2 , NiF_2 , ZnF_2 , GeO_2 , IrO_2 , MoO_2 , PbO_2 , SiO_2 (Stishovite), SnO_2 (Cassiterite), TaO_2 , WO_2 bileşikleri örnek olarak verilebilir [71, 76].

2.2.12. Anatase (C5) yapı



Şekil 2.16. Anatase yapı.

Uzay grubu $I4_1/\text{amd}$ (141) olan Anatase (C5) kristal yapısı Şekil 2.17’de gösterilmiştir. Bu yapı yüzey merkezli kübik (fcc) yapı olup Bravais örgüsü tetragonaldır.

Atomik koordinatları:

Ti	-0.12500000	0.62500000	0.25000000
Ti	0.12500000	0.37500000	0.75000000
O	-0.08310000	0.16690000	0.16620000
O	-0.33310000	0.41690000	0.66620000
O	0.08310000	-0.16690000	0.83380000
O	0.33310000	0.58310000	0.33380000

Şeklindedir [71,76].

2.2.13. MoS₂ (C7) yapı



Şekil 2.17. MoS₂ yapı.

Uzay grubu $P6_3/mmc$ (194) olan MoS₂ (C7) kristal yapısı Şekil 2.17’de gösterilmiştir. Bu yapı yüzey merkezli kübik (fcc) olup buna karşılık gelen Bravais örgüsü de hekzagonaldır

Atomik koordinatları:

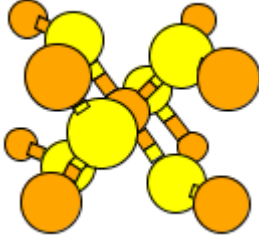
```

Mo  0.33333333  0.66666667  0.25000000
Mo  0.66666667  0.33333333  0.75000000
S   0.33333333  0.66666667  0.62000000
S   0.66666667  0.33333333  0.12000000
S   0.66666667  0.33333333 -0.62000000
S   0.33333333  0.66666667 -0.12000000

```

şeklindedir. Bu yapıya AlS₆Ta₃, CdS₂Ta, BPt₂, MoSe₂, MoTe₂, NbSe₂, S₂Ta, S₂W, Se₂Ta, Se₂W, Te₂W bileşikleri örnek olarak verilebilir [71, 76].

2.2.14. Marcasite (C18) yapı



Şekil 2.18. Marcasite yapı.

Uzay grubu $Pn\bar{m}$ (58) olan Marcasite (C18) kristal yapısı Şekil 2.18’de gösterilmiştir. Bu yapıya karşılık gelen Bravais örgü de ortorombiktir.

Atomik koordinatları:

Fe 0.00000000 0.00000000 0.00000000

Fe 0.50000000 0.50000000 0.50000000

S 0.20000000 0.37800000 0.00000000

S -0.20000000 -0.37800000 0.00000000

S 0.30000000 0.87800000 0.50000000

S 0.70000000 0.12200000 0.50000000

şeklindedir. Bu yapıya As_2Co , $CrSb_2$, $NiSb_2$, CuS_2 , FeP_2 , $RuTe_2$ bileşikleri örnek olarak verilebilir [71, 76].

2.3. Brillouin Bölgesi ve İndirgenemeyen Brillouin Bölgesi

İlkel hücre, süper hücre gibi minimum sayıda atom içerir ve sonsuz boyutta periyodik madde gereklidir. İlkel hücreleri araştırmak için en genel yol ilkel hücrenin en az hacimde olması fakat ihtiyacımız olan bütün bilgileri içermesidir. Bu kavram Wigner – Seitz hücresi olarak adlandırılır. Basitce ilkel hücreyi ters uzayda tanımlayabiliriz. Buna Brillouin bölgesi denir. Brillouin bölgesi metallerin band teorisinde merkezi bir rol oynar. Brillouin bölgesinin önemli birçok noktası kendine

özgü isimler alır. Bu noktalardan en önemlisi $k = 0$ noktasıdır. k uzayında bu bölgeye Γ noktası adı verilir. Brillouin bölgesinin hacmi ile ilkel hücrenin hacmi arasındaki bağıntı gerçek uzayda Wigner–Seitz yapısı ile tanımlanır. (77)

$$V_{BZ} = \frac{(2\pi)^3}{V_{cell}} \quad (2.4)$$

Yani Birinci Brillouin bölgesi (BZ) ters örgünün Wigner-Seitz hücresidir. Merkezden karşılıklı örgü noktalarına vektörlerin dikey ikili vektörleri olan düzlemler tarafından tanımlanır. Bu Bragg durumu elastik dağılma için [65,68] gerçekleştirildiği düzlemler üzerindedir. BZ üzerinden alınan integraller, sadece İndirgenemeyen Brillouin bölgesi (IBZ) üzerinden alınan integrallerle yer değiştirebilir. Örneğin, toplam enerjide gerekli olan toplamalar;

$$\bar{f}_i = \frac{1}{N_k} \sum_k f_i(k) \quad (2.5)$$

$$\bar{f}_i = \sum_k^{IBZ} w_k f_i(k) \quad (2.6)$$

formuna sahiptir. Yoğunluk ise;

$$n(r) = \frac{1}{N_k} \sum_k n_k(r) = \frac{1}{N_{grup}} \sum_{R_n} \sum_k^{IBZ} w_k n_k(R_n r + t_n) \quad (2.7)$$

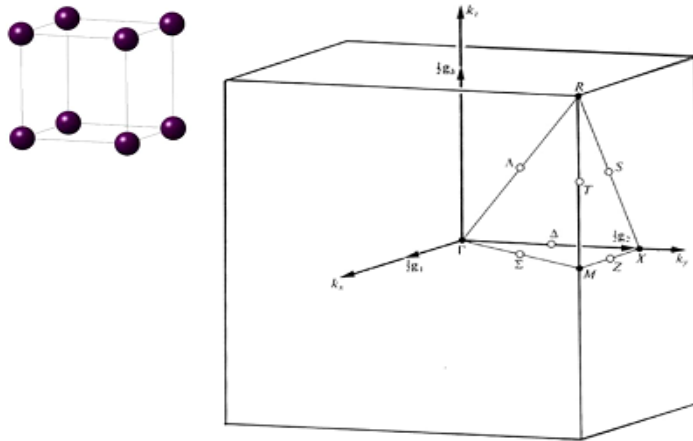
biçiminde yazılabilir. Simetri işlemleri kullanılarak hesaplamalar basitleştirilebilmektedir. İyi bir örnek, kübik kristallere uygulanan Monkhorst-Pack “mesh” leridir; burada 48 simetri işlemi (operasyonu) vardır, öyleki IBZ, toplam BZ’unun 1/48’i olur. $N_i = 2$ ile tanımlanan bir setin BZ’u içinde $2^3 = 8$ tane nokta vardır; ki bu IBZ’u içinde 1 tek noktaya indirgenir. Benzer şekilde BZ içinde $N_i = 4$ için $4^3 = 64$ nokta olacak bu da IBZ içinde 2’ye inecektir. $N_i = 6$ için $6^3 = 216$ ve BZ’undaki nokta sayısı IBZ’unda 10 olacaktır. Örnek olarak, fcc için 2-nokta seti

$(2\pi/a) (1/4, 1/4, 1/4)$ ve $(2\pi/a) (1/4, 1/4, 3/4)$ olarak alındığında özellikle yarıiletkenlerin enerjilerini doğru olarak verdiği görülmüştür. 10-nokta setinin pek çok malzeme özelliğinin hesaplanmasında yeterli olduğu görülmüştür [71, 78].

2.4. Yüksek Simetri Noktaları

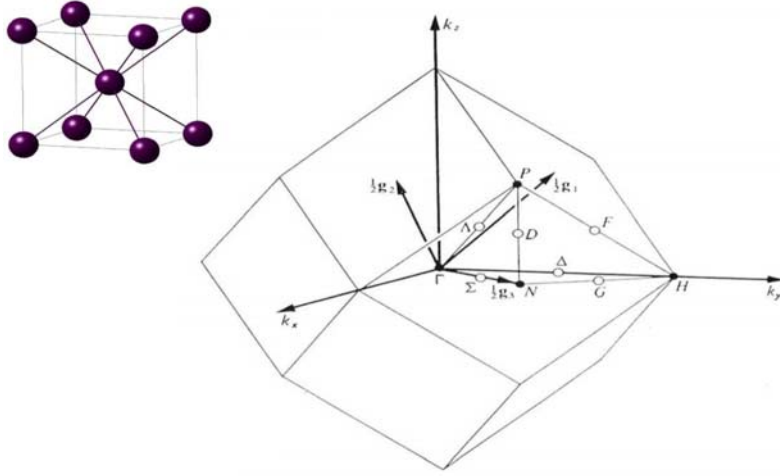
Aşağıda üç boyuttaki bazı kristal yapılar için yüksek simetrik yapıların Birinci Brillouin Bölgeleri ve Yüksek Simetri Noktaları verilmiştir.

Basit kübik yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları Şekil 2.19'de gösterilmiştir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde; $\Gamma (0,0,0)$; $X (0,1/2,0)$; $M (1/2,1/2,0)$; $R (1/2,1/2,1/2)$ şeklindedir [71, 79].



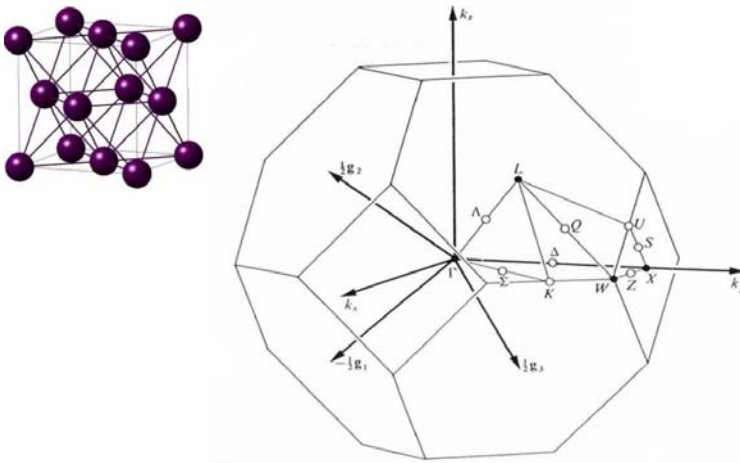
Şekil 2.19. Basit kübik yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.

Cisim merkezli kübik yapı için Birinci Brillouin Bölgesin ve yüksek simetri noktaları Şekil 2.20'de gösterilmiştir. Yüksek simetri noktaları gerçek uzayda yüzey merkezli kübik yapının Wigner-Seitz hücresidir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde; $\Gamma (0,0,0)$; $H (1/2,-1/2,1/2)$; $P (1/4,1/4,1/4)$; $N (0,0,1/2)$ şeklindedir [71, 79].



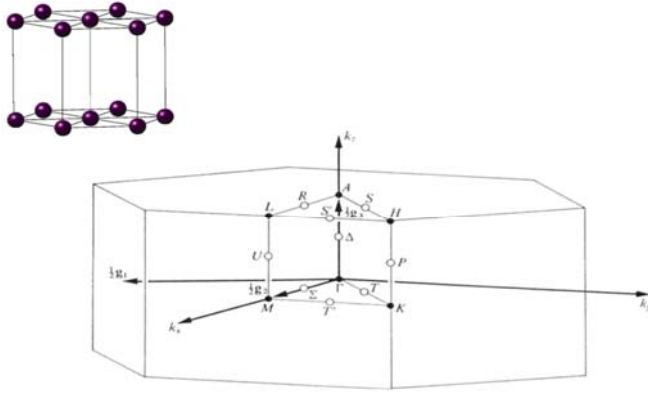
Şekil 2.20. Cisim merkezli kübik yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.

Yüzey merkezli kübik yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları Şekil 2.21’de gösterilmiştir. Yüksek simetri noktaları gerçek uzayda cisim merkezli kübik yapının Wigner-Seitz hücresidir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde; Γ (0,0,0); L (1/2,1/2,1/2); X (1/2,0,1/2); W (1/2,1/4,3/2); K (3/8,3/8,3/4) şeklindedir [71, 79].



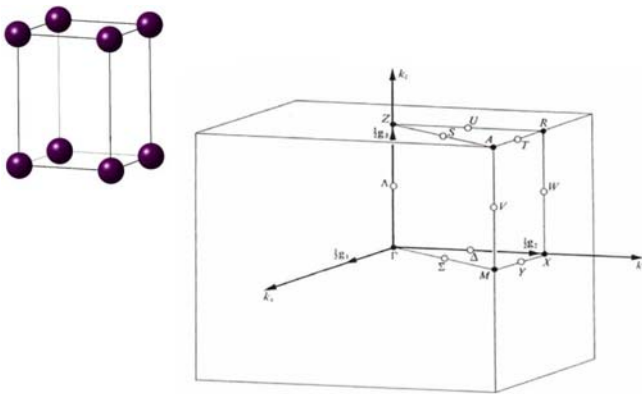
Şekil 2.21. Yüzey merkezli kübik yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.

Hekzagonal yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları Şekil 2.22de gösterilmiştir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde; Γ (0,0,0); A (0,0,1/2); M (0,0,1/2); L (0,1/2,1/2); K (-1/3,2/3,0); H (-1/3,2/3,1/2) şeklindedir [71, 79].



Şekil 2.22. Hekzagonal yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.

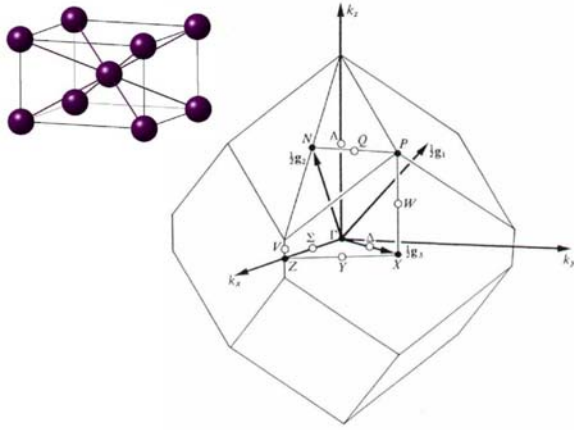
Basit tetragonal yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları Şekil 2.23de gösterilmiştir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde; Γ (0,0,0); M (1/2,0,0); Z (0,0,1/2); A (1/2,1/2,1/2); R (0,1/2,1/2); X (0,1/2,0) şeklindedir [71, 79].



Şekil 2.23. Basit tetragonal yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.

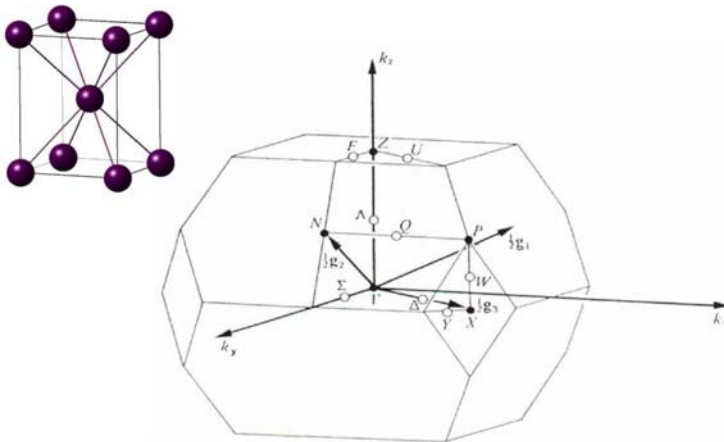
Cisim merkezli tetragonal ($c < a$) yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları Şekil 2.24de gösterilmiştir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde;

$\Gamma (0,0,0)$; $N (0,1/2,0)$; $X (0,0,1/2)$; $Z (-1/2,1/2,1/2)$; $P (1/4,1/4,1/4)$ şeklindedir [71, 79].



Şekil 2.24. Cisim merkezli tetragonal ($c < a$) yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.

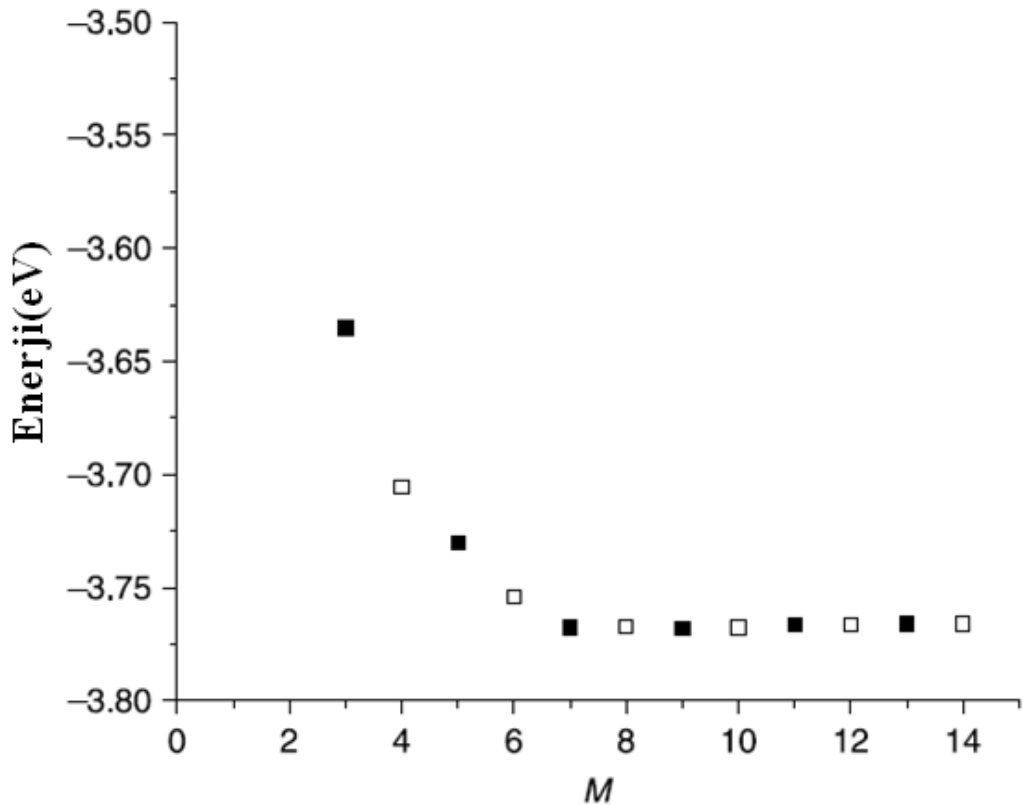
Cisim merkezli tetragonal ($c > a$) yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları Şekil 2.25de gösterilmiştir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde; $\Gamma (0,0,0)$; $N (0,1/2,0)$; $X (0,0,1/2)$; $Z (-1/2,1/2,1/2)$; $P (1/4,1/4,1/4)$ şeklindedir [71, 79].



Şekil 2.25. Cisim merkezli tetragonal ($c > a$) yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.

2.5. Birilloin Bölgesinde Seçilen k Noktaları

Geniş bir şekilde kullanılan çözüm 1776'da Monkhorst ve Pack tarafından geliştirildi. Birçok DFT paketinde seçilen k noktaları bu yöntemle dayanır. Bu yöntemi kullanmak için ters uzayda her yön için kaç tane k noktasının kullanıldığını belirtmek gerekir. Süper hücreler ile hesaplamalar için her örgü vektörünün aynı uzunluğa sahip olması ve ayrıca her ters örgü vektörünün aynı uzunlukta olması gerekir. Eğer her yön için M tane k noktası kullanıldıysa hesaplamalar için $M \times M \times M$ tane k noktası gerekir. Bu sayısal çözümlemenin integrasyonu açıktır ki; eğer $M > N$ ise $M \times M \times M$ tane k noktasının hesaplaması $N \times N \times N$ tane k noktasının hesaplamasından daha doğru bir sonuç verecektir [77].



Şekil 2.26. Seçilen farklı k değerlerine karşılık hesaplanan enerji değerleri.

Şekil 2.26de çizilen grafikte enerjiler görülmektedir. M 8'den büyük olduğu zaman toplam enerji k noktalarının sayısından bağımsız olarak değiştiği görülmüştür. M için enerjideki değişiklik 0.003 eV 'dan daha azdır. k noktalarının daha küçük sayıları için enerji değişimi k noktalarının sayısı ile değişir. k noktalarının sayısı iyi yakınsayan sonuç için yeterli değildir [77].

Bu grafiğin enerji hesaplamaları için geçen zamana bakılmıştır. Sadece bir k noktası içeren hesaplamalar yakınsayan çözümlerden 20 kez daha kısadır. Tuhaf bir sonuç olarak eğer M tek bir sayı ise hesaplamalarda geçen zaman miktarı M ve $M+1$ için aynıdır. Hesaplamalarda böyle bir durumun gerçekleşmesi kusursuz bir fcc katısında birçok simetri varlığının avantajıdır. Bu simetriler, ters uzaydaki bütün brillouin bölgesinin değerlendirilmesine ihtiyaç duymayan integrallerdir. Bunun yerine sadece bölgenin azalan bir kısmı değerlendirilir. Bu k uzayında azalan kısım indirgenemeyen Brillouin bölgesi olarak (IBZ) adlandırılır. Kusursuz fcc kristali gibi çok simetrik maddelerde sadece IBZ kullanılarak sayısal efor büyük ölçüde azalır. Örneğin Brillouin bölgesindeki $10 \times 10 \times 10$ Monkhorst – Pack maddesi için sadece k uzayındaki 35 yabancı nokta IBZ içindedir. Monkhorst - Pack yaklaşımında kullanılan M 'nin tek bir değeri IBZ nin sınırları üzerinde bazı k noktalarını içerir. M 'nin çift değerleri sadece IBZ içindeki k noktalarını verir [77].

2.6. Kesilim Enerjisi

Bloch teorimine göre periyodik yapıda olan bir katı içerisindeki her bir elektronik dalga fonksiyonu, periyodik ve dalga kısmı şeklinde iki ayrı fonksiyonun çarpımı olarak yazılabilir. Bloch teorisi Schrödinger denkleminin çözümünü anlatır. Buna göre bir süper hücre için dalga fonksiyonu şu şekildedir [77].

$$\phi_k(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_k(\vec{r}) \quad (2.8)$$

$u_k(\vec{r})$ uzay da süper hücre ile aynı periyodikliktedir. $u_k(\vec{r})$ 'nin periyodikliği özel bir düzlem dalgası seti için geliştirilebilir.

$$u_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] \quad (2.9)$$

Buradaki tüm vektörlerin özeti $\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3$ olarak tanımlanır. m_i değerleri tam sayıdır. Ters uzayda $\vec{G}$ olarak tanımlanan bu vektörler seti gerçek uzayda örgü vektörü olarak tanımlanır. Yukarıda verilen iki denklem birleştirildiğinde;

$$\phi_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (2.10)$$

Bu ifadeye göre değerlendirilen çözümde k uzayı $\vec{G}$ 'nin izinli değerlerinin sonsuz sayısını içerir. Bu hiç pratik bir hesaplama değildir. Neyseki denklem 2.10'da beliren fonksiyon Schöridinger denkleminin basit bir şekline sahiptir. Bu çözüm kinetik enerji ile ilgilidir.

$$E = \frac{h^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \quad (2.11)$$

Düşük enerjiler için yapılan mantıklı çözümler yüksek enerji ile yapılan çözümlerden fiziksel olarak daha önemlidir. Sonuç olarak yukarıdaki denklemden toplam çıkarıldığında denklem diğer değerden daha az kinetik enerji içeren bir çözüm olur.

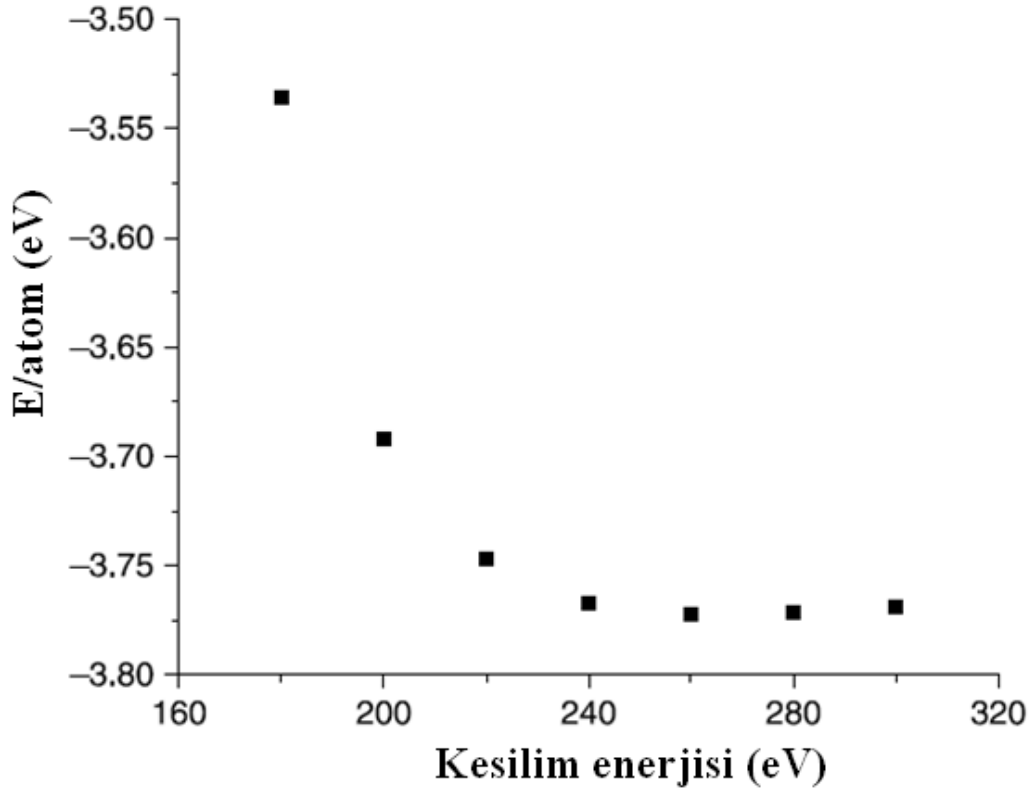
$$E_{cut} = \frac{h^2}{2m} G_{cut}^2 \quad (2.12)$$

Sonsuz toplamın azalması ;

$$\phi_k(\vec{r}) = \sum_{|\vec{G}+\vec{k}| < \vec{G}_{cut}} c_{\vec{k}+\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (2.13)$$

Bu ifade k 'nın farklı değerleri için farklı sayılar içerir. Bu tartışma DFT hesaplamalarında tanımlanması gereken bir değişkenin girişidir. Bu değişkenin adı

kesim enerjisidir ve E_{cut} ile gösterilir. Birçok yolla bu ifade k noktalarının tanımından daha kolaydır. Sadece k noktaları ile hesaplamalarda kullanılan kesim enerjisini anlatmak iyi bir yoldur [77].



Şekil 2.27. Seçilen farklı kesilim enerjilerine karşılık hesaplanan enerji değerleri.

Şekil 2.27.'deki örnekte gösterilen fcc Cu'nun yakınsama enerjisi hesaplamalarda kesim enerjisi gibi değişkendir. Birçok durumda ihmal edilen kesim enerjisi her element için tayin edilir ve en büyük kesim enerjisi süper hücre içindeki atomlar için bütün kesim enerjisi gibi tayin edilir. Çoklu sistemler için DFT hesaplamalarında hesaplanan enerji farklılıkları bütün hesaplamalarda kullanılan aynı kesim enerjisi olmalıdır [77].

3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

Moleküllerin veya katıların yapılarının anlaşılmasında kuantum mekaniksel kavramların hızlı bir şekilde gelişmesine karşın, elektron sayıları çok olan atomlarda, büyük moleküllerde ve katılarda analitik ve nümerik çözümler neredeyse imkânsızlaşmaktadır. Bilindiği üzere, kuantum mekaniksel bir dalga fonksiyonu, verilen bir fiziksel sistem hakkında bilginin tümünü kapsamaktadır. Bir hidrojen atomu hali için, sistemin dalga fonksiyonunu elde etmek amacıyla, Schrödinger denklemi kesin olarak çözülebilir ve buradan, sistemin izinli olan tüm enerji halleri belirlenebilir. Ne yazık ki Schrödinger denkleminin N cisimli bir sistem için çözülmesi oldukça karmaşılaşmaktadır. Bu tür problemlerin çözüme ulaşılmasında, bazı yaklaşımlarda bulunmak zorunluluğu doğmuştur.

1920’lerde Thomas ve Fermi’ nin [71, 80-83] çalışmalarını temel alan Hohenberg ve Kohn teoremleri [71, 84] ve onun devamı olan Kohn-Sham teoremleri [71, 85], Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)’nin temeli olarak ortaya atılmıştır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi çok elektronlu sistemlerin temel durum özelliklerini açıklamak için yararlı bir metottur. Bu metod temel değişken olarak, çok parçacık dalga fonksiyonu yerine, tek parçacık yoğunluğu kullanır. Böylelikle çok büyük sistemlere hesaplama kolaylığı getirmiştir.

Yoğunluk fonksiyonel teorisi özellikle metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların taban durum özelliklerini tanımlamak için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi’nin ana önerisi, çok parçacık dalga fonksiyonu tanımlanmaksızın yoğunlukların yardımı ile fermiyonların etkileştiği bir sistemi tanımlamaktadır. DFT, hesaplamalara dayalı yoğun madde fiziği ve malzeme biliminde çok yaygın, güncel ve deneylerle uyumlu sonuçlar veren bir yöntemdir [73, 86].

DFT’nin kullandığı yaklaşımda temel değişken olarak, çok-cisim dalga fonksiyonu yerine, tek cisim yoğunluğu kullanılır. $\rho(\vec{r})$ yoğunluğu sadece üç tane uzaysal

koordinatın (dalga fonksiyonunun ya da N tane koordinatının değil) fonksiyonu olduğundan, DFT çok büyük sistemleri bile hesaplama kolaylığı getirir. Çekirdek ve sistemdeki tüm diğer elektronlarla etkileşim halinde olan bireysel elektronların etkileşimlerini ele alarak başlayan Hartree-Fock teorisinin tersine, yoğunluk fonksiyoneli teorisinde bütün elektron sistemi göz önüne alınır.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi;

- Bir taban durum teorisidir.
- Uyarılmış durumlara ve zamana-bağılı potansiyellere uygulanabilmektedir.
- Açık kabuklu sistemlere ve manyetik katılara uygulanabilmektedir [87].

3.1. Çok Parçacık Problemi

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, fiziğin ve kimyanın en önemli problemlerinden biri olan çok parçacıklı karmaşık sistemlerin tam ve kesin olarak tanımlanabilmesi için çok parçacık problemini temel teorem kabul etti. Bu durumda bir kristaldeki etkileşen N_i çekirdek ve N_e elektronlardan oluşan bir sistemin Hamiltoniyeni,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - k \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} k \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} k \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (3.1)$$

şeklinde verilir. Burada M_I kütle, Z_I çekirdeklerin atom numarası, $\vec{r}_i$ ve $\vec{R}_I$ elektron ve çekirdeğin koordinatlarıdır. Elektronlar küçük harfli indislerle, çekirdekler de büyük harfli indislerle gösterilir. Birinci ve dördüncü terimler; elektron ve çekirdeğin kinetik enerjilerini, ikinci terim; çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb çekim etkileşimini ve beşinci terim ise çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşimini, üçüncü terim; elektronlar arasındaki Coulomb itme etkileşimini göstermektedir. Yukarıda tanımlanan sistem bir, çok cisim problemidir ve zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüyle belirlenir:

$$H\psi\left(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_I\}\right)=E\psi\left(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_I\}\right) \quad (3.2)$$

Burada $\psi\left(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_I\}\right)$ çok cisimli sistemin dalga fonksiyonu ve E sistemin enerjisidir.

Eşitlik 3.1'nin karmaşıklığından dolayı bu problemin çözümü şuan için oldukça zordur. Problemi çözebilmek için bazı yaklaşımlar yapmak gerekir. Bu yaklaşımlardan bir tanesi katıhal fiziği ile atomun ve molekül fiziğinde çok kullanılan Born-Oppenheimer diğer bir deyişle adyabatik yaklaşımdır [71, 86].

3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bu yaklaşım Born-Oppenheimer tarafından önerilmiş olup, bir veya iki elektronlu sistemlerden daha kompleks yapılara sahip olan sistemlerin Schrödinger denklemini çözmeye çalışır. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre çekirdek elektrondan çok daha ağır olduğu için çekirdeğin hareketi, elektronun hareketinden çok daha yavaş olur.

Başka bir ifadeyle bu yaklaşımda, N_e tane elektronun, hareket etmediği kabul edilen N_n tane çekirdeğin alanında hareket ettiği düşünülür [71, 86].

Born-Oppenheimer yaklaşımı içinde Eşitlik 3.1'de $1/M_I$ terimi çok küçük olduğundan ihmal edilir. Dördüncü terimde ihmal edilerek Born-Oppenheimer yaklaşımında dalga fonksiyonu,

$$\psi\left(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_I\}\right)=\psi_e\left(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_I\}\right)x\left(\{\vec{R}_I\}\right) \quad (3.3)$$

oluşur. Burada $\psi_e\left(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_I\}\right)$ elektronik dalga fonksiyonu ve $x\left(\{\vec{R}_I\}\right)$ nükleer dalga fonksiyonudur.

Born-Oppenheimer yaklaşımının bu birinci basamağı, sık sık sabitlenmiş çekirdek yaklaşımı olarak adlandırılır. $\psi_e(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_I\})$ parametrik bağımlılığı, çekirdeklerin tek düzen içinde sabitlenmiş ve taban durumunda olan elektronların bu durağan potansiyel içinde hareket ettiğini ifade eder.

Böylece sistemin hamiltonyeni,

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.4)$$

şeklinde yazılır.

Bu ifade, N_e tane elektronun N_I tane çekirdeğin alanındaki hareketini tanımlar. Burada elektronik hamiltoniyeni de içine alan Schrödinger denkleminin çözümü

$$H_e \psi_e(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_I\}) = E_e(\{\vec{R}_I\}) \psi_e(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_I\}) \quad (3.5)$$

şeklinde olur. Eşitlik 3.5'deki $\psi_e(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_I\})$ elektronik dalga fonksiyonudur.

Buradan da ortalama bir elektron alanına hareket eden bir çekirdeğin hamiltoniyeni,

$$(T_n + E_e(\vec{R})) \Phi(\vec{R}) = E \Phi(\vec{R}) \quad (3.6)$$

şeklinde olan schrödinger denklemi çözülerek,

$$\begin{aligned} H_n &= -\sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \left\langle -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\rangle + \sum_{i \neq j} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \\ &= -\sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_e(\{\vec{R}_I\}) + \sum_{i \neq j} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \end{aligned}$$

$$= -\sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_{top}(\vec{R}_I) \quad (3.7)$$

olarak bulunur. Toplam enerji $E_{top}(\{\vec{R}_I\})$ çekirdekler arası itmeyi de içine alan

$$E_{top}(\{\vec{R}_I\}) = E_e(\vec{R}_I) + \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.8)$$

şeklinde bir ifadedir. Nükleer Schrödinger denklemi,

$$H_{nuc}x(\{\vec{R}_I\}) = Ex(\{\vec{R}_I\}) \quad (3.9)$$

ile gösterilir.

Bu hamiltonyen çekirdeğin titreşimsel dönme ve öteleme durumlarını açıklayan çekirdek hareketleri için kullanılır.

Born-Oppenheimer yaklaşımı halen yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen, her zaman geçerli olmayabilir. Elektron ile çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılmadığında bu yaklaşım geçersizdir.

Örneğin uyarılmış moleküllerde çekirdek o kadar hızlı hareket eder ki, elektron bu hareketi aynı anda fark edemez [88]. Eşitlik 3.6'da tanımlanan elektronik yapı çözümü için birçok farklı yaklaşım kullanılır. Örneğin kuantum kimyasında çok yaygın olarak kullanılan yaklaşımlardan bir tanesi Hartree-Fock yaklaşımıdır [71].

3.3. Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree 1928 yılında çözülmesi neredeyse imkânsız görülen elektronik Schrödinger denkleminin çözümünü daha da basitleştirecek bir yöntem olan çok elektronlu

sistemin dalga fonksiyonunu, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazdı [86, 89].

Hartree yaklaşımı, atomdaki elektronların birbirinden bağımsız olarak hareket ettiğini fakat her elektronun diğer elektronların ortalama alanı ile etkileştiğini söylemektedir. Coulomb etkileşiminden dolayı elektronların hareketi birbirine bağlı olduğundan yaklaşımdaki ifade tam olarak doğru değildir. Pauli dışarlama ilkesine göre parçacık çiftlemenin değiş-tokuşu sırasında çok elektron dalga fonksiyonu antisimetriktir. Fakat Hartree yaklaşımında, bu fonksiyon parçacık çiftlerinin değiş-tokuşunda antisimetri özelliğine sahip değildir. Hartree dalga fonksiyonları antisimetreklikten ziyade simetrik bir özelliktedir. Yani Hartree yaklaşımı, Pauli dışarlama ilkesini ihmal eder. Bu yüzden bu metod sadece tek elektronlu atomlarda daha kullanışlıdır [71]

Daha sonra 1930 yılında Fock ve Slater tarafından, sistemin dalga fonksiyonunun antisimetri özelliğini de sağlayacak şekilde bir değişiklik önerilmiştir [90].

Hartree-Fock yaklaşımı aynı zamanda, öz uyum alanı metodu (SCF), (Self Consistent Field) olarak bilinmektedir [91]. Bu yaklaşıma göre sistemin içindeki tüm elektronlar, yaklaşık orbitallerin bir setiyle tanımlanır. Bir elektron seçilir ve potansiyel diğer elektronların dağılımının sabit olarak alınmasıyla hesaplanır. Schrödinger denklemi bu potansiyel için çözülür. Bu onun için yeni bir orbital verir. İşlem sistem içindeki diğer tüm elektronlar için tekrarlanır.

Burada potansiyel kaynağı olarak sabitlenmiş orbitaller içindeki elektronların hareketi kullanılır. Bir döngünün sonunda başlangıç setinden yeni orbitaller vardır. İşlemler orbitaller içinde değişim olmadığı duruma kadar veya değişimin çok küçük olduğu duruma kadar tekrar edilir.

Bu yaklaşımın avantajı; tek elektron dalga fonksiyonu içeren bir Slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonunun kullanılmasıdır. Fakat Hartree-Fock yaklaşımı elektronlar arasındaki

ilişkiyi (korelasyonu) göz önüne almaz. Oysa elektronlar arasında da coulomb itme etkileşimi söz konusudur. Ayrıca bağ oluşumu ya da kırılmasında başarısız olmuştur. Bu nedenle elektron sistemlerinin tanımlanması, dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğu kullanılarak yapılmaktadır [71].

3.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları

3.4.1. Hohenberg-Kohn teoremi

Tarihi 1927 yılına uzanan ve resmen 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından yayınlanan teori bant yapılarını hesaplayabilen güçlü ve modern bir teoremdir. Bu teoremle kuantum mekaniksel yasalardan faydalanılarak malzeme özellikleri keşfedilmeye çalışılmıştır. Hohenberg ve Kohn [84, 86] çok-elektron için temel bir değişken almayı önerdiler ve değişken olarak da elektron yoğunluğunu kullandılar. Çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirlemek için Ne tane elektron ele alalım. Bu elektronların bir dış $v(\vec{r})$ potansiyelinde hareket ettiğini düşünelim. Yoğunluk Fonksiyonel teorisini kuran Hohenberg ve Kohn [84] durum elektron yoğunluğu $n(\vec{r})$ ile $v(\vec{r})$ arasındaki ilişkiyi açıklar. Ayrıca $n(\vec{r})$ ile taban durum dalga fonksiyonu ve taban durumun diğer bütün elektronik özellikleri elde edilebilir.

3.4.2. Kohn-Sham denklemleri

Hohenberg ve Kohn teoreminin uygulanması Kohn ve Sham tarafından yapılmıştır. Kohn ve Sham 1965 yılında, değişimsel yaklaşımda [85, 86] basit bir düzenleme yaparak Hamiltonyen denklemini yeniden yazmışlardır. Bu denkleme *Kohn-Sham denklemleri* denir. Kohn-Sham denklemleri zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin benzer bir şeklidir. Aradaki fark; elektronların potansiyelinin, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmesidir. Çok elektronlu bir sistemin taban durum enerjisinin fonksiyoneli minimize eden eşitlikler,

$$E_v[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[n] \quad (3.10)$$

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{ee}[n] \quad (3.11)$$

şeklindedir.

Hesaplamaları basitleştirmek için Kohn ve Sham [85] kinetik enerji fonksiyoneli $T[n]$ için dolaylı bir yaklaşım önerdiler ve bu enerjinin çok doğru bir şekilde hesaplanabileceğini gösterdiler. $F_{HK}[n]$ fonksiyoneli çok iyi bilinmiyordu. Bu fonksiyonel,

$$F_{HK}[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] \quad (3.12)$$

şeklindedir. $J[n]$ klasik elektrostatik itme terimidir ve

$$J[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.13)$$

ile verilir. $T_s[n]$ bir sistemdeki etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisi ve $E_{xc}[n]$ ise değiş-tokuş kolerasyon enerjisidir. Böylece $E_v[n]$ enerji fonksiyoneli;

$$\begin{aligned} E_v[n] &= T_n[n] + J[n] + E_{xc}[n] + \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \\ &= \sum_i^{N_{occ}} \int \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[n] + \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Burada $\psi_i(\vec{r})$ Kohn-Sham orbitalleridir ve bütün dolu durumlar üzerinden toplanır.

Kohn-Sham formalizmine göre Kohn-Sham orbitallerinin ortonormal olmaları gerekir.

$$\int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij} \quad (3.15)$$

Şimdi $\Omega [(\Psi)]$ fonksiyoneli N_{occ} orbitalleri ile tanımlayalım.

$$\Omega \left[\left\{ \psi_i \right\} \right] - E_v [n] - \sum_i^{N_{occ}} \sum_j^{N_{occ}} \varepsilon_{ij} \int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.16)$$

Burada ε_{ij} , Eşitlik 3.15 denklemini kurmak için Lagrange çarpanıdır. $E_v [n]$ minimum olması için,

$$\delta \Omega \left[\left\{ \psi_i \right\} \right] = 0 \quad (3.17)$$

olması gerekir. Bu da

$$h_{eff} \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \sum_j^{N_{occ}} \varepsilon_{ij} \psi_j(\vec{r}) \quad (3.18)$$

eşitliğini sağlar. Eşitlik 3.18'deki $v_{eff}(\vec{r})$;

$$\begin{aligned} v_{eff}(\vec{r}) &= v(\vec{r}) + \frac{\delta J[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \\ &= v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \\ &= v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (3.19)$$

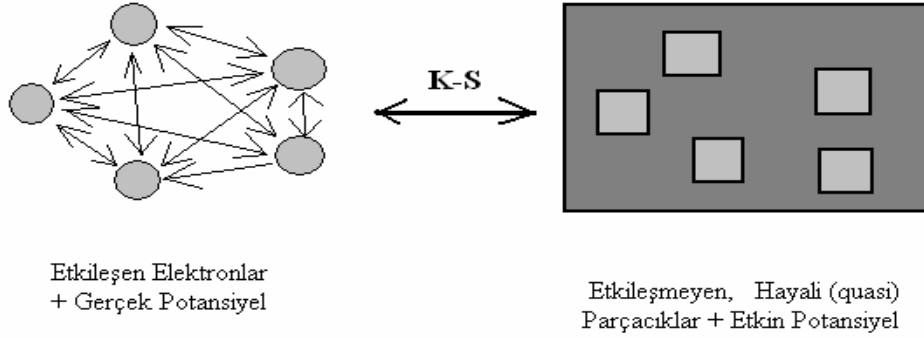
şeklinde verilir. $v_{xc}(\vec{r})$ 'ye değiş-tokuş korelasyon potansiyeli denir. Değiş-tokuş korelasyon fonksiyonu tam olarak bilinmez ve bunun enerjisini çözebilmek için pek çok yaklaşım mevcuttur. Bunların başında yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) gelmektedir.

Verilen bir $v_{eff}(\vec{r})$ için tek elektron denklemlerinin çözülmesiyle,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.20)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_i^{N_{occ}} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.21)$$

bulunur. Yukarıdaki Eşitlik 3.19, 3.20 ve 3.21 denklemlerine Kohn-Sham denklemleri denir [85]. Eşitlik 3.20'deki köşeli parantez içindeki ifade Kohn-Sham Hamiltonyeni (HKS) olarak bilinir.



Şekil 3.1. Kohn-Sham teoreminin temsili gösterimi.

Kohn-Sham denklemleri genel olarak etkileşmeyen parçacıkların sistemini tanımlar. Bu yapı Kohn-Sham denklemlerinin kolay çözümlü olmasını sağlar. Ancak; Kohn-Sham elektronların etkin bir potansiyelde hareket etmeleri nedeniyle, çok-cisim korelasyon etkileri Kohn-Sham denklemlerinde tanımlanır. Bu nedenle Kohn-Sham denklemleri, çok-elektron sisteminin tam olarak açıklanmasına olanak sağlar [71].

3.4.3. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) değişim-korelasyon fonksiyoneli E_{xc} sabit yoğunluklu (homojen elektron gazı) elektron sistemindeki çok elektron

etkileşimlerine ait bilinen sonuçları kullanır. Yaklaşım hem hesaplama kolaylığı hem de şaşırtıcı derecede doğru sonuçlar verir. 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 [73]. O zaman tüm moleküllerin veya bir katı maddenin toplam değişim-korelasyon fonksiyoneli, bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali olarak verilir. LDA'da değişim-korelasyon fonksiyoneli,

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc} d\vec{r} \quad (3.22)$$

şeklinde verilir. LDA yaklaşımı homojen sistemler için daha iyi sonuç verir.

LDA'nın bazı önemli özellikleri aşağıda verilmiştir [92]:

- Homojen sistemler için LDA daha iyi çalışır.
- Moleküllerin ve katıların bağlanma enerjilerini doğru değerlerinden daha büyük sonuç verir.
- Kimyasal eğilimler hakkında doğru bilgi verir.
- Kovalent, iyonik ve metalik sistemler için dielektrik özellikleri hakkında %10'luk bir sapma olurken, bağ uzunlukları bağ açıları ve fonon frekansları hesaplamalarında bu oran daha azdır.
- Zayıf bağlı sistemler için bağ uzunluğu çok kısa hesaplanır.

LDA yaklaşımı,

1. Yoğunluğun büyük değişmeler gösterdiği ve öz uyumlu alanın önemli olduğu atomik sistemlerde,
 2. Zayıf moleküler bağlarda (örneğin, hidrojen bağı)
 3. Metalik yüzeylerde(XC potansiyeli bozunur katlandığı için),
 4. Negatif yüklü iyonlarda
 5. Yarıiletkenlerde enerji bant boşluğu hesaplamasında (çok küçük olması).
- başarısız kalmaktadır [93].

3.4.4. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)'nın geliştirilmesi yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)'nın başarısı ile mümkün olmuştur. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı, elektron yoğunluğu eğrisi üzerinde değiş-tokuş korelasyonunun bağıllığını ifade eder. Yani; elektron yoğunluğunun yerel değerleri üzerindeki değiş-tokuş korelasyon enerjisini ihmal etmek için yerel tanımlamaların sınırlandırılmasına genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) denir [71].

Bu işlemler için pek çok araştırmacı tarafından kurallar geliştirilmiştir. Bunlar arasında Becke [94], Perdew [88] (BP), Lee-Yang-Parr [95], Perdew ve Wang [96], Perdew ve Vasko [97], Zhang ve Yang [98] ve Perdew-Burke ve Ernzerhof [99] (PBE) örnek olarak verilebilir. Perdew ve arkadaşları tarafından [94, 88, 96, 97, 99], katıhal uygulamaları için, kullanılması önerilen yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımının eksikliklerini başarılı bir biçimde gidermiştir. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı genellikle moleküller içindeki homojen olmayan yoğunluk dağılımları için daha iyi sonuçlar verir. Ayrıca büyük örgü sabitleri ve düşük bağlanma enerjileri için de kullanılır [71].

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımında değiş-tokuş korelasyon enerjisi bir F_{xc} faktörü yerel yoğunluk yaklaşımı üzerine eklenerek

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc} F_{xc}(r_s, r) d\vec{r} \quad (3.23)$$

şeklinde elde edilir.

GGA yaklaşımı,

1. Bant enerjisi ve atomik enerjilerde
2. Bağ uzunlukları ve açıları
3. Su, buz ve buz kümeleri için enerji bilimi geometrik ve dinamik özellikleri
4. Bant enerjisi dışında yarı iletkenlerde

5. 5d ve 4d geçiş metallerinde LDA'ya göre daha iyi sonuç verir [92, 93].

3.5. Pseudo Potansiyel Metod

Geniş kesim enerjileri gerçek uzayda kısa uzunluk dereceleri üzerinde salınan düzlem dalgaları içermelidir. Bu bir problemdir çünkü atomların içinde sıkıca hareket eden çekirdek elektronları salınan dalga fonksiyonları ile ortaktır. Fiziksel bir noktaya değinir isek çekirdek elektronları bağların tanımında ve maddenin diğer karakteristliklerinde özellikle önemli olmadığı halde bu özellikler; daha az hareket eden dış yörüngedeki elektronlar için baskındır. Önceden yapılandırılan düzlem dalga yöntemlerinde açıktır ki çekirdek elektronlarının özellikleri yaklaşılmış hesaplamalarda büyük bir avantaj sağlardı. Bu yolla hesaplamalarda gerekli olan düzlem dalgalarının sayısı azalırdı. En önemli yaklaşım çekirdek elektronları yüzünden hesaba dayalı yk azalması için PseudoPotansiyelleri kullanılır. İdeal olarak bir PseudoPotansiyell bir elementin yalıtılmış bir atomunun dikkate alınmasıyla geliştirilir. Bu atomun kimyasal evresi PseudoPotansiyel de daha fazla ayarlama yapılmaksızın hesaplamalarda güvenle kullanılabilir. Bu dikkat çekici zellik PseudoPotansiyellin transfer edici durumudur. Bugünkü DFT kodları periyodik tablodaki bütün elementleri içeren PseudoPotansiyeller için bir kütüphanedir. Özel PseudoPotansiyel hesaplamalarda kullanılan atomları içeren minimum bir kesim enerjisi ile tanımlanır. PseudoPotansiyeller yüksek kesim enerjisi gerektirir. Bu yüzden daha serttirler. Daha kk kesim enerjisi olan PseudoPotansiyeller daha yumuşaktır. PseudoPotansiyelleri tanımlamada çok kullanılan bir yöntem Vanderbilt tarafından çalışılmıştır. Bunlar ultrasoft PseudoPotansiyellerdir. Bu tip PseudoPotansiyeller diğer alternatif yaklaşımlara göre daha az kesim enerjisini gerektirir (USPPs). USPP kullanmanın bir avantajı PseudoPotansiyel düzeni her atom için bir dizi deneysel parametre gerektirir. Bugünkü DFT kodları dikkatlice geliştirilmiş ve test edilmiş USPPs içerir. Fakat bazı elementler için oklu USPPs'ler yumuşaklığın değişken derecelerini içerir. Donmuş ekirdek yaklaşımı USPPs için kaçınılan bir durumdur. PAW yönteminin Bloch tarafından girişi yapılmıştır ve daha sonra Kresse ve Joubert tarafından düzlem dalga

hesaplamaları için uyarlanmıştır. Kress ve Joubert USPPs, PAW ve küçük moleküller ile katıların tüm elektron hesaplamaları için kapsamlı bir karşılaştırma yapmıştır. Kresse ve Joubert in çalışması iyi yapılanmış USPPs ve PAW yöntemini gösterir. Sonuçlar tüm elektron hesaplarıyla çok iyi uyuşur. Güçlü manyetik momenti olan maddeler ile veya elektronegatifliği büyük farklara sahip olan atomlarla PAW yaklaşımı USPPs'e göre daha güvenilir sonuçlar verir [71].

Bir atom; çekirdek, kor elektronları ve değerlik (valans) elektronları olmak üzere üç parçadan oluşmuş bir sistem olarak düşünülebilir. Dolu orbitaller kor elektronları tarafından temsil edilmektedir. Bu elektronlar genellikle çekirdeğin çevresinde yerleşmişlerdir.

Çekirdekle kor elektronların oluşturduğu sisteme iyon koru denir. Kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir kristal düşünelim. Pseudo potansiyel yaklaşımına göre, böyle bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde değerlik elektronları tamamen etkili olurken iyon korları hiç bir rol oynamaz. Başka bir deyişle katıların çoğu fiziksel özellikleri, kor elektronlarından çok daha fazla değerlik elektronlarına bağlıdır [71].

Böyle bir sistemin elektronik özelliklerini belirlemek için Eşitlik 2.63'te verilen Schrödinger denkleminde yararlanılabilir. Eşitlik 3.24'teki ψ dalga fonksiyonu, ϕ fonksiyonu ile fonksiyonlarının toplamı şeklinde yazılabilir [100, 101].

$$\psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (3.24)$$

Burada ϕ , değerlik elektronlarından gelen etkisi az olan bir fonksiyondur. ϕ_c ise iyon korlarından kaynaklanan bir fonksiyondur. Eşitlik 3.24'deki b_c katsayıları normalizasyon sabitleridir. Böylece Eşitlik 3.24,

$$H \phi = \sum_c (\varepsilon - E_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \phi = \varepsilon \phi \quad (3.25)$$

şekline dönüşür. Burada, E_c , kor bölgesindeki öz değerlerden biridir. Eşitlik 3.25,

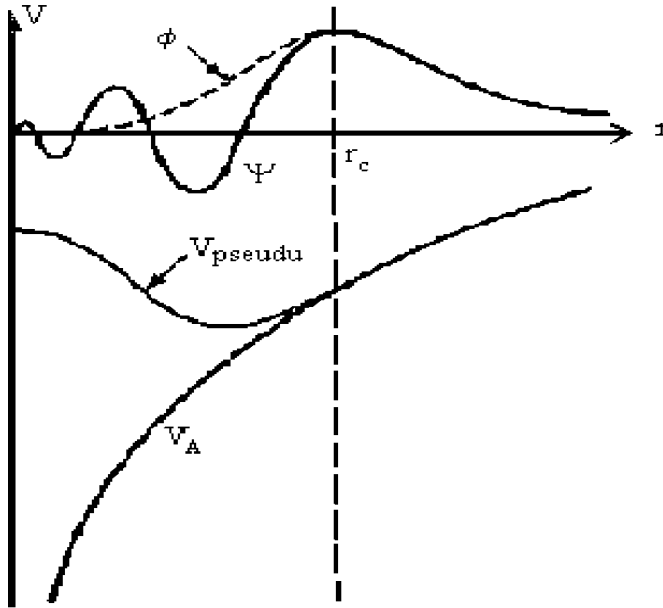
$$(H + V_R)\phi = \varepsilon\phi \quad (3.26)$$

$$(T + V_{ps})\phi = \varepsilon\phi \quad (3.27)$$

şeklinde iki eşitlik olarak yazılabilir. Burada V_R , itici bir potansiyel operatörüdür. V_{ps} potansiyeli ise,

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (3.28)$$

şeklinde tanımlanan bir operatördür. V_{ps} , itici bir potansiyel olan V_R ile etkin bir potansiyel olan V_A 'nın birleşmesiyle yaptıkları etkileşmelerden oluşan zayıf etkili bir potansiyeldir. İşte bu V_{ps} potansiyeline *pseudo potansiyel* ve ϕ 'ye de *pseudo dalga fonksiyonu* denir. V_{ps} kısa menzilli bir potansiyeldir ve dalga fonksiyonu hesaplamalarında tercih edilir.



Şekil 3.2. Pseudo potansiyel ve pseudo dalga fonksiyonu.

Şekil 3.2'deki devamlı çizgiler tüm elektronların, kesikli çizgiler ise pseudo elektronların potansiyellerini gösterir. Dikkat edilirse kor bölgesi dışında iki potansiyel ve dalga fonksiyonu birbirinin aynısıdır. Buradaki r_c ise kor yarıçapıdır [71].

3.6. Vasp (Vienna Ab Initio Simulation Package)

Ab-initio latince “başlangıçtan itibaren” anlamına gelir. Bu paket programı malzemelerin özelliklerini ilk ilkeler (first-principles) yöntemiyle hiçbir deneysel parametreye ihtiyaç duymadan hesaplama yapan bir programdır. Molekül yapısı ve buna bağlı özelliklerin tayininde diğer yöntemlere göre çok daha doğru sonuçlar verir [102]. Vasp paket programıyla, metal, yarıiletken ve yalıtkan malzemelerin çeşitli kristal yapılarıdaki yapısal özellikleri (örgü parametreleri, bulk modülleri, faz geçişleri, entalpileri), elastik özellikleri (poisson oranları, young ve shear modülleri), bant yapıları (metal/yalıtkan/yarıiletken karakterizasyonu), termodinamik özellikleri (özısı, termal genleşme, entropi), manyetik özellikleri, lineer ve lineer olmayan optik özellikleri ve bunlar gibi daha pek çok özellikleri bu metodla hesaplanabilir.

Kuantum mekanik yasalar çerçevesinde temeli Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisine [67] dayanır. Khon-Sham denklemlerini çözerek, pseudopotansiyelleri farklı yaklaşıklarda ve düzlem dalga metodunu kullanarak hesaplama yapan ve malzemelerin özelliklerini geniş bir yelpazede inceleyen bir yazılım programıdır [71].

Bu programın çalışmasını kısaca özetlersek, sistemimizde dört giriş dosyasının olması gerekmektedir. Bunlar: INCAR, POSCAR, POTCAR ve KPOINTS dosyalarıdır. Bu dosyalar sayesinde programı çalıştırmak mümkündür. INCAR dosyasında malzememize istediğimiz özellikleri yükleriz. POSCAR'da kristal yapıyı kurarak örgüye ait atomların konumlarını belirleriz. POTCAR'da sistemimizde bulunan elementlerin farklı yaklaşıklıklar (GGA, LDA, potpaw_GGA) altındaki pseudo potansiyellerini çalışılan malzemeye göre seçerek POTCAR dosyası altında

birleştiririz. KPOINTS dosyasında ise Brillouin bölgesi içinde kaç adet k-noktasının olacağını belirleriz [76].

Malzemelerin daha başka çeşitli özelliklerini (fonon, dielektrik, piezoelektrik) bulabilmek için farklı versiyonları (DFPT-Yoğunluk Fonksiyoneli Pertürbasyon Teorisi) geliştirilmektedir. Günümüzde deneysel veriye ihtiyaç duymadan ilk ilkeler yöntemiyle malzemelerin birçok özelliğini hesaplama olanağı sunan bu programın kullanıcı ve geliştirici sayısı hızla artmaktadır [71].

3.6.1. Paw method (*Projector-augmented wave method*)

İlk olarak Blöch tarafından ortaya konulmuş olan PAW (projector-augmented wave) yöntemi, aynı anda hem pseudopotansiyel yönteminin hesaplama verimliliğine hem de sıklıkla katılar üzerindeki DFT hesaplamaları için kriter olarak kabul gören Full-Potansiyel Lineer Genişletilmiş Düzlem Dalga (FLAPW) yönteminin kesinliğine ulaşabilmeyi amaçlamaktadır. Pseudopotansiyel yaklaşımın aksine, PAW yöntemi valans yörüngelerinin dögümsel özelliklerini göz önüne alarak; valans ve kor dalga fonksiyonları arasındaki dikliği güvence altına alır. PAW yaklaşımında, tüm-elektron (TE) valans dalga fonksiyonları ψ_n^{TE} pseudo (PS) dalga fonksiyonlarından, bir lineer dönüşüm vasıtasıyla yeniden yazılabilir:

$$|\psi_n^{TE}\rangle = |\psi_n^{PS}\rangle + \sum_i \left(|\phi_i^{TE}\rangle - |\phi_i^{PS}\rangle \right) |p_i^{PS}\rangle |\psi_n^{PS}\rangle \quad (3.29)$$

Pseudodalga fonksiyonları ψ_n^{PS} (n burada bant indisidir) varyasyona dayalı büyüklüklerdir ve düzlem-dalgalarda genişletilmektedir. Atomları saran PAW küreleri arasındaki bölgelerde ψ_n^{PS} , TE dalga fonksiyonları ψ_n^{TE} ile eşdeğer iken, küreler içerisinde ise ψ_n^{PS} sadece gerçek dalga fonksiyonlarına yönelik kötü bir yakınsamadır ve yalnızca bir hesaplama aracı olarak kullanılırlar. TE kısmi dalgaları ϕ_i^{PS} , küresel skaler rölativistlik Schrödinger denkleminin, valans rejiminde referans

enerjisi ε_i ve açısal momentum l_i içerisinde bir spin polarize olmayan atom için çözümlerini vermektedir (atomik birimler kullanmaktayız),

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + v_{eff}^{TE}\right)\left|\phi_i^{TE}\right\rangle = \varepsilon_i\left|\phi_i^{TE}\right\rangle \quad (3.30)$$

burada v_{eff}^{TE} , TE potansiyelinin küresel bileşenidir. “ i ” indisi, referans enerjisi ε_i , açısal momentum kuantum sayıları (l_i, m_i) ve atomik koordinatlar $\vec{R}_i$ için kullanılır. PS kısmi dalgaları ϕ_i^{PS} ise düğümsüzdür ve bir çekirdek yarıçapı r_c dışarısında (yaklaşık olarak en yakın komşu uzaklığının yarısına eşit) TE kısmi dalgaları ile eşdeğerdir ve küreler içerisinde ϕ_i^{PS} ile sürekli biçimde eşleşmektedir.

Projektör fonksiyonları p_i^{PS} , kısmi dalgalarla çift olmak üzere sınırlanır; bunlar iki aşamalı bir prosedür ile yeniden yazılır: Öncelikle χ_i ara fonksiyonları aşağıdaki denklem vasıtasıyla hesaplanır:

$$\left|\chi_i\right\rangle = \left(\varepsilon_i + \frac{1}{2}\Delta - v_{eff}^{TE}\right)\left|\phi_i^{PS}\right\rangle \quad (3.31)$$

ki burada v_{eff}^{PS} , etkin pseudopotansiyelin küresel bileşenidir; r_c yarıçapı içerisinde gelişigüzel seçilebilir ancak $r \geq r_c$ için v_{eff}^{TE} ile eşleşmelidir. Projektör fonksiyonları χ_i ’in aşağıdakine göre lineer fonksiyonlarıdır:

$$\left|p_i^{PS}\right\rangle = \sum_j \left(B_{ji}^{-1}\right)\left|\chi_j\right\rangle \quad B_{ij} = \left\langle\phi_i^{PS}\left|\chi_j\right\rangle \quad (3.32)$$

öyle ki ϕ_i^{PS} ile p_i^{PS} çifttir; $r \geq r_c$ için $\left\langle p_i^{PS}\left|\phi_j^{PS}\right\rangle = \delta_{ij}$ ve $\left\langle r\left|p_i^{PS}\right\rangle = 0\right.$ ’dır.

PS kısmi dalgalarının genelleştirilmiş bir Kohn-Sham denkleminin gerçek çözümleri olduğu gösterilebilir,

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + v_{eff}^{TE} + \sum_{ij} |p_i^{PS}\rangle D_{ij} \langle p_j^{PS}| \right) |\phi_k^{PS}\rangle = \varepsilon_i \left(1 + \sum_{ij} |p_i^{PS}\rangle Q_{ij} \langle p_j^{PS}| \right) |\phi_k^{PS}\rangle \quad (3.33)$$

integre edilmiş telafi yükleri Q_{ij} ve tek-merkezli güç parametreleri D_{ij} aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$D_{ij} = \langle \phi_i^{TE} | \phi_j^{TE} \rangle - \langle \phi_i^{PS} | \phi_j^{PS} \rangle \quad (3.34)$$

$$Q_{ij} = \left\langle \phi_i^{TE} \left| -\frac{1}{2}\Delta + v_{eff}^{TE} \right| \phi_j^{TE} \right\rangle - \left\langle \phi_i^{PS} \left| -\frac{1}{2}\Delta + v_{eff}^{PS} \right| \phi_j^{PS} \right\rangle \quad (3.35)$$

PAW yöntemi içerisinde, tüm-elektron bir öz durum $\psi_n^{TE}, n(\vec{r}) = \langle \psi_n^{TE} | \vec{r} \rangle \langle r | \psi_n^{TE} \rangle$, a karşılık gelen yük yoğunluğu üç katkıyla elde edilir.

$$n(\vec{r}) = n^{PS}(\vec{r}) - n^{PS,1}(\vec{r}) + n^{TE,1}(\vec{r}) \quad (3.36)$$

Burada;

$$n^{PS}(\vec{r}) = \langle \psi_n^{PS} | \vec{r} \rangle \langle r | \psi_n^{PS} \rangle \quad (3.37)$$

ifadesi, bir düzlem dalga bazda genişletilmiş bir pseudo yük yoğunluğudur;

$$n^{PS,1}(\vec{r}) = \sum_{i,j} \langle \phi_i^{PS} | r \rangle \langle r | \phi_i^{PS} \rangle \langle \psi_n^{PS} | p_i^{PS} \rangle \langle p_i^{PS} | \psi_n^{PS} \rangle \quad (3.38)$$

$$n^{TE,1}(\vec{r}) = \sum_{i,j} \langle \phi_i^{TE} | r \rangle \langle r | \phi_i^{TE} \rangle \langle \psi_n^{PS} | p_i^{PS} \rangle \langle p_i^{PS} | \psi_n^{PS} \rangle \quad (3.39)$$

ise atom-merkezli radyal şebekelerde genişletilen pseudo ve tüm-elektron, pseudo yük yoğunluklarıdır. Dalga fonksiyonlarının ve yük yoğunluğunun ayrışması, PAW yönteminin ilkesini ortaya koymaktadır. Bu ilkeye göre düğümsüz bir pseudo dalga fonksiyonu ve buna bağlı pseudo yük yoğunluğu, genelleştirilmiş bir Kohn Sham denklemini düzlem dalga bazında çözmek suretiyle elde edilir. Tam tüm-elektron dalga fonksiyonu ve tam düğümsel karakteri gösteren yük yoğunluğu, her ikisi de bir radyal destek örgüsü üzerinde genişletilen pseudo terimlerin çıkartılması ve tam terimlerin eklenmesiyle yeniden yazılır. Pseudo ve düzlem dalga terimlerin arasında hiç ara terim olmaksızın gerçekleşen bir analog ayrıştırma, kuantum mekaniksel operatörlerin tüm beklenen değerleri için, özellikle de elektronların toplam enerjisi için, geçerlidir; yani:

$$E = E^{PS} - E^{PS,1} + E^{TE,1} \quad (3.40)$$

Burada üç terimin her biri kinetik, Hartree ve değiş-tokuş etkileşim katkılarından oluşmaktadır [93, 103].

Tüm hesaplamalarda kullandığımız VASP paket programı da Düzlem Dalga (PAW) yöntemini kullanır. Elektronik dalga fonksiyonu baz fonksiyon terimleriyle gösterilebilir. Bu işlem için mevcut olan 3 muhtemel durum şunlardır:

- Yerleşmiş baz setleri doğrudan olarak bir fiziksel anlama sahiptir ve bunlar atomik orbitallerden elde edilebilir. Sıklıkla küresel harmoniklerle kombine edilmiş radyal Gaussian bu amaç için kullanılır.
- Düzlem dalgalar periyodik katıların hesapları için idealdir. Ayrıca düzlem dalgalar iyonlarla etkileşme içinde değildirler. Elektronik durumların fiziksel bir portresini elde etmek için, düzlem dalgalar normal uzaya veya ters uzaya transfer edilmelidirler. Bu işlem hızlı Fourier dönüşümleri kullanılarak oldukça verimli bir şekilde elde edilebilir.

- Çekirdeğe yakın bölgelerde düzlem dalga baz fonksiyonlarını kullanmak avantajdır. Çünkü ara bölgeleri incelemek zordur [71].

3.7. Gibbs Kodu

Yogunluk fonksiyonu teorisi kapsamında ilk-prensipier yaklaşımını kullanarak termodinamik özellikler incelenmek istendiğinde, fonon hesaplamalarının yapılması gerekir ve fonon hesaplamaları günlerce sürebilen, hesapsal yükü çok fazla olan hesaplamalardır. Bu hesaplamalardan belirleyici bilgiler elde edilmesine rağmen, çok pratik değildirler. Bu nedenle, pratik anlamda belirli şartlar sağlanmak şartıyla kullanılabilecek bir metoda ihtiyaç vardır. Quasi-harmonik Debye Modeli böyle bir metottur ve ayrıntıları aşağıda verilmiştir[104]

3.7.1. Quasi-harmonik debye modeli

Quasi-harmonik debye modeli kullanılarak bir katının termodinamik özellikleri pratik bir şekilde elde edilebilir[52]. Bu modelde, katının dengede- olmayan Gibbs fonksiyonu $G^*(V;P,T)$,

$$G^*(V;P,T) = E(V) + PV + A_{vib}(\theta_D(V); T) \quad (3.41)$$

Formunda alınır. Burada $E(V)$ birim hücrenin toplam enerjisidir, $\theta_D(V)$ Debye sıcaklığıdır. A_{vib} titreşimsel Helmholtz serbest enerjisidir ve

$$A_{vib}(\theta, T) = nKT \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \quad (3.42)$$

şeklinde verilir. Burada, $D(\theta/T)$ Debye integralidir ve

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (3.43)$$

ile tanımlanır. N birim hücredeki atom sayısıdır. İzotropik bir katı için

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (3.44)$$

dır. Burada M, birim hücrenin molekül ağırlığıdır, B_s adyabatik bulk modülüdür ve σ poisson oranıdır. $f(\sigma)$ fonksiyonu da

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (3.45)$$

şeklinde-dir. Dengede-olmayan Gibbs fonksiyonu $G^*(V; P, T)$ hacme göre aşağıdaki gibi minimize edilebilir.

$$\left(\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (3.46)$$

Eşitlik 3.46'nın çözülmesiyle, izotermal bulk modülü (B_T), sabit hacimde ısı kapasitesi (C_V), sabit basınçta ısı kapasitesi (C_P) ve termal genleşme (α) gibi termal özellikler hesaplanabilir:

$$B_T(P, T) = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T} \quad (3.47)$$

$$C_V = 3nk \left[4D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (3.48)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (3.49)$$

$$C_p = C_V (1 + \alpha \gamma T) \quad (3.50)$$

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (3.51)$$

M.Alvarez Blaco tarafından, yukarıdaki hesaplamaları belirli bir materyal için yapan bir program kodu geliştirilmiştir(GIBBS kodu) [52] ve literatürde çok sayıda malzemeye başarıyla uygulanmıştır [53-56]. Kodun daha verimli kullanılabilmesi amacıyla , seçilen bir giriş dosyası her bir satır numaralandırılarak aşağıda verildi.

1 → MgF2 rutile phase

2 → sample.out

3 → 3

4 → 62,3018064

5 → -398,87761

6 → 0

7 → 0 0,25

8 → 11 0,0 2,0 4,0 6,0 8,0 10,0 12,0 14,0 16,0 18,0 20,0

9 → 6 0,0 100,0 200,0 300,0 400,0 500,0

10 → 19

11 → 324,8590899 -399,9731688470

253,43999457 -400,0172393178

234,03826687 -400,0256270548

231,12159387 -400,02565690700

228,40609504 -400,0273551120

225,86490337 -400,0280030862

223,47556626 -400,0285313450

1. satır hesaplamayla ilgili açıklama satırıdır ve herhangi bir metin olabilir. 2. satır sonuçların yazılacağı dosyanın adını ifade eder. 3. satır birim hücredeki (formül birim başına) atom sayısıdır. 4. satır birim hücrenin atomik kütle birimi cinsinden molekül ağırlığıdır. 5. satır sıfır enerjisidir ve izole edilmiş atomik enerjilerin toplamıdır, birim hartreedir. 6. satır durum denkleminin seçildiği satırdır. Bu satırda

0, nümerik durum denklemini

1, Vinet durum denklemini

2, Birch-Murnaghan durum denklemini

3, Vinet durum denklemini, ancak nümerik Debye sıcaklığını

4, Birch-Murnaghan durum denklemi, ancak nümerik Debye sıcaklığını

5, Spinodal durum denklemini

6, Spinodal durum denklemini, ancak nümerik Debye sıcaklığını

ifade eder. Giriş dosyasının 7. satırında, ilk sayı termal etkilerin nasıl kontrol edileceğini seçmek içindir:

-1, termal etkilerin olmadığını (statik durum denklemi)

0, termal etkilerin statik bulk modülünden hesaplanan Debye sıcaklığı kullanılarak hesaplanacağını

1, Debye sıcaklığının giriş olarak verildiğini

2, Debye sıcaklığının adyabatik bulk modülünden hesaplanacağını

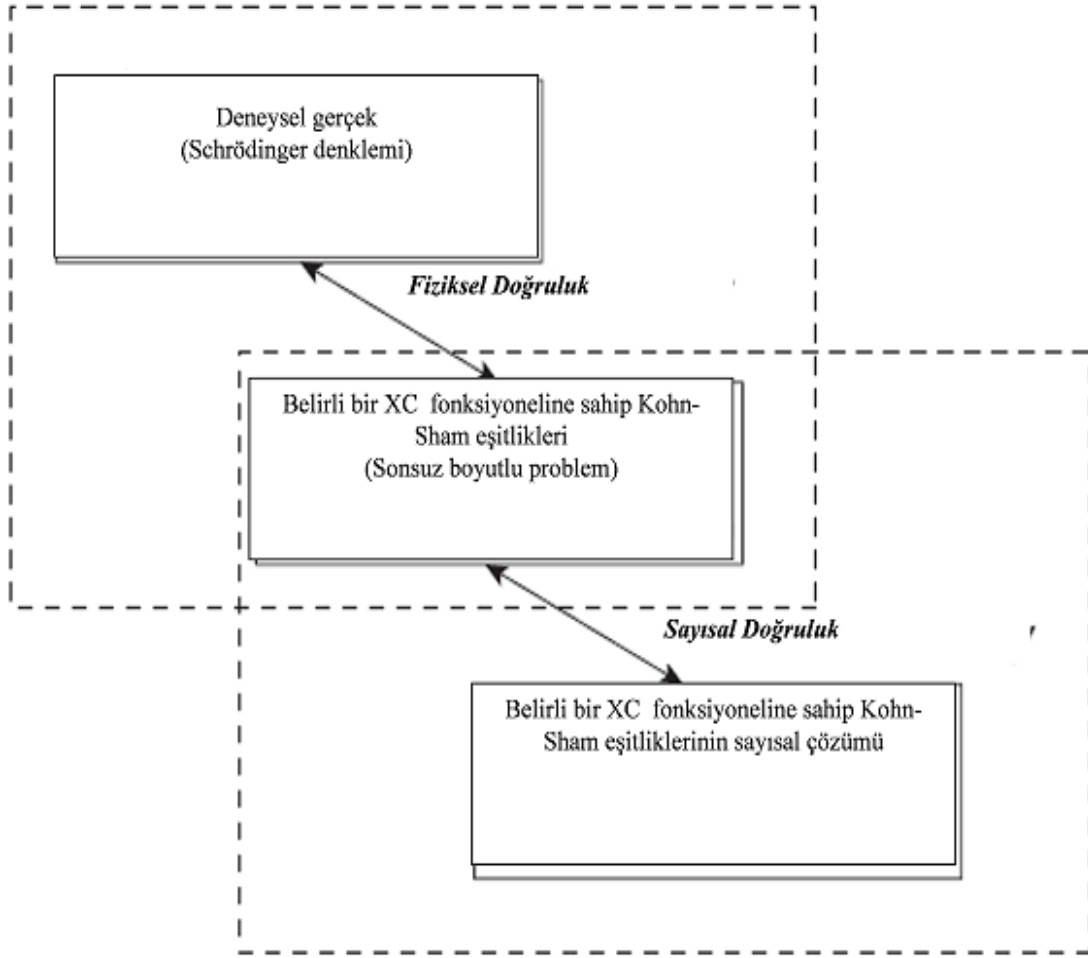
3, Debye sıcaklığının statik denge hacmindeki statik bulk modülünden hesaplanacağını

söyler. 7. satırdaki ikinci sayı ise Poison oranıdır. 8. satır hesaplama yapılacak basınç değerlerini ve bunların sayısını içerir. 9. satır hesaplama yapılacak sıcaklık değerlerini ve bunların sayısını içerir. 10. satır hesaplamada kullanılacak hacim-enerji veri çiftlerinin sayısıdır. 11. ve daha sonraki satırlar hacim-enerji verileridir. Hacmin birimi bohr³, enerjinin birimi hartree'dir [104].

3.8. Dft Hesaplamaları Ne Kadar Doğru

Bu bölüm boyunca düzlem-dalga DFT hesaplamaları üzerinde yoğunlaşıldı. Bu hesaplamaları uygulamaya başlar başlamaz, hesaplamaların ne derece doğru olduğu düşünülmektedir. Ne de olsa, elektronik yapı hesaplamalarını yapmanın amacı hali hazırda yürütülmüş veya yürütülmemiş deneysel verilerle kıyaslanabilir malzeme özelliklerini tahmin etmektir.

O zaman, DFT hesaplamaları ne derece doğru? Doğruluk kavramı ayrı ayrı göz önüne alınması gereken birçok fikri içerir. Özellikle, fiziksel ve nümerik doğruluğu birbirinden ayırmak kullanışlı olacaktır. Fiziksel doğruluğu tartışırken, mükemmel bir (farazi) deneysel ölçümle elde edilebileceğinden dolayı, belirli fiziksel bir özellikliğin DFT hesaplamasının öngörülerinin o özelliğin gerçek değerine kıyasla ne kadar doğru olduğunu anlamayı hedefleriz. Tersine, nümerik doğruluk, bir hesaplamanın Kohn-Sham (KS) eşitlikleri tarafından belirlenen matematiksel probleme tam birleşmiş nümerik bir çözüm sağlayıp sağlamadığını inceler. Eğer DFT hesaplamalarını uygularsanız, dikkatinizin nümerik doğruluk konusunda odaklanması gerekir. Ancak, fiziksel doğruluğun çeşitli açıları, hesaplamalarınız ve büyük çaplı bilimsel sonuçlar arasında bağlantı kurmada devasa derecede önemlidir. Fiziksel ve nümerik (sayısal) doğruluğun arasındaki ayrımın şematik gösterimi aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.3. Fiziksel ve nümerik (sayısal) doğruluğun arasındaki ayırım.

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (3.52)$$

İlk olarak, nümerik doğruluk konusu üzerinde durulacak olursa herhangi bir DFT hesaplamasının kalbi iyi belirlenmiş konumlarda var olan atomik çekirdek kümesiyle ilişkilendirilen elektronların taban durum enerjilerini hesaplamaktır. Matematiksel olarak, düzlem dalga hesaplamasındaki amacımız belirli bir değiş/tokuş-korelasyon fonksiyoneli kullanarak atomik çekirdeğin uzaysal periyodik kümesi için KS eşitliklerini yani Eşitlik 3.52'ü çözmektir. Teorikte, KS eşitliklerindeki tek elektronlu dalga fonksiyonlarının uzaysal koordinatların sürekli fonksiyonları olması nedeniyle, bu sonsuz boyutlu bir problemdir. Çünkü sonlu zaman dilimi içerisinde sonlu

miktarda kaynakları kullanarak bilgisayar üzerinde çözümleri bulmamız gerekir yani yaklaşık nümerik bir çözüm aramamız gerekir. Bir hesaplamanın nümerik doğruluğunu incelemek için yani hesaplamayı sayısal olarak çözülebilir yapmak için uygulanan yaklaşımları ayrı ayrı incelemek en iyisi olacaktır. Bunlar, düzlem dalga DFT hesaplamaları ve k uzayını örneklemek için kullanılan k noktalarının sayısı ve yoğunluğu ile düzlem dalga basis setinin boyutunu belirlemek için kullanılan enerji kesmesini (cutoff) içerir. Bu her iki seçeneğin çıkarımları kolay ve anlaşılabilir. Ayrıca yüksek sayıdaki k noktaları ve yeterince yüksek kesme enerjisi gerçek matematiksel çözüme yakınsayan nümerik çözümleri verir. Hatta k noktalarının sayısı ve kesme enerjisi tayin edilse dahi, KS eşitlikleri yine de tekrarlanarak çözülmelidir, dolayısıyla bu tekrarlı işlemin sonucu, yalnızca belirlenmiş yakınsaklık kriteri sağlanınca, eşitlikler kendi içinde tutarlı çözüme yakınsar. Yüksek seviyedeki nümerik doğruluğun kaçınılmaz olarak artan çözümleme zamanı gerektirdiğini belirtmek önemlidir. Birçok problemde birbiriyle çekişen ihtiyaçlar arasında akla yatkın derecede bir ödün verme sürecine gidilmelidir. Eğer problemi, KS eşitlikleri ve seçilen değiş/tokuş-korelasyon fonksiyoneli tarafından belirlendiği gibi, elektron ve çekirdeğin minimum taban durum enerjisini bulmaya genellersek, nümerik doğruluğun bu yanı önem kazanmış olur.

Bu problemi çözmek için, KS eşitliklerine yönelik olan bir nümerik çözüm çekirdeğin o anlık konumu için bulunur ve çekirdeğin konumunu güncellemek için tekrarlı optimizasyon metodu kullanılır. Belki de bu hesaplamaların özelliklerinden en önemlisi çekirdeğin konumu değiştikçe toplam enerjideki yerel minimumu bulmakta güvenilir sonuçlar vermesi ve global enerji minimumunun bulunduğu dair herhangi bir garanti sağlamamasıdır.

Birçok durumda, taban durum enerjisi tarafından belirlenebilen ikincil nicelik enerjinin kendisinden daha ilgi çekicidir. Nümerik doğruluk konuları bu niceliklerin birçoğu için de vardır.

Nümerik doğruluğun tartışması, DFT sonuçlarını sunarken uygulanması gereken bir takım prensiplere yol açar:

1. Kullanılan değiş/tokuş korelasyon fonksiyoneli belirleyerek cözölen matematiksel problemi doğru olarak tanımlanmalıdır. Birçok farklı fonksiyonel vardır; dolayısıyla yalnızca fonksiyoneli (LDA, GGA, vs) belirtmek yeterli değildir. Fonksiyonel eksiksiz biçimde tanımlanmalıdır.
2. Hesaplamaların yürütölmesinde kullanılan nümerik detaylar belirlenmelidir. Bu detayların uzun listesi; süper hücrenin şekli ve boyutunu, k noktalarının sayısı ve yerini, KS eşitliklerinin tekrarlı cözömleri için metot ve yakınsama kriterini ve nükleer konumların optimizasyonu için metot ve yakınsama kriterini içermektedir. Bu özellikleri listelemenin kullanışlı olması, bu bilgiye ulaşmak isteyen dünyanın diğer ucundaki birisinin hesaplamalarını tekrarlaması ve aynı nümerik sonuçları elde etmesini kolaylaştırır.
3. Eğer farklı seviyelerdeki nümerik yaklaşımlı hesaplamalarının sonuçlarını karşılaştırmak isterseniz, bu son derece özenle yapılmalıdır. Örneğin, farklı sayıda k noktalarını kullanarak yapılan hesaplamalar arasındaki enerji farklılıklarını hesaplamak sonuçlara sistematik bir hata katar. Bu durumdan kaçınmak için tüm hesaplamalar da aynı nümerik metotlar kullanılmalıdır. Bu durumun kaçınılmaz olduğu zamanlarda, sonuçlarınızı sizin için uygun olmayan veya uygulanabilir olmayan nümerik yaklaşımlara dayandırılan yayınlanmış calışmalarla kıyasladığınız durumlarda, kendi hesaplamalarınızla karşılaştırma yaptığınız hesaplamalar arasındaki farklılıklar açıkca tanımlanmalıdır.
4. Sonuçlarınız ve deneysel gözlemler arasında karşılaştırma yaparken açık karşılaştırmaların yapılması mümkünse, yapılmalıdır.

Biraz da fiziksel doğruluk konusuna değinecek olursak; doğruluğun tek bir konu olarak değerlendirilmemesi gerektiği gibi, fiziksel doğruluk tutarlı olarak değerlendirilmesi gereken belirsiz bir konudur. İlgilenilen malzemenin belirgin özellikleri hakkındaki DFT öngörülerinin ne kadar doğru olduğunu sormak en iyisidir. Bu yaklaşım DFT sonuçlarının bazı fiziksel özellikler için oldukça doğru olabileceğini kabul eder, aynı zamanda ilgili malzemenin diğer fiziksel özelliklerinin

ise nispeten yanlış olacağını kabul eder. Bir örnek vermek gerekirse; düzlem dalga DFT hesaplamaları kristal silikonun geometrisini öngörür ve malzemeyi yarıiletken olarak doğru şekilde sınıflandırır, fakat silikonun bant aralığı önemli bir oranda yüksek tahmin edilir.

Fiziksel doğruluğunu ikinci önemli açısı ise kesin olarak bir miktar sosyolojik boyut içermesidir. İlgili malzemenin özellikleri yararlı bilimsel değerlendirme yapmak için ne derece doğru tahmin edilmiştir? Bu önemli soruya verilebilecek cevap farklı bilimsel disiplinlerde ve hatta alt disiplinlerde farklılık gösterir ve hesaplamadan elde edilen bilginin ne için kullanılacağına göre de farklılık gösterir. Ayrıca, bu cevap tarih içinde gelişimini sürdürür; 5, 10 veya 20 yıl öncesinin çalışmaların yeri sıklıkla yeni yaklaşımlar tarafından alınmıştır. Bu fikir gelişimi, yeni metotların, her iki alanda da önemli olmasına rağmen deneysel alanlara kıyasla, malzemelerin sayısal modellemesinde muhtemelen daha hızlı olmasındandır.

Birçok uygulamalı alanda, hesaplamalar yararlı özelliklere sahip olanları seçmek için çeşitli malzemelerin elenmesinde kullanılabilir. Bu durumda, eğer DFT hesaplamaları (veya başka bir teorik metot) belirli sayıdaki yararıdan dolayı A malzemesinin ciddi biçimde B, C, D veya E malzemesinden daha iyi olduğunu güvenilir bir şekilde tahmin edebilir, bu durumda ciddi şekilde yararlı olurlar. Yani, çeşitli malzemeler arasındaki bir özelliğin yöneliminin tahmin edilebileceği doğruluk, belki de belirli bir malzemenin özelliğinin net sayısal değerinden daha önemlidir. Başka alanlarda, ancak, tek bir malzemenin belirgin bir özelliğinin tahminindeki hassasiyet daha da önemli olabilir.

Fiziksel doğruluğun bu ikinci yanı hakkında anlamlı değerlendirme yapmak için, alanımıza ait (hem hesaplamalı hem de deneysel) en güncel literatüre aşina olmalıyız. DFT hesaplamalarının, uygulamalı bilim veya mühendislikteki alanlarından herhangi birine yönelik düşünülmesi durumunda, bu hesaplamalarda erişebilir olan fiziksel özelliklerin ne kadar alakalı olduğunu dürüstçe değerlendirmek önemlidir. Bunu yapmanın bir yararlı yolu, DFT hesaplamalarında dahil edilmemiş gerçek malzemenin performansını etkileyebilecek fiziksel

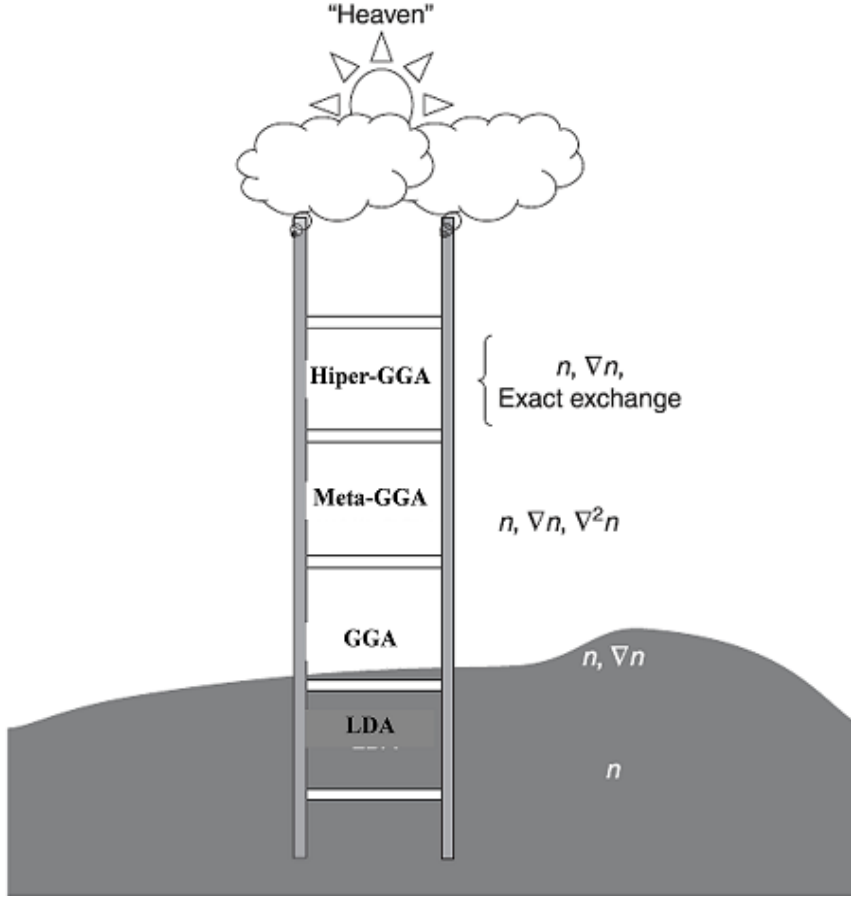
fenomenleri listelemektir. Örnek olarak, büyük çapta kimyasal için heterojen katalist alıştırımları geliştirmek için DFT hesaplamalarını kullandığımızı farz edelim. Kaynaklarını bu amaç doğrultusunda feda eden bilimsel topluluklar mevcuttur. Standart DFT hesaplaması, vakum ile yaklaştırılan gaz fazındaki bölgeyle kuşatılmış katalist olarak değerlendirilen metalin büyütülmüş yüzeyindeki kimyasal ara ürünlerin adsorbsiyon ve reaksiyonlarını inceleyebilir. Aşırı derecede kontrol edilmiş deney ve hesaplamalar arasında dikkatlice yapılan birçok karşılaştırma DFT'nin bu konu hakkında birçok güçlü ve sayısal öngöründe bulunabileceğini göstermiştir. Ancak, endüstriyel heterojen katalist, tipik olarak kompleks yerel ve mikroboyut yapılı oksit destek üzerindeki metalik veya bimetalik nanoparçacıktır. Katalist sıklıkla performansı geliştirmek için deneysel olarak bulunan alkali atomlar gibi “prometer”lerle katkılanır. Dahası, katalist, bir kompleks gaz karışımının veya bir çözücünün içinde hafif-yüksek basınç aralığında etkin hale getirilir, ve arzu edilen reaksiyon tipik olarak pek de arzu edilmeyen yan ürünleri üreten bir çok muhtemel reaksiyon listesindeki reaksiyonlardan biridir. Akıllıca seçimler yaparak hesaplamaları bu gerçek malzemelerin kompleksliklerinin bazılarını incelemek için kullanmak mümkündür, fakat bunların hepsi değil. Bu hesaplamaların bu alanda hiçbir değeri olmadığı anlamına gelmez, ama bu hesaplamaların kullanılabileceği durumları anlamının geliştirebilecek önemli bir yetenek olduğunu gösterir.

Birazdan gerçekleştirilecek tartışma genel olarak DFT ve kuantum kimyası hesaplamalarının fiziksel doğruluğunu değerlendirirken her zaman ortaya çıkan problemi ışığa vuracaktır. Öte yandan, daha az doğru hesaplama metotlarından daha iyi doğru hesaplama metotlarına geçiş yapmak, zar zor belirlenmiş problem için gerçek sonucu öngörebilme amacıyla tipik olarak istenilir. Bu ilerlemenin kaçınılmaz sonucu, teorinin seviyesinin artırılmasından dolayı gereken işlemsel uğraşın artmasıdır. Bunun yanı sıra, daha geniş çaplı bilimsel endişeler daha büyük ve kompleks atom grupları tararından tanımlanan sistemlere bakma ihtiyacından dolayı ortaya çıkar. Sistem boyutunu arttırmak, aynı zamanda ek işlemsel kaynaklar cinsinden ağır bir yük getirir. Hesaplamalar cinsinden en yararlı bilimsel katkılar bu alandaki en son bilgileri, çalışılan problemle alakalı olan fiziksel fenomeni ve

kullanılan hesaplama metotlarının limitlerini anlayarak bu ihtiyaçlar arasındaki gerginliği dikkatlice dengeleme çabalarından gelmektedir [77].

3.8.1. Fonksiyonel seçimi

Şekil 3.4'deki diagram yoğunluk fonksiyonel teorisinin, değiş/tokuş-korelasyon fonksiyonelinin belirlenmesi üzerine yalnızca net olarak belirlenmiş matematik problemlerini tanımlar. Kullanılacak fonksiyoneli seçmeden önce, sıklıkla kullanılan çeşitli fonksiyoneller arasındaki benzerlikleri ve farklılıkları anlamanız çok önemlidir. Yararlı bir fonksiyonel sınıflandırması John Perdew ve arkadaşları tarafından İncilde bulunan Genesis 28'deki Yakup'un rüyasını gördüğü dünyadan cennete uzanan, meleklerin inip çıktığı merdivenden esinlenerek yapılmıştır. DFT fonksiyonellerinin kategorizasyonunu şematize eden Yakup'un merdiveni Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Yüksek basamaklar, Schrödinger denkleminin yaklaşım yapılarak çözüldüğü mükemmel metota doğru yükselen daha fazla fiziksel bilgiyi içeren fonksiyonelleri temsil eder. Bunu tamamlamak için, DFT hesaplamalarını uygulayanlar uygun olan fonksiyonel boyunca ileri ve geri giden melekler gibidir.



Şekil 3.4.Yakup'un (Jacop) merdivenini kullanarak DFT fonksiyonlarının sınıflandırılması için Perdew'in temsili şekli.

Yakup'un merdiveni fonksiyonelleri kategorize etmek için faydalı bir yöntem olsa da, sıklıkla kullanımda olan birçok fonksiyonel arasında ayrımı yapmada göz önüne alınması gereken şeyler de önemlidir. Belki de bunlardan en önemlisi; seçilen fonksiyonelin deneysel olup olmadığıdır. Deneysel olmayan fonksiyoneller Kohn-Sham fonksiyoneli üzerindeki gerçek kısıtlamalardan faydanlanma amacıyla bir takım belirli kısıtlamaları sağlamak için üretilmişlerdir. Şekil 3.4'deki merdivenin yüksekteki basamaklarındaki deneysel olmayan fonksiyoneller sağlaması gereken daha çok içeriğe ve kısıtlamalara sahiptir. Deneysel olmayan fonksiyoneller için, ekstra kısıtlamaların sağlanmasının genel olarak doğruluğun artışına neden olacağı beklenilir. Deneysel kısıtlamalar buna zıt olarak seçilen deneysel veya ab initio verisine fitlenmiştir ve dolayısıyla fitleme işlemi sırasında tanımlanan ve ayarlanan

bir takım parametreleri içerir. Deneysel fonksiyoneller gerçek Kohn-Sham fonksiyonelinin özelliklerini ihlal edebilir ki sıklıkla da eder. Bu, yarı-deneysel olan fonksiyonellerin doğru olmadığı anlamına gelmez; bu fonksiyoneller özellikle “training set”de dahil edilen sistemlerle sıkıca alakalı olan belirli problemler için doğru sonuçları üretebilir. Fakat, Şekil 3.4’de gösterilen düşük basamaklardan yüksek basamaklara doğru gittikçe daha iyi sonuçların alınacağını beklemek her zaman kabul edilebilir değildir özellikle eğer yüksek basamaktaki fonksiyonel deneysel ise.

Şimdi şekil 3.4’de belirlenen farklı yaklaşımların her birini inceleyerek DFT hesaplamalarında en sıkca kullanılan fonksiyonellerin bazıları hakkında özetçe bilgi verilecektir. Kohn-Sham fonksiyoneline yönelik en basit yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımıdır (LDA). LDA’da Kohn-Sham denklemlerindeki (eşitlik 3.52) yerel değiş/tokuş-korelasyon potansiyeli, uzaysal olarak yerel elektron yoğunluğuyla aynı yoğunluğa sahip tek tip elektron gazı için değiş/tokuş potansiyel enerjisi olarak tanımlanır:

$$V_{XC}^{LDA}(r) = V_{XC}^{elektro ngaz}[n(r)] \quad (3.53)$$

Tek tip elektron gazı için değiş/tokuş-korelasyon fonksiyonelinin n elektron yoğunluğunun tüm değerleri için yüksek hassasiyete sahip olduğu bilinir. Bazı sistemler için, bu sonuçlar Schrödinger denkleminin kesin çözümüne yakınsayabilen işlemsel olarak yoğun bir teknik olan kuantum Monte Carlo hesaplamalarının dikkatlice yürütülmesiyle belirlenir. Uygulanabilir LDA fonksiyonelleri $V_{XC}^{elektro ngaz}[n]$ ’ın bilinen değerlerini doğruca uyarlayan sürekli bir fonksiyonu kullanır. Bu tip bazı farklı fonksiyoneller bu yaklaşımın ilk geliştirildiği zaman üretilmiştir, ama hepsinin $V_{XC}^{elektro ngaz}[n]$ ’ı doğru olarak tanımlamasından dolayı bunlar temelde eşdeğerdir. Gerçek Kohn-Sham fonksiyonelinin en temel kısıtlaması tek tip (uniform) yoğunluk limitidir ki; bu basitce tek tip yoğunluk limitinde değiş/tokuş-korelasyon enerjisi o yoğunluktaki tek tip elektron gazının enerjisine tam olarak eşit olmalıdır. Yapı itibariyle, LDA tektip yoğunluk limitinde kesindir. Çünkü, birçok

bulk malzemede valans elektron yoğunluğu yavaşca değişir, bu kısıtlamanın sağlanması bulk katıları için olan herhangi bir fonksiyonelin başarısında anahtar rol oynar. Atom ve moleküllerdeki elektron yoğunluğu genelde yavaşca değişmez ve LDA atom ve moleküllerin özelliklerinin tahmininde pek de fazla başarılı olmaz.

Kohn-Sham fonksiyoneline yönelik diğer bir yaklaşım genelleştirilmiş gradyent yaklaşımıdır (GGA). GGA'nın arkasındaki fiziksel düşünce basittir; gerçek elektron yoğunluğu tek tip (uniform) değildir, dolayısıyla elektron yoğunluğunun uzaysal değişimi hakkındaki dahili bilgi gerçek malzemeleri tanımlamak için daha esnek fonksiyonel yaratabilir. GGA'nın dayandırıldığı denklemler yavaş değişen yoğunluklar için geçerlidir. GGA'da, değiş/tokuş-korelasyon fonksiyoneli hem yerel elektron yoğunluğu hem de elektron yoğunluğunu gradyenti olarak ifade edilir;

$$V_{xc}^{GGA}(r) = V_{xc}[n(r), \nabla n(r)] \quad (3.54)$$

Deneysel olmayan GGA fonksiyonelleri uniform yoğunluk limitini sağlar. Buna ek olarak, bu fonksiyoneller değiş/tokuş-korelasyon değişiminin (hole) birtakım kesin bilinen özelliklerini sağlarlar. Bu özellikleri sağlayan sıklıkla kullanılan deneysel olmayan fonksiyoneller Perdew-Wang 91 (PW91) fonksiyoneli ve Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) fonksiyonelidir. Çünkü GGA fonksiyonelleri LDA fonksiyonelinin daha fazla fiziksel içeriğe sahiptir, çoğu kez deneysel olmayan GGA fonksiyonelinin LDA'dan daha doğru olması gerektiği kabul edilir. Bu çoğu kez böyledir ama istisnai durumların mevcut olduğu haller de vardır ki; buna örnek olarak geçiş metalleri ve oksitlerinin yüzey enerjisi hesaplaması verilebilir.

Yakup'un merdiveninin üçüncü basamağı $n(r), \nabla n(r), \nabla^2 n(r)$ gelen bilgiyi içeren meta-GGA fonksiyonelleri tarafından belirlenir. Pratikte Kohn-Sham orbitallerinin kinetik enerji yoğunluğu,

$$\tau(r) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\text{occupied} \\ \text{states}}} |\nabla \varphi(r)|^2 \quad (3.55)$$

elektron yoğunluğunun laplasyeniyle aynı fiziksel bilgiyi içerir, ve bu bilgiden elde edilen değerlerin kullanılması bir takım avantajlar sağlar; dolayısıyla $\tau(r)$, $\nabla^2 n(r)$ 'nin yerine meta-GGA fonksiyonellerinde kullanılabilir. Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria (TPSS) fonksiyoneli deneysel olmayan meta-GGA fonksiyoneline verilebilecek bir örnektir.

Şekil 3.4'deki merdivenin dördüncü basamağı, lokalize olan baz kümesine sahip kuantum kimyası hesaplamalarında kullanılan en sık fonksiyoneller bu seviye boyunca uzanır. Net değiş/tokuş enerjisi Kohn-Sham orbitalleri cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilen değiş/tokuş enerji yoğunluğundan elde edilebilir;

$$E^{exchange}(r) = \frac{1}{2n(r)} \int d^3 r' \frac{\left| \sum_{\substack{\text{occupied} \\ \text{states}}} \varphi_i^*(r') \varphi_i(r) \right|^2}{|rr'|} \quad (3.56)$$

Bu büyüklüğün kritik özelliği onun yerel olmayışdır, yani elektron yoğunluğunun tüm uzaysal konumlar için bilinmediği sürece bu büyüklüğe dayandırılmış bir fonksiyonel belirli bir uzaysal konumda değerlendirilemez. Kohn-Sham eşitliklerine bakarsak, değiş/tokuş-korelasyon fonksiyoneline etki eden bu non-lokalitenin, yerel fonksiyonelin kullanıldığı durumda var olmayan bir takım sayısal komplikasyonlara neden olacağını görebilirsiniz. GGA fonksiyonelli net değiş/tokuş enerjisinden gelen katkıları içeren fonksiyoneller hiper-GGA'lar olarak sınıflandırılır.

Hiper-GGA fonksiyonelleri değiş/tokuşu, net değiş/tokuş ve GGA değiş/tokuş fonksiyonelinin karışımı olarak tanımlarlar. Şu ana kadar bu fonksiyonellerden en sık kullanılanı aşağıdaki gibi yazılan B3LYP fonksiyoneliidir;

$$V_{XC}^{B3LYP} = V_{XC}^{LDA} + \alpha_1 (E^{exchange} V_X^{LDA}) + \alpha_2 (V_X^{GGA} V_X^{GGA}) + \alpha_3 (V_C^{GGA} V_C^{LDA}) \quad (3.57)$$

Burada V_X^{GGA} Becke 88 değiş/tokuş fonksiyoneli, V_C^{GGA} Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyoneli, α_1, α_2 ve α_3 ise sayısal parametrelerdir. Bu sayısal parametreler moleküler özelliklerin ölçülebilen büyüklükleri (bağ uzunlukları, oluşum enerjileri, vb.) için olan fonksiyonelin performansını deneysel olarak optimize etmek için seçilir. B3LYP fonksiyoneli ve diğer benzer fonksiyoneller küçük molekülerin özelliklerinin tahmininde devasa başarı sağlamışlardır. B3LYP'nin uniform yoğunluk limitini sağlamadığını not etmek gerekir. Böylece, özellikle metal gibi bulk malzemelerin özelliklerinin tahmininde pek de başarılı olması beklenilmez.

Şekil 3.4'de gösterilen fonksiyonellerin sınıfı kurulabilecek fonksiyonellerin çeşitine bir sınır getirmez. Net değiş/tokuşu içeren herhangi bir fonksiyonel hibrid fonksiyonel olarak adlandırılır. Yukarıda bahsedilen Hiper-GGA fonksiyonelleri de vardır; bunlar meta-GGA fonksiyonelli net değiş/tokuşu oluştururlar ki; fonksiyonellerin bu grubu şekil 3.4'de gösterilmemiştir.

Eğer şekil.3.4 harfi harfine değerlendirilirse, şeklin üst basamaklardaki fonksiyonellerin aşağı basamaklardaki fonksiyonellerden daha iyi olduğunu ima ettiği çıkartılabilir. Ancak, gerçekte durum böyle değildir. Yüksek basamaklara doğru fonksiyoneller daha fazla fiziksel içeriğe sahiptir, ama her basamak arası DFT sonuçları arasında sistematik hatalar ve doğanın gerçek sonuçlarını içerir. Bu ilgilenilen belirli özelliklerdeki hatalar ilk birkaç basamak boyunca ilerlerken her zaman daha ufak değildir. Litimein ve arkadaşları, örneğin, çeşitli deneysel olmayan fonksiyonellere sahip bir takım III-V grubu nitratları incelemişlerdir. Bu malzemelerin Litimein ve arkadaşlarınca göz önüne aldıkları fiziksel özellikler en iyi olarak TPSS fonksiyoneli ve deneysel olmayan meta-GGA fonksiyoneli tarafından tanımlanır, ana PBE-GGA fonksiyoneli ile yapılan hesaplamalara kıyasla LDA hesaplamaları biraz daha doğru sonuçlar vermiştir.

Şekil 3.4'ün deneysel fonksiyonellere nasıl uygulandığını değerlendirirken mümkün olduğunca fazla dikkatli olunmalıdır. Deneysel fonksiyoneller, yapı olarak, geliştirilmelerinde kullanılan “test set”e kimyasal olarak benzeyen fiziksel durumlar

için aşırı derecede iyi işe yarar. Yine de deneysel fonksiyonelleri bu “test set”lerden çok farklı olan durumlara uygularken oldukça dikkatli olunmalıdır. Belirli bir örnek vermek gerekirse; von Oertzen ve çalışma arkadaşları bir takım mineral sülfatların kristal ve elektronik yapıları için olan LDA, PBE-GGA ve B3LYP-hiper-GGA hesaplamalarını birbirleriyle karşılaştırdılar. Bu üç fonksiyonel sulfidelerin örgü parametrelerini deneysel değerlere göre %1-2’lik hata payıyla tahmin etmişlerdir. PbS’nin bant boşluğu için LDA, PBE-GGA ve B3LYP ile yapılan hesaplamalar deneysel olarak gözlenen değerlere göre sırasıyla -0.1, +0.1 ve +0.7 eV’luk hata vermişlerdir. FeS₂ için deneysel olmayan iki fonksiyonel 0.5 eV daha düşük bir bant boşluğu değeri verirken, B3LYP bant boşluğunu 2.2 eV daha büyük vermiştir.

Hibrit fonksiyoneller baz setlere dayandırılan DFT hesaplamaları ve düzlem dalgalara dayandırılan hesaplamalar arasında kuvvetli bir ayrıma neden olmuşlardır. Düzlem dalga baz setindeki Kohn-Sham eşitliklerinin çözümüyle ilgili sayısal detaylardan dolayı, net değiş/tokuşun ileri sürülmesi bu denklemleri çözmedeki sayısal yükü ciddi biçimde artırır. Bu problem lokalize baz setlerinin kullanıldığı durumda bu kadar ciddi değildir. Sonuç olarak, aynı zamanda periyodik sınır durumlarına sahip süper hücreler ve uzaysal olarak genişletilmiş malzemeleri içeren hesaplamalara uygulanmalarının şu an için çok zor olan, net değiş/tokuşun bir kısmından yararlanan fonksiyoneller lokal basis setlerinin kullanıldığı kimyasal camiada evrensel olarak kullanılırlar.

Bu değiş/tokuş-korelasyon fonksiyonellerinin hızlı turunu sonlandırmak gerekirse, çalışmamıza hangi fonksiyonellerin daha uygun olduğu hakkında değerlendirmeler yapabilmeniz için alanımızla ilgili en güncel literatürü anlamak için zaman ayırmamız gerekmektedir [77].

4. BAND YAPISI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Bilindiği gibi band yapısı, kristal yapıları ve kristal bağlanmaları (iyonik, kovalent, metalik vs.), elektronik, optik ve başka birçok kimyasal ve fiziksel özellikler arasında bir bağlantı kurar. Katıların bant yapılarını hesaplamak üzere birçok sayıda sayısal hesaplama yöntemleri geliştirilmiştir ve bazı hesaplama yöntemleri şunlardır [78],

- Düzlem dalga (plane wave) metodu
- Ortogonalize düzlem dalgalar (OPW) metodu
- Lineer genişletilmiş düzlem dalga (Lineear Augmented Plane Wave) metodu
- Atomik orbitallerin lineer bileşimi (LCAO) metodu
- Lineerleştirilmiş muffin tin orbital (LMTO) metodu
- Green fonksiyonuna dayalı metodlar
- Sıkı-bağ (Tight-Binding) metodu
- Hubbard modeli vs.

4.1. Bant Yapısı

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 sayıları ile orantılı olacak şekilde moleküler orbitaller oluştururlar. Bu durumda üst üste örtüşen dalga fonksiyonu oluşur. Çok sayıdaki atom (1020 mertebesinde veya daha fazla) bir katı oluşturmak üzere bir araya geldiğinde ise orbitallerin sayısı çok çok büyük değerlere ulaşır ve bunların enerjileri arasındaki fark çok 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 (fononların) 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 bulunduğu yarıiletken elektrikçe iletken olur.

Bir kristalin bant yapısını hesaplayarak, o kristalin

- Elektronik özellikler
- Optik özellikler (renkler dâhil)
- Elektronik özelliklerden kaynaklanan yapısal distorsiyonlar (bozulmalar)
- Mekanik ve manyetik özellikler
- Katalitik aktiviflik (catalytic activity)
- İletkenlik ve valans bant genişlikleri vs.

gibi özelliklerinin belirlenmesinde yardımcı olur [71].

4.2. Durum Yoğunluğu (DOS)

Bir kristal yapıda, Birinci Brillouin Bölgesinde seçilen $\vec{k}$ dalga vektörleri içinde frekans değerlerinden ne kadar bulunduğunu durum yoğunluğu eğrisi (DOS) gösterir. Durum yoğunluğu

$$g(w) = \frac{1}{nd\Delta w} \sum_{kj} \delta_{\Delta w}(w - w(k, j)) \quad (4.1)$$

eşitliğinden elde edilir. Burada

$$\delta_{\Delta w}(x) = \begin{cases} 1 & , \quad -\frac{\Delta\omega}{2} < x \leq \frac{\Delta\omega}{2} \text{ ise} \\ 0 & , \quad \text{farklı durumlarda} \end{cases} \quad (4.2)$$

şeklindedir. $w(k, j)$, k dalga vektörleri için fonon frekansları, j fonon modu, d dinamik matris boyutu, n ise dalga vektörlerinin sayısıdır. Toplama işlemi tüm k dalga vektörleri üzerinden yapılır. Hesaplamalar sonucunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda pikler oluşur. Oluşan bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin Birinci Brillouin Bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir [87].

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında ReC, ReN, RuC, RuN, ReN₂, ve RuN₂ bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi temeline dayanan Viyana ab-initio (VASP) paket programı kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda elektron-iyon etkileşimi için PAW (projector-augmented-wave) düzlem dalga metodu, elektron-elektron etkileşiminde değiş-tokuş ve korelasyon terimi için genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) çerçevesinde Perdew ve Zunger [97, 99, 105] tipi fonksiyonlar ve Brillouin bölgesinde ise özel k-noktalarının üretimi için Monkhorst-Pack yöntemi [106] kullanılarak bileşikler çeşitli kristal yapılarda incelenmiştir. Her kristal yapı için kesilim enerjileri (encut) ve k-points değerleri belirlenmiştir. ReC ve ReN bileşiklerimizin bütün yapılarında 700 eV Kesilim enerjisi ve kübik olan NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3) yapılarında 12×12×12 k-points, tetragonal olan PbO (B10) yapı için 12×12×4 k-points, hekzagonal olan WC (B_h) yapı için 12×12×11 k-points, NiAs (B8₁) yapı için 9×9×7 k-points, Wurtzite (B4) yapı için 10×10×6 k-points değerleri alınmıştır. RuC ve RuN bileşiklerimizde kübik olan NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3) yapılarında 10×10×10 k-points, tetragonal olan PbO (B10) yapı için 9×9×6 k-points, hekzagonal olan WC (B_h) yapı için 12×12×11 k-points, NiAs (B8₁) yapı için 11×11×8 k-points değerleri alınmıştır. RuN bileşiğinin tetragonal olan PtS(B17) yapısı için ise 12×12×4 k-points alınmıştır. Ayrıca RuC bileşiğinin tüm yapıları için kesilim enerjisi 900 eV alınırken RuN bileşiğinin tüm yapıları için kesilim enerjisi 700 eV alınmıştır. ReN₂ ve RuN₂ bileşiklerimizin tüm yapıları için kesilim enerjisi 700 eV alınırken kübik olan Fluorite (C1) ve Pyrite (C2) yapılarında 12×12×12 k-points, tetragonal olan Rutile (C4) yapı için 10×10×18 k-points, tetragonal olan Anatase (C5) yapı için 13×13×5 k-points, hekzagonal olan MoS₂(C7) yapı için 16×16×4 k-points, ortarombik olan marcansite (C18) yapı için 12×10×18 k-points değerleri alınmıştır. Pseudopotansiyel üretirken elektron dağılımları Re: 4f¹⁴ 5d⁵ 6s², Ru: 4d⁷ 5s¹, C: 2s² 2p², N: 2s² 2p³ şeklinde alındı. Bütün bu hesaplamaların sonuçları literatür ile karşılaştırıldı, pek çok özelliğin deneysel ve başka teorik çalışmalarla uyum içinde olduğu görüldü.

5.1. Yapısal Özellikler

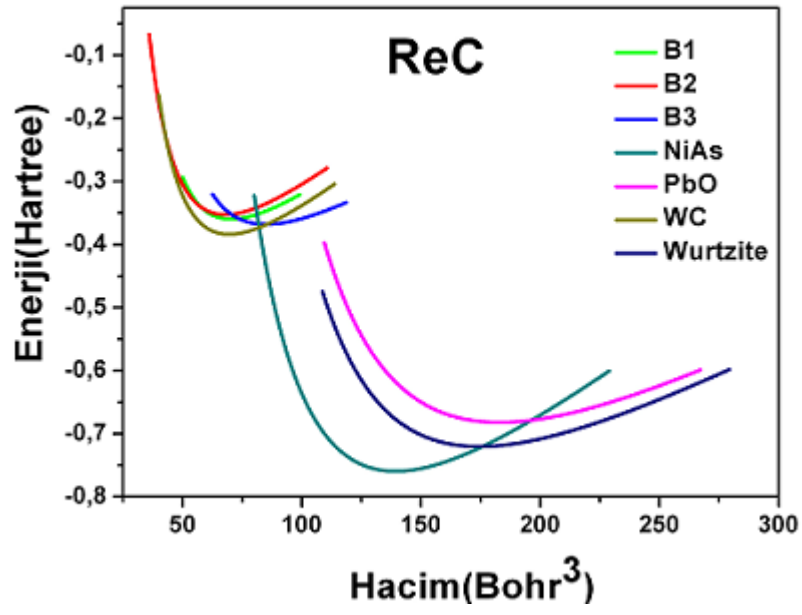
Bu çalışmada ReN ve RuC bileşikleri için kübik yapıda NaCl (B1), CsCl (B2) ve ZB (B3), tetragonal yapıda PbO (B10), hekzagonal yapıda WC (B_h), NiAs (B8₁) kristal yapıları incelenirken ReC bileşiği için bu yapılara ek olarak hekzagonal yapı Wurtzite (B4), RuN bileşiği için ise bu yapılara ek olarak tetragonal yapı PtS(B17) incelenmiştir. ReN₂ ve RuN₂ bileşikleri için kübik yapıda Fluorite (C1) ve Pyrite (C2), tetragonal yapıda Rutile (C4) , tetragonal yapıda Anatase (C5), hekzagonal yapıda MoS₂(C7), ortarombik yapıda marcansite (C18) incelenmiştir.

5.1.1. Örgü sabiti, bulk modülü ve bulk modülünün türevinin hesaplanması

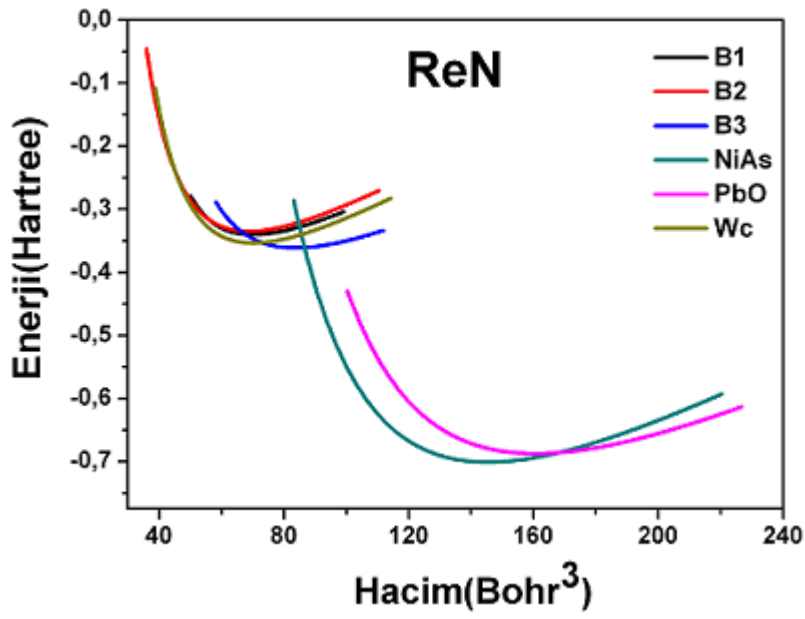
Bileşiklerin denge durumundaki örgü sabitlerini belirleyebilmek için kristallerin toplam enerjileri farklı örgü sabiti değerlerinde hesaplanmış, bu değerler Murnaghan Hal Denkleminde fit edilmiştir. Murnaghan Hal Denklemi [107]:

$$E_{toplam}(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B_0 - 1} + 1 \right] \quad (5.1)$$

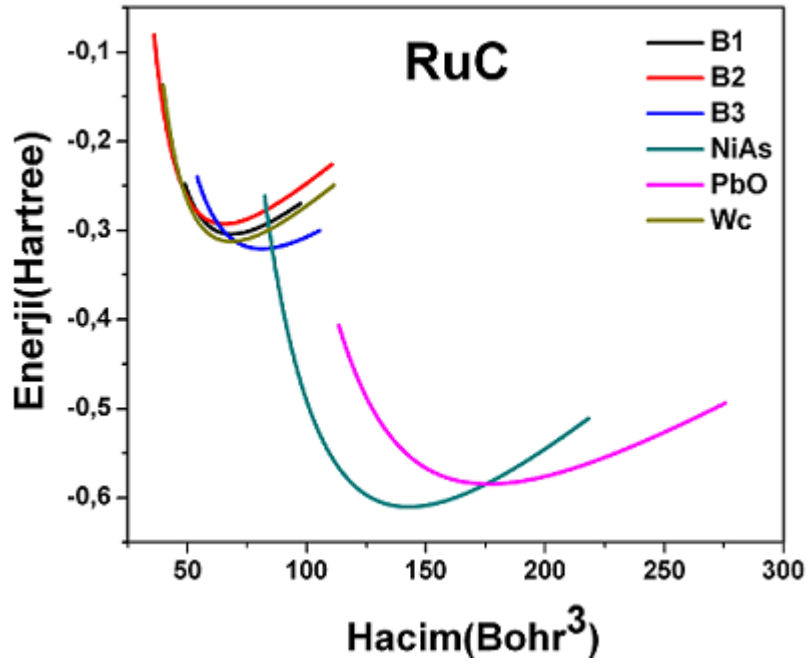
şeklindedir. Burada V hücrenin hacmi, V₀ sıfır basınçtaki birim hücrenin hacmi, B₀ sıfır basınç altındaki Bulk modülü, B₀' sıfır basınç altındaki Bulk modülünün türevidir. Örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerji-hacim grafikleri aşağıda verilmiştir. Çizilen grafikler incelendiğinde, ReC, ReN, RuC, RuN, ReN₂, ve RuN₂ bileşikleri için NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B_h), PtS(B17), PbO (B10), NiAs (B8₁), Wurtzite (B4) ve Marcansite(C18) kristal yapılarında farklı örgü sabiti değerlerinde toplam enerjileri hesaplandı. Bu grafiklerden incelenen farklı kristal yapı içerisinde ReC, ReN ve RuC bileşiklerinin taban durumunda NiAs (B8₁) kristal yapısının, RuN için PtS (B17) kristal yapısının ve ReN₂, RuN₂ için ise Pyrite(C2) yapısının en düşük enerji değerine sahip olduğu görülmektedir.



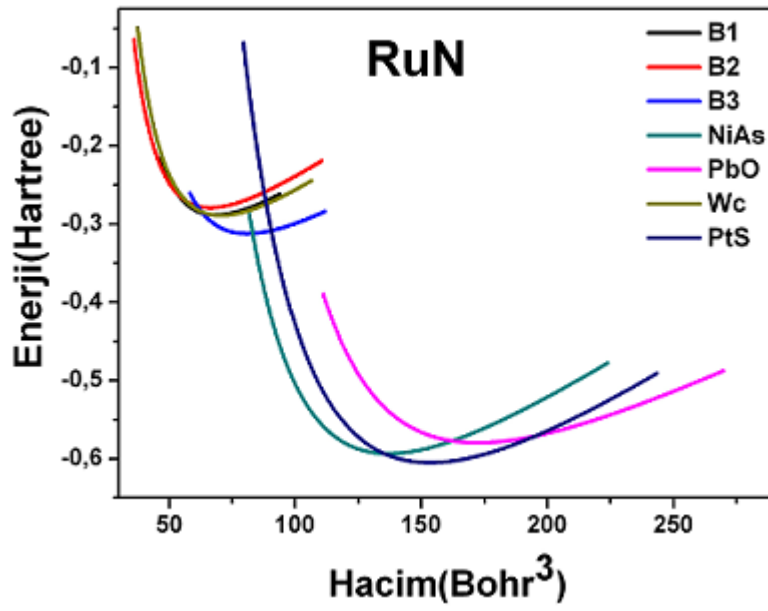
Şekil 5.1. ReC bileşiği için toplam enerjinin hacimle değişimi.



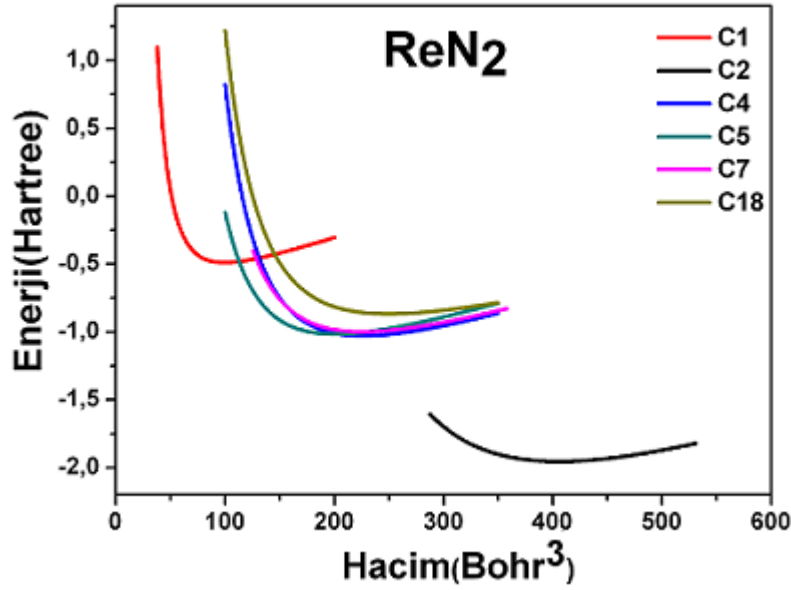
Şekil 5.2. ReN bileşiği için toplam enerjinin hacimle değişimi.



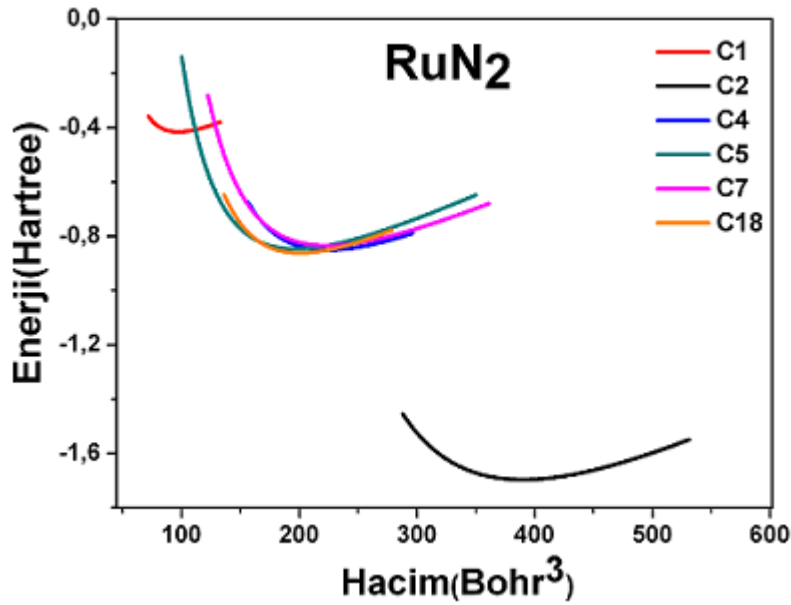
Şekil 5.3. RuC bileşiği için toplam enerjinin hacimle değişimi.



Şekil 5.4. RuN bileşiği için toplam enerjinin hacimle değişimi.



Şekil 5.5. ReN₂ bileşiği için toplam enerjinin hacimle değişimi.



Şekil 5.6. RuN₂ bileşiği için toplam enerjinin hacimle değişimi.

Her bir bileşik için toplam enerjinin minimum olduğu örgü sabiti (a_0) değeri o bileşiğin denge durumu örgü parametresi olarak alındı. Belirlenen bu örgü sabitleri NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B_h), PbO (B10), NiAs (B8₁) ve Wurtzite (B4) yapılarında ReC bileşiği için Çizelge 5.1’de, NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC

(B_h), PbO (B10) ve NiAs (B8₁) yapılarında ReN ve RuC bileşikleri için sırasıyla Çizelge 5.2’de ve Çizelge 5.3’ te, NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B_h), PbO (B10), NiAs (B8₁) ve PtS(B17) yapılarında RuN bileşiği için Çizelge 5.4’te, Fluorite (C1), Pyrite (C2), Rutile(C4), Anatase(C5), MoS₂(C7), ortarombik(C18) yapılarında. ReN₂ ve RuN₂ bileşikleri için sırasıyla Çizelge5.5 ve Çizelge 5.6’ da diğer teorik ve deneysel çalışmalarla birlikte sunuldu. Ayrıca Bulk modülü (*B*) ve Bulk modülünün basınca göre birinci türevi (*B'*)’de aynı şekilde Murnaghan Hal Denkleminde hesaplandı. Elde ettiğimiz sonuçlar, bulduğumuz deneysel ve diğer teorik değerlerle birlikte çizelgelerde verildi.

Çizelge 5.1. ReC bileşiğinin NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B_h), PbO (B10), NiAs (B8₁) ve Wurtzite (B4) yapılarında hesaplanan örgü parametreleri *a* (Å⁰), *c* (Å⁰), *c/a* oranı, Bulk modülü (*B* (GPa)), Bulk modülünün basınca göre türevi (*B'*) ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar.

Madde	Yapı	Referans	Örgü parametreleri			B (GPa)	B'
			<i>a</i> (Å ⁰)	<i>c</i> (Å ⁰)	<i>c/a</i>		
ReC	B1	Bu çalışma	4,3704			345,105	4,385
		Deney [108]	4,005				
		Teori [20]	4,304			395	
		Teori [31]	4.33				
	B2	Bu çalışma	2,7078			344,312	3,999
		Teori [20]	2,655			442	
	B3	Bu çalışma	4,6567			266,32	4,285
		Teori [20]	4,592			296	
	B _h	Bu çalışma	2,86	2.881	1.007	361,894	4,137
		Teori [20]	2,852	2,787		434	
		Teori [31]	2,850	2,786		440	
	B10	Bu çalışma	3.39	4,6423	1,369	226,828	3.914
	B8 ₁	Bu çalışma	2,85	5,82	2.04	355,52	4,153
		Teori [20]	2,845	5,608		427	
		Teori [31]	2,853	5,593		422	
	B4	Bu çalışma	3,067	5,7885	1,887	240,208	4,140
		Teori [20]	2,953	6,121		278	

Çizelge 5.2. ReN bileşiğinin NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B_h), PbO (B10) ve NiAs (B8₁) yapılarında hesaplanan örgü parametreleri a (Å), c (Å), c/a oranı, Bulk modülü (B (GPa)), Bulk modülünün basınca göre türevi (B') ile diğer teorik çalışmalar.

Madde	Yapı	Referans	Örgü parametreleri			B (GPa)	B'
			a (Å)	c (Å)	c/a		
ReN	B1	Bu çalışma	4,364			324,915	4,597
		Teori [17]	4,274			406	4,729
		Teori [109]	4,297			396	
		Teori [7]	4,276			403,4	
		Teori [110]	4,113				
		Teori [31]	4,31			396	
	B2	Bu çalışma	2,7332			317,586	4,069
		Teori [17]	2,6640			412	4,542
		Teori [109]	2,679			382	
	B3	Bu çalışma	4,6291			278,895	4,216
		Teori [17]	4,5468			340	4,241
		Teori [109]	4,569			310	
		Teori [7]	4,543			325,1	
	B _h	Bu çalışma	2,79	3,036	1,088	327,17	4,19
		Teori [17]	2,7476	2,979		433	4,32
		Teori [109]	2,748	3,005		398	
	B10	Bu çalışma	3,527	4,026	1,142	261,57	4,077
	B8 ₁	Bu çalışma	2,803	5,927	2,115	344,506	4,145
		Teori [7]	2,747	5,818		453	4,203
		Teori [109]	2,759	5,842		418	

Çizelge 5.3. RuC bileşiminin NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B_h), PbO (B10) ve NiAs (B8₁) yapılarında hesaplanan örgü parametreleri a (Å), c (Å), c/a oranı, Bulk modülü (B (GPa)), Bulk modülünün basınca göre türevi (B') ile diğer teorik çalışmalar.

Madde	Yapı	Referans	Örgü parametreleri			B (GPa)	B'
			a (Å)	c (Å)	c/a		
RuC	B1	Bu çalışma	4,33			303,844	4,579
		Teori [3]	4,37			362	4,3
		Teori ^(PW LGA) [111]	4,236			370,2	
		Teori ^(PW GGA) [111]	4,2991			324,0	
		Teori ^(LAPPWGGA) [111]	4,327			313,7	
		Teori [112]	4,332			325	
		Teori[113]	4,2748			350	
		Teori[114]	4,302			322,3	
	B2	Bu çalışma	2,6863			292,278	4,251
		Teori [3]	2,722			391	4,0
	B3	Bu çalışma	4,59			252	4,010
		Teori [3]	4,59			263	4,1
		Teori [112]	4,566			266	
	B _h	Bu çalışma	2,91	2,72	0,935	301,871	4,305
		Teori [3]	2,93		0,944	375	4,0
		Teori [112]	2,933	2,686		349	
		Deney[115]	2.908	2.822			
	B10	Bu çalışma	3,4428	4,329	1,257	199,056	4,326
	B8 ₁	Bu çalışma	2,934	5,416	1,846	301,96	4,128
		Teori [112]	2,927	5,413		342	

Çizelge 5.4. RuN bileşiğinin NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B_h), PbO (B10), NiAs (B8₁) ve PtS (B17) yapılarında hesaplanan örgü parametreleri a ($\text{\AA}$), c ($\text{\AA}$), c/a oranı, Bulk modülü (B (GPa)), Bulk modülünün basınca göre türevi (B') ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar.

Madde	Yapı	Referans	Örgü parametreleri			B (GPa)	B'
			$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	c/a		
RuN	B1	Bu çalışma	4,33			288,133	4,495
		Teori [24]	4,313				
		Teori[62]	4,32			335,67	
		Deney [62]	4,445				
		Teori [64]	4,47			307.32	
		Teori ^{GGA} [116]	4,29			305	
		Teori ^{LDA} [116]	4,22			361	
	B2	Bu çalışma	2,684			272,568	4,273
		Teori [24]	2,675				
	B3	Bu çalışma	4,5755			249,135	4,553
		Teori [24]	4,555				
		Teori ^{GGA} [116]	4,53			265	
		Teori ^{LDA} [116]	4,47			305	
	B _h	Bu çalışma	2,9388	2,773	0,927	275,717	4,083
		Teori [24]	2,754	3,017	1,095		
	B10	Bu çalışma	3,4373	4,241	1,234	209,898	4,552
	B8 ₁	Bu çalışma	2,9778	5,256	1,765	280,711	4,498
		Teori [24]	2,948	5,272	1,788		
	B17	Bu çalışma	2,6941	6,094	2,262	256,773	4,12
		Teori [24]	2,692	6,042	2,244		

Çizelge 5.5. ReN_2 bileşiğinin Fluorite (C1), Pyrite (C2), Rutile (C4), Anatase (C5), MoS_2 (C7) ve marcansite (C18) yapılarında hesaplanan örgü parametreleri a ($\text{\AA}$), c ($\text{\AA}$), c/a oranı, Bulk modülü (B (GPa)), Bulk modülünün basınca göre türevi (B') ile diğer teorik çalışmalar.

Madde	Yapı	Referans	Örgü parametreleri					B (GPa)	B'
			a ($\text{\AA}$)	b ($\text{\AA}$)	c ($\text{\AA}$)	c/a	b/a		
ReN_2	C1	Bu çalışma	4,908					317,69	4,286
		Teori [15]	4,801					381,9	
		Teori ^(LDA) [65]	4,803						
		Teori ^(GGA) [65]	4,837						
	C2	Bu çalışma	4,968					316,66	4,187
		Teori ^(LDA) [65]	4,868						
		Teori ^(GGA) [65]	4,904						
	C4	Bu çalışma	4,873		2,83	0,58		293,66	4,243
		Teori [15]	4,769		2,789			337,8	
		Teori ^(LDA) [65]	4,775		2,78				
		Teori ^(GGA) [65]	4,805		2,799				
	C5	Bu çalışma	3,183		11,68	3,67		283,33	4,005
	C7	Bu çalışma	2,89		9,003	3,12		266,45	4,059
	C18	Bu çalışma	4,863	4,881	2,833	0,58	1,00	210,67	4,199

Çizelge 5.6. RuN₂ bileşiğinin Fluorite (C1), Pyrite (C2), Rutile (C4), Anatase (C5), MoS₂ (C7) ve marcansite (C18) yapılarında hesaplanan örgü parametreleri a (Å), c (Å), c/a oranı, Bulk modülü (B (GPa)), Bulk modülünün basınca göre türevi (B') ile diğer teorik çalışmalar.

Madde	Yapı	Referans	Örgü parametreleri					B (GPa)	B'
			a(Å)	b(Å)	c (Å)	c/a	b/a		
RuN ₂	C1	Bu çalışma	4,865					284,231	4,591
	C2	Bu çalışma	4,871					291,684	4,568
	C4	Bu çalışma	4,731		2,999	0,63		252,989	4,249
	C5	Bu çalışma	3,119		12,07	3,87		239,438	4,102
	C7	Bu çalışma	2,80		9,627	3,43		228,623	4,083
	C18	Bu çalışma	4,113	4,930	2,732	0,66	1,19	286,823	4,389
		Teori [117]	4,058	4,847	2,665				

Çalıştığımız Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) altında ReC ve RuN bileşiklerinin NaCl (B1) kristal yapısında hesaplanan örgü sabitlerinin, deneysel sonuçlardan daha büyük olduğu gözlenmiştir. Ayrıca ReC bileşiğinin NiAs (B8₁), RuN bileşiğinin PtS (B17), ReN ve RuC bileşiklerinin NiAs (B8₁), ReN₂ bileşiğinin Pyrite (C2), RuN₂ bileşiğinin marcansite (C18) kristal yapısında hesaplanan örgü sabitlerinin, teorik sonuçlardan daha büyük olduğu gözlenmiştir. Bu durum GGA yaklaşımı için beklenen bir sonuçtur.

ReC bileşiği için hesaplanan örgü sabiti değeri

- B1 yapıda deneysel değerden yaklaşık % 9.12, teorik değerden % 0.93 büyük
- B2 yapıda teorik değerden yaklaşık %1.99 büyük
- B3 yapıda teorik değerden yaklaşık %1.41 büyük
- B_h yapıda teorik değerden yaklaşık a %0.95, c %3.37 büyük
- B8₁ yapıda teorik değerden yaklaşık a %0.175, c %3.78 büyük
- B4 yapıda teorik değerden yaklaşık a %03.86 büyük, c %5.43 küçük

ReN bileşiği için hesaplanan örgü sabiti değeri

- B1 yapıda teorik değerden yaklaşık %3.95 büyük
- B2 yapıda teorik değerden yaklaşık %2.63 büyük
- B3 yapıda teorik değerden yaklaşık %1.76 büyük
- B_h yapıda teorik değerden yaklaşık a %1.82, c %1.68 büyük

- B8₁ yapıda teorik değerden yaklaşık a %2.19, c %1.89 büyük

RuC bileşiği için hesaplanan örgü sabiti değeri

- B1 yapıda teorik değerden yaklaşık %0.92 küçük
- B2 yapıda teorik değerden yaklaşık %1.47 küçük
- B3 yapıda teorik değerle aynı
- B_h yapıda deneysel değerden yaklaşık a %0.069 büyük c %3.54 küçük, teorik değerden yaklaşık a %0.68 c %1.66 küçük
- B8₁ yapıda teorik değerden yaklaşık a %0.34, c %0.055 büyük

RuN bileşiği için hesaplanan örgü sabiti değeri

- B1 yapıda deneysel değerden yaklaşık %2.59 küçük, teorik değerden %0.39 büyük
- B2 yapıda teorik değerden yaklaşık %0.34 büyük
- B3 yapıda teorik değerden yaklaşık %0.45b büyük
- B_h yapıda teorik değerden yaklaşık a %6.71 büyük, c %8.09 küçük
- B8₁ yapıda teorik değerden yaklaşık a %1.010 büyük, c %0.30 küçük
- B17 yapıda teorik değerden yaklaşık a %0.078, c %0.86 büyük

ReN₂ bileşiği için hesaplanan örgü sabiti değeri

- C1 yapıda teorik değerden yaklaşık %2.23 büyük
- C2 yapıda teorik değerden yaklaşık %2.05 büyük
- C4 yapıda teorik değerden yaklaşık a %2.18 c %1.47 büyük

RuN₂ bileşiği için hesaplanan örgü sabiti değeri

- C18 yapıda teorik değerden yaklaşık a %1.36, b %1.71, c %2.45 büyük bulunmuştur.

ReC bileşiğinin B1 yapısı için hesaplanan bulk modülü değeri, E.Zhao ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadaki [20] teorik değerden % 12.63 küçük. Aynı çalışmada B2 yapısı için hesaplanan bulk modülü değeri, % 22.0, B3 yapısı için hesaplanan bulk modülü değeri, % 10.14 küçük, B_h yapısı için hesaplanan bulk modülü değeri, % 16.82, B8₁ yapısı için hesaplanan bulk modülü değeri, % 16.74, B4 yapısı için hesaplanan bulk modülü değeri, % 13.67 küçüktür.

ReN bileşiğinin B1 yapısı için hesaplanan bulk modülü değeri, Y.Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadaki [17] teorik değerden % 20.2, bulk modülünün türevi ise % 2.79 küçüktür. Aynı çalışmada B2 yapısı için hesaplanan bulk modülü değeri,

% 23.06, bulk modülünün türevi ise % 10.57, B3 yapısı için hesaplanan bulk modülü değeri, % 17.94, bulk modülünün türevi ise % 0.71, B_h yapısı için hesaplanan bulk modülü değeri, % 24.48, bulk modülünün türevi ise % 3.00, B8₁ yapısı için hesaplanan bulk modülü değeri, % 24.06, bulk modülünün türevi ise % 1.42 küçüktür.

RuC bileşiğinin B1 yapısı için hesaplanan bulk modülü değeri, B.Abidri ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadaki [3] teorik değerden % 16.30, bulk modülünün türevi ise % 6.49 küçüktür. Aynı çalışmada B2 yapısı için hesaplanan bulk modülü değeri, % 25.32, bulk modülünün türevi ise % 6.28, B3 yapısı için hesaplanan bulk modülü değeri, % 4.18, bulk modülünün türevi ise % 2.2, B_h yapısı için hesaplanan bulk modülü değeri, % 19.73, bulk modülünün türevi ise % 7.5, B8₁ yapısı için hesaplanan bulk modülü değeri, % 11.99 küçüktür.

ReN₂ bileşiğinin C1 yapısı için hesaplanan bulk modülü değeri, Y.Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadaki [15] teorik değerden % 16.81, C4 yapısı için hesaplanan bulk modülü değeri ise % 13.06 küçüktür

Ayrıca, RuC bileşiği için NaCl (B1) kristal yapısında hesaplanan örgü sabiti ve bulk modülü değerleri sırasıyla, C.Z.Fan ve arkadaşları tarafından yapılan [111] LDA yaklaşımı altında çalışılan teorik değerden % 2.219 büyük, % 17.924 küçük, GGA yaklaşımı altında çalışılan teorik değerden % 0.719 büyük, % 6.221 küçüktür.

ReN₂ bileşiği için Fluorite (C1) kristal yapısında hesaplanan örgü sabiti değeri, E.Zhao ve arkadaşları tarafından yapılan [65] LDA yaklaşımı altında çalışılan teorik değerden % 2.186, GGA yaklaşımı altında çalışılan teorik değerden % 1.468 büyüktür. Aynı çalışmada Pyrite (C2) kristal yapısında hesaplanan örgü sabiti değeri LDA yaklaşımı altında çalışılan teorik değerden % 2.054, GGA yaklaşımı altında çalışılan teorik değerden % 1.305 büyük, Rutile (C4) kristal yapısında hesaplanan örgü sabiti değeri LDA yaklaşımı altında çalışılan teorik değerden % 2.052, GGA yaklaşımı altında çalışılan teorik değerden % 1.415 büyüktür.

Bulduğumuz makalelerde, ReC, ReN, RuC, RuN, ReN₂, ve RuN₂ bileşikleri için yapılan çalışmalarda kararlı yapılarının farklı bulunduğunu ve özelliklerinin bu doğrultuda hesaplandığını gördük. Fakat bu çalışmada incelenen farklı kristal yapılar içerisinde ReC, ReN ve RuC bileşikleri için kararlı yapının NiAs (B8₁) kristal yapısı, RuN bileşiği için kararlı yapının PtS (B17) kristal yapısı, ReN₂ ve RuN₂ bileşikleri için kararlı yapının Pyrite (C2) kristal yapısı olduğu gözlenmiştir.

5.1.2. Oluşum entalpisinin hesaplanması

Bir kristalin oluşum entalpisi, bir maddenin verilen bir halde kimyasal bileşiminden dolayı sahip olduğu enerjidir. Yani yapısında depoladığı her tür enerjinin toplamıdır. Kristali oluşturan atomları, durgun ve serbest atomlar haline getirebilmek için kristale verilmesi gereken enerjide diyebiliriz. Formation (oluşum) entalpi,

$$\Delta H^{\circ}_{\text{toplam}} = E^{\text{AB}}_{\text{toplam}} - E^{\text{A}}_{\text{atom}} - E^{\text{B}}_{\text{atom}} \quad (5.2)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanır. Burada $E^{\text{AB}}_{\text{toplam}}$ sistemin toplam enerjisi, $E^{\text{A}}_{\text{atom}}$ ve $E^{\text{B}}_{\text{atom}}$ ise sistemi oluşturan atomların tek başına oldukları zamanki enerjidir [118]. ReC, ReN, RuC, RuN, ReN₂, ve RuN₂ bileşikleri için hesaplanan formation entalpi yani oluşum enerjisi ΔH° (eV/f. u.) değerleri Çizelge 5.7 ve Çizelge 5.8 de verildi.

Çizelge 5.7. ReC bileşiği için NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B_h), PbO (B10), NiAs (B8₁) ve Wurtzite (B4) kristal yapıları ile ReN ve RuC bileşikleri için NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B_h), PbO (B10) ve NiAs (B8₁) kristal yapılarında hesaplanan formation entalpi (eV/f. u.) değerleri.

Madde	Yapı	Referans	ΔH^0 (eV/f.u.)
ReC	B1	Bu çalışma	0,068
		Teori[20]	1,96
	B2	Bu çalışma	0,0808
		Teori[20]	2,25
	B3	Bu çalışma	0,0522
		Teori[20]	1,56
	B _h	Bu çalışma	0,0186
		Teori[20]	0,52
	B10	Bu çalışma	-0,5763
	B8 ₁	Bu çalışma	-0,7379
		Teori[20]	0,72
ReN	B1	Bu çalışma	-0,0758
		Teori[109]	1,61
	B2	Bu çalışma	-0,0505
		Teori[109]	1,98
	B3	Bu çalışma	-0,1172
		Teori[109]	0,51
	B _h	Bu çalışma	-0,1041
		Teori[109]	0,85
	B10	Bu çalışma	-0,7927
	B8 ₁	Bu çalışma	-0,8485
		Teori[109]	0,29
RuC	B1	Bu çalışma	0,065
		Teori[112]	1,82
	B2	Bu çalışma	0,0853
	B3	Bu çalışma	0,0326
		Teori[112]	0,91
	B _h	Bu çalışma	0,0466
		Teori[112]	1,30
	B10	Bu çalışma	-0,4985
	B8 ₁	Bu çalışma	-0,5786
		Teori[112]	1,35

Çizelge 5.8. RuN bileşiği için NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B_h), PbO (B10), NiAs (B8₁) ve PtS (B17) kristal yapılarında ile ReN₂ ve RuN₂ bileşikleri için Fluorite (C1), Pyrite (C2), Rutile (C4), Anatase (C5), MoS₂(C7), ve marcansite (C18) kristal yapılarında hesaplanan formation entalpi (eV/f. u.) değerleri.

Madde	Yapı	Referans	ΔH^0 (eV/f.u.)
RuN	B1	Bu çalışma	-0,0855
	B2	Bu çalışma	-0,0691
	B3	Bu çalışma	-0,1332
	B _h	Bu çalışma	-0,0871
	B10	Bu çalışma	-0,6711
	B8 ₁	Bu çalışma	-0.7004
	B17	Bu çalışma	-0,7223
ReN ₂	C1	Bu çalışma	-0,2176
	C2	Bu çalışma	-3,2056
	C4	Bu çalışma	-1,3053
	C5	Bu çalışma	-1,2742
	C7	Bu çalışma	-1,2431
	C18	Bu çalışma	-1,3151
RuN ₂	C1	Bu çalışma	-0,1838
	C2	Bu çalışma	-2,8732
	C4	Bu çalışma	-1,0578
	C5	Bu çalışma	-1,0518
	C7	Bu çalışma	-1,0259
	C18	Bu çalışma	-1.1779

Oluşum entalpi değerlerine bakarak en negatif yani en minimum değere sahip olan kristal yapısının o bileşiğin en kararlı halidir diyebiliriz. Hesaplamalarımıza baktığımızda incelenen farklı kristal yapılar içerisinde ReC, ReN, RuC bileşiklerinin minimum oluşum entalpi değerine sahip olduğu NiAs (B8₁) kristal yapısının, RuN bileşiğinin minimum oluşum entalpi değerine sahip olduğu PtS (B17) kristal yapısının, ReN₂, RuN₂ bileşiklerinin minimum oluşum entalpi değerine sahip olduğu Pyrite (C2) kristal yapısının en kararlı yapı olduğu görülmüştür. ReC, ReN RuC bileşikleri için oluşum entalpisi diğer teorik çalışmalarla karşılaştırılırken RuN, ReN₂ ve RuN₂ bileşikleri ilk defa bu çalışmada hesaplandığı için elde edilen sonuçlar başka çalışmalar ile karşılaştırılamadı.

5.1.3. Faz geçişi basıncının hesaplanması

Basıncı, kristalin hacminde bir değişikliğe neden olarak elektron kabuklarının yük dağılımını değiştirebilir. Bu durumda sistemin belirli bir basınç, sıcaklık ve hacimdeki toplam enerjisi;

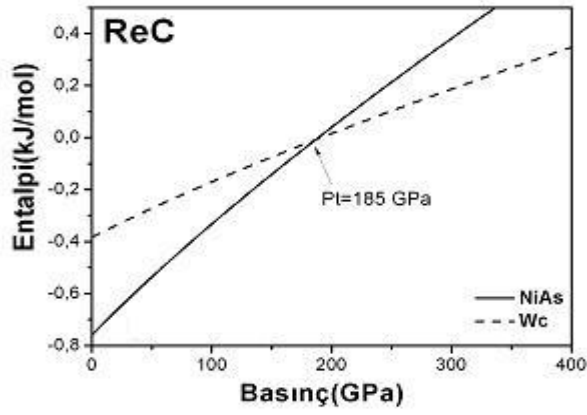
$$G = H - TS \quad (5.3)$$

ifadesi ile verilir. Bu nicelik, Gibbs tarafından tanımlandığı için Gibbs serbest enerjisi olarak bilinmektedir. Burada H entalpi, T mutlak sıcaklık, S ise entropidir. Entalpi, $H = E_0 + PV$ ile verilip E_0 sistemin iç enerjisini, P basıncını, V ise hacmini gösterir. İç enerji, sistem içerisindeki atomların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamıdır. Eğer bir faz dönüşümü veya reaksiyon meydana gelirse, ısı soğurulması veya atılmasına bağlı olarak sistemin iç enerjisi değişir [87, 119]

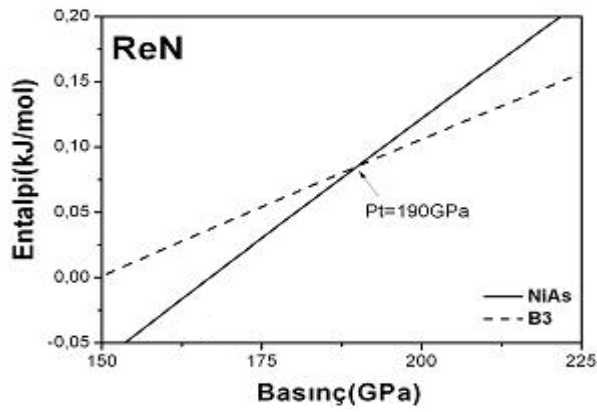
Yapısal faz geçişleri, $G = E_0 + PV - TS$ ifadesi ile verilen Gibbs serbest enerjisini her iki faz için ayrı ayrı hesaplayarak elde edilir. Teorik hesaplamalar $T = 0$ K civarında yapıldığından, Gibbs serbest enerjisi;

$$H = E_0 + PV \quad (5.4)$$

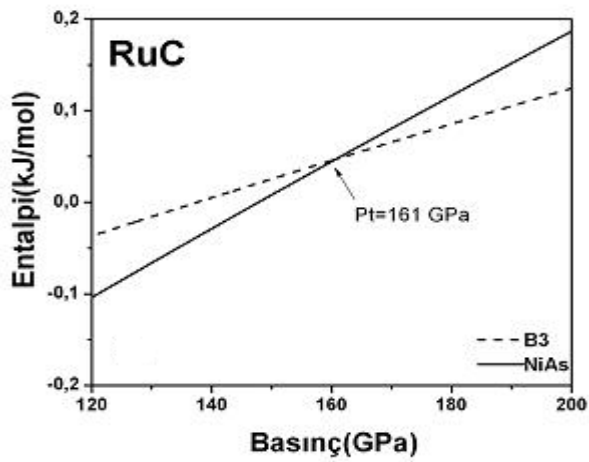
şeklinde entalpi olarak alınabilir. Her iki faz için, entalpilerin basınca göre değişimlerinin kesim noktası yapısal faz geçiş basıncını verir. Ya da iki fazın ΔH enerji farklarının basınca göre çizilecek grafiğinin P (basıncı) eksenini kestiği nokta geçiş basıncını verir. Bileşiklerin farklı yapılarda entalpilerinin ve basınca göre değişim grafikleri aşağıda verilmiştir.



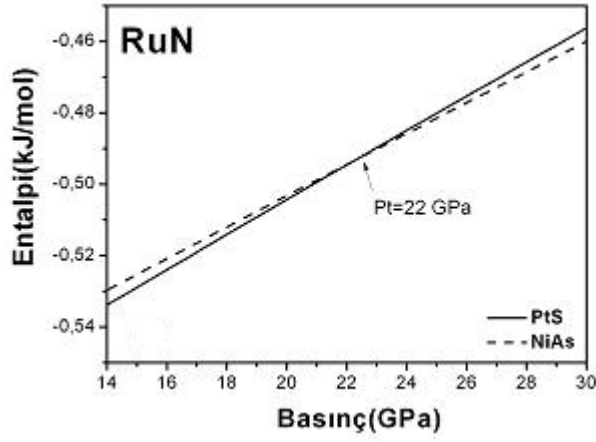
Şekil 5.7. ReC bileşiği için B₈₁ yapıdan B_h yapıya entalpinin basınçla değişimi.



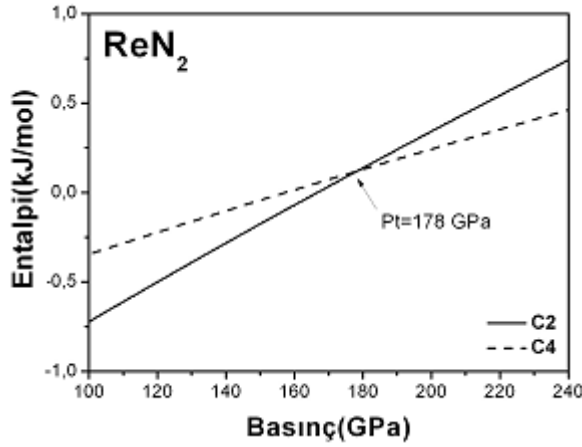
Şekil 5.8. ReN bileşiği için B₈₁ yapıdan B3 yapıya entalpinin basınçla değişimi.



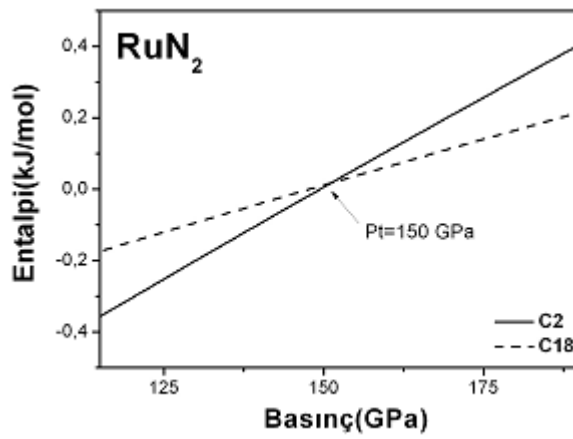
Şekil 5.9. RuC bileşiği için B₈₁ yapıdan B3 yapıya entalpinin basınçla değişimi.



Şekil 5.10. RuN bileşiği için B17 yapıdan B8₁ yapıya entalpinin basınçla değişimi.



Şekil 5.11. ReN₂ bileşiği için C2 yapıdan C4 yapıya entalpinin basınçla değişimi.



Şekil 5.12. RuN₂ bileşiği için C2 yapıdan C18 yapıya entalpinin basınçla değişimi.

Sabit sıcaklıkta basınç arttıkça entalpi de doğru orantılı olarak artmaktadır. Bileşiklerin faz geçiş basıncı hem her iki faz için entalpilerinin basınca karşı çizilen grafiklerinin kesişim noktalarına bakılarak bulunmuştur. Bulunan kesişim noktalarının basınç değerleri faz geçiş basıncı değerleridir. Çizilen grafikler de faz geçiş basıncı değerlerinin uyumlu olduğu görülmüştür.

Ayrıca bileşiklerin faz geçişi yaptığı durumlardaki her iki kristal yapısı için geçiş basıncına karşılık gelen hacim değerlerini bularak $(\Delta V/V_0) \times 100$ ifadesinde yerine yerleştirdik. Burada “ ΔV ” geçiş sağlanan A yapısından B yapısına geçiş basıncı değerindeki hacim farkı ($V_A - V_B$) ve $V_0 = V_A$ dir. Böylece bileşiklerin hacimdeki bozunma (volume collapse) yüzdelerini hesapladık. Çizilge 5.9, Çizilge 5.10, Çizilge 5.11’de bileşiklerin hesaplanan faz geçiş basınçları, hacimdeki (volume collapse) bozunma yüzdeleri verilmiştir.

Çizelge 5.9. ReC ve ReN bileşikleri için hesaplanan faz geçiş basınçları P_T (GPa) ve hacimdeki bozunma (volume collapse) yüzdeleri.

Madde	Referans	P_T (GPa)	$(\Delta V/V_0) \times 100$
ReC	Bu çalışma ($B8_1 \rightarrow B_h$)	186,47	%49,97
	Bu çalışma ($B8_1 \rightarrow B1$)	202,24	%49,42
	Bu çalışma ($B8_1 \rightarrow B2$)	197,39	%51,70
	Bu çalışma ($B4 \rightarrow B_h$)	112,48	%57,65
	Bu çalışma ($B4 \rightarrow B1$)	122,65	%57,14
	Bu çalışma ($B4 \rightarrow B2$)	121,66	%58,95
	Bu çalışma ($B4 \rightarrow B3$)	139,34	%50,23
	Bu çalışma ($B10 \rightarrow B_h$)	90,58	%59,28
	Bu çalışma ($B10 \rightarrow B1$)	100,13	%58,80
	Bu çalışma ($B10 \rightarrow B2$)	99,85	%60,41
	Bu çalışma ($B10 \rightarrow B3$)	112,55	%51,96
	Bu çalışma ($B3 \rightarrow B2$)	28,74	%18,73
	Bu çalışma ($B3 \rightarrow B1$)	17,57	%16,23
ReN	Bu çalışma ($B8_1 \rightarrow B_h$)	159,76	%55,44
	Bu çalışma ($B8_1 \rightarrow B1$)	166,87	%51,12
	Bu çalışma ($B8_1 \rightarrow B2$)	165,31	%52,73
	Bu çalışma ($B8_1 \rightarrow B3$)	189,95	%43,62
	Bu çalışma ($B10 \rightarrow B_h$)	127,50	%55,13
	Bu çalışma ($B10 \rightarrow B1$)	133,25	%54,94
	Bu çalışma ($B10 \rightarrow B2$)	132,79	%56,33
	Bu çalışma ($B10 \rightarrow B3$)	147,03	%47,76
	Bu çalışma ($B_h \rightarrow B2$)	386,32	%3,10
	Bu çalışma ($B1 \rightarrow B2$)	114,02	%1,81
	Bu çalışma ($B3 \rightarrow B_h$)	17,50	%15,58
	Bu çalışma ($B3 \rightarrow B1$)	50,52	%14,89
	Bu çalışma ($B3 \rightarrow B2$)	58,39	%16,74

Çizelge 5.10. RuC ve RuN bileşikleri için hesaplanan faz geçiş basınçları P_T (GPa) ve hacimdeki bozunma (volume collapse) yüzdeleri.

Madde	Referans	P_T (GPa)	$(\Delta V/V_0) \times 100$
RuC	Bu çalışma ($B_{81} \rightarrow B_h$)	138,32	%51,49
	Bu çalışma ($B_{81} \rightarrow B1$)	143,50	%51,03
	Bu çalışma ($B_{81} \rightarrow B2$)	141,72	%53,83
	Bu çalışma ($B_{81} \rightarrow B3$)	160,71	%44,54
	Bu çalışma ($B10 \rightarrow B_h$)	87,54	%58,94
	Bu çalışma ($B10 \rightarrow B1$)	90,82	%58,19
	Bu çalışma ($B10 \rightarrow B2$)	91,50	%60,86
	Bu çalışma ($B10 \rightarrow B3$)	96,72	%52,65
	Bu çalışma ($B_h \rightarrow B2$)	217,92	%4,87
	Bu çalışma ($B1 \rightarrow B2$)	109,42	%5,56
	Bu çalışma ($B3 \rightarrow B_h$)	19,92	%14,95
RuN	Bu çalışma ($PtS \rightarrow B_{81}$)	22,21	%10,11
	Bu çalışma ($PtS \rightarrow B_h$)	132,74	%53,41
	Bu çalışma ($PtS \rightarrow B1$)	130,54	%54,02
	Bu çalışma ($PtS \rightarrow B2$)	129,95	%56,14
	Bu çalışma ($PtS \rightarrow B3$)	140,93	%46,78
	Bu çalışma ($B_{81} \rightarrow B_h$)	157,67	%49,34
	Bu çalışma ($B_{81} \rightarrow B1$)	157,70	%49,82
	Bu çalışma ($B_{81} \rightarrow B2$)	152,92	%52,09
	Bu çalışma ($B_{81} \rightarrow B3$)	172,29	%42,08
	Bu çalışma ($B10 \rightarrow B_h$)	98,73	%57,80
	Bu çalışma ($B10 \rightarrow B1$)	97,28	%58,45
	Bu çalışma ($B10 \rightarrow B2$)	97,82	%60,24
	Bu çalışma ($B10 \rightarrow B3$)	101,29	%51,91
	Bu çalışma ($B_h \rightarrow B1$)	10,21	%2,70
	Bu çalışma ($B_h \rightarrow B2$)	76,82	%5,84
	Bu çalışma ($B3 \rightarrow B_h$)	10,07	%12,56
	Bu çalışma ($B3 \rightarrow B_h$)	76,74	%12,18
	Bu çalışma ($B3 \rightarrow B1$)	66,62	%13,85
	Bu çalışma ($B3 \rightarrow B2$)	76,73	%17,31
	Bu çalışma ($B1 \rightarrow B2$)	115,12	%4,44

Çizelge 5.11. ReN_2 ve RuN_2 bileşikleri için hesaplanan faz geçiş basınçları P_T (GPa) ve hacimdeki bozunma (volume collapse) yüzdeleri.

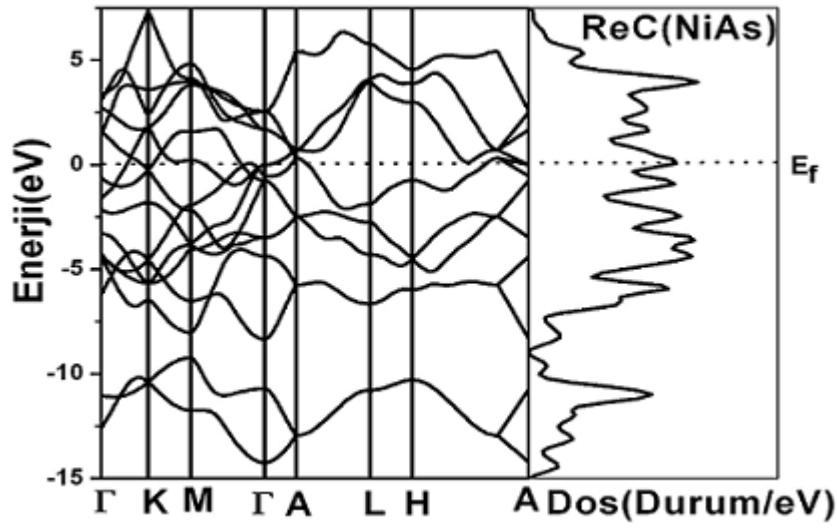
Madde	Referans	P_T (GPa)	$(\Delta V/V_0) \times 100$
ReN_2	Bu çalışma ($\text{C2} \rightarrow \text{C1}$)	165,63	%75,34
	Bu çalışma ($\text{C2} \rightarrow \text{C4}$)	178,27	%44,82
	Bu çalışma ($\text{C2} \rightarrow \text{C5}$)	155,15	%51,66
	Bu çalışma ($\text{C2} \rightarrow \text{C7}$)	180,15	%46,25
	Bu çalışma ($\text{C2} \rightarrow \text{C18}$)	231,03	%42,91
	Bu çalışma ($\text{C4} \rightarrow \text{C1}$)	147,41	%55,36
	Bu çalışma ($\text{C4} \rightarrow \text{C5}$)	15,23	%11,56
	Bu çalışma ($\text{C4} \rightarrow \text{C18}$)	235,73	%2,92
	Bu çalışma ($\text{C5} \rightarrow \text{C1}$)	188,93	%48,88
	Bu çalışma ($\text{C7} \rightarrow \text{C1}$)	143,07	%54,25
	Bu çalışma ($\text{C18} \rightarrow \text{C1}$)	87,11	%57,66
RuN_2	Bu çalışma ($\text{C2} \rightarrow \text{C1}$)	150,33	%75,12
	Bu çalışma ($\text{C2} \rightarrow \text{C4}$)	173,67	%44,38
	Bu çalışma ($\text{C2} \rightarrow \text{C5}$)	147,11	%51,78
	Bu çalışma ($\text{C2} \rightarrow \text{C7}$)	172,66	%45,89
	Bu çalışma ($\text{C2} \rightarrow \text{C18}$)	151,17	%48,88
	Bu çalışma ($\text{C4} \rightarrow \text{C1}$)	117,95	%55,60
	Bu çalışma ($\text{C4} \rightarrow \text{C5}$)	4,56	%12,34
	Bu çalışma ($\text{C4} \rightarrow \text{C7}$)	143,04	%2,61
	Bu çalışma ($\text{C5} \rightarrow \text{C1}$)	157,46	%48,43
	Bu çalışma ($\text{C7} \rightarrow \text{C1}$)	116,79	%54,56
	Bu çalışma ($\text{C18} \rightarrow \text{C1}$)	148,70	%51,35
	Bu çalışma ($\text{C18} \rightarrow \text{C5}$)	73,53	%4,48

5.2. Elektronik Özellikler

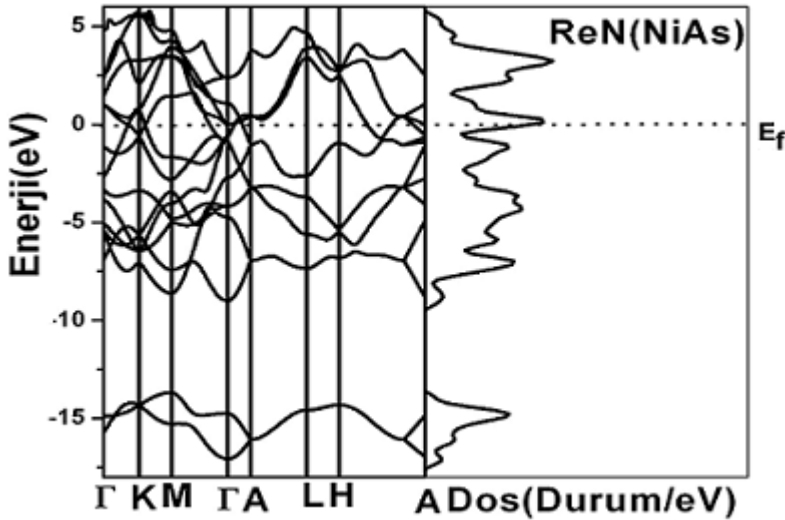
5.2.1. Bant yapıları ve durum yoğunluğu (DOS) eğrileri

Denge konumunda elde edilen örgü sabitleri kullanılarak yüksek simetri noktalarına karşılık gelen elektronik bant yapıları ve durum yoğunluk (DOS) eğrileri elde edildi. Bileşiklerden ReC , ReN , RuC bileşikleri için kararlı yapı olan NiAs (B8_1) kristal yapısında, RuN bileşiği için kararlı yapısı olan PtS (B17) kristal yapısında ve ReN_2 , RuN_2 bileşikleri için kararlı yapı olan Pyrite (C2) kristal yapısında bant eğrileri çizildi. Aşağıda bileşikler için çizilen bant yapıları ve durum yoğunluğu (DOS)

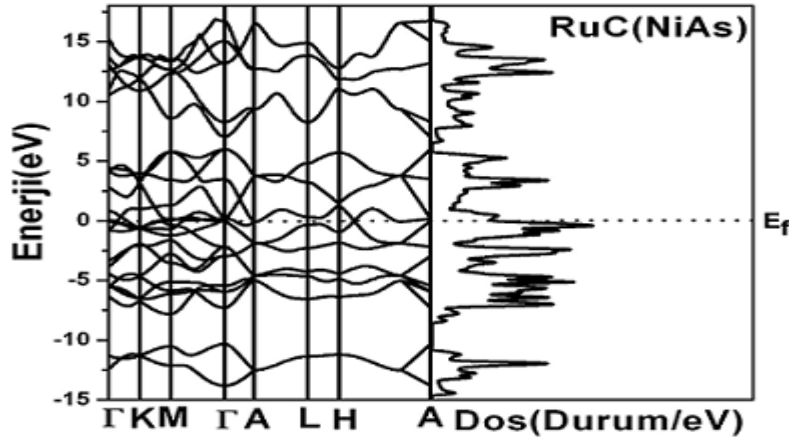
eğrileri verilmiştir. Tüm bileşikler için Fermi seviyesi sıfır alındı ve yatay olarak çizilen kesikli bir çizgiyle gösterildi. Tüm bileşiklerde DOS grafiği bant yapısı ile uyum içindedir. Çizilen grafikler incelendiğinde tüm bileşikler için bant eğrilerinde iletkenlik bandının minimumu ile valans bandı maksimumu çakıştığı görülmektedir. Bu yüzden bu bileşiklerin metalik karaktere sahip olduğu söylenebilir.



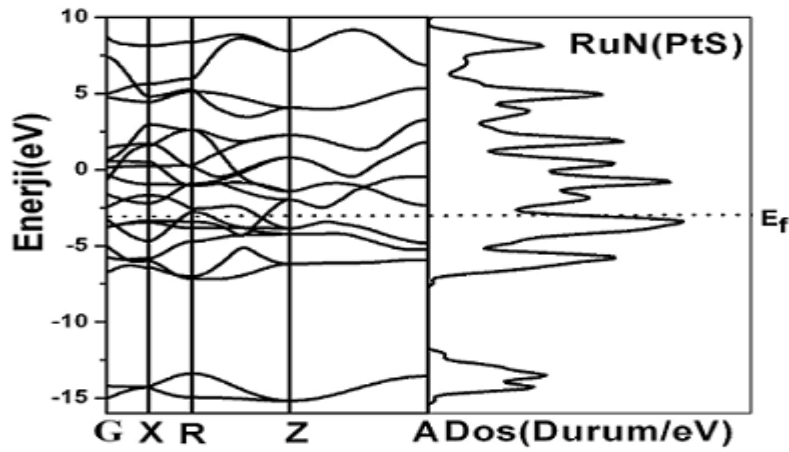
Şekil 5.13. ReC bileşiği için NiAs ($B8_1$) yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu.



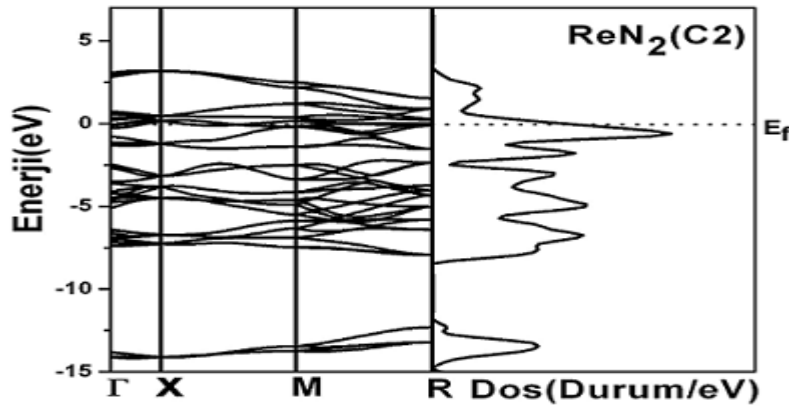
Şekil 5.14. ReN bileşiği için NiAs ($B8_1$) yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu.



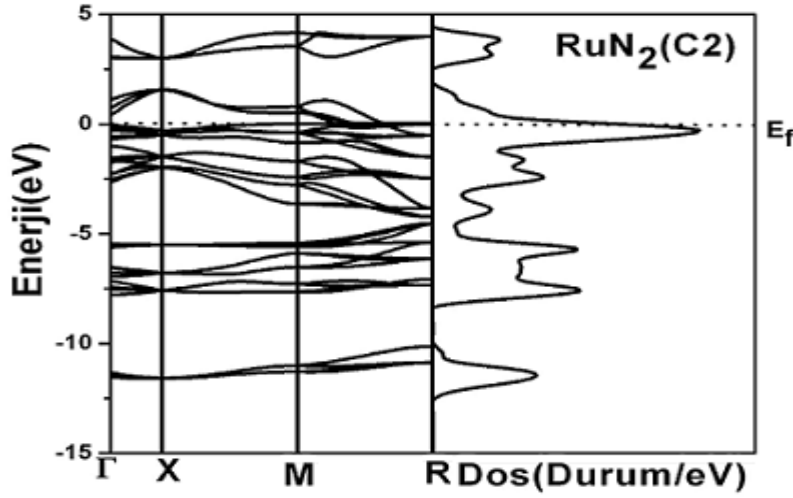
Şekil 5.15. RuC bileşiği için NiAs (B8₁) yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu.



Şekil 5.16. RuN bileşiği için PtS (B17) yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu.



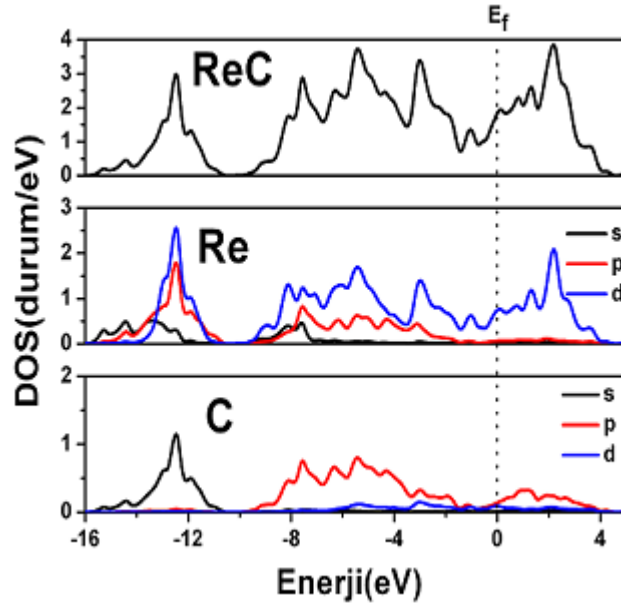
Şekil 5.17. ReN₂ bileşiği için Pyrite (C2) yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu.



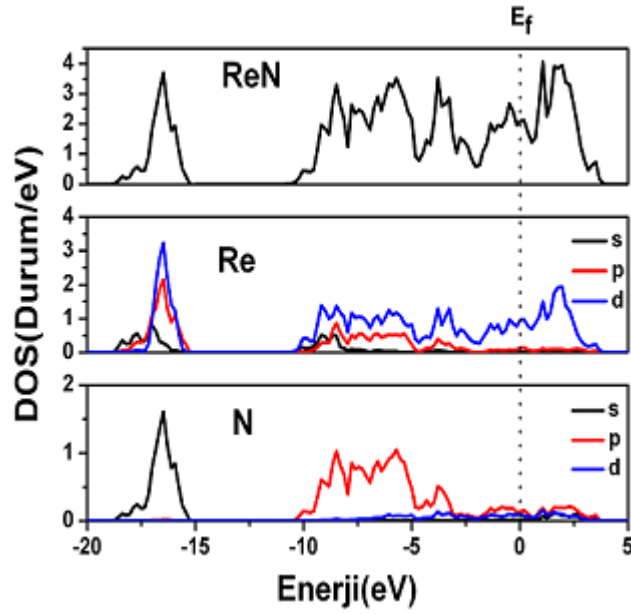
Şekil 5.18. RuN_2 bileşiği için Pyrite (C2) yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu.

5.2.2. Toplam ve kısmi durum yoğunluğu (DOS) eğrileri

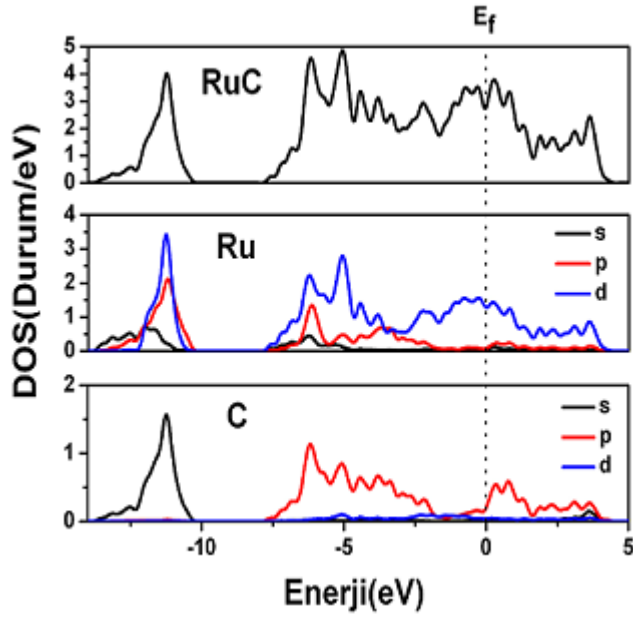
Denge konumunda elde edilen örgü sabitlerinden yararlanarak, bileşikleri oluşturan elementlerin ayrı ayrı s, p ve d orbitallerinden durum yoğunluğuna gelen katkıları ve bileşik durumundaki toplam durum yoğunluğunu görmek mümkündür. Bileşiklerden ReC, ReN ve RuC bileşikleri için kararlı yapı olan NiAs ($B8_1$) kristal yapısında, RuN bileşiği için kararlı yapısı olan PtS ($B17$) kristal yapısında ve ReN_2 , RuN_2 bileşikleri için incelenen Pyrite (C2) kristal yapısında toplam ve kısmi durum yoğunluğu (DOS) eğrileri aşağıda verilmiştir. Grafiklerde fermi seviyesi sıfır noktasından dikey olarak çizilen kesik bir çizgiyle gösterilmiştir. Grafikleri incelediğimizde ReC, ReN, RuC ve RuN bileşikleri için toplam DOS'a gelen katkı Re ve Ru elementleri için p ve d enerji seviyelerinden gelirken, C ve N elementleri için de s ve p enerji seviyelerinden gelmektedir. ReN_2 , RuN_2 bileşikleri için toplam DOS'a gelen katkı Re ve Ru elementi için p ve d enerji seviyelerinden gelirken, N elementi için s ve p enerji seviyelerinden gelmektedir.



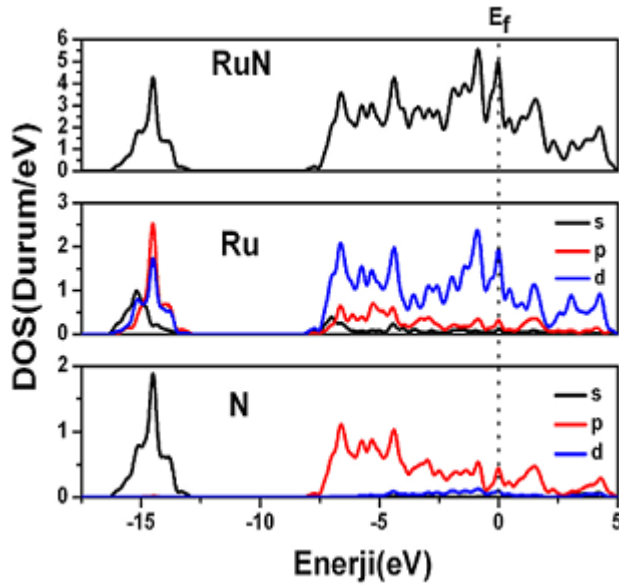
Şekil 5.19. ReC bileşiği için NiAs ($B8_1$) yapıda kısmi ve toplam durum yoğunluğu.



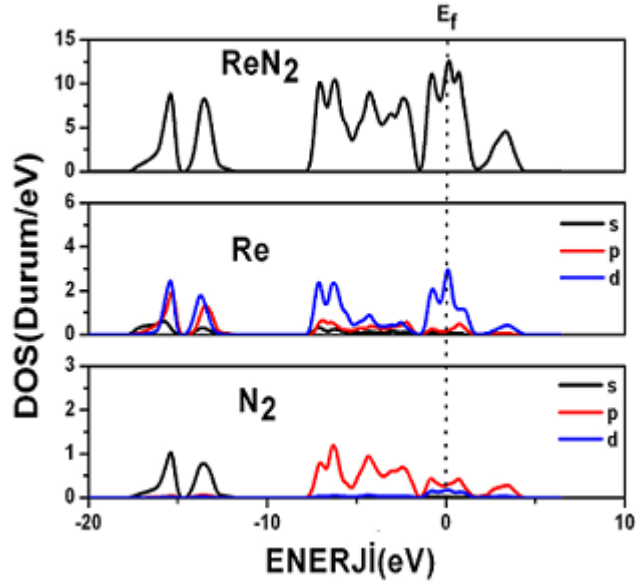
Şekil 5.20. ReN bileşiği için NiAs ($B8_1$) yapıda kısmi ve toplam durum yoğunluğu.



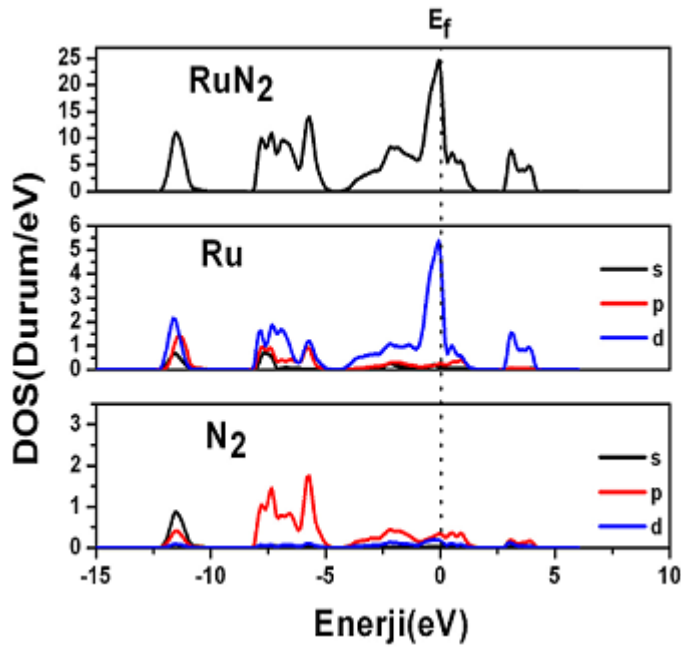
Şekil 5.21. RuC bileşiği için NiAs (B8₁) yapıda kısmi ve toplam durum yoğunluğu.



Şekil 5.22. RuN bileşiği için PtS (B17) yapıda kısmi ve toplam durum yoğunluğu.



Şekil 5.23. ReN_2 bileşiği için Pyrite (C2) yapıda kısmi ve toplam durum yoğunluğu.



Şekil 5.24. RuN_2 bileşiği için Pyrite (C2) yapıda kısmi ve toplam durum yoğunluğu.

5.3. Elastik Özellikler

5.3.1. Elastik sabitlerin hesaplanması

Katıların elastik sabitleri, bir dış zorlanmaya karşı kristalin gösterdiği tepkiyi temsil eder. Bu özellik kristalin mekaniksel ve dinamiksel davranışları arasında bağlantı kurarak bize önemli bilgiler verir. Malzemenin sertlik ve kararlılığının anlaşılmasında elastik sabitleri önemli rol oynar ve bulduğumuz elastik sabitleri ile teorik ve deneysel değerlerinin karşılaştırılması kullandığımız potansiyelin güvenilirliği için önemlidir. Bu yüzden hesaplanan elastik sabitlerinin doğruluğu kullandığımız yöntemin kalitesi için de bir ölçüdür [71].

Araştırılan maddelerin kristal yapıları bilindiğinde, elastik sabitleri, ab initio toplam enerji değerleri kullanılarak iki çok bilinen yöntemle hesaplanmaktadır. Birinci yöntem, kristale birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde belirli ve küçük bir deformasyon uygulamak, ikinci yöntem ise stres-strain (zor-zorlanma) ilişkisini (Hooke Yasası) orantı katsayısı olarak almaktır. Bu çalışmada ikinci yöntem kullanılarak elastik sabitleri hesaplanmıştır. Aşağıda bu yöntem kısaca özetlenmiştir. Bir katının sıkışması veya gerilmesi, esneklik sınırı aşılmadıkça katının yüzeyine uygulanan kuvvetle orantılıdır. Birim alan başına uygulanan kuvvet zor (stres) tensörü ile katının şeklinde oluşan değişme zorlanma (strain) tensörü ile ifade edilir. Bu iki matris birbiri ile orantılıdır ve orantı katsayısına esneklik sabiti denir. Katının önemli mekanik özellikleri bu sabitlere bağlıdır.

Tersinir bir deformasyon olayında, uygulanan bir zorun yaptığı iş, iç enerji artışına eşit olmalıdır. Einstein' ın "toplam kuralı" na göre bu ifadenin matematik ifadesi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$dW = \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} = dU \equiv \frac{\partial U}{\partial \epsilon_{ij}} d\epsilon_{ij} \quad (5.5)$$

Buradan

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (5.6)$$

olacağı anlaşılır. Esnekliğin lineer (doğrusal) olduğu varsayılırsa, zor tensörü (σ) ile zorlanma tensörü (ε) arasındaki ilişki

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (5.7)$$

şeklinde ifade edilir. Zor tensöründeki σ_{ij} 'de ilk indis kuvvetin yönünü, ikinci indis ise uyguladığı yüzeyi gösterir. Zorun büyüklüğü kuvvetin yüzey alanına oranıdır. Zor tensörünün diagonal elemanları numuneyi germe eğiliminde ise pozitif, sıkıştırma eğiliminde ise negatif olur. Negatif bir diagonal eleman basıncı temsil eder. Katıdaki deformasyonlar zorlanma matrisi ile tasvir edilir. Numune zorlandığında madde $r' = r + u$ kadar hareket eder. Eşitlik 5.7 ile verilen ifadeyi ε_{kl} 'ye göre diferansiyelini alıp eşitlik 5.6'dan elde edilen σ_{ij} yerine konursa

$$c_{ijkl} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (5.8)$$

elde edilir. Eşitlikte yer alan c esneklik (elastisite) tensörü olup 81 elemanlıdır. Fakat zor ve zorlanma tensörleri simetrik olduğundan $c_{ijkl} = c_{jikl} = c_{ijlk}$ yazılabilir. Bu durumda c 'nin bağımsız eleman sayısı 36'ya düşer. Dahası, elastik deformasyon sırasında yapılan iş, sadece strain'in fonksiyonu olduğundan ve "yol/path" dan bağımsız olduğundan,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (5.9)$$

yazılabilir. Bu sonuç Eşitlik 5.8 ile birlikte düşünüldüğünde $c_{ijkl} = c_{klij}$ olacağı anlamına gelir. Bu c 'nin bağımsız eleman sayısını 21'e düşürür. Sistemin simetrisine bağlı olarak, c 'nin bağımsız eleman sayısı azalır. Örneğin; kübik kristaller için üç

elastik sabiti (c_{11} , c_{12} , c_{44}), tetragonal, hekzagonal kristaller için altı elastik sabiti (c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} , c_{44} , c_{66}) vardır [87, 120].

Bir kristalin mekaniksel olarak kararlı olabilmesi için ikinci mertebeden elastik sabitlerinin pozitif olması gerekir. Born kararlılık kriteri olarak bilinen bu tanıma göre,

Kübik yapılar için;

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

olmalıdır [121].

Tetragonal yapılar için;

$$c_{11} > 0, c_{12} > 0, c_{33} > 0, c_{44} > 0, c_{66} > 0, (c_{11} - c_{12}) > 0, (c_{11} + c_{33} - 2c_{13}) > 0 \text{ ve}$$

$$[2(c_{11} + c_{12}) + c_{33} + 4c_{13}] > 0$$

olmalıdır [121].

Hekzagonal yapılar için;

$$c_{11} > 0, c_{44} > 0, c_{11} > |c_{12}| \text{ ve } (c_{11} + 2c_{12}) c_{33} > 2c_{13}^2$$

olmalıdır [121].

Ortorombik yapılar için;

$$c_{ii} > 0 (i=1-6), \quad (c_{11} + c_{12} - 2c_{12}) > 0, \quad (c_{11} + c_{33} - 2c_{13}) > 0, \quad (c_{22} + c_{33} - 2c_{23}) > 0 \quad \text{ve}$$

$$(c_{11} + c_{22} + c_{33} + c_{12} + 2c_{12} + 2c_{13} + 2c_{23}) > 0$$

olmalıdır [122].

ReC, ReN, RuC, RuN, ReN₂, ve RuN₂ bileşiklerinin farklı kristal yapıları için T=0 K sıcaklık ve P=0 GPa basınç değerinde hesaplanan elastik sabitleri (GPa) değerleri Çizelge 5.12, Çizelge 5.13, Çizelge 5.14’de verilmiştir. Bileşikler için hesaplanan bu değerler diğer teorik çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.12. ReC ve ReN bileşikleri için farklı kristal yapısında T=0 K sıcaklık ve P=0 GPa basınç değerinde hesaplanan elastik sabitleri (GPa) değerleri ile diğer teorik çalışmalar.

Madde	Yapı	Referans	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	C ₃₃	C ₁₃	C ₆₆
ReC	B1	Bu çalışma	297,456	267,274	114,001			
	B2	Bu çalışma	951,369	120,498	42,151			
		Teori[20]	1019	153	31			
	B3	Bu çalışma	297,367	267,140	113,944			
	B _h	Bu çalışma	774,971	223,156	275,908	913,29	205,44	173,39
		Teori[20]	776	227	198	1001	231	
		Teori[32]	796	242	195	1123	192	
	B10	Bu çalışma	397,495	208,905	-646,258	221,62	212,54	-64,63
	B8 ₁	Bu çalışma	751,489	197,660	276,915	816,594	236,100	249,822
		Teori[20]	702	254	291	942	255	
		Teori[32]	726	229	284	993	225	
	B4	Bu çalışma	38,477	203,034	-178,008	-733,77	-299,63	-802,55
		Teori[20]	272	247	33	554	324	
ReN	B1	Bu çalışma	451,58	306,81	-238,02			
		Teori[17]	456	372	-334			
		Teori [7]	Unstable	Unstable	unstable			
	B2	Bu çalışma	713,79	156,78	-0,53			
		Teori[17]	1015	124	164			
		Teori[109]	900	122	128			
	B3	Bu çalışma	224,49	325,90	128,38			
		Teori [17]	297	356	-715			
		Teori [7]	Unstable	Unstable	Unstable			
	B _h	Bu çalışma	629,32	230,21	199,57	656,96	265,70	-25,05
		Teori [17]	640	240	0,55	654	368	
	B10	Bu çalışma	544,69	220,60	-322,42	267,57	203,29	33,09
	B8 ₁	Bu çalışma	688,38	202,16	243,11	693,75	264,40	172,83
		Teori [17]	712	314	236	897	278	
		Teori[109]	727	247	216	852	245	

Çizelge 5.13. RuC ve RuN bileşikleri için farklı kristal yapılarında T=0 K sıcaklık ve P=0 GPa basınç değerinde hesaplanan elastik sabitleri (GPa) değerleri ile diğer teorik çalışmalar.

Madde	Yapı	Referans	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	C ₃₃	C ₁₃	C ₆₆
RuC	B1	Bu çalışma	526,32	232,97	119,33			
		Teori [3]	603,1	239,2	11,2			
		Teori ^(LDA) [111]	604,9	252,8	0,9			
		Teori ^(GGA) [111]	504,5	233,8	8,8			
		Teori ^(LAPGGA) [111]	487,7	226,7	21,6			
		Teori [112]	516	230	11			
		Teori[113]	583	233	27			
	B2	Bu çalışma	766,89	109,55	-18,33			
		Teori [3]	846,2	164,7				
	B3	Bu çalışma	336,30	213,42	150,64			
		Teori [3]	373,1	250,6	58,1			
		Teori [112]	355	221	70			
	B _h	Bu çalışma	453,66	321,75	65,95	693,29	243,87	98,56
		Teori [3]	410,6	395,5	108,9	794,6	266,6	
		Teori [112]	428	362	95	821	192	
	B10	Bu çalışma	387,22	170,39	-84,22	183,37	180,36	27,76
	B8 ₁	Bu çalışma	440,06	289,67	75,19	743,34	222,76	158,38
		Teori [112]	408	353	160	816	196	
RuN	B1	Bu çalışma	347,91	298,30	-122,89			
		Teori[24]			-66,4			
		Teori ^{GGA} [116]	317	299	-155			
		Teori ^{LDA} [116]	421	330	-191			
		Teori[63]	263,79	314,42	-66,18			
	B2	Bu çalışma	669,90	144,19	6,42			
	B3	Bu çalışma	290,55	592,65	161,12			
		Teori ^{GGA} [116]	289	252	104			
		Teori ^{LDA} [116]	320	298	104			
	B _h	Bu çalışma	310,26	301,96	4,15	555,13	240,69	28,17
	B10	Bu çalışma	474,07	135,45	55,52	239,09	176,31	122,01
	B8 ₁	Bu çalışma	291,62	327,54	-17,96	529,43	287,83	88,72
	B17	Bu çalışma	440,66	83,39	74,23	688,05	242,96	198,81

Çizelge 5.14. ReN_2 ve RuN_2 bileşikleri için altı farklı kristal yapısında $T=0$ K sıcaklık ve $P=0$ GPa basınç değerinde hesaplanan elastik sabitleri (GPa) değerleri.

Madde	Yapı	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{33}	C_{13}	C_{66}	C_{22}	C_{23}	C_{55}
ReN_2	C1	403,20	294	125,6						
	C2	509,45	227,9	73,2						
	C4	259,61	145,3	215,3	-686,6	-171,7	123			
	C5	132,96	-225,2	-228,3	119,1	107,7	56,3			
	C7	569,21	259,8	154,7	475,8	177,6	3,03			
	C18	378,95	267,8	298,2	165,3	134,2	138,3	384,5	133,3	142,3
RuN_2	C1	294,01	300	138,3						
	C2	374,7	13,4	-173,6						
	C4	272,25	207,4	201,8	-351,7	130	11,6			
	C5	310,17	45,9	23,57	124,8	87,9	61			
	C7	444,37	223	110,7	278,5	161,3	175,4			
	C18	472,89	75	23	437,7	213,4	260,2	711,1	73,4	91,8

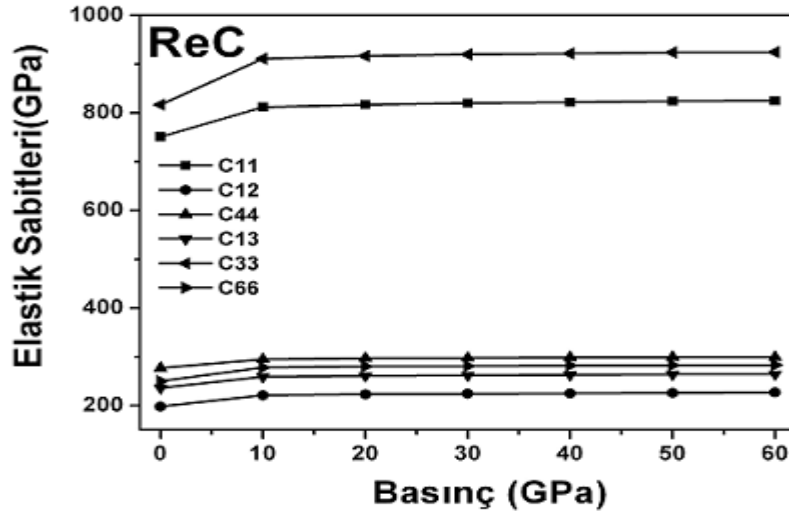
Hesaplanan değerler Born kararlılık kriterlerine göre incelendiğinde ReC bileşiğinin B4 yapısında, ReN bileşiğinin B1, B2 ve B10 yapısında, RuC bileşiğinin B2, B10 yapılarında, RuN bileşiğinin B1 ve B8₁ yapılarında, ReN_2 bileşiğinin C4 ve C5 yapılarında, RuN_2 bileşiğinin C2 ve C4 yapısında $c_{44}>0$ kriterine uymadığı görülmüştür. Ayrıca ReC bileşiğinin B4, RuN ve ReN bileşiğinin B3 yapısında $c_{11}-c_{12}>0$ kriterine uymadığı görülmüştür.

ReC bileşiğinin B8₁ yapısı için 0 GPa'da hesaplanan elastik sabitleri, E.Zhao ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadaki [20] teorik değerden C_{11} % 7.05 büyük, C_{12} % 22.18 küçük, C_{44} % 4.84 küçük, C_{33} % 13.31 küçük ve C_{13} % 7.41 küçüktür. ReN bileşiğinin B8₁ yapısı için 0 GPa'da hesaplanan elastik sabitleri, Y.Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadaki [17] teorik değerden C_{11} % 3.32 küçük, C_{12} % 35.62 küçük, C_{44} % 3.01 küçük, C_{33} % 22.66 küçük ve C_{13} % 4.89 küçüktür. RuC bileşiğinin B8₁ yapısı için 0 GPa'da hesaplanan elastik sabitleri, B.Abidri ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadaki [3] teorik değerden C_{11} % 7.86 büyük, C_{12} % 17.94 küçük, C_{44} % 53.00 küçük, C_{33} % 8.9 küçük ve C_{13} % 13.65 büyüktür. ReN_2

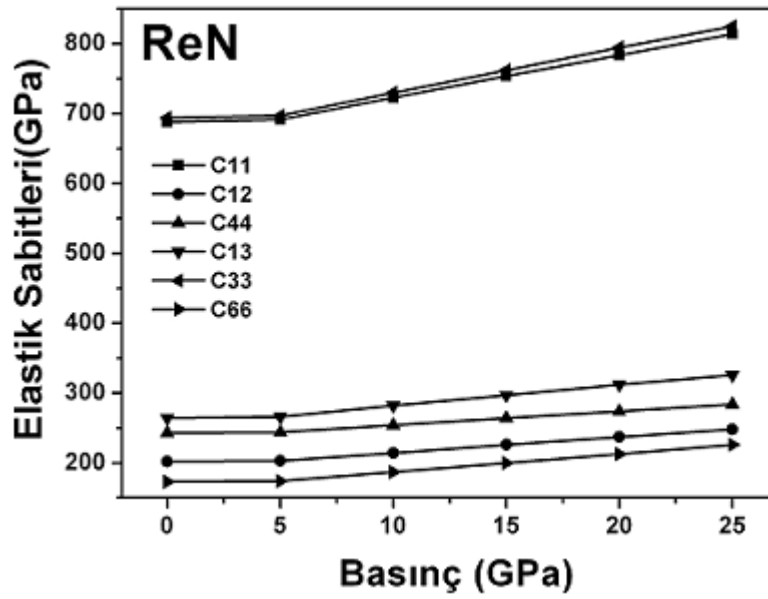
ve RuN_2 bileşikleri için elastik sabitleri ilk defa bu çalışmada hesaplandığı için elde edilen sonuçlar başka çalışmalar ile karşılaştırılamadı.

5.3.2. Elastik sabitlerinin basınçla değişiminin hesaplanması

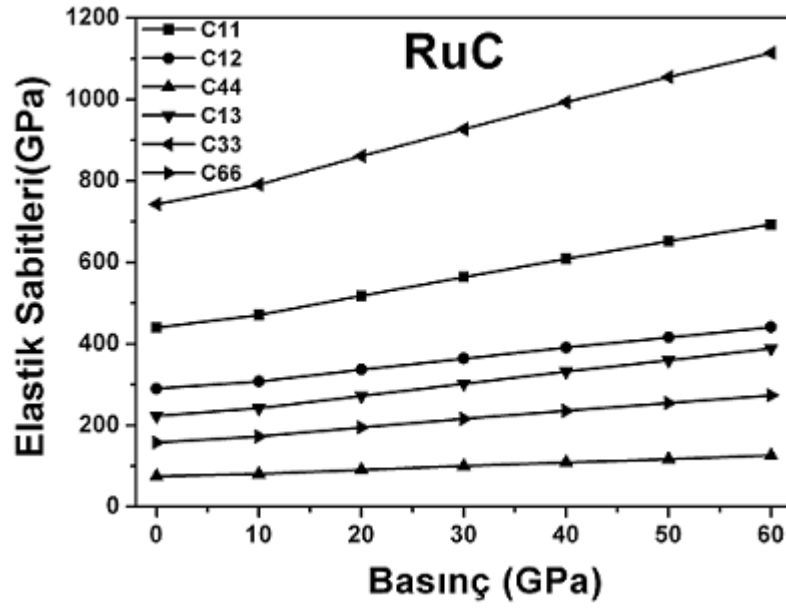
Son yıllarda, bir katının elastik sabitlerini ab-initio kuantum mekaniksel yöntemlerle çeşitli basınç değerlerinde hesaplamak mümkün olabilmektedir. Bu şekilde, sisteme etki eden basınç, sistemin hacmine etki edeceğine göre, elastik sabitleri değerlerinin artması beklenmektedir. Burada ReC, ReN, RuC bileşikleri için kararlı yapısı olan NiAs ($B8_1$), RuN bileşiği için kararlı yapısı olan PtS ($B17$) ve ReN_2 bileşiği için kararlı yapısı olan Pyrite ($C2$) kristal yapısında $T=0$ K sabit sıcaklıkta farklı basınç değerleri uygulanarak C_{ij} elastik sabiti değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde artan basınç değerlerine karşılık elastik sabiti değerlerinin de arttığı görülmüştür. Farklı basınçlarda hesaplanan elastik sabitinin basınca göre grafiği Şekil 5.25 - Şekil 5.28’de verilmiştir. Ayrıca ReC, ReN, RuC bileşikleri için kararlı yapısı olan NiAs ($B8_1$), RuN bileşiği için kararlı yapısı olan PtS ($B17$) ve ReN_2 bileşiği için kararlı yapısı olan Pyrite ($C2$) kristal yapısında $T=0$ K sabit sıcaklıkta farklı basınç değerleri uygulanarak C_{ij} elastik sabiti değerlerinin basınca göre türevleri de Çizelge 5.15’ de verilmiştir. ReC, ReN, RuC, RuN ve ReN_2 bileşiklerinin elastik sabitinin basınca göre grafikleri ve elastik sabitlerinin basınca göre türevleri ilk defa bu çalışmada yapıldığı için, elde edilen sonuçlar başka teorik ve deneysel çalışmalar ile karşılaştırılamadı.



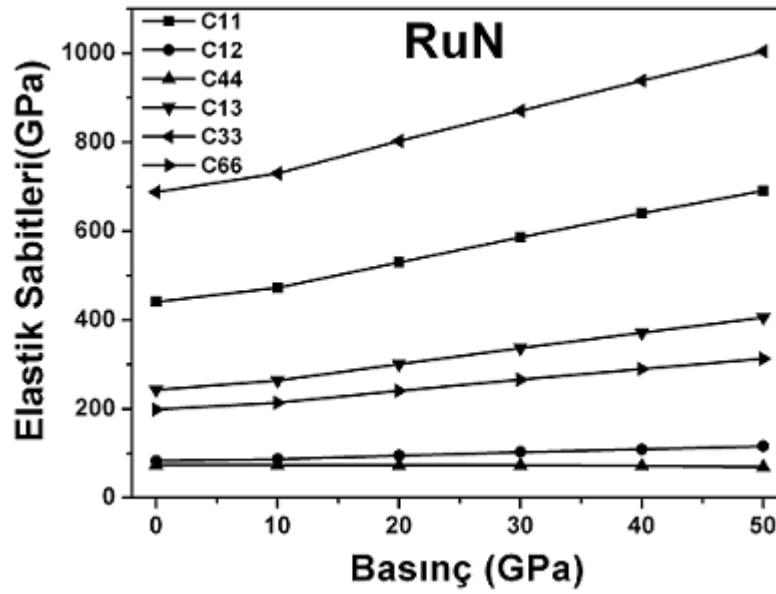
Şekil 5.25. ReC bileşiği için NiAs(B8₁) yapıda elastik sabitlerinin basınçla değişimi.



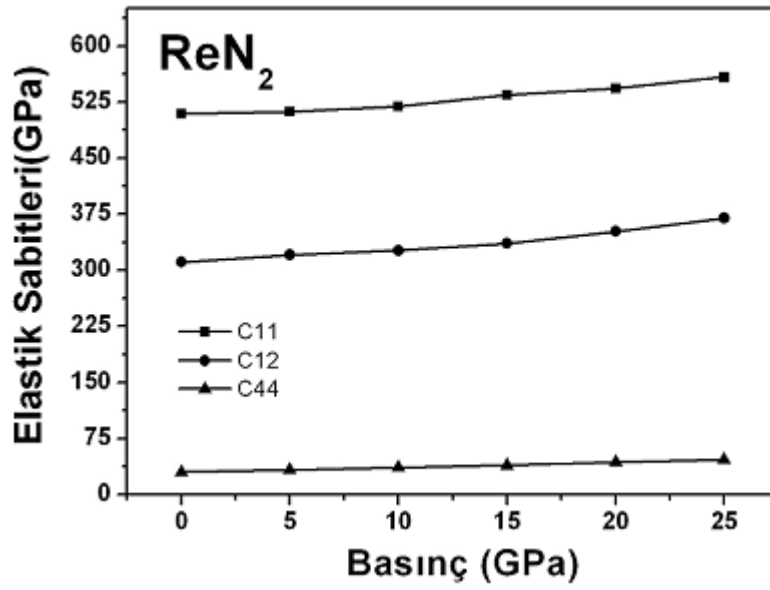
Şekil 5.26. ReN bileşiği için NiAs(B8₁) yapıda elastik sabitlerinin basınçla değişimi.



Şekil 5.27. RuC bileşiği için NiAs(B8₁) yapıda elastik sabitlerinin basınçla değişimi.



Şekil 5.28. RuN bileşiği için PtS(B17) yapıda elastik sabitlerinin basınçla değişimi.



Şekil 5.29.ReN₂ bileşiği için Pyrite (C2) yapıda elastik sabitlerinin basınçla değişimi.

Çizelge 5.15. ReC, ReN, RuC, RuN ve ReN₂ bileşikleri için hesaplanan elastik sabitlerinin (GPa) basınca göre türev değerleri.

Madde	Yapı	$\frac{\partial C_{11}}{\partial P}$	$\frac{\partial C_{12}}{\partial P}$	$\frac{\partial C_{44}}{\partial P}$	$\frac{\partial C_{33}}{\partial P}$	$\frac{\partial C_{13}}{\partial P}$	$\frac{\partial C_{66}}{\partial P}$
ReC	B8 ₁	1,225	0,474	0,3755	1,8025	0,4716	0,5542
ReN	B8 ₁	5.061	1.8244	1.6184	5.2324	2.4644	2.1204
RuC	B8 ₁	4,216	2,5233	0,8463	6,1768	2,764	1,9253
RuN	B17	5,0116	0,6424	-0,0932	6,338	3,2583	2,2924
ReN2	C2	1,55	5,67	0,22			

5.3.3. Young modülü, shear modülü, zener anizotropi faktörü, poisson ve B/G oranlarının hesaplanması

Mühendislik uygulamalarında ve malzeme biliminde önemli elastik özellikler olarak bilinen Zener Anizotropi Faktörü (A), Poisson Oranı (ν), Young Modülü (Y) ve Shear (Kayma) Modülü (C') aşağıda verilen eşitliklerden hesaplanabilir.

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (5.10)$$

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{(B - \frac{2}{3}G)}{(B + \frac{1}{3}G)} \right] \quad (5.11)$$

$$Y = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (5.12)$$

$$C' = (c_{11} - c_{12}) / 2 \quad (5.13)$$

$G = (G_V + G_R) / 2$ shear modülleri olduğunda; G_V Voigt's shear modülleri G değerlerinin üst sınırına denk gelir ve G_R Reuss's shear modülleri G değerlerinin alt sınırına karşılık gelir ve $G_V = (c_{11} - c_{12} + 3c_{44}) / 5$ ve $5 / G_R = 4 / (c_{11} - c_{12}) + 3 / c_{44}$ olarak yazılabilir [87]. Hesaplanan Zener Anizotropi Faktörü (A), Poisson Oranı (ν), Young Modülü (Y) ve Shear (Kayma) Modülü (C') Çizelge 5.16'de gösterilmiştir.

RuN ve ReN₂ bileşikleri için kararlı yapılarında Zener Anizotropi Faktörü, Young Modülü, Shear (kayma) Modülü ve B/G oranı ilk defa bu çalışmada hesaplandığı için elde edilen sonuçlar başka çalışmalar ile karşılaştırılamadı. ReC bileşiği için NiAs (B8₁) kristal yapısında hesapladığımız değerler, E.Zhao ve arkadaşları [20] tarafından yapılan çalışma ile karşılaştırıldığında Poisson oranının teorik değerden yaklaşık % 3,333 küçük, Young modülü teorik değerden yaklaşık % 2,95 büyük ve B/G oranı ise % 5,42 küçük olduğu görülmüştür. ReN bileşiği için NiAs (B8₁)

kristal yapısında hesapladığımız değerler, E.Zhao ve arkadaşları [109] tarafından yapılan çalışma ile karşılaştırıldığında Poisson oranının teorik değerden yaklaşık % 6,54 büyük, Young modülü teorik değerden yaklaşık % 12,7 küçük görülmüştür. RuC bileşiği için NiAs ($B8_1$) kristal yapısında hesapladığımız değerler, E.Zhao ve arkadaşları [113] tarafından yapılan çalışma ile karşılaştırıldığında Poisson oranının teorik değerden yaklaşık % 11,868 küçük, Young modülü teorik değerden yaklaşık % 32,207 büyük olduğu görülmüştür. Ayrıca RuC bileşiği için NiAs ($B8_1$) kristal yapısında hesapladığımız değerler, C.Z. Fan ve arkadaşları [112] tarafından yapılan çalışma ile karşılaştırıldığında LDA ve GGA için Poisson oranının teorik değerden yaklaşık % 18,32 küçük, Young modülü teorik değerden sırasıyla yaklaşık % 67,07 ,%99,88 büyük, LAPGGA için ise Poisson oranının %16,275 küçük, Young modülü için teorik değerden %83,60 büyük olduğu görülmüştür. Poisson oranı ile Young modüllerinin hesabı elastik sabiti değerlerine bağlı olduğundan bu farkın, hesaplanan elastik sabiti değerlerinin farklılığından kaynaklandığını düşünebiliriz.

ReC, ReN, RuC, RuN ve ReN_2 bileşikleri için hesaplanan Zener Anizotropi Faktörü (A), Poisson Oranı (ν), Young Modülü (Y) ve B/G Oranı Çizelge 5.16'da verilmiştir. Hesaplanan bu değerler diğer teorik çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

Zeneer anizotropi faktörü elastik anizotropluk derecesinin bir ölçüsüdür yani madde elastik olarak izotrop ise faktör 1, değilse 1'den farklıdır. Poison oranı ise 0,5 değerine yaklaştıkça hacim modülü kayma modülünden çok büyük hale gelir ve madde sıkıştırılmaz olarak nitelendirilir. 1 değerine yaklaştığında ise malzeme son derece sıkıştırılabilir olurken kesme gerilimleri altında şekil değişikliğine karşı direnci aşırı bir şekilde artar. Ayrıca malzemenin B/G oranı 1,75 değerinden daha büyükse yumuşak, daha küçükse kırılganlıdır.

Çizelge 5.16. ReC, ReN, RuC, RuN ve ReN₂ bileşikleri için hesaplanan Zener Anizotropi Faktörü (A), Poisson Oranı (ν), Young Modülü (Y) ve B/G Oranı ile diğer teorik çalışmalar.

Madde	Yapı	Referans	A	ν	Y (GPa)	G (GPa)	B/G (GPa)
ReC	B8 ₁	Bu çalışma	0,99998	0,232	652,672	264,89	1,5322
	Teori [20]			0,24	634		1,62
ReN	B8 ₁	Bu çalışma	1,000	0,277	522,937	204,64	1,9159
	Teori[109]			0,26	599		
RuC	B8 ₁	Bu çalışma	0,99993	0,3349	335,806	125,78	2,6959
	Teori [112]			0,38	254		
	Teori ^(LDA) [111]			0,41	200,2		
	Teori ^(GGA) [111]			0,41	168,0		
	Teori ^(LAPGGA) [111]			0,40	182,9		
RuN	B17	Bu çalışma	0,4155	0,30823	323,392	123,6	2,2740
ReN ₂	C2	Bu çalışma	0,5200	0,3630	260,2231	95,46	3,317

5.3.4. Sertlik

Sertlik bir materyalin önemli metalik özelliklerinden biridir [123] ve materyalin çizme, aşındırma, delme veya yüzeyini herhangi bir şekilde etkileme biçimindeki dış mekanik etkilere karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanır [124]. Deneysel olarak sertlik, materyalin yüzeyine bir delici batırılması ve oluşan izin boyutunun ölçülmesiyle belirlenir. Sertlik ölçümleri için çok sayıda metod olmakla birlikte, Vickers ve Knoop skalaları sıkça kullanılırlar. Vickers ölçümlerinde simetrik, Knoop ölçümlerinde asimetrik piramit şekilli elmas deliciler kullanılır. Ayrıca, Knoop delicileri daha keskin kenarlara sahip olduklarından, aynı baskı şartları altında Vickers skalasından daha küçük değerler üretebilirler. Pratikte, sertlik kristalin yönelimine bağlı olmalıdır. Batırma işlemi boyunca, elmas ucun uyguladığı kuvvet materyalin içinde çeşitli yönlerde dağıtılır, böylece, materyalin farklı doğrultularda gerilme, sıkışma, burulma gibi farklı streslere maruz kalır ve anizotropik etkiler

ortaya çıkar. Bu nedenledir ki, aynı numune üzerinde yapılan sertlik ölçümleri % 10 veya daha fazla değişim gösterebilir.

Bir materyal için diğer bir önemli mekanik özellik bulk modülüdür ve bir materyalin hacim değişimine karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanır [124]. Elmas benzeri yapılarda bulk modülü sertlik için iyi bir gösterge olmasına rağmen, genel olarak bakıldığında bu doğru değildir ve bulk modülü ile sertlik arasında doğrudan bir ilişki yoktur. Aksine, mikroskobik açıdan bakıldığında, delici sadece materyalin yüzeyi ile değil sonlu bir hacmiyle de etkileştiğinden, bulk özelliklerinin sertlikle ilişkili olması beklenir [125]. Bulk modülü, makaslama modülü gibi mekanik özellikler ilk prensipler yardımıyla hesaplanabilirken, sertlik bu mekanik özelliklerle doğrudan ilişkili olmadığından hesaplamayla belirlenemez. Bu nedenle, sertliğin fiziksel doğasının aydınlatılması ve hesaplanabilmesi için metotların geliştirilmesi oldukça önemlidir. Eğer, sertliğin nicel davranışlarını içeren bir metot geliştirilebilirse, materyaller sert veya süper-sert olarak sınıflandırılabilirler. Daha da ötesi, uygulamada ihtiyaç duyulan süper sert malzemelerin tasarlanabilmesi için kuvvetli araç elde edilmiş olur. Bu amaçla, literatürde bazı metotlar geliştirildi [124,125] ve sıklıkla kullanılan iki metottan biri kovalent kristaller için sertlik metodu (Gao Metodu) diğeri ise kovalent ve iyonik kristaller için sertlik metodu (Simunek Metodu)'dur [104].

Önemli metalik özelliklerinden biri olarak bilinen Sertlik (H) ve Lamé parametreleri (μ, λ) aşağıda verilen eşitliklerden hesaplanabilir [113]:

$$H = \frac{(1-2\sigma)Y}{6(1+\sigma)} \quad (5.14)$$

$$\lambda = \frac{Y\sigma}{(1-2\sigma)(1+\sigma)} \quad (5.15)$$

$$\mu = \frac{Y}{2(1+\sigma)} \quad (5.16)$$

ReC, ReN, RuC, RuN ve ReN₂ bileşikleri için hesaplanan Sertlik ve Lamé parametreleri değerleri Çizelge5.17’de verilmiştir. Bu bileşikler için bu değerler ilk defa bu çalışmada hesaplandığı için elde edilen sonuçlar başka çalışmalar ile karşılaştırılamadı.

Ayrıca ReC, ReN, RuC, RuN ve ReN₂ bileşikleri için hesaplanan Bulk Modülü (B), Young Modülü (Y), Shear Modülü (G), Sertlik ve Lamé parametrelerinin basınca göre türev değerleri Çizelge5.18’ de verilmiştir. Bu bileşikler için bu değerler ilk defa bu çalışmada hesaplandığı için elde edilen sonuçlar başka çalışmalar ile karşılaştırılamadı.

Çizelge5.17. ReC, ReN, RuC, RuN ve ReN₂ bileşikleri için T=0 K sıcaklık ve P=0 GPa basınç değerinde hesaplanan Sertlik (H) ve Lamé Parametreleri.

Madde	Yapı	H	μ	λ
ReC	B8 ₁	47,33	264,89	229,27
ReN	B8 ₁	30,33	204,64	255,64
RuC	B8 ₁	13,83	125,78	255,25
RuN	B17	15,80	123,6	198,67
ReN ₂	C2	8,98	95,5	253,04

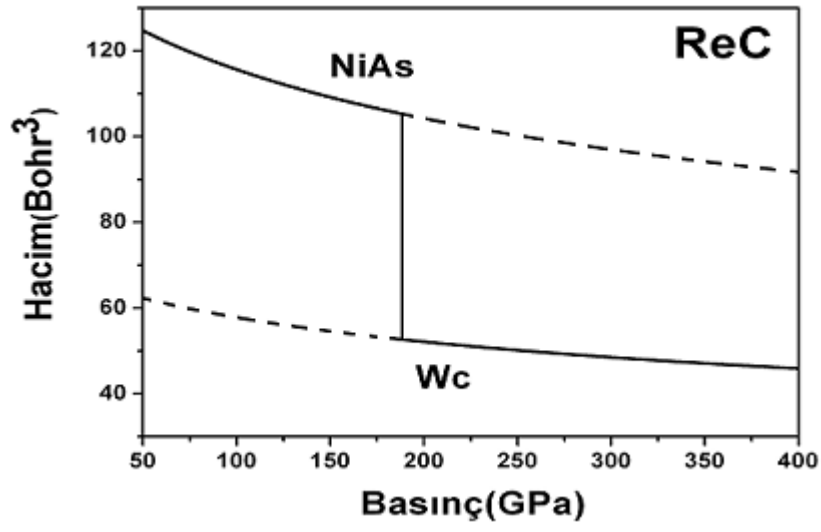
Çizelge 5.18. ReC, ReN, RuC, RuN ve ReN₂ bileşikleri için hesaplanan Bulk Modülü (B), Young Modülü (Y), Shear Modülü (G), Sertlik ve Lamé Parametrelerinin basınca göre türev değerleri.

Madde	Yapı	Referans	$\frac{\partial B}{\partial P}$	$\frac{\partial G}{\partial P}$	$\frac{\partial Y}{\partial P}$	$\frac{\partial H}{\partial P}$	$\frac{\partial \mu}{\partial P}$	$\frac{\partial \lambda}{\partial P}$
ReC	B8 ₁	Bu çalışma	0,7408	0,4874	1,2106	0,0839	0,4874	0,4554
ReN	B8 ₁	Bu çalışma	3,2012	1,7832	4,5133	0,2788	1,7832	2,008
RuC	B8 ₁	Bu çalışma	3,3514	1,3050	3,4658	0,1498	1,3050	2,4809
RuN	B17	Bu çalışma	3,1256	5,5615	1,8245	0,0110	0,6176	2,7141
ReN ₂	C2	Bu çalışma	4,052	1,636	4,135	0,2682	1,6363	5,152

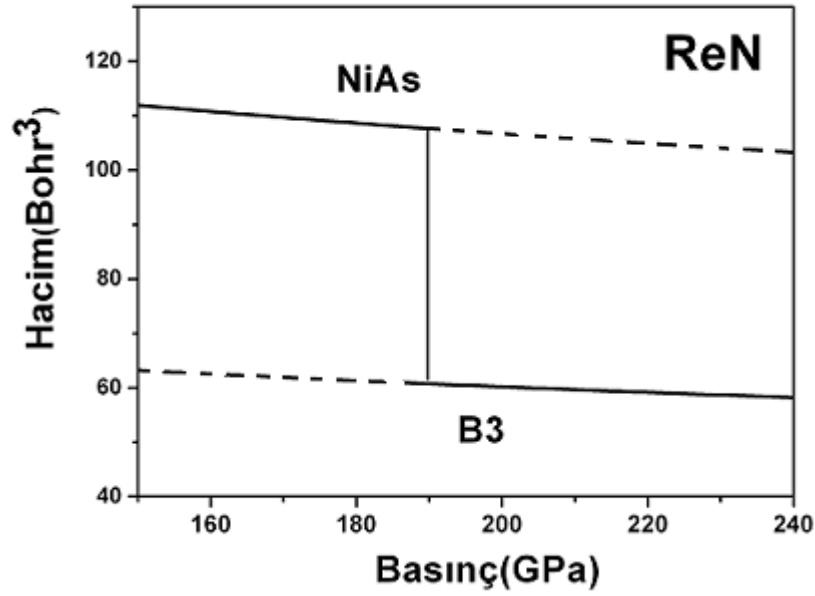
5.4. Termodinamik Özellikler

5.4.1. Hacmin basınçla değişimi

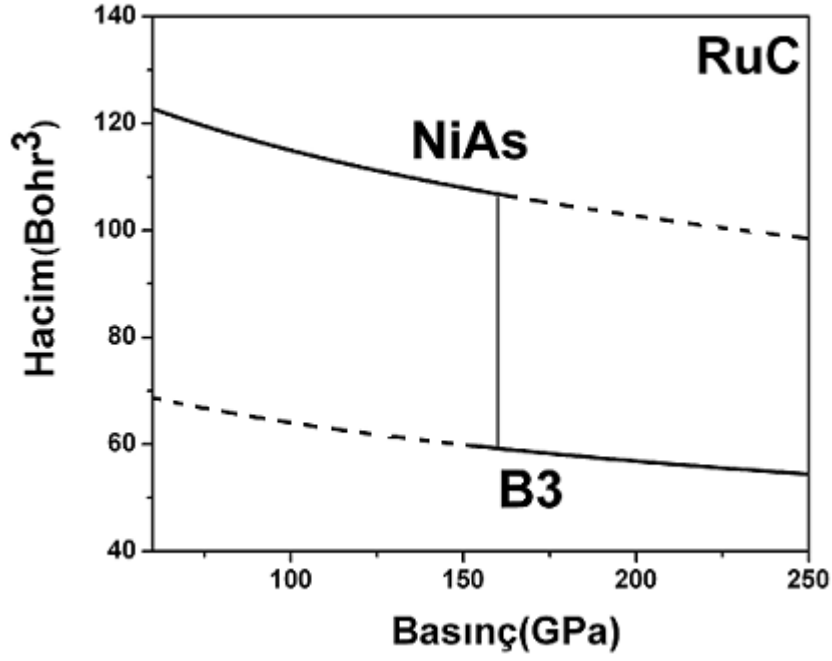
ReC, ReN, RuC, RuN, ReN₂ ve RuN₂ bileşikleri için T=0 K sabit sıcaklıkta uygulanan çeşitli basınç değerlerine karşılık gelen hacim değişimleri aşağıdaki grafiklerde verilmiştir. Çeşitli basınç değerlerine karşılık gelen hacim değişimleri bileşikler için geçişin olduğu yapılarda incelenmiştir. Sabit sıcaklıkta basınç arttığında, beklendiği gibi hacimde azalma meydana gelmektedir. Belli bir basınç değerinde bir yapıdan diğer yapıya geçmektedir. Yani grafiklerdeki düşey çizgi geçiş basıncına denk gelmektedir.



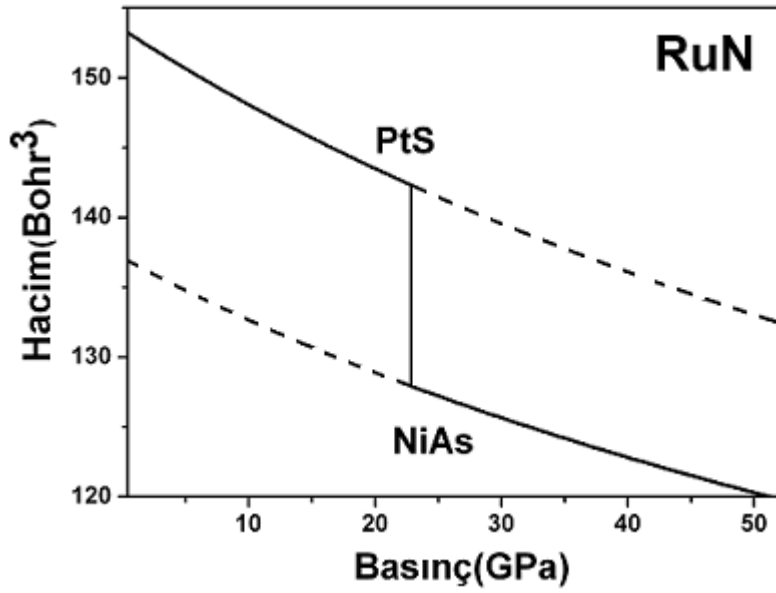
Şekil 5.30. ReC bileşiği için B₈_I yapıdan B_h yapıya hacim basınçla değişimi.



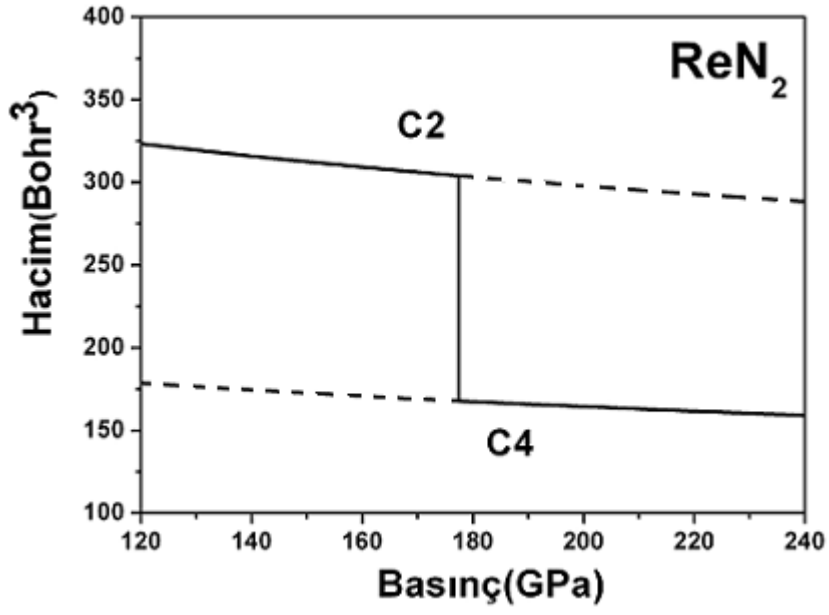
Şekil 5.31. ReN bileşiği için B₈_I yapıdan B3 yapıya hacim basınçla değişimi.



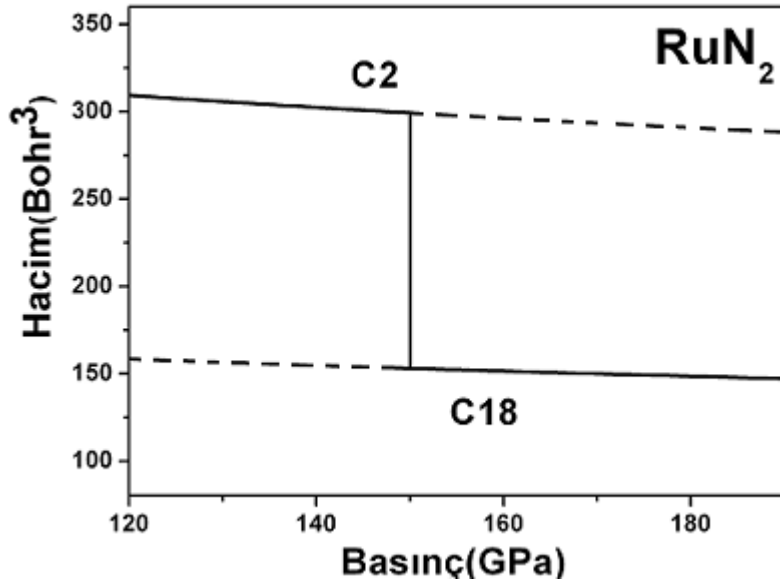
Şekil 5.32. RuC bileşiği için B8₁ yapıdan B3 yapıya hacmin basınçla değişimi.



Şekil 5.33. RuN bileşiği için PtS yapıdan B8₁ yapıya hacmin basınçla değişimi.



Şekil 5.34. ReN₂ bileşiği için C2 yapıdan C4 yapıya hacim basınçla değişimi.



Şekil 5.35. RuN₂ bileşiği için C2 yapıdan C18 yapıya hacmin basınçla değişimi.

5.4.2. Debye ve erime sıcaklıkları ile ses hızlarının hesaplanması

Debye sıcaklığı (θ_D) temel bir fiziksel özelliktir. Katıların yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerini ayırmak için kullanılır. Eğer $T > \theta_D$ ise bütün modların $k_B T$ enerjisine sahip olduğu, $T < \theta_D$ ise yüksek frekans modlarının “donmuş” olduğu söylenir. Bu çalışmada θ_D ’yı bulduğumuz elastik sabitlerini kullanarak aşağıdaki klasik [87,126] bağıntıdan hesapladık.

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (5.17)$$

burada v_m ortalama dalga hızıdır ve yaklaşık olarak;

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (5.18)$$

ile verilir. v_l ve v_t boyuna ve enine dalga hızlarıdır ve Bulk (B) ile Kayma (Shear) modullerinin aşağıdaki ifadelerinden bulunur:

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad \text{ve} \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (5.19)$$

Ampirik bir bağıntı olan $T_m = 553 \text{ K} + (591/\text{Mbar}) C_{11} \pm 300 \text{ T}$ kullanılarak erime sıcaklığı da tahmin edildi. ReC, ReN, RuC, RuN ve ReN₂ bileşikleri için hesaplanan Boyuna, Enine, Ortalama Ses Hızları, Debye sıcaklığı ve Erime sıcaklığı Çizelge 5.19’da verildi.

ReC bileşiği için hesaplanan Debye sıcaklığı (489,4K) Re’nin atom halindeki Debye sıcaklığından (430 K) biraz yüksek, C’nin atom halindeki Debye sıcaklığından (2230 K) düşüktür. RuC bileşiği için hesaplanan Debye sıcaklığı (451,0 K) Ru’nin atom

halindeki Debye sıcaklığından (600 K) biraz düşük, C'nin atom halindeki Debye sıcaklığından (2230 K) düşüktür. [127].

ReC bileşiği için hesaplanan erime sıcaklığı ($4994,3 \pm 300$ K) Re'nin atom halindeki erime sıcaklığından (3450 K) ve C'nin atom halindeki erime sıcaklığından (3820 K) yüksektir. ReN bileşiği için hesaplanan erime sıcaklığı ($4621,3 \pm 300$ K) Re'nin atom halindeki erime sıcaklığından (3450 K) yaklaşık 2 kat yüksek, N'nin atom halindeki erime sıcaklığından (63,3 K) yaklaşık olarak 70 kat büyüktür. RuC bileşiği için hesaplanan erime sıcaklığı ($3153,8 \pm 300$ K) Ru'nin atom halindeki erime sıcaklığından (2520 K) ve C'nin atom halindeki erime sıcaklığından (3820 K) biraz düşüktür. RuN bileşiği için hesaplanan erime sıcaklığı ($3157,3 \pm 300$) Ru'nin atom halindeki erime sıcaklığından (2520 K) biraz yüksek, N'nin atom halindeki erime sıcaklığından (63,3 K) yaklaşık olarak 50 kat fazladır. ReN₂ bileşiği için hesaplanan erime sıcaklığı ($3564,1 \pm 300$ K) Re'nin atom halindeki erime sıcaklığından (3450 K) biraz yüksek, N'nin atom halindeki erime sıcaklığından (63,3 K) yaklaşık 55 kat yüksektir [127]. Erime sıcaklığının hesabı için kullandığımız denklemin sadece c_{11} 'e bağlı olmasından dolayı, bulduğumuz sonuçların güvenilir olduğunu düşünmekteyiz.

Çizelge 5.19. ReC, ReN, RuC, RuN ve ReN₂ bileşikleri için hesaplanan Boyuna (v_l), Enine (v_t), Ortalama (v_m) Ses Hızları, Debye Sıcaklığı (θ_D) ve Erime Sıcaklığı (T_m) değerleri.

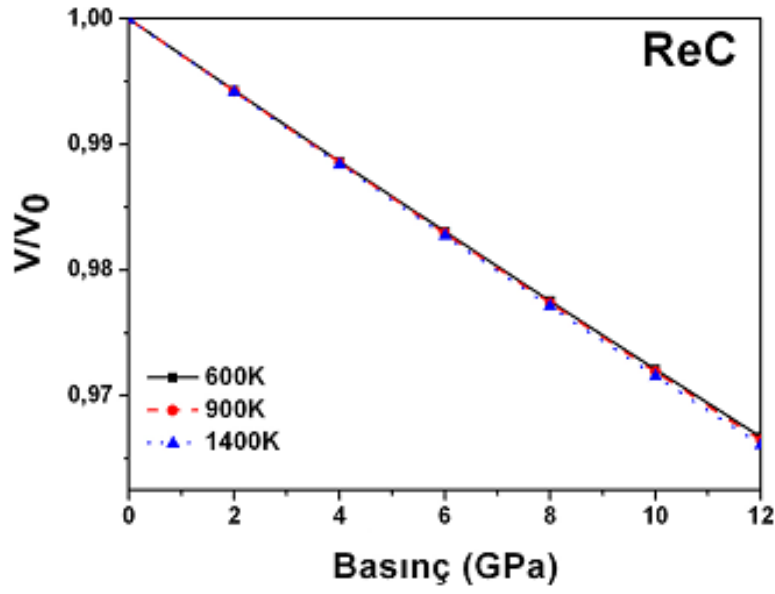
<i>Madde</i>	<i>Yapı</i>	<i>Referans</i>	v_l (m/s)	v_t (m/s)	v_m (m/s)	θ_D (K)	T_m (K)
ReC	B8 ₁	Bu çalışma	6871,7	4059,4	4497,3	489,4	$4994,3 \pm 300$
ReN	B8 ₁	Bu çalışma	6381,1	3540,0	3943,1	431,4	$4621,3 \pm 300$
RuC	B8 ₁	Bu çalışma	7372,7	3672,9	4121,3	451,0	$3153,8 \pm 300$
RuN	B17	Bu çalışma	7168,9	3774,5	4220,4	448,3	$3157,3 \pm 300$
ReN ₂	C2	Bu çalışma	6396,8	2966,2	3340,9	252,3	$3564,1 \pm 300$

5.4.3. Bazı termodinamik özelliklerin basınç-sıcaklık ilişkisi

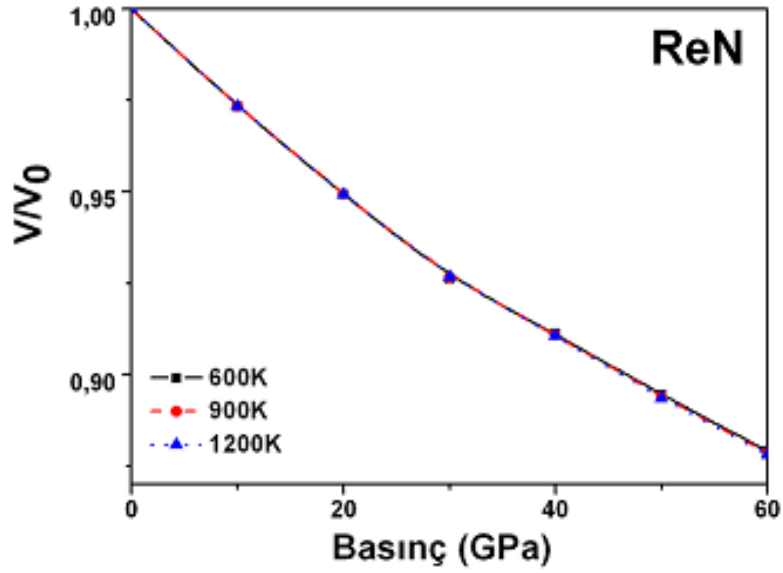
ReC, ReN, RuC, RuN ve ReN₂ bileşiklerinin termodinamik özelliklerinin sıcaklık ve basınçla ilişkisi incelenirken yarı-harmonik (quasi-harmonik) Debye modeli ile hesaplama yapan Gibbs kodu ve VASP paket programı kullanıldı. Termodinamik hesaplamalarda ReC ve RuC bileşikleri için 600-1400 K, ReN bileşiği için 600-1200 K, RuN bileşiği için 100-900 K ve ReN₂ bileşiği için 300-1400 K sıcaklık aralığı alınmıştır. Belirli basınç altında kristal yapılar bozulduğundan, hesaplamalarda her bileşik için kararlılık durumunu bozmayacak basınç değerleri alındı. Çalışmalarımızda bileşiklerimizden ReC için 0-8 GPa, ReN ve RuC için 0-60 GPa, RuN için 0-20 GPa, ReN₂ için 0-60 GPa aralıklarında basınç değerleri alınmıştır.

V/V₀ oranının farklı sıcaklıklarda basınçla göre değişimi

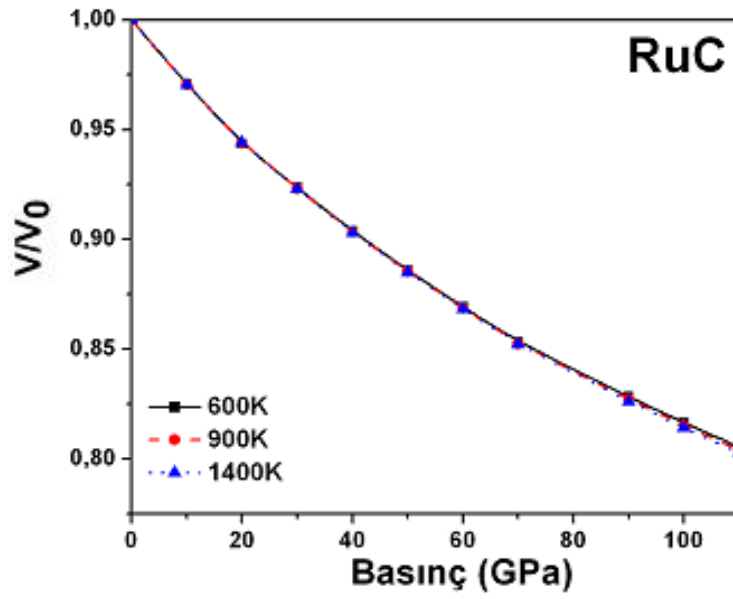
ReC, ReN, RuC, RuN ve ReN₂ bileşiklerinden ReC, ReN ve RuC bileşikleri için kararlı olan NiAs (B8₁) kristal yapısında, RuN bileşiği için kararlı olan PtS (B17) kristal yapısında, ReN₂ bileşiği için kararlı Pyrite (C2) kristal yapısında farklı sıcaklıklarda V/V₀ oranının basınçla değişimi incelenmiştir. Aşağıda her bileşik için V/V₀ oranının basınçla değişimi grafikleri verilmiştir. Çizilen grafikler incelendiğinde basınç arttıkça V/V₀ oranın üstel olarak azaldığı görülmüştür. Ayrıca sıcaklık arttıkça da indirgenmiş hacmin basınçla değişimi azalmaktadır.



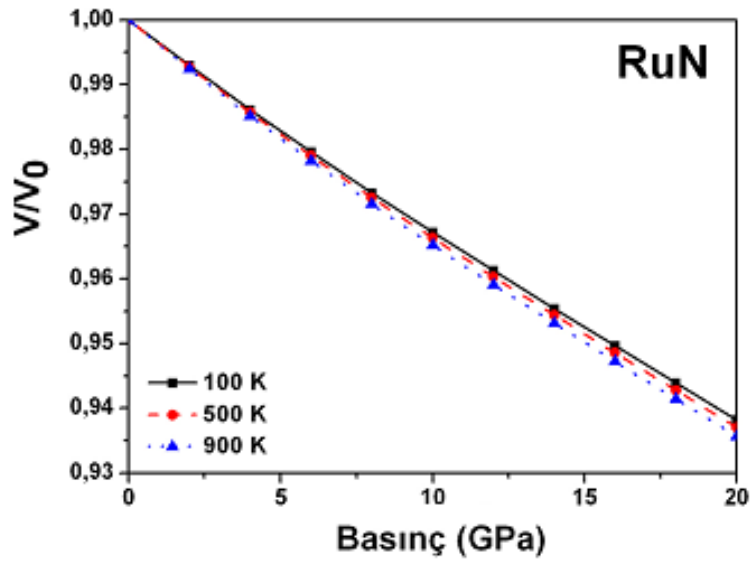
Şekil 5.36. ReC bileşiğinin farklı sıcaklıklarda V/V_0 oranının basınçla değişimi.



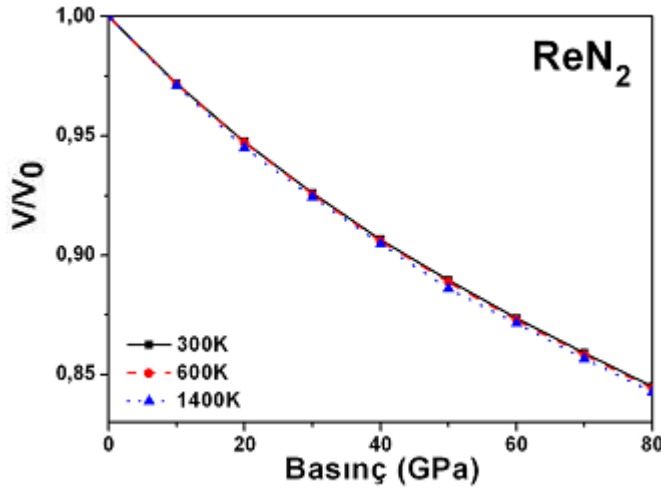
Şekil 5.37. ReN bileşiğinin farklı sıcaklıklarda V/V_0 oranının basınçla değişimi.



Şekil 5.38. RuC bileşiğinin farklı sıcaklıklarda V/V_0 oranının basınçla değişimi.



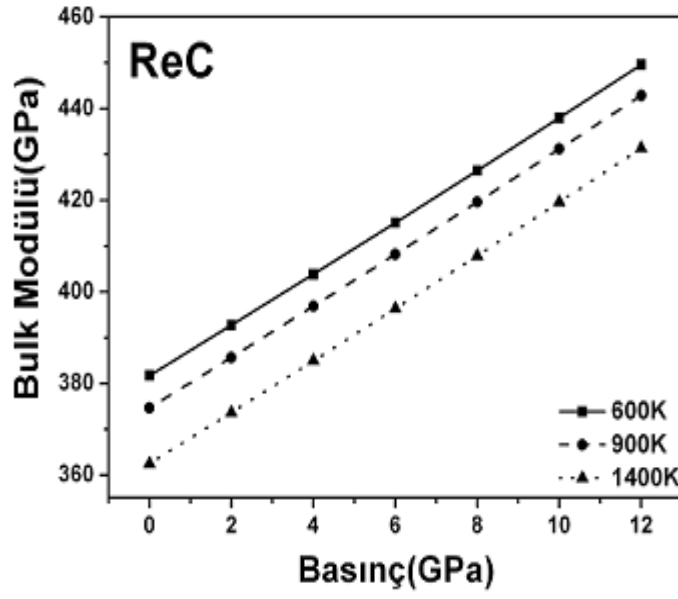
Şekil 5.39. RuN bileşiğinin farklı sıcaklıklarda V/V_0 oranının basınçla değişimi.



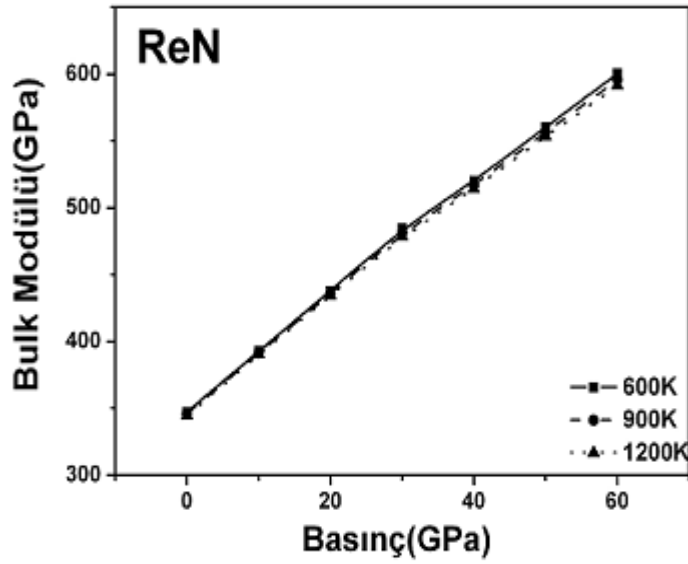
Şekil 5.40. ReN_2 bileşiğinin farklı sıcaklıklarda V/V_0 oranının basınçla değişimi.

Bulk modülünün farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi

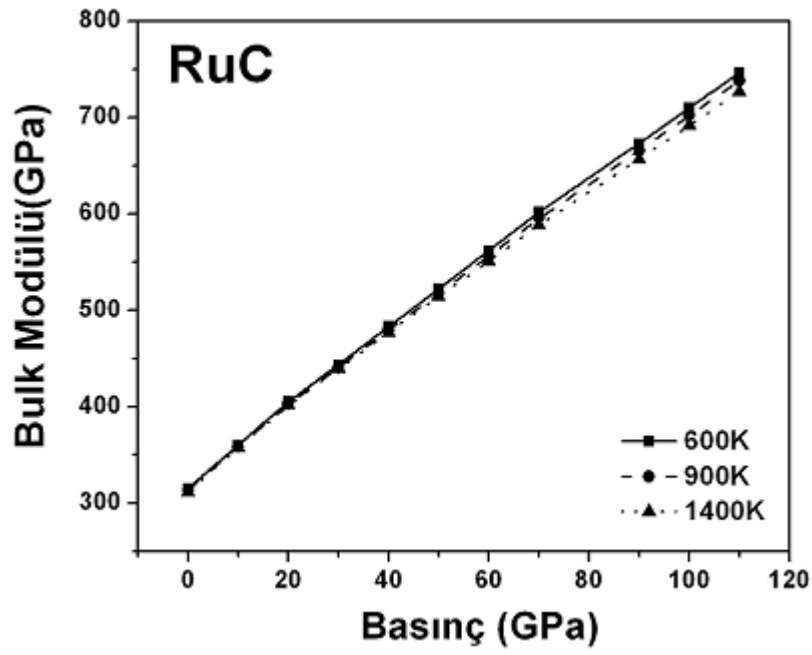
Bulk modülü, bir malzemenin hidrostatik basınç altında sıkıştırılması halinde onun hacminde oluşacak değişime karşı gösterdiği direnci tanımlayan bir özelliktir ve materyallerin dayanıklılığının belirlenmesinde oldukça önemli bir role sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle katılar için hesaplanması son derece önemlidir. ReC , ReN , RuC , RuN ve ReN_2 bileşiklerinden ReC , ReN ve RuC bileşikleri için kararlı olan NiAs (B8_1) kristal yapısında, RuN bileşiği için kararlı olan PtS (B17) kristal yapısında, ReN_2 bileşiği için kararlı olan Pyrite (C2) kristal farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi incelenmiştir. Aşağıda her bileşik için bulk modülünün basınçla değişimi grafikleri verilmiştir. Çizilen grafikler incelendiğinde bulk modülleri basınçla hızlı bir şekilde hemen hemen lineer olarak artarken, sıcaklıkla değişimin bazı bileşiklerde çok yavaş bir şekilde azaldığı görülmüştür.



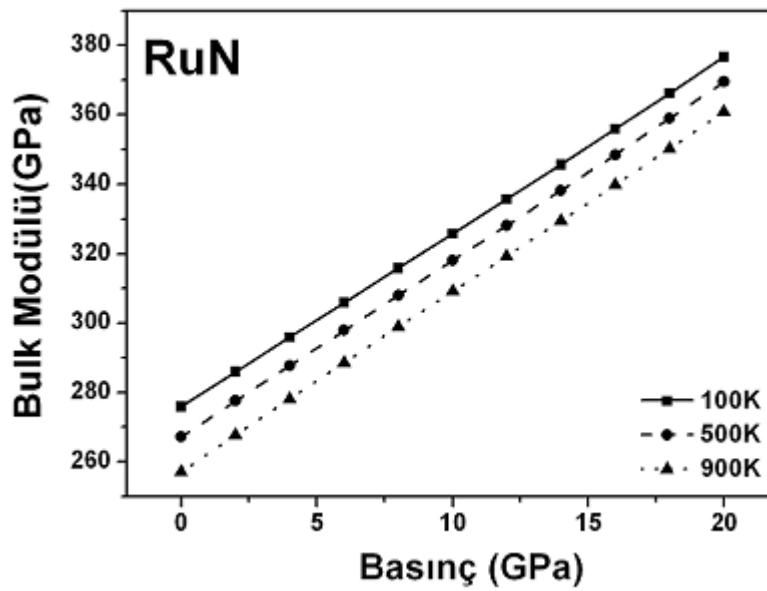
Şekil 5.41. ReC bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.



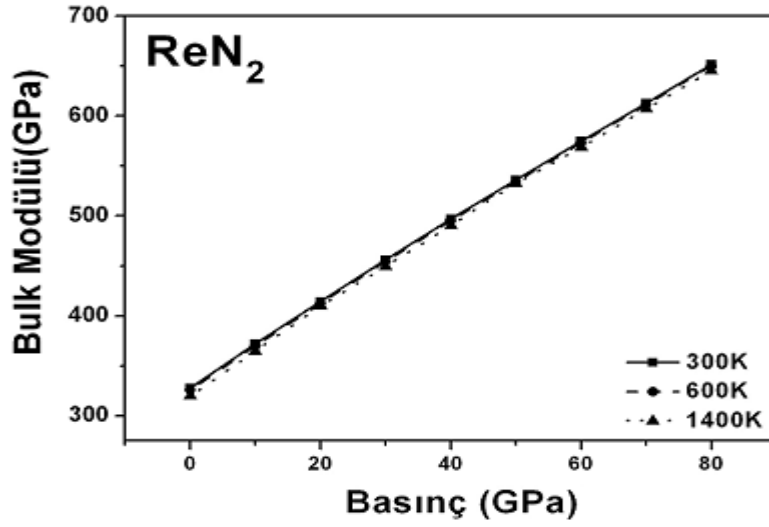
Şekil 5.42. ReN bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.



Şekil 5.43. RuC bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.



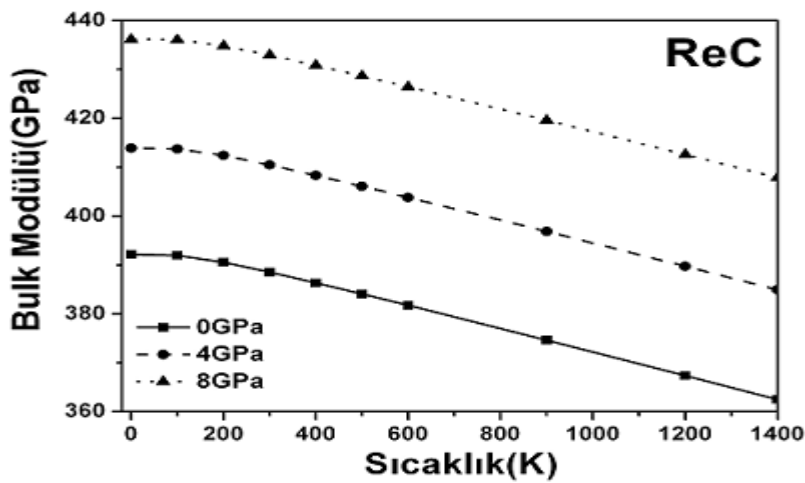
Şekil 5.44. RuN bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.



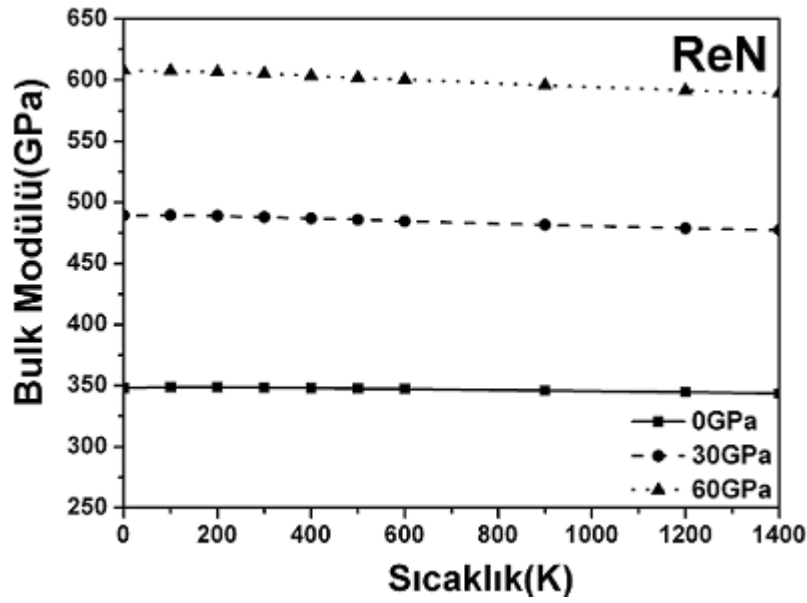
Şekil 5.45. ReN_2 bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.

Bulk modülünün farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi

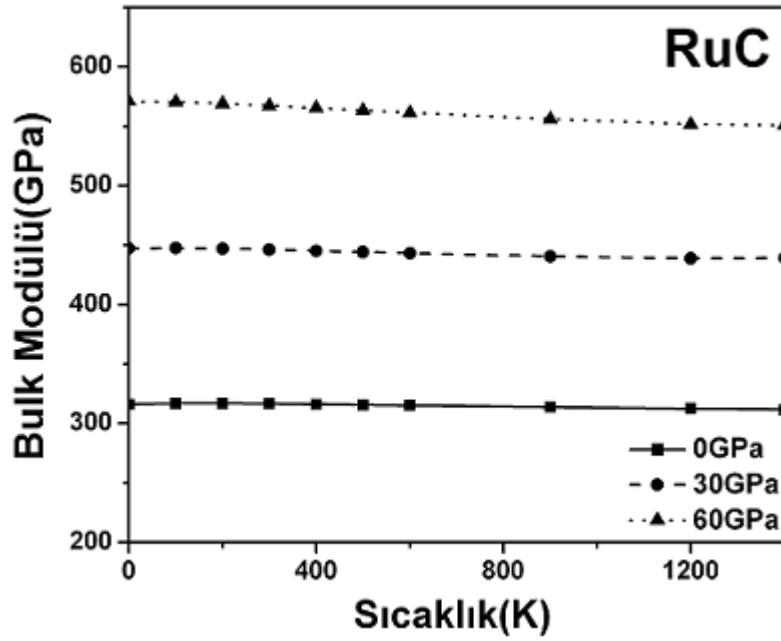
ReC , ReN , RuC , RuN ve ReN_2 bileşiklerinden ReC , ReN ve RuC bileşikleri için kararlı olan NiAs ($B8_1$) kristal yapısında, RuN bileşiği için kararlı olan PtS ($B17$) kristal yapısında, ReN_2 bileşiği için kararlı olan Pyrite ($C2$) kristal yapısında farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Aşağıda her bileşik için bulk modülünün sıcaklıkla değişimi grafikleri verilmiştir. Çizilen grafikler incelendiğinde bulk modüllerinin sıcaklık arttıkça çok yavaş bir şekilde azalırken, basınç artışıyla hızlı bir şekilde arttığı görülmüştür.



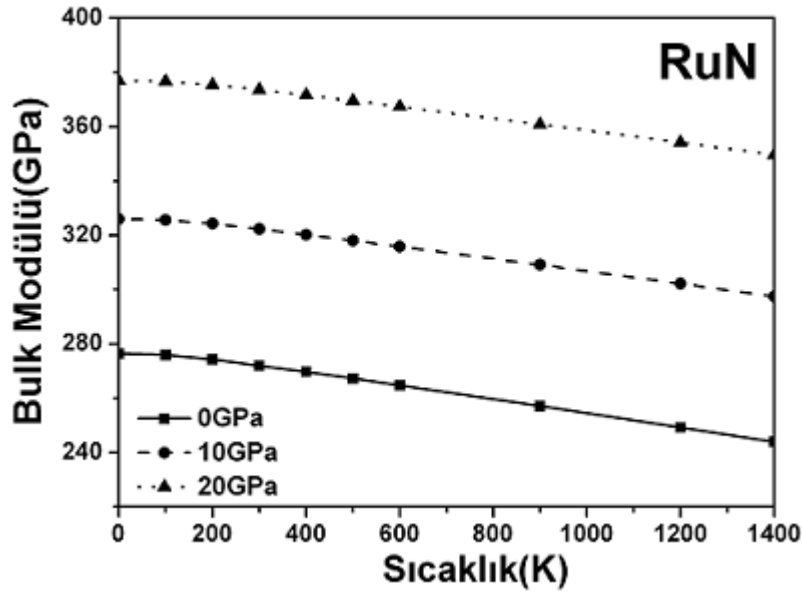
Şekil 5.46. ReC bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.



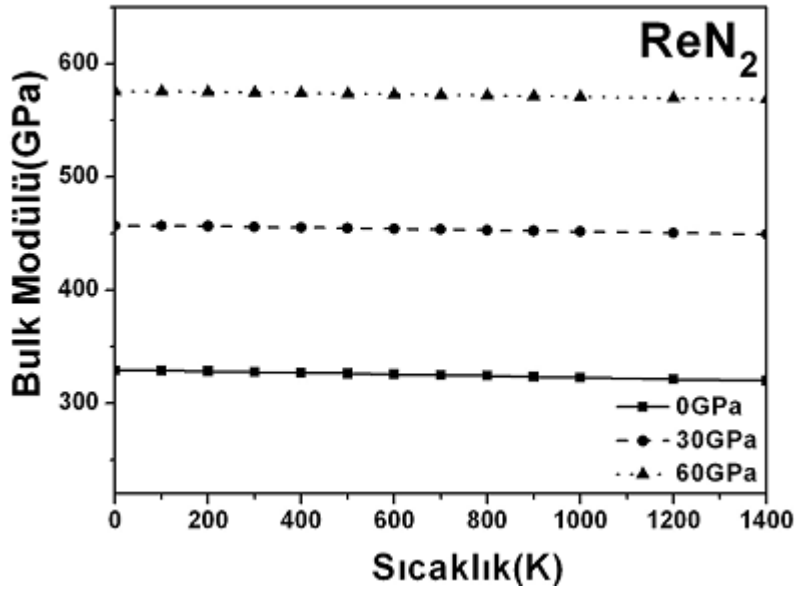
Şekil 5.47. ReN bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.



Şekil 5.48. RuC bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.



Şekil 5.49. RuN bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.

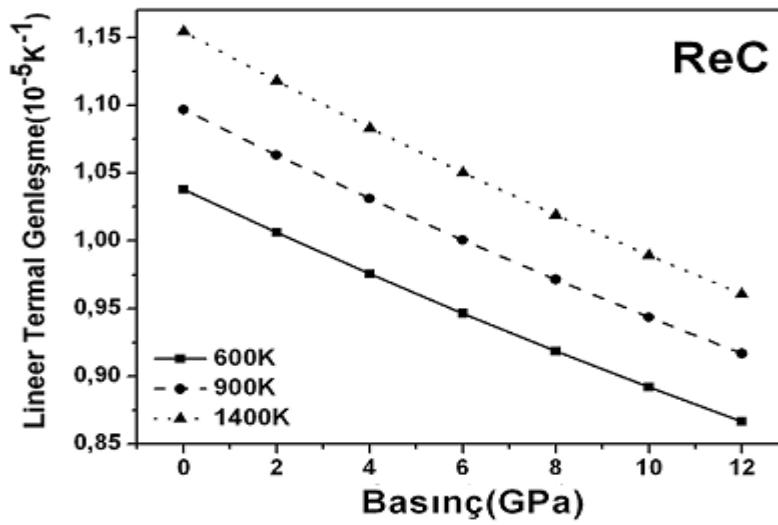


Şekil 5.50. ReN₂ bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.

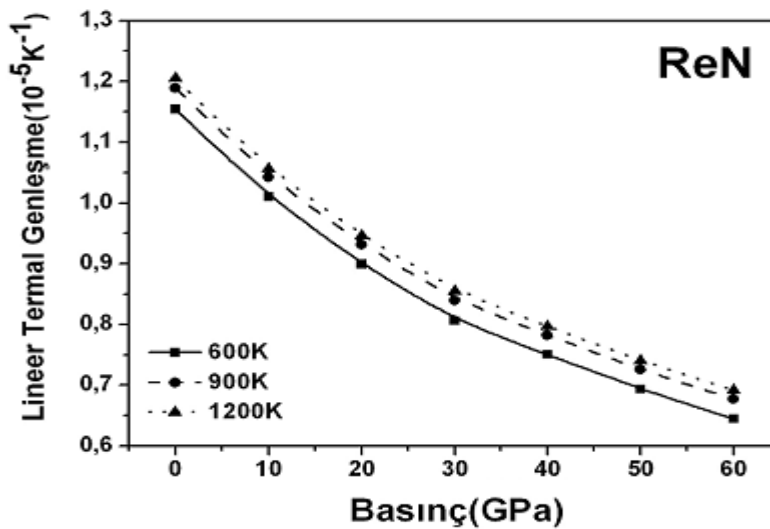
Lineer termal genişlemenin farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi

ReC, ReN, RuC, RuN ve ReN₂ bileşiklerinden ReC, ReN ve RuC bileşikleri için kararlı olan NiAs (B8₁) kristal yapısında, RuN bileşiği için kararlı olan PtS (B17) kristal yapısında, ReN₂ bileşiği için kararlı olan Pyrite (C2) kristal yapısında farklı

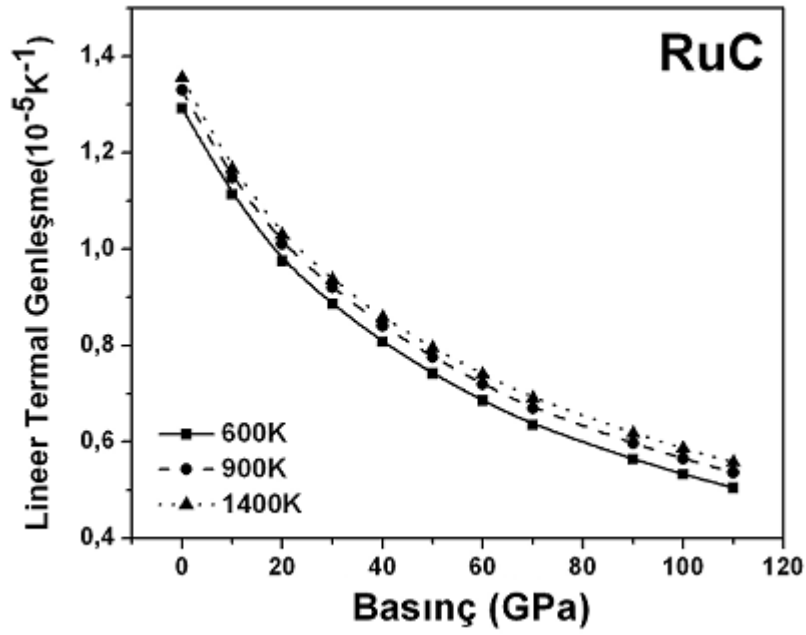
sıcaklıklarda lineer termal genişlemenin basınçla değişimi incelenmiştir. Aşağıda her bileşik için lineer termal genişlemenin basınçla değişimi grafikleri verilmiştir. Çizilen bu grafiklere bakıldığında düşük basınçta termal genişleme katsayısının lineer olmayan bir şekilde artmakta, yüksek basınçta ise termal genişleme katsayısının lineere yakın bir şekilde azalmakta olduğu görülmektedir. Kısaca basınç arttıkça termal genişleme katsayısı azalıyor, basınç azaldıkça artıyor diyebiliriz. Ayrıca sıcaklık arttıkça termal genişleme katsayısının çok yavaş bir şekilde artışı görülmektedir.



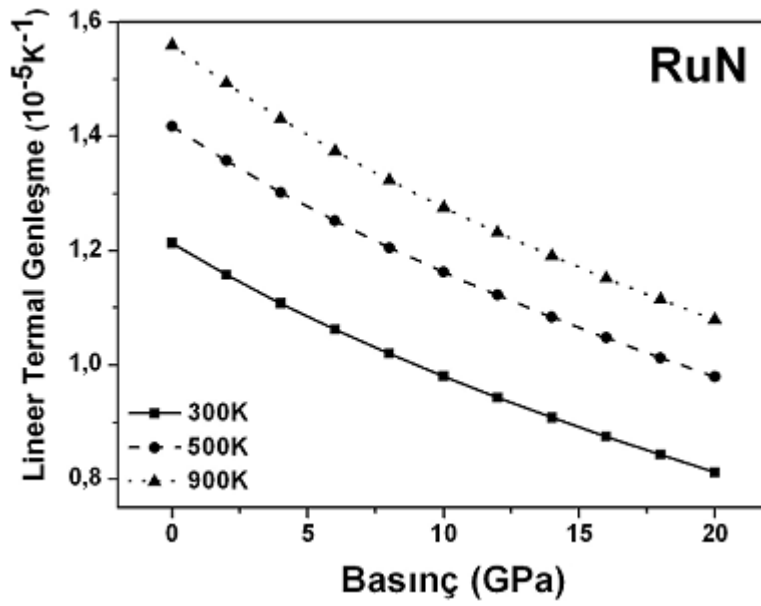
Şekil 5.51. ReC bileşiğinin farklı sıcaklıklarda termal genişleme katsayısının basınçla değişimi.



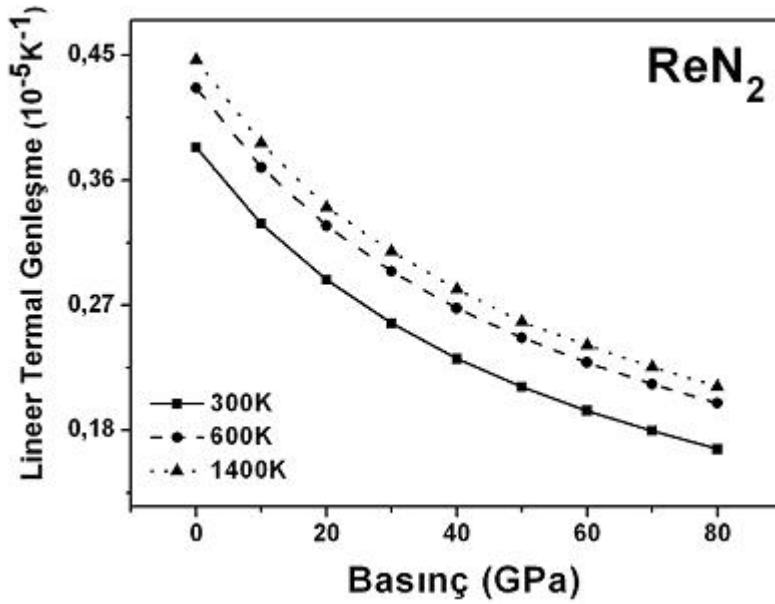
Şekil 5.52. ReN bileşiğinin farklı sıcaklıklarda termal genişleme katsayısının basınçla değişimi.



Şekil 5.53. RuC bileşiğinin farklı sıcaklıklarda termal genleşme katsayısının basınçla değişimi.



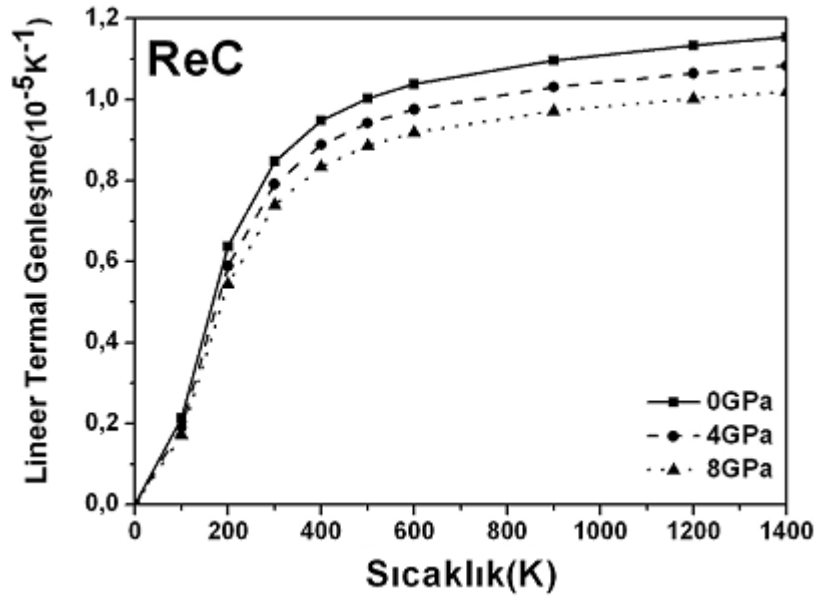
Şekil 5.54. RuN bileşiğinin farklı sıcaklıklarda termal genleşme katsayısının basınçla değişimi.



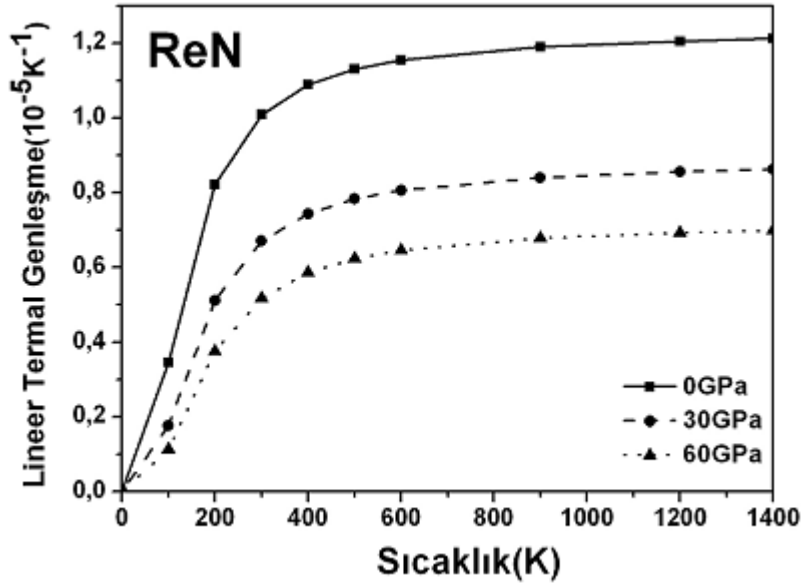
Şekil 5.55. ReN_2 bileşiğinin farklı sıcaklıklarda termal genleşme katsayısının basınçla değişimi.

Lineer termal genleşmenin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi

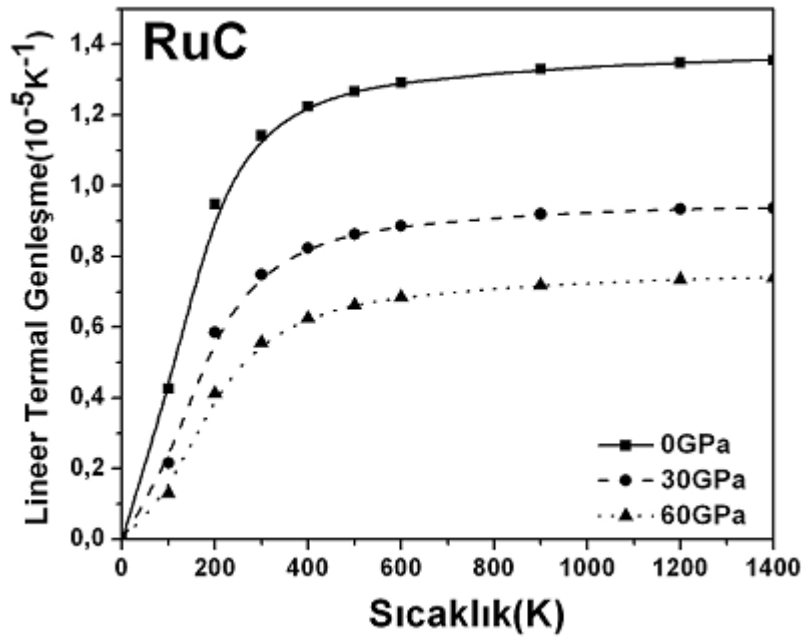
ReC , ReN , RuC , RuN ve ReN_2 bileşiklerinden ReC , ReN ve RuC bileşikleri için kararlı olan NiAs (B8_1) kristal yapısında, RuN bileşiği için kararlı olan PtS (B17) kristal yapısında ve ReN_2 bileşiği için kararlı olan Pyrite (C2) kristal yapısında farklı basınçlarda lineer termal genleşmenin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Aşağıda her bileşik için lineer termal genleşmenin sıcaklıkla değişimi grafikleri verilmiştir. Çizilen bu grafikler yardımıyla düşük sıcaklıklarda lineer termal genleşme katsayısının hızla artmakta (exponansiyel) olduğu, yüksek sıcaklıklarda ise daha yavaş bir şekilde artmakta olduğu söylenebilir. Termal genleşme katsayısındaki en hızlı artış $P=0$ GPa basınç değerinde, ReC , ReN , RuC , RuN , ReN_2 bileşikleri için $T < 600$ K sıcaklık değerlerinde olduğu görülmektedir. Ayrıca termal genleşme katsayısı basınç artışıyla birlikte hızlı bir şekilde azalmaktadır.



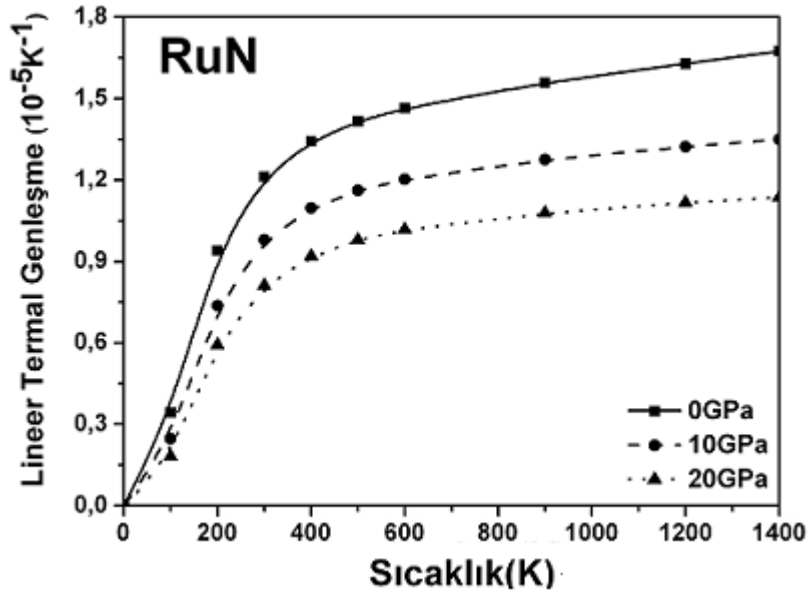
Şekil 5.56. ReC bileşiğinin farklı basınçlarda termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi.



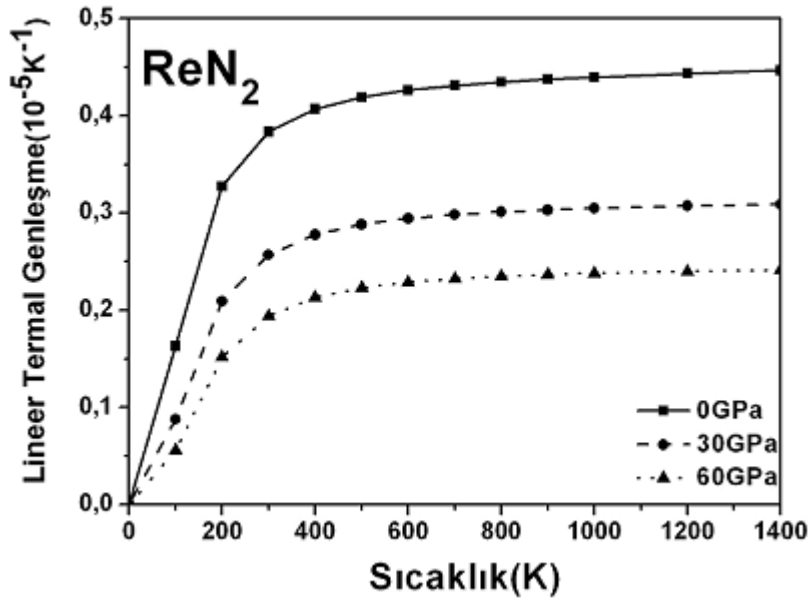
Şekil 5.57. ReN bileşiğinin farklı basınçlarda termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi.



Şekil 5.58. RuC bileşiğinin farklı basınçlarda termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi.



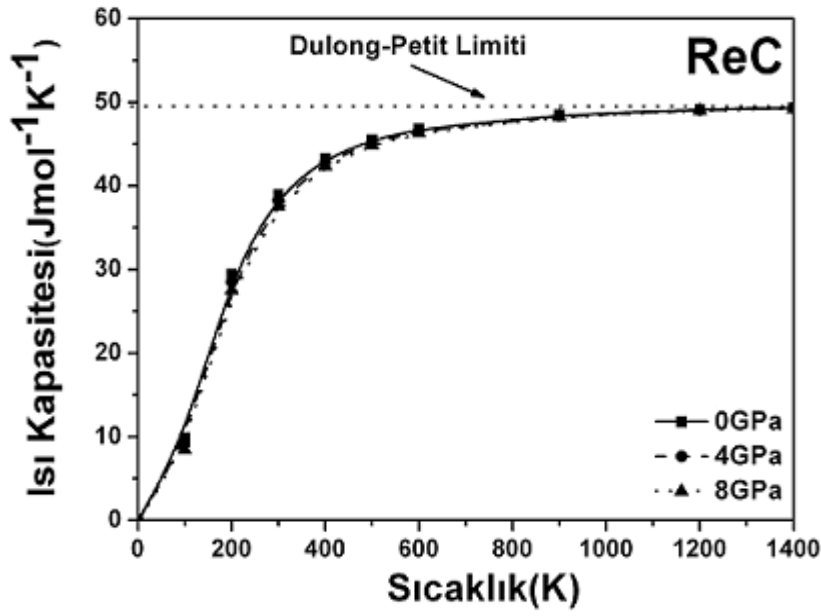
Şekil 5.59. RuN bileşiğinin farklı basınçlarda termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi.



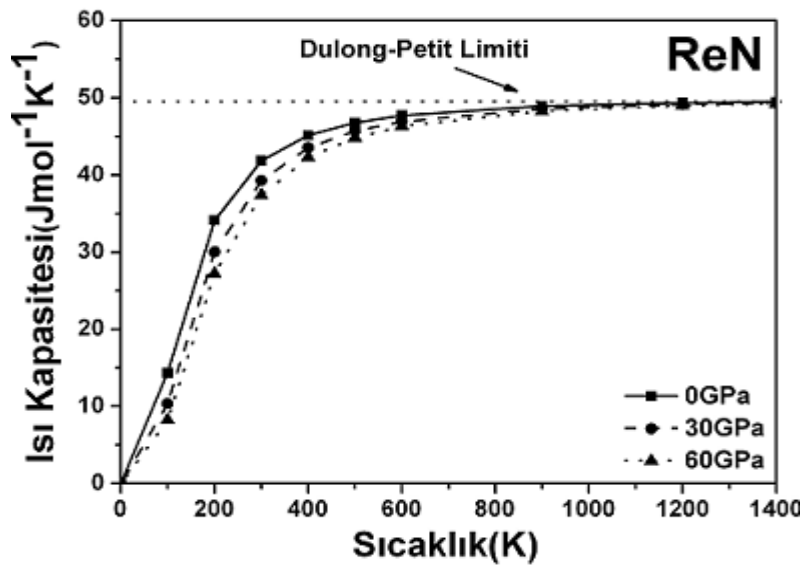
Şekil 5.60. ReN_2 bileşiğinin farklı basınçlarda termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi.

Isı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi

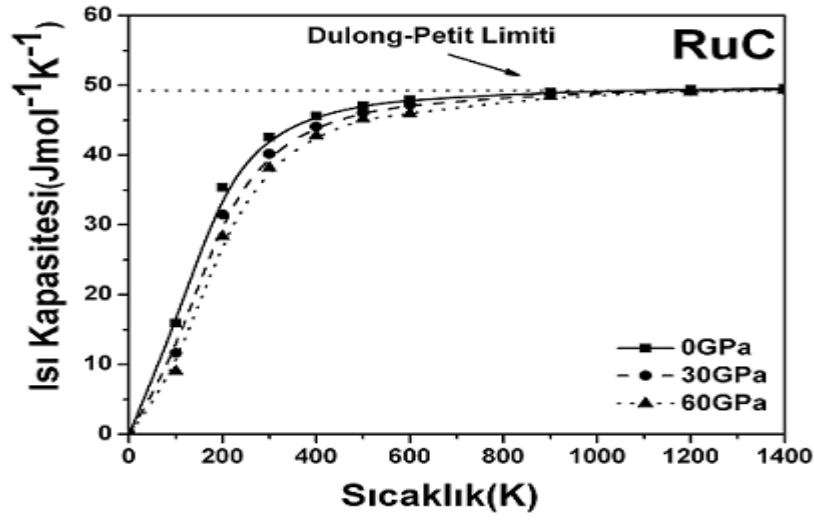
ReC , ReN , RuC , RuN ve ReN_2 bileşiklerinden ReC , ReN ve RuC bileşikleri için kararlı olan NiAs ($B8_1$) kristal yapısında, RuN bileşiği için kararlı olan PtS ($B17$) kristal yapısında ve ReN_2 bileşiği için kararlı olan Pyrite ($C2$) kristal yapısında farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklığa göre değişimi incelenmiştir. Aşağıda her bileşik için ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi grafikleri verilmiştir. Çizilen bu grafikler incelendiğinde düşük sıcaklık bölgelerinde açıkça görülüyor ki ısı kapasitesi (C_v) T^3 yaklaşımını gösteriyor. ReC , ReN , RuC , RuN , ReN_2 bileşikleri için ısı kapasitesi yaklaşık $T < 800$ K değerlerinde çok hızlı artarken, yaklaşık $T > 800$ K değerlerinde çok yavaş değiştiği görülüyor ve hemen hemen Dulong- Petit limitine ($C_v(T) : 3R$) ulaşıyor.



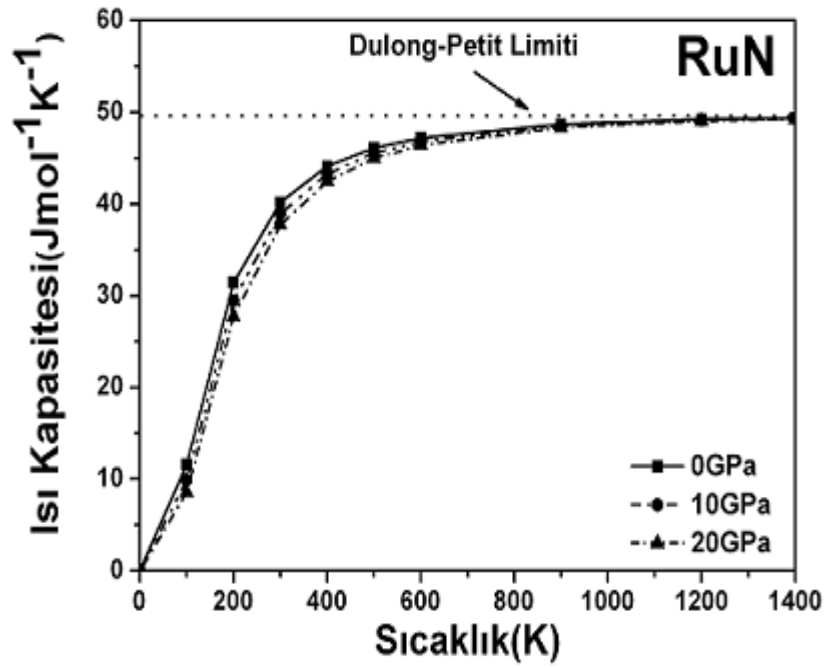
Şekil 5.61. ReC bileşiğinin farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.



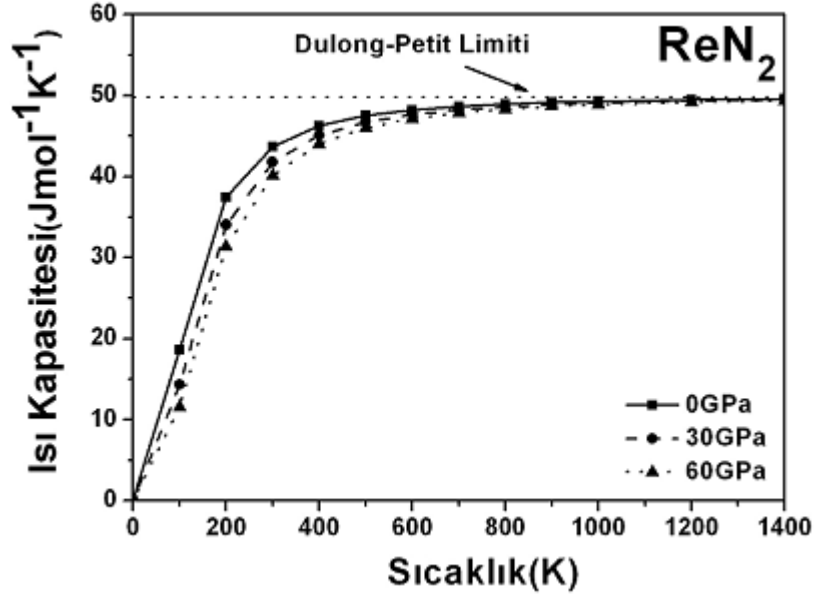
Şekil 5.62. ReN bileşiğinin farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 5.63. RuC bileşiğinin farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 5.64. RuN bileşiğinin farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 5.65. ReN₂ bileşiğinin farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) altında düzlem-dalga pseudopotansiyel ve yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayanan ab-initio metodla ReC, ReN, RuC, RuN, ReN₂ ve RuN₂ bileşiklerinin bazı yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özellikleri araştırıldı. Bu çalışmada bileşiklerin incelenen farklı kristal yapı içerisinde en kararlı yapıları olan ReC, ReN, RuC bileşikleri için NiAs (B8₁) kristal yapısı, RuN bileşiği için PtS (B17) kristal yapısı, ReN₂ ve RuN₂ bileşikleri için Pyrite (C2) kristal yapısı incelendi. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

ReC bileşiğinin NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B_h), PbO (B10), NiAs (B8₁) ve Wurtzite (B4) kristal yapılarında, ReN ve RuC bileşiğinin NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B_h), PbO (B10) ve NiAs (B8₁) yapılarında, RuN bileşiğinin NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B_h), PbO (B10), NiAs (B8₁) ve PtS (B17) kristal yapılarında, ReN₂ ve RuN₂ bileşiklerinin Fluorite (C1), Pyrite (C2), Rutile (C4), Anatase (C5), MoS₂ (C7) ve marcansite (C18) kristal yapılarında örgü parametreleri, bulk modülleri ve bulk modüllerinin basınçla göre birinci türevleri hesaplandı. Mevcut teorik ve deneysel çalışmalar ile karşılaştırıldı ve genellikle uyumlu olduğu görüldü. İlk defa bu çalışmada bileşiklerin farklı kristal yapıları aynı anda incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda ReC ve RuC bileşikleri için düşünülen kararlı yapının aslında NiAs(B8₁) kristal yapısı olduğu anlaşılmıştır. RuN bileşiği için en kararlı yapının PtS(B17) kristal yapısı, ReN₂ ve RuN₂ bileşikleri için en kararlı yapının Pyrite (C2) olduğu görülmüştür.

RuN bileşiğinin NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B_h), PbO (B10), NiAs (B8₁) ve PtS (B17) kristal yapılarında, ReN₂ ve RuN₂ bileşiklerinin Fluorite (C1), Pyrite (C2), Rutile (C4), Anatase (C5), MoS₂ (C7) ve marcansite (C18) kristal yapılarında ilk defa bu çalışmada formation entalpileri (oluşum enerjisi) hesaplandığı için elde edilen sonuçlar başka çalışmalar ile karşılaştırılamadı.

Bu bileşikler için faz geçişinin olabileceği her yapıda geçiş basınçları hesaplandı. İlk defa bu çalışmada geçiş basınçları hesaplandığı için elde edilen sonuçlar başka

çalışmalarla karşılaştırılmadı. Ayrıca faz geçişinin sağlandığı her durum için bileşiklerin hacimdeki bozunma (volume collapse) yüzdeleri hesaplanmıştır.

Bileşiklerin en kararlı olduğu kristal yapılarında bant yapıları ve durum yoğunluğu (DOS) eğrileri çizildi. Çizilen bu grafiklere bakarak bileşiklerin metalik karaktere sahip olduğunu gözlemledik. Aynı zamanda bileşiklerin kararlı yapıları için kısmi ve toplam durum yoğunluğu (DOS) eğrilerini de çizerek elementlerin ayrı ayrı s, p ve d orbitallerinden durum yoğunluğuna gelen katkılarını inceledik.

Bileşiklerin elastik sabitleri çok bilinen stres-strain (zor-zorlanma) ilişkisini orantı katsayısı olarak alan yöntemle farklı kristal yapılar için hesaplandı. RuN bileşiğinin NaCl (B1), CsCl (B2), WC (B_h), PbO (B10), NiAs ($B8_1$) ve PtS (B17) kristal yapılarında, ReN₂ ve RuN₂ bileşilerinin Fluorite (C1), Pyrite (C2), Rutile (C4), Anatase (C5), MoS₂ (C7) ve marcansite (C18) kristal yapılarında ilk defa bu çalışmada elastik sabitleri hesaplanmıştır. Fakat elde edilen sonuçlar başka çalışmalar ile karşılaştırılmadı. Ayrıca ReC bileşiğinin B4 yapısında, ReN bileşiğinin B1, B2 ve B10 yapısında, RuC bileşiğinin B2, B10 yapılarında, RuN bileşiğinin B1 ve $B8_1$ yapılarında, ReN₂ bileşiğinin C4 ve C5 yapılarında, RuN₂ bileşiğinin C2 ve C4 yapısında $c_{44}>0$ kriterine uymadığı görülmüştür. Ayrıca ReC bileşiğinin B4, RuN ve ReN bileşiğinin B3 yapısında $c_{11}-c_{12}>0$ kriterine uymadığı görülmüştür.

ReC, ReN, RuC, RuN ve ReN₂ bileşiklerinin kararlı kristal yapılarında elastik sabitlerinin basınçla değişim grafikleri incelendi. Basınç arttıkça elastik sabitlerinin de arttığı gözlenmiştir.

Önemli elastik özelliklerden Young Modülü, Zener Anizotropi Faktörü, B/G oranı ve Poisson Oranı hesaplandı. RuN, ReN₂ ve RuN₂ Bileşiklerin kararlı yapıları için bu özelliklerin hesabı ilk kez bu çalışmada yapıldı. Bundan dolayı başka çalışmalar ile karşılaştırılmadı. Ayrıca ReC, ReN, RuC, RuN ve ReN₂ bileşiklerinin Bulk Modülü (B), Young Modülü (Y), Shear Modülü (G), Sertlik ve Lamé Parametrelerinin basınçla göre türev değerleri ilk defa bu çalışmada yapıldı.

Termodinamik özelliklerden olan Boyuna, Enine, Ortalama Ses Hızları, Debye ve Erime sıcaklıkları bileşiklerin kararlı yapıları için ilk defa bu çalışmada hesaplandı.

ReC, ReN, RuC, RuN ve ReN₂ bileşikleri için bazı termodinamik özelliklerin basınç sıcaklık ilişkisini incelerken, indirgenmiş hacmin basınç arttıkça üstel olarak azaldığı, sıcaklık arttıkça ise çok yavaş bir azalmanın olduğu gözlenmiştir. Bulk modülü basınçla hızlı bir şekilde artarken, sıcaklıkla çok yavaş bir şekilde azaldığı görülmüştür. Lineer genleşme katsayısının ise basınç azaldıkça artmakta ve en hızlı artışın P=0 GPa basınç değerinde ReC, ReN, RuC, RuN ReN₂ bileşikleri için $T < 600$ K sıcaklık değerlerinde hızlı bir artışın olup, sonraki değerlerde yavaş bir şekilde artmanın olduğu görülmektedir.

ReC, ReN, RuC, RuN ReN₂ bileşikleri için ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimini incelediğimizde ısı kapasitesi değeri yaklaşık $T < 800$ K değerlerinde çok hızlı bir şekilde artmasına karşın yaklaşık $T > 800$ K değerlerinde çok yavaş artıp Dulong-Petit limitine ulaşmıştır.

ReC, ReN, RuC, RuN, ReN₂ ve RuN₂ bileşiklerinin pek çok özelliği bu çalışmada incelendi. Bu çalışmada önemli olan bileşiklerin düşünülen en kararlı kristal yapısının aslında düşünülenenden farklı olmasıydı. Bu tez çalışmasında farklı kristal yapıları incelendi fakat incelenen kristal yapı sayısı arttıkça kararlı yapının değişebileceğini düşünebiliriz. Bu bileşiklerinin özelliklerinin daha ayrıntılı bir şekilde sunulması için daha çok deneysel ve teorik çalışma yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

1. Storms, E. K., "The Refractory Carbides" , Academic, NewYork, (1967).
2. Toth, L. E., "Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic, NewYork, (1971)
3. Abdiri, B., Rabah, M., Rached, D., Baltche, H., Rached, H., Merzoug, I., Djili, S., "Full potential calculation of structural,elastic properties and high-pressure phase of binary noble metal carbide:ruthenium carbide", **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 71:1780-1784 (2010).
4. Pierson, H., Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristic and Applications, Noyes Publications,Westwood, NJ,1996
5. S.-H. Jhi, J. Ihm, S.G. Louie, M.L. Cohen, Nature (London) 399 (1999) 132.
6. H. Holleck, J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films 4 (1986) 6.
7. Patil, S. K. R., Mangake, N. S., Khare, S. V., Marsillac, S., "Super hard cubic phases of period VI transition metal nitrides: First principles investigation", **Thin Solid Films**, 517:824-827 (2008).
8. Horvath-Bordon, E., Riedel, R., Zerr, A., McMillan, P.F., Aufermann, G., Prots, Y., Bronger, W., Knip, R., Kroll, P., "High-pressure chemistry of nitride-based materials", **Chem. Soc. Rev.**, 35:987-1014 (2006).
9. McMillan, P.F., "High-pressure chemistry of nitride-based materials", **Nature Materials**, 1:19-25 (2002).
10. Zerr, A., Miche, G., Riedel, R., "Synthesis of cubic zirconium and hafnium nitride having Th₃P₄ structure", **Nature Mater.**, 2:185-189 (2003).
11. Crowhurst, J.C., Goncharov, A.F., Sadigh, B., Evans, C.L., Morrall, P.G., Ferreira, J.L., Nelson, A.J., "Synthesis and Characterization of the Nitrides of Platinum and Iridium", **Science**, 311:1275-1278 (2006).
12. Young, A.F., Sanloup, C., Gregoryanz, E., Scandolo, S., Hemley, R.J., Mao, H.K., "Synthesis of Novel Transition Metal Nitrides IrN₂ and OsN₂", **Phys. Rev. Lett.**, 96:155501-155504 (2006).
13. Soignard, E., Shebanova, O., McMillan, P.F., "Compressibility measurements and phonon spectra of hexagonal transition-metal nitrides at high pressure: ε-TaN, δ-MoN, and Cr₂N", **Phys. Rev. B**, 75:014104-014112 (2007).
14. Bull, C.L., McMillan, P.F., Soignard, E., Leinenweber, K., "Determination of the crystal structure of δ-MoN by neutron diffraction", **J. Solid State Chem.**, 177:1488-1492 (2004).

15. Li, Y., Zeng, Z., “New potential super-incompressible phase of ReN₂”, **Chem. Phys. Lett.**, 474:93-96 (2009).
16. Kaner, R.B., Gilman, J.J., Tolbert, S.H., “Designing Superhard Materials” , **Science** 308:1268-1269 (2005).
17. Li, Y.L., Zeng, Z., “Potential ultra-incompressible material ReN: First-principles prediction”, **Solid State Communications**, 149:1591-1595 (2009).
18. Gilman, J.J., Cumberland, R.W., Kaner, R.B., “Design of hard crystals” , **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, 24:1-5 (2006).
19. Haines, J., Léger, J.M., Bocquillon, G., “SYNTHESIS AND DESIGN OF SUPERHARD MATERIALS”, **Annual Review of Materials Research**, 31:1-23 (2001).
20. Zhao, E., Wang, J., Meng, J., Wu Z., “Ab initio study on the electronic and mechanical properties of ReB and ReC”, **Journal of Solid State Chemistry**, 182:960–965 (2009).
21. Kaner, R.B., Gilman, J.J., Tolbert, S.H., “Designing Superhard Materials” , **Science** 308:1268-1269 (2005).
22. Gu, O., Krauss, G., Steurer, W., “Transition Metal Borides: Superhard versus Ultra-incompressible”, **Adv. Mater.**, 20:3620-3626 (2008).
23. Levine, J.B., Tolbert, S.H., Kaner, R.B., “Advancements in the Search for Superhard Ultra-Incompressible Metal Borides”, **Adv. Funct. Mater.**, 19:3519-3533 (2009).
24. Bannikov, V.V., Shein, I.R., Ivanovskii, A.L., “Stability, structural, elastic and electronic properties of RuN polymorphs from first-principles calculations”, **Solid State Communications**, 150:953-956 (2010).
25. McMillan, P.F., “New materials from high-pressure experiments”, **Nat.Mater.**, 1:1–25 (2002).
26. Lee, M., Gilmore, R.S., “Single crystal elastic constants of tungsten monocarbide”, **J. Mater.Sci.**, 17:2657–2660 (1982).
27. Strössner, K., Cardona, M., Choyke, W.J., “HighpressureX-ray investigations on 3C–SiC”, **Solid State Commun.**, 63:113–114 (1987).
28. Dubrovinskaia, N.A., Dubrovinsky, L.S., Saxena, S.K., Abuja, R., Johansson, B., “High pressure study of titanium carbide”, **J.Alloys Compd.**, 289:24–27 (1999).
29. Chang, R., Graham, I.J., “Low-temperature elastic properties of ZrC and TiC”, **J. Appl.Phys.**, 37:3378–3783 (1966).

30. Ono, S., Kikegawa, T., Ohishi, Y., “A high-pressure and high-temperature synthesis of platinum carbide”, ***Solid State Commun.***, 133:55–59 (2005).
31. Grossman, J.C., Mizel, A., Côté, M., Cohen, M.L., Louie, S.G., “Transition metals and their carbides and nitrides: Trends in electronic and structural properties”, ***Phys.Rev. B***, 60:6343-6347 (1999).
32. Chen, Z.W., Gu, M.X., Sun, C.Q., Zhang, X.Y., Liu, R.P., “Ultratiff carbides uncovered in first principles”, ***Appl.Phys.Lett.***, 91:061905-061908 (2007).
33. Wang, Y.X., “Ultra-incompressible and hard technetium carbide and rhenium carbide: First-principles prediction”, ***Phys.Stat.Solids(RRL)***, 2:126-128 (2008).
34. Langenberg, J.D., Shao, L., Morse, M.D., “Resonant two-photon ionization spectroscopy of jet-cooled PdC”, ***J.Chem.Phys.***, 111:4077-4087 (1999).
35. Meloni, G., Thomson, L.M., Gingerich, K.A., “Structure and thermodynamic stability of the OsC and OsC₂ molecules by theoretical calculations and by Knudsen cell mass spectrometry”, ***J.Chem.Phys.***, 115:4496-4501 (2001).
36. Lindholm, N.F., Hales, D.A., Ober, L.A., Morse, M.D., “Optical spectroscopy of RuC: 18000–24000 cm⁻¹”, ***J.Chem.Phys.***, 121:6855-6860 (2004).
37. Grossman, J.C., Mizel, A., Côté, M., Cohen, M.L., Louie, S.G., “Transition metals and their carbides and nitrides: Trends in electronic and structural properties”, ***Phys.Rev. B***, 60:6343-6347 (1999).
38. Blaha, P., Schwarz, K., “Electron densities and chemical bonding in TiC, TiN, and TiO derived from energy band calculations”, ***International Journal of Quantum Chemistry***, 23:1535- 1552 (1983).
39. Chen, X.J., Struzhkin, V.V., Wu, Z.G., Somayazulu, M., Qian, J., Kung, S., Christensen, A.N., Zhao, Y.S., Cohen, R.E., Mao, H.K., Hemley, R.J., “Hard superconducting nitrides”, ***Proc.Natl. Acad. Sci.USA***, 102:3198-3201 (2005).
40. Kanoun M.B., Goumri-Said, S., “Electronic properties of the binary noble metal nitride PtN: First-principles calculations”, ***Phys.Rev.B***, 72:113103-113106 (2005).
41. Chen, X.J., Struzhkin, V.V., Wu, Z.G., Somayazulu, M., Qian, J., Kung, S., Christensen, A.N., Zhao, Y.S., Cohen, R.E., Mao, H.K., Hemley, R., ***Proc.Natl Acad. Sci.USA*** 102(2005)3198
42. Peng, F., Fu, H., Yang, X., “Ab initio study of phase transition and thermodynamic properties of PtN”, ***Physica B***, 403:2851–2855 (2008).
43. Schwarz, K., “ Band structure and chemical bonding in transition metal carbides and nitrides”, ***Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences***, 13:211-257 (1987).
44. Jhi, S.H., Ihm, J., Louie, S.G., Cohen, M.L., “Electronic mechanism of

- hardness enhancement in transition-metal carbonitrides”, *Nature (London)*, 399:132-134 (1999).
45. Sahnoun, M., Daul, C., Driz, M., Parlebas, J.C., Demangeat, C., “FP-LAPW investigation of electronic structure of TaN and TaC compounds”, *Computational.Materials.Science*, 33: 175-183 (2005).
 46. Marr, A.J., Flores, M.E., Steimle, T.C., “The optical and optical/Stark spectrum of iridium monocarbide and mononitride”, *J.Chem.Phys.*, 104:8133-8146 (1996).
 47. Lindholm, N.F., Hales, D.A., Ober, L.A., Morse, M.D., “Optical spectroscopy of RuC: 18000–24000 cm^{-1} ”, *J.Chem.Phys.*, 121:6855-6860 (2004).
 48. Sahu, B.R., Kleinman, L., “PtN: A zinc-blende metallic transition-metal compound”, *Phys.Rev.B*, 71: 0411101 (2005).
 49. Uddin, J., Scuseria, G.E., “Structures and electronic properties of platinum nitride by density functional theory”, *Phys.Rev.B*, 72:035101-035106 (2005).
 50. Yu, R., Zhang, X.F., “Platinum nitride with fluorite structure”, *Appl.Phys.Lett.*, 86 :121913-121915 (2005).
 51. C.Z.Fan,L.L.Sun,Y.X.Wang,Z.J.Wei,R.P.Liu,S.Y.Zeng,W.K.Wang,Chin.Sci. Bull. 50(2005)1079
 52. Yu, R., Zhang, X.F., “Family of noble metal nitrides: First principles calculations of the elastic stability”, *Phys.Rev.B*, 72:054103-054106 (2005).
 53. Yu, R., Zhang, Q., Zhang, X.F., “Elastic stability and electronic structure of pyrite type PtN₂: A hard semiconductor ”, *Appl.Phys.Lett.*, 88:051913-051916 (2006).
 54. Patil, S.K.R., Khare, S.V., Tuttle, B.R., Bording, J.K., Kodambaka, S., “Mechanical stability of possible structures of PtN investigated using first-principles calculations”, *Phys.Rev.B*, 73:104118-104125 (2006).
 55. C.Z.Fan,L.L.Sun,Y.X.Wang,Z.J.Wei,R.P.Liu,S.Y.Zeng,W.K.Wang,Chin.Phys. Lett.86(2005)121913.
 56. Young, A.F., Montoya, J.A., Sanloup, C., Lazzeri, M., Gregoryanz, E., Scandolo, S., “Interstitial dinitrogen makes PtN₂ an insulating hard solid”, *Phys.Rev.B*, 73:153102-153105 (2006).
 57. Rabah, M., Rached, D., Ameri, M., Khenata, R., Zenati, A., Moulay, N., “ Theoretical study of ground state and high-pressure phase of platinum carbide”, *J.Phys.Chem.Solids*, 69:2907–2910 (2008).
 58. Young, A.F., Sanloup, C., Gregoryanz, E., Scandolo, S., Hemley, R.J., Mao, H.K., “Synthesis of Novel Transition Metal Nitrides IrN₂ and OsN₂”, *Phys.Rev.Lett.*, 96:155501-155504 (2006).

59. Crowhurst, J.C., Goncharov, A.F., Sadigh, B., Evans, C.L., Morrall, P.G., Ferreira, J.L., Nelson, A.J., “Synthesis and Characterization of the Nitrides of Platinum and Iridium”, **Science**, 311:1275-1278 (2006).
60. Gregoryanz, E., Sanloup, C., Somayazulu, M., Badro, J., Fiquet, G., Mao, H.K., Hemley, R.J., “Synthesis and characterization of a binary noble metal nitride”, **Nat.Mater.**, 5:294 -297 (2004).
61. Fan, C.Z., Zeng, S.Y., Zhan, Z.J., Liu, R.P., Wang, W.K., Zhang, P., Yao, Y.G., “Low compressible noble metal carbides with rocksalt structure: *Ab initio* total energy calculations of the elastic stability”, **Appl.Phys.Lett.**, 89: 071913-071915 (2006).
62. Moreno-Armenta, M.G., Diaz, J., Martinez-Ruiz, A., Soto, G., “Synthesis of cubic ruthenium nitride by reactive pulsed laser ablation”, **J. Phys. Chem. Solids**, 68:1989-1994 (2007).
63. Bannikov, V.V., Shein, I.R., Medvedeva, N.I., Ivanovskii, A.L., “The influence of nitrogen vacancies on the magnetic and electronic properties of ruthenium mononitride: First-principles study”, **J. Magn. Magn. Mater.**, 321:3624-3629 (2009).
64. Paiva, R., Nogueira, R.A., Alves, J.L.A., “Atomic and electronic structures of 4d transition-metal nitrides”, **Phys. Rev. B**, 75:085105-085115 (2007).
65. Zhao, E., Wua, Z., “Structural, electronic and mechanical properties of ReN₂ from first principles”, **Computational Materials Science**, 44:531–535 (2008).
66. Kresse, G. and Hafner, J., “Ab initio molecular dynamics for liquid metals”, **Phys. Rev. B**, 47: 558-561 (1993).
67. Kresse, G. and Furthmüller, J., “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”, **Phys. Rev. B**, 54: 11169-11186 (1996).
68. Kresse, G. and Furthmüller, J., “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set”, **Comp. Mat. Sci.**, 6: 15-50 (1996).
69. Kresse, G. and Furthmüller, J., “Files used by VASP”, Vienna Ab-initio Simulation Package, Institut für materialphysik, Vienna, 33-147 (2005).
70. Velev, J., “Calculate the electronic structure of bulk-Nikel using VASP”, **Electronic Structure Theory**, 401-03-9023.
71. Özayman, M., “TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) VE Na₂Se Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Termodinamik Özelliklerinin Ab-Initio Yöntem ile İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 130 (2011).

72. Kittel C, "Introduction to Solid State Physics", **John Wiley and Sons**, New York 1-19 (1996).
73. Koç, H., "Sb₂S₃ ve SbI₃ kristallerinin enerji bant yapısı ve optik özellikleri: Ab-initio (temel prensip) hesaplamaları", Doktora Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 137 (2010).
74. Durlu, T. N., "Katıhal Fizikine Giriş", Üçüncü baskı, **Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları**, Ankara, 1-65 (1992).
75. Dikici, M., "Katıhal Fizikine Giriş", **Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları**, Samsun, 1-21 (1993).
76. İnternet: U.S. Naval Research Laboratory "Kristal yapılar" (2009).
<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/spcgrp/index.html>
77. Sholl, D.S., Steckel, J.A., "Density Functional Theory", J. **Wiley & Sons, Inc publication**, 1-253 (2009).
78. Martin, R. M., "Electronic Structure", **Cambridge University Press**, Cambridge, 73-85 (2004).
79. İnternet: Go VASP dökümanları "(2009) brillouin zone"
<http://docu.govasp.com/pdf-files/brillouin.pdf>
80. Lundqvist, S. and March, N. H., "Theory of the Inhomogeneous Electron Gas", **Plenum Press**, New York, 115-142 (1983).
81. Fermi, E., "A statistical method for determining some properties of the atom. I", **Rend. Accad.**, 6: 602-7 (1927).
82. Thomas, L.H., "The calculation of atomic fields", **Proc. Cam. Phil. Soc.**, 23: 542-550 (1927).
83. Fermi, E., "A statistical method for the determination of some properties of atoms. II. Application to the periodic system of the elements", **Z. Phys.**, 48:73-79 (1928).
84. Hohenberg, P. and Kohn, W., "Inhomogeneous Electron Gas", **Phys. Rev.**, 136: B864 (1964).
85. Kohn, W. and Sham, L. J., "Self - Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", **Phys. Rev.**, 140: A1133 (1965).
86. Kaplan, S., "ZrX (X=Zn, Os, Ru, Pt) Bileşiklerinin Sezyum Klorür Yapıda Yapısal, Elektronik ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İle İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 74 (2010).
87. Deligöz, E., "Bazı İkili (CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi, BBi) Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik, Elastik, Termodinamik ve Titreşimsel Özelliklerinin Ab

- Initio Yöntemle İncelenmesi”, Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 155 (2007).
88. Perdew, J. P., “Density - functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas”, **Phys. Rev. B**, 33: 8822-8824 (1986).
 89. Hartree, D. R., “The wave mechanics of an atom with non-coulombic centralfield: parts I, II, III”, **Proc. Cambridge Phil. Soc.**, 24: 89, 111, 426 (1928).
 90. Fock, V., “Näherungs methode zur Lösung des quanten-mechanischen Mehrkörper probleme”, **Z. Phys**, 61: 126-148 (1930).
 91. Haug, A., “Theoretical Solid State Physics”, **Pergamon**, New York, 20 (1972).
 92. Kohano, J., Gidopoulos, N., “The Handbook of Molecular Pysics and Quantum Chemistry Density Functional Theory: Basic, New Trends and Applications”, **John Wiley and Sons**, 26:532-568 (2003).
 93. Koçak, B., “Bazı İkili Bileşiklerin Yapısal, Elektronik, Elastik, Termodinamik ve Titreşimsel Özelliklerinin Ab-İnitio Yöntem ile İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 139 (2009).
 94. Becke, A. D., “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior”, **Phys. Rev. A**, 38: 3098-3100 (1988).
 95. Lee, C., Yang, W. and Parr, R. G., “Development of the Colle - Salvetti correlation-energy Formula into a functional of electron density”, **Phys Rev. B**, 37: 785-789 (1988).
 96. Perdew, J. P. and Wang, Y., “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, **Phys. Rev. B**, 45: 13244-13249 (1992).
 97. Perdew, J. P., Shevay, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J. and Fiolhais, C., “Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for Exchange and correlation”, **Phys. Rev. B**, 46: 6671-6687 (1992).
 98. Zhang, Y. and Yang, W., “Comment on: Generalized Gradient Approximation Made Simple”, **Phys. Rev. Lett.**, 80: 890 (1998).
 99. Perdew, J. P., Burke, K., Ernzenhof, M., “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, **Phys. Rev. Lett.**, 77: 3865-3868 (1996).
 100. Srivastava, G. P., “The physics of phonons”, **Adam Hilger**, Bristol, 382-387(1990).
 101. Burns, G., “Solid State Physics”, **Academic Press**, New York, 140-165 (1925).

102. İnternet: “Ab initio yöntemleri”
www.gazi.edu.tr/web/nkaracan/inorglab/mm.pdf
103. Hafner, j., “ Ab-İnitio Simulations of Materials Using VASP: Density-Function Theory and Beyond”, **J. Comput Chem.**, 29:2044-2078 (2008).
104. Aydın, S., “Bor Tabanlı Kristal Yapıların Fiziksel Özellikleri”, Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 177:2010.
105. Perdew, J. P. and Zunger, A., “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”, **Phys. Rev. B**, 23: 5048–5079 (1981).
106. Monkhorst, H., Pack, J., “Special points for Brillouin-zone integrations”, **Phys. Rev. B**, 13: 5188-5192 (1976).
107. Murnaghan, F.D., “American Journal of Mathematics”, **Am. J. Math.**, 49:235 (1937).
108. S.V. Popova, Acta Crystallogr. A 31 (1975) S99.
109. Zhao, E., Wu, Z., E “Electronic and mechanical properties of 5d transition metal mononitrides via first principles”, **Journal of Solid State Chemistry**, 181:2814-2827 (2008).
110. Guillermet, A.F., Haglund, J., Grimvall, G., “Cohesive properties and electronic structure of 5d-transition-metal carbides and nitrides in the NaCl structure”, **Phys. Rev. B**, 48:11673-11684 (1993) .
111. Fan, C.Z., Zeng, S.Y., Zhan, Z.J., Liu, R.P., Wang, W.K., Zhang P., Yao, Y.G., “Low compressible noble metal carbides with rocksalt structure: *Ab initio* total energy calculations of the elastic stability”, **Applied Physics Letters**, 89: 071913-071915 (2006).
112. Zhao, E., Wang, J., Wu, Z., “Structural Stability and Phase Transition in OsC and RuC”, **J. Comput Chem.**, 31:2883–2888 (2010).
113. Haddadi, K., Bouhemadou, A., Louail, L., Maamache, M., “Density functional study of the structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of ACRu₃ (A = V, Nb and Ta) compounds”, **Intermetallics**, 19: 476-485 (2011).
114. Zhao, Z, Wang, M, Cui, L, He, J, Yu, D, Tian, Y. “Semiconducting Superhard Ruthenium Monocarbide”, **J. Phys. Chem. C**, 114:9961-9964 (2010).
115. Kempter, C. P., Nadler, M. R., “Preparation and Crystal Structures of RuC and OsC”, **J. Chem. Phys.**, 33:1580-1582 (1960).
116. W. Chen, J.Z. Jiang, J. of Alloys. And Comp. 499 (2010) 243.

117. Yu, R., Zhan, Q., De Jonghe, L.J., “Crystal Structures of and Displacive Transitions in OsN_2 , IrN_2 , RuN_2 , and RhN_2 ”, **Angew. Chem.**, 119:1154-1158 (2007).
118. Zoroddu, A., Bernardini, F. and Ruggerone, P., “First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN , GaN , and InN : comparison of local and gradient-corrected density-functional theory”, **Cond. Mat.**, (2000).
119. Haasen, P., “Physical Metallurgy”, **Cambridge University Pres.**, U.K., 78 (1992).
120. Grimvall, G., “Thermophysical Properties of Materials”, **North-Holland**, Amsterdam, 28-29 (1986).
121. Wu, Z., Zhao, E., Xiang, H., Hao, X., Liu, X., Meng, J., “Crystal structures and elastic properties of superhard IrN_2 and IrN_3 from first principles”, **Physical Review B**, 76, 054115 (2007).
122. Sürücü, G., “Bazı A3B (L12) Tipi Alaşımların Yapısal, Elektronik, Elastik, Termodinamik ve Titreşimsel Özelliklerinin Ab-İnitio Yöntemlerle İncelenmesi”, ”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 125 (2009).
123. Gao, F., “Hardness estimation of complex oxide materials”, **Phys.Rev.B**, 69:094113 (2004.)
124. Gao, F., He, J., Wu, E., Liu, S., Yu, D., Li, D., Zhang, S., Tian, Y., “ Hardness of covalent crystals”, **Phys.Rev. Lett.**, 91:015502 (2003).
125. Simunek A., Vackar, J., “Hardness of covalent and ionic crystals: First-principles calculations”, **Phys.Rev. Lett.**, 96:085501 (2006).
126. Johnston, I., Keler, G., Rollins, R., Spicklemire, S., “Solid State Physics Simulation”, The Consortium for Upper-Level Physics Software, **John Wiley**, New York, 45-49 (1996).
127. İnternet: “Debye ve Erime Sıcaklıkları”
<http://www.dl.ac.uk/MEIS/periodictable>

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : BÜLBÜL, Canan
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 20.03.1987, Ankara
 Medeni hali : Bekâr
 e-mail : cananbulbull@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	2012
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Fizik Bölümü	2009
Lise	Kütahya Lisesi	2003

Yabancı Dil

İngilizce

Kongre Sunumları:

1. C. Bülbül, Y.Ö. Çiftci, K. Çolakoğlu, Structural, Electronic, Elastic and Thermodynamic Properties of ReC from First Principles Calculation Afyon Kocatepe Üniversitesi ADIM Fizik günleri I, 21-22 Mayıs 2010.
2. C. Bülbül, Y.Ö. Çiftci, K. Çolakoğlu, H.B. Özışık, “Ab initio study of ReB”, International Conferance ‘Physics 2010’, 30 Mayıs-2 Haziran, Bakü/Azerbeycan.
3. C. Bülbül, Y.Ö.Çiftci, K.Çolakoğlu,C.Çoban, ReN₂ Bileşiğinin İlk ilkeler Yöntemiyle Yapısal,Elektronik,Elastik ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi,17. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı,5 Kasım 2010

4. C. Bülbül, Y..iftci, K.olakoğlu,E.Deligöz, “İlk İlkeler Yöntemiyle ReN Bileğiğinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Termodinamik zelliklerinin İncelenmesi”, Türk Fizik Derneği, 27. Uluslararası Fizik Kongresi, 14-17 Eylül 2010, İstanbul, Türkiye.
5. Canan BÜLBÜL,Y..ÇİFTCİ,K.OLAKOğLU, İlk İlkeler Yöntemiyle RuC Bileğiğinin Yapısal, Elektronik,Elastik ve Termodinamik zelliklerinin İncelenmesi, Türk Fizik Derneği 28. Uluslararası Fizik Kongresi, 6-9 Eylül 2011 Bodrum, Türkiye.
6. Canan BÜLBÜL, Yasemin . Çiftci, Kemal olakoğlu, RuN Bileğiğinin Temel Fiziksel zelliklerinin İlk İlkeler Yöntemiyle İncelenmesi, 18. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, 25 Kasım 2011 Ankara, Türkiye.

Canan Bülbül , Yasemin . Çiftci , Kemal olakoğlu