



T.C.

**AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**Ru, Fe ve Os BAZLI $M_4Al_3B_2$, $M_3Al_2B_2$ ve $M_9Al_xB_8$ ($x = 3, 5$)
BİLEŞİKLERİNİN TEMEL DURUM ÖZELLİKLERİNİN DFT
İLE ANALİZİ**

DOKTORA TEZİ

Sibel ÖZDOĞRU ŞENEL

DANIŞMAN

Prof. Dr. Engin ATEŞER

AKSARAY, 2025

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 182334001 numaralı Doktora öğrencisi Sibel ÖZDOĞRU ŞENEL tarafından hazırlanan “**Ru, Fe VE Os BAZLI $M_4Al_3B_2$, $M_3Al_2B_2$ VE $M_9Al_xB_8$ ($x = 3, 5$) BİLEŞİKLERİNİN TEMEL DURUM ÖZELLİKLERİNİN DFT İLE ANALİZİ**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Fizik Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Engin ATEŞER

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Engin DELİGÖZ

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Yasemin ÇİFTÇİ

Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Doç. Dr. Gökhan SÜRÜCÜ

Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 12/06/2025

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Fazliye KARABÖRK

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

DOĞRULUK BEYANI

Doktora tezi olarak sunduđum bu çalıřmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı dűőecek bir yol ve yardıma bařvurmaksızın yazdıđımı, yararlandıđım eserlerin kaynakçada gűőterilenlerden olduđunu, çalıřmamda kullandıđım verilerin orijinalliđini ve her tűrlű intihalden uzak olduđunu beyan ederim.

Enstitű tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tűm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Sibel ÖZDOĞRU şENEL

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının hazırlanmasında büyük katkı sağlayan, daima bana destek olan, tecrübesiyle yol gösteren ve motivasyonumu artıran çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Engin ATEŞER'e teşekkürü borç bilirim.

Çalışmam boyunca yönlendirmeleri ve bilgi birikimi ile bana rehberlik eden ve çalışmamın daha verimli geçmesinde büyük emeği olan değerli hocam Prof. Dr. Yasemin ÇİFTÇİ'ye teşekkür ederim.

Ayrıca, doktora süreci boyunca tüm sorularımı sabırla yanıtlayan, akademik gelişimime içtenlikle destek olan ve her zaman cesaret verici tutumuyla yanımda olan kıymetli hocam Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK'a özellikle teşekkür etmek isterim. Onun değerli katkıları olmadan bu çalışmayı tamamlamak mümkün olmazdı.

Maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili anneme, değerli eşime ve canım kızlarım Gypse ve Gunef'e her koşulda yanımda oldukları, bana inandıkları ve sabırla bu süreci birlikte geçirdikleri için sonsuz teşekkür ederim.

Ve elbette, hayatım boyunca en büyük ilham kaynaklarımdan biri olan, elini omuzumda daima hissettiğim rahmetli babama da minnet ve özlemle teşekkür etmek isterim.

Sibel ÖZDOĞRU ŞENEL
AKSARAY, 2025

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK ALTYAPI	3
2.1 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi	3
2.1.1 Born Oppenheimer yaklaşımı	3
2.1.2 Hartree-Fock yaklaşımı	4
2.1.3 Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT)	5
2.1.4 Değiş tokuş ve kolerasyon fonksiyoneli için kullanılan yaklaşımlar	7
2.1.5 Pseudopotansiyeller	8
2.2 Kristal Sistemler	10
2.3 Band Teorisi	11
2.4 Mekanik Özellikler	13
2.5 Titreşimsel ve Termal Özellikler	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM	25
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	26
4.1 $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$	26
4.1.1 Yapısal özellikler	27
4.1.2 Mekanik özellikler	29
4.1.3 Elektronik özellikler	36
4.1.4 Titreşimsel ve termal özellikler	38
4.2 $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$	42
4.2.1 Yapısal özellikler	44
4.2.2 Mekanik özellikler	45
4.2.3 Elektronik özellikler	53
4.2.4 Titreşimsel ve termal özellikler	55
4.3 $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$	60
4.3.1 Yapısal özellikler	61
4.3.2 Mekanik özellikler	63
4.3.3 Elektronik özellikler	71
4.3.4 Titreşimsel ve termal özellikler	73
4.4 $\text{Fe}_9\text{Al}_5\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$	77
4.4.1 Yapısal özellikler	79
4.4.2 Mekanik özellikler	80
4.4.3 Titreşimsel özellikler	81
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	84
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	97

DOKTORA TEZİ

Ru, Fe ve Os BAZLI $M_4Al_3B_2$, $M_3Al_2B_2$ ve $M_9Al_xB_8$ ($x = 3, 5$) BİLEŞİKLERİNİN TEMEL DURUM ÖZELLİKLERİNİN DFT İLE ANALİZİ

Sibel ÖZDOĞRU ŞENEL

**Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Engin ATEŞER

ÖZET

Bu tez çalışmasında, $Ru_4Al_3B_2$, $Fe_4Al_3B_2$, $Os_4Al_3B_2$, $Fe_3Al_2B_2$, $Ru_3Al_2B_2$, $Os_3Al_2B_2$, $Ru_9Al_3B_8$, $Os_9Al_3B_8$, $Fe_9Al_3B_8$, $Ru_9Al_5B_8$, $Os_9Al_5B_8$ ve $Fe_9Al_5B_8$ bileşiklerinin yapısal, elektronik, mekanik ve titreşimsel özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisine (DFT) dayalı Ab initio metotlarla hesaplanmıştır. VASP yazılımı kullanılarak gerçekleştirilen hesaplamalarda, GGA-PBE yaklaşımı benimsenmiş ve yapılar optimize edilmiştir. Mekanik kararlılık elastik sabitler aracılığıyla değerlendirilmiş, fonon spektrumları ise titreşimsel kararlılığın analizinde kullanılmıştır.

Hesaplanan örgü parametreleri mevcut deneysel verilerle yüksek uyum göstermiş; daha önce rapor edilmemiş bileşikler için yeni veriler literatüre kazandırılmıştır. Negatif oluşum enerjileri tüm yapıların termodinamik olarak kararlı ve sentezlenebilir olduğunu göstermektedir. Karşılaştırmalı analizler, Fe içeren bileşiklerin daha yüksek shear ve Young modülleriyle sert ve kırılğan yapılar sergilediğini; Os içeren bileşiklerin ise daha yüksek bulk modülü ve Pugh oranı ile sünek, esnek ve sıkıştırmaya dirençli özellikler sunduğunu ortaya koyulmuştur. Fonon analizlerinde ise incelenen malzemelerin ele alınan yapılarda titreşimsel olarak kararlılıkları incelenmiş; $Os_3Al_2B_2$, $Ru_9Al_5B_8$, $Fe_9Al_5B_8$ ve $Os_9Al_5B_8$ bileşiklerinde kararsız modlar tespit edilirken diğer bileşiklerin titreşimsel olarak kararlı olduğu gözlenmiştir. Elektronik band yapısı elde edilen malzemelerin iletken olduğu belirlenmiştir.

Isı kapasitesi, entropi ve serbest enerji gibi sıcaklıkla değişen termodinamik büyüklükler teoriyle uyumlu davranış göstermiş; Debye sıcaklığı ve ses hızı analizleri ise Fe bazlı bileşiklerin yüksek termal iletkenlik potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, bu bileşiklerin mekanik ve termal mühendislik uygulamalarında işlevsel malzeme seçimi için değerli bir kaynak niteliğindedir.

Anahtar Kelimeler: Üçlü Borürler, Fe-Al-B, Ru-Al-B, Os-Al-B, Ab initio, DFT.

Haziran, 2025; 96 sayfa

PhD. THESIS

ANALYSIS OF THE GROUND STATE PROPERTIES of Ru, Fe, and Os BASED $M_4Al_3B_2$, $M_3Al_2B_2$, and $M_9Al_xB_8$ ($x = 3, 5$) COMPOUNDS USING DFT

Sibel ÖZDOĞRU ŞENEL

**Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics**

Supervisor: Prof. Dr. Engin ATEŞER

ABSTRACT

$Ru_4Al_3B_2$, $Fe_4Al_3B_2$, $Os_4Al_3B_2$, $Fe_3Al_2B_2$, $Ru_3Al_2B_2$, $Os_3Al_2B_2$, $Ru_9Al_3B_8$, $Os_9Al_3B_8$, $Fe_9Al_3B_8$, $Ru_9Al_5B_8$, $Os_9Al_5B_8$, and $Fe_9Al_5B_8$ compounds were calculated using ab initio methods based on density functional theory (DFT). The calculations were performed using the VASP software, adopting the GGA-PBE approach, and the structures were optimized. Mechanical stability was evaluated using elastic constants, while phonon spectra were utilized for the analysis of vibrational stability.

The calculated lattice parameters showed good agreement with existing experimental data; new data were obtained for previously unreported compounds. Negative formation energies indicate that all structures are thermodynamically stable and synthesizable. Comparative analyses revealed that Fe-containing compounds exhibit harder and more brittle structures with higher shear and Young's moduli, while Os-containing compounds offer ductile, flexible, and compression-resistant properties with higher bulk modulus and Pugh ratio. In phonon analyses, the vibrational stability of the materials under investigation was examined in the structures considered; unstable modes were identified in the compounds $Os_3Al_2B_2$, $Ru_9Al_5B_8$, $Fe_9Al_5B_8$, and $Os_9Al_5B_8$, while the other compounds were found to be vibrationally stable. The electronic band structure of the materials obtained was determined to be conductive.

Thermodynamic quantities such as heat capacity, entropy, and free energy, which vary with temperature, exhibited behavior consistent with theory; Debye temperature and sound velocity analyses indicated that Fe-based compounds have high thermal conductivity potential. The results obtained provide valuable information for selecting functional materials in mechanical and thermal engineering applications.

Keywords: Ternary Borides, Fe-Al-B, Ru-Al-B, Os-Al-B, Ab initio, DFT.

June, 2025; 96 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Coulomb potansiyeli ve dalga fonksiyonu ile pseudopotansiyel ve pseudo dalga fonksiyonunun şematik gösterimi.....	9
Şekil 2.2.	Yalıtkan, metal, yarımetal ve yarıiletkenlerde izinli enerji bandlarındaki elektron doluluk şeması.....	12
Şekil 2.3.	Tek atomlu örgü titreşimlerinden elde edilen frekansın dalga vektörüne göre değişim	23
Şekil 4.1.	(a) $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, (b) $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve (c) $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiklerinin kristal yapı görünüşleri	28
Şekil 4.2.	$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiği için 3D ve 2D yöne bağlı a) Young modülü, b) lineer sıkıştırılabilirlik, c) shear modülü ve d) Poisson oranı.....	33
Şekil 4.3.	$\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiği için 3D ve 2D yöne bağlı a) Young modülü, b) lineer sıkıştırılabilirlik, c) shear modülü ve d) Poisson oranı.....	34
Şekil 4.4.	$\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiği için 3D ve 2D yöne bağlı a) Young modülü, b) lineer sıkıştırılabilirlik, c) shear modülü ve d) Poisson oranı.....	35
Şekil 4.5.	$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiğine ait elektronik band yapısı grafiği ve durum yoğunlukları	36
Şekil 4.6.	$\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiğine ait elektronik band yapısı grafiği ve durum yoğunlukları	37
Şekil 4.7.	$\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiğine ait elektronik band yapısı grafiği ve durum yoğunlukları	37
Şekil 4.8.	$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiğinin fonon dağılımı	38
Şekil 4.9.	$\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiğinin fonon dağılımı	39
Şekil 4.10.	$\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiğinin fonon dağılımı	39
Şekil 4.11.	$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için serbest titreşim enerjisi (kJ/mol), entropi (J/K/mol) ve ısı sığasının(J/K/mol) sıcaklıkla değişim grafikler.....	40
Şekil 4.12.	$\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için serbest titreşim enerjisi (kJ/mol), entropi (J/K/mol) ve ısı sığasının(J/K/mol) sıcaklıkla değişim grafikler.....	41
Şekil 4.13.	$\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için serbest titreşim enerjisi (kJ/mol), entropi (J/K/mol) ve ısı sığasının(J/K/mol) sıcaklıkla değişim grafikleri.....	41
Şekil 4.14.	(a) $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, (b) $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve (c) $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiklerinin kristal yapı görünüşleri	45
Şekil 4.15.	$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiği için 3D ve 2D yöne bağlı a) Young modülü, b) lineer sıkıştırılabilirlik, c) shear modülü ve d) Poisson oranı.....	50
Şekil 4.16.	$\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiği için 3D ve 2D yöne bağlı a) Young modülü, b) lineer sıkıştırılabilirlik, c) shear modülü ve d) Poisson oranı.....	51
Şekil 4.17.	$\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiği için 3D ve 2D yöne bağlı a) Young modülü, b) lineer sıkıştırılabilirlik, c) shear modülü ve d) Poisson oranı.....	52
Şekil 4.18.	$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiğine ait elektronik band yapısı grafiği ve durum yoğunlukları	54
Şekil 4.19.	$\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiğine ait elektronik band yapısı grafiği ve durum yoğunlukları	54
Şekil 4.20.	$\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiğine ait elektronik band yapısı grafiği ve durum yoğunlukları	54
Şekil 4.21.	$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiğinin fonon dağılımı.....	55
Şekil 4.22.	$\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiğinin fonon dağılımı.....	56
Şekil 4.23.	$\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiğinin fonon dağılımı	56

Şekil 4.24. $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için serbest titreşim enerjisi (kJ/mol), entropi (J/K/mol) ve ısı sığasının(J/K/mol) sıcaklıkla değişim grafikleri.....	58
Şekil 4.25. $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için serbest titreşim enerjisi (kJ/mol), entropi (J/K/mol) ve ısı sığasının(J/K/mol) sıcaklıkla değişim grafikleri.....	58
Şekil 4.26. $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için serbest titreşim enerjisi (kJ/mol), entropi (J/K/mol) ve ısı sığasının(J/K/mol) sıcaklıkla değişim grafikleri.....	59
Şekil 4.27. (a) $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, (b) $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve (c) $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiklerinin kristal yapı görünümleri	63
Şekil 4.28. $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiği için 3D ve 2D yöne bağlı a) Young modülü, b) lineer sıkıştırılabilirlik, c) shear modülü ve d) Poisson oranı.....	68
Şekil 4.29. $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiği için 3D ve 2D yöne bağlı a) Young modülü, b) lineer sıkıştırılabilirlik, c) shear modülü ve d) Poisson oranı.....	69
Şekil 4.30. $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiği için 3D ve 2D yöne bağlı a) Young modülü, b) lineer sıkıştırılabilirlik, c) shear modülü ve d) Poisson oranı.....	70
Şekil 4.31. $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiğine ait elektronik band yapısı grafiği ve durum yoğunlukları	72
Şekil 4.32. $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiğine ait elektronik band yapısı grafiği ve durum yoğunlukları	72
Şekil 4.33. $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiğine ait elektronik band yapısı grafiği ve durum yoğunlukları	73
Şekil 4.34. $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiğinin fonon dağınımı	74
Şekil 4.35. $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiğinin fonon dağınımı	74
Şekil 4.36. $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiğinin fonon dağınımı	75
Şekil 4.37. $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ için serbest titreşim enerjisi (kJ/mol), entropi (J/K/mol) ve ısı sığasının(J/K/mol) sıcaklıkla değişim grafikleri.....	76
Şekil 4.38. $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ için serbest titreşim enerjisi (kJ/mol), entropi (J/K/mol) ve ısı sığasının(J/K/mol) sıcaklıkla değişim grafikleri.....	76
Şekil 4.39. $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ için serbest titreşim enerjisi (kJ/mol), entropi (J/K/mol) ve ısı sığasının(J/K/mol) sıcaklıkla değişim grafikleri.....	77
Şekil 4.40. $\text{Fe}_9\text{Al}_5\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşiğinin kristal yapı görünümü	80
Şekil 4.41. $\text{Fe}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşiğinin fonon dağınımı	81
Şekil 4.42. $\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşiğinin fonon dağınımı	82
Şekil 4.43. $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşiğinin fonon dağınım	82

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Yedi kristal sistem ve örgü vektörleri ile açılar arasındaki ilişkiler ...	11
Çizelge 2.2.	Kristal yapılar için Born mekanik kararlılık şartları.....	14
Çizelge 4.1.	$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için tetragonal (P4/mmm, uzay grubu no: 123) kristal yapıda atomik koordinatlar	27
Çizelge 4.2.	$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için hesaplanan örgü parametreleri (a ve c , Å), hücre hacmi (V_0 , Å ³) ve oluşum enerjisi (ΔH_f , eV/p.a.)	27
Çizelge 4.3.	$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için hesaplanan elastik sabitler (C_{ij} , GPa)	29
Çizelge 4.4.	$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşikleri için hesaplanan Bulk modülü (B , GPa), Shear modülü (G , GPa), Pugh oranı (B/G), Shear/Bulk oranı, Young modülü (E , GPa) ve Poisson oranı(ν).....	30
Çizelge 4.5.	$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için hesaplanan boyuna ses hızı (v_l , m/s), enine ses hızı (v_t , m/s), ortalama ses hızı (v_m , m/s) ve Debye sıcaklığı (Θ_D , K).....	32
Çizelge 4.6.	$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için hesaplanan shear anizotropi faktörleri (A_1 , A_2 , A_3), bulk ve shear anizotropisi (% olarak A_B ve A_G) ve evrensel anizotropi indeksi (A^U).....	32
Çizelge 4.7.	$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için hesaplanan young modülü (E , GPa), lineer sıkıştırılabilirlik (β , TPa ⁻¹), shear modülü (G , GPa) ve Poisson oranının (ν) en küçük ve en büyük değerler	36
Çizelge 4.8.	$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için monoklinik (P2/m, uzay grubu no: 10) kristal yapıda atomik koordinatlar	43
Çizelge 4.9.	$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için hesaplanan örgü parametreleri (a , b ve c , Å), hücre hacmi (V_0 , Å ³) ve oluşum enerjisi (ΔH_f , eV/p.a.)	44
Çizelge 4.10.	$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için hesaplanan elastik sabitler (C_{ij} , GPa)	45
Çizelge 4.11.	$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için hesaplanan Bulk modülü (B , GPa), Shear modülü (G , GPa), Pugh oranı (B/G), Shear/Bulk oranı, Young modülü (E , GPa) ve Poisson oranı(ν)	47
Çizelge 4.12.	$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için hesaplanan boyuna ses hızı (v_l , m/s), enine ses hızı (v_t , m/s), ortalama ses hızı (v_m , m/s) ve Debye sıcaklığı (Θ_D , K).....	48
Çizelge 4.13.	$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için hesaplanan shear anizotropi faktörleri (A_1 , A_2 , A_3), bulk ve shear anizotropisi (% olarak A_B ve A_G) ve evrensel anizotropi indeksi (A^U).....	49
Çizelge 4.14.	$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için hesaplanan young modülü (E , GPa), lineer sıkıştırılabilirlik (β , TPa ⁻¹), shear modülü (G , GPa) ve Poisson oranının (ν) en küçük ve en büyük değerleri.....	53
Çizelge 4.15.	$\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ için hekzagonal ($\bar{P}6_2m$, uzay grubu no: 189) yapıda atomik koordinatlar	61
Çizelge 4.16.	$\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ için hesaplanan örgü parametreleri (a ve c , Å), hücre hacmi (V_0 , Å ³) ve oluşum enerjisi (ΔH_f , eV/p.a.)	62
Çizelge 4.17.	$\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ için hesaplanan elastik sabitler. (C_{ij} , GPa)	63

Çizelge 4.18.	Fe ₉ Al ₃ B ₈ , Ru ₉ Al ₃ B ₈ ve Os ₉ Al ₃ B ₈ için hesaplanan Bulk modülü (B, GPa), Shear modülü (G, GPa), Pugh oranı (B/G) , Shear/Bulk oranı, Young modülü (E, GPa) ve Poisson oranı(ν).....	65
Çizelge 4.19.	Fe ₉ Al ₃ B ₈ , Ru ₉ Al ₃ B ₈ ve Os ₉ Al ₃ B ₈ için hesaplanan boyuna ses hızı (ν_l ,m/s), enine ses hızı (ν_t , m/s), ortalama ses hızı (ν_m , m/s) ve Debye sıcaklığı(Θ_D , K).....	66
Çizelge 4.20.	Fe ₉ Al ₃ B ₈ , Ru ₉ Al ₃ B ₈ ve Os ₉ Al ₃ B ₈ için hesaplanan shear anizotropi faktörleri (A ₁ , A ₂ , A ₃), bulk ve shear anizotropisi (% olarak A _B ve A _G) ve evrensel anizotropi indeksi (A ^U).....	67
Çizelge 4.21.	Fe ₉ Al ₃ B ₈ , Ru ₉ Al ₃ B ₈ ve Os ₉ Al ₃ B ₈ için hesaplanan young modülü (E, GPa), lineer sıkıştırılabilirlik (β , TPa ⁻¹), shear modülü (G, GPa) ve Poisson oranının (ν) en küçük ve en büyük değerleri.....	71
Çizelge 4.22.	Fe ₉ Al ₅ B ₈ , Ru ₉ Al ₅ B ₈ ve Os ₉ Al ₅ B ₈ için tetragonal (P4/m, uzay grubu no: 83) kristal yapıda atomik koordinatlar	78
Çizelge 4.23.	Fe ₉ Al ₅ B ₈ , Ru ₉ Al ₅ B ₈ ve Os ₉ Al ₅ B ₈ için hesaplanan örgü parametreleri (a ve c, Å), hücre hacmi (V ₀ , Å ³) ve oluşum enerjisi (ΔH_f , eV/p.a.)	79
Çizelge 4.24.	Fe ₉ Al ₅ B ₈ , Ru ₉ Al ₅ B ₈ ve Os ₉ Al ₅ B ₈ için hesaplanan elastik sabitler(C _{ij} ,GPa).....	80

SİMGELER VE KISALTMALAR

a	Örgü Sabiti
A_B	Bulk Modülü Elastik Anizotropi Yüzdesi
A_G	Kayma Modülü Elastik Anizotropi Yüzdesi
A_i	Elastik Anizotropi
A^U	Evrensel Anizotropi İndeksi
B	Bulk Modülü
C_{ij}	Elastik Sabitleri
C_v	Isı Kapasitesi
DFPT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Pertürbasyon Teorisi
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
DOS	Durum Yoğunluğu
E	Young Modülü
E_f	Fermi Enerjisi
E_g	Yasak Enerji Aralığı
EOS	Durum Denklemi
G	İzotropik Kayma (Shear) Modülü
G_R	Reuss's Kayma Modülü
G_v	Voigt's Kayma Modülü
GGA	Genelleştirilmiş Grandyent Yaklaşıklığı
K	Kelvin
k	Dalga Vektörüdür
k_B	Boltzman Sabiti
LAPW	Lineer İzdüşümsel Dalga Metodu
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşıklığı
N_A	Avogadro Sayısı
PAW	İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof Yaklaşımı
PDOS	Kısmi Durum Yoğunlukları
S	Entropi
TBM	Geçiş Metali Borürleri
V	Hacim
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package
VRH	Voigt-Reuss-Hill Yaklaşımı
XC	Değiş-Tokuş
2D	İki Boyutlu
3D	Üç Boyutlu
ΔH_f	Oluşum Enerjisi
β	Lineer Sıkıştırılabilirlik
v	Poisson Oranı
ρ	Yük Yoğunluğu
σ	Zor Tensörü
Θ_D	Debye Sıcaklığı
ħ	Planck sabiti
v	Ses Hızı

1. GİRİŞ

Her geçen gün artan bir hızla gelişen teknoloji yeni ihtiyaçlar doğurmaktadır. Üstün fiziksel özelliklere sahip yeni malzeme arayışları da bu ihtiyacın bir sonucudur. Bor ve bor içeren bileşikler teknolojik uygulamalarda önemli bir role sahiptir. Elementel bor üzerine yapılan bir araştırmada, elementel borun çok yüksek basınç altında (yaklaşık 160 GPa) süperiletken haline dönüştüğünü bulunmuştur [1]. FeB ve Fe₂B borürleri ile ilgili bir çalışmada bu borürlerin aşınma direnci incelenerek yüzey kaplaması olarak kullanımına dair potansiyelleri raporlanmıştır [2]. Bir diğer çalışma da TiB üzerine olup titanyum alaşımlarına takviye malzemesi ve aşınma dirençli kaplamalar olarak dikkat çektiği belirtilen TiB özellikleri teorik olarak incelenmiş ve yüksek sertliği ve elastik modülü ile elektrik iletkenliği sayesinde monolitik malzeme olarak potansiyel taşıdığı ifade edilmiştir [3]. Dikkat çekici bir başka çalışma ise ZrB₂ ve HfB₂ seramik yapıları ile ilgili olup bu iki bileşik, benzersiz özelliklerinin kombinasyonunun sonucu olarak, hipersonik uçuşlar, atmosferik yeniden giriş ve roket itiş gibi aşırı ortamlarda kullanım için aday olarak nitelendirilmiştir [4]. Bir grup araştırmacı bor bazlı malzemelerin hidrojen depolamada uygun adaylar olmasından yola çıkarak, bor yüzeylerinin suyla etkileşimini analiz etmiş ve hidroliz kabiliyetlerini incelemiştir [5].

Geçiş metal borürleri (TMB'ler), ayırt edici fiziksel özellikleri nedeniyle hem temel bilimsel araştırmalarda hem de pratik uygulamalarda büyük ilgi görmüştür. Borürler, karmaşık kimyasal yapılar, yüksek kimyasal, termal ve mekanik kararlılık ve hem süper iletkenlik hem de manyetizmanın varlığı gibi bir dizi ilginç özelliğe sahiptir [6]. Bu özelliklerin bir sonucu olarak, borürlerin çeşitli teknolojik alanlarda pratik uygulamalar bulması şaşırtıcı değildir [7-10]. Metal borürler, kesici takımlar için aşınma önleyici kaplama gibi endüstriyel uygulamalara sahiptir ve kalıcı mıknatıslar, birincil pil elektrotları ve kompozitlerde takviye malzemeleri üretimi gibi uygulamalar için umut verici malzemeler olarak kabul edilmektedir [2, 3, 11-16]. Örneğin, Mo₂FeB₂ ve Mo₂NiB₂ gibi bileşiklerin yüksek korozyon direncine sahip makine bileşenlerinin imalatında kullanılabileceği bilinmektedir [17]. Üçlü borürlerin, birçok yapısal ve performans özelliğinin keşfedilmesine olanak tanıyan daha fazla tasarım esnekliği sunduğu bilinmektedir ve aynı zamanda süper sert malzemeler olarak da öne çıkmaktadırlar [18]. Grubun en dikkat çekici üyelerinden biri olan Cr₃AlB₄ üzerine

hem teorik hem de deneysel pek çok çalışma mevcuttur. Cr_3AlB_4 farklı yöntemler denenerek sentezlenmiş [19, 20] ve üstün özelliklerinin keşfiyle araştırmacılar için ilgi çekici olmuştur. Seramiklerde tatmin edici elektrik iletkenliği [21], iyi termal iletkenliği [22], hasarlanmaya karşı gösterdiği direnç [23], üstün oksidasyon direnci [24] gibi özelliklerinin yanı sıra elektromanyetik dalga soğurma kabiliyetleri de [20] araştırma konusu olmuştur. Borürlerin geniş uygulama yelpazesi, yeni borürler üzerine yapılan araştırmaları önemli ve çekici kılmaktadır ve literatürde konuyla ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır [25-30]. Bununla birlikte, üçlü borürler hakkında daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır.

Üçlü borürler ailesinin önemli üyeleri olan $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve daha önce açıklanmış ancak ayrıntılı tartışılmamış olan $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ [31]; Hirt ve arkadaşları tarafından sırasıyla monoklinik, tetragonal ve hekzagonal yapıda sentezlenmiştir [32]. Sentezlenen bileşiklerle ilgili yapısal özellikler ve bazı deneysel parametreler raporlanmış olmakla birlikte, bu bileşiklerle ilgili ayrıntılı teorik çalışmalar sınırlı kalmıştır. Ab initio hesaplamaları kullanılarak yapılacak kapsamlı bir araştırma, malzemelerin elektronik, mekanik ve fonon özellikleri hakkında önemli bilgiler sağlayabilir. Bu çalışmada, $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiklerinin yanı sıra $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$, $\text{Fe}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşikleri de ele alınmış ve yapısal, elektronik, mekanik ve fonon özellikleri ab initio yöntemleriyle ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu çalışma, bu bileşiklerin potansiyel uygulamaları için kapsamlı bir teorik temel sağlamayı amaçlamaktadır.

2. TEORİK ALTYAPI

2.1 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Kuantum mekaniğinin temelleri sayesinde atomların ve atomaltı parçacıkların doğası detaylı olarak incelenebilmektedir. Atom, molekül veya katıların temel fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için kullanılan temel durum dalga fonksiyonu Denklem 2.1’de verilen Schrödinger denklemi ile hesaplanır. Hidrojen gibi tek elektron içeren bir atom için Schrödinger denkleminin çözümü oldukça kolay olmakla beraber çok sayıda elektron dalga fonksiyonu $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ ile tanımlanabilen bir katı sistem için çözüm kolay değildir.

$$H(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I)\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.1)$$

Burada H çok elektronlu sistem için Hamiltoniyen, Ψ temel durum dalga fonksiyonu ve E temel durum enerjisidir. Çok elektronlu bir atom için, $\mathbf{r}_i$ ve m_e elektronun sırasıyla konumu ve kütlesi, $\mathbf{R}_I$ ve M_I çekirdeğin konumu ve kütlesi olmak üzere Hamiltoniyen denklemi Denklem 2.2’de verilmiştir.

$$H(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.2)$$

Burada ilk terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim elektron-çekirdek etkileşim enerjisini, üçüncü terim elektron-elektron etkileşim enerjisini, dördüncü terim çekirdeğin kinetik enerjisini ve son terim de çekirdek-çekirdek etkileşim enerjisini tanımlamaktadır. Hamiltoniyende yer alan elektron-elektron Coulomb etkileşimini içeren terimden gelen katkının hesaplanabilmesi için diğer tüm elektronlarla etkileşiminin eşzamanlı olarak dikkate alınması gerekir ki bu da çok cisim problemini ortaya çıkarır. Bu nedendir ki hamiltoniyeni bu haliyle çözmek oldukça zordur ve bu noktada bazı yaklaşımlar yapılmasına ihtiyaç vardır.

2.1.1 Born- Oppenheimer yaklaşımı

Bu yaklaşım Born ve Oppenheimer tarafından Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak adlandırılmış olup yaklaşımda temel olarak elektronların hareketi ile çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılır [33]. Çekirdek kütlesi elektronların kütlesinden çok

büyüktür ve çekirdek elektronlara göre çok yavaş hareket eder. Öyle ki çekirdek elektronlara kıyasla durağan kabul edilir. Böylece çekirdeklerin kinetik enerjisi Denklem 2.2’ de ihmal edilebilir. Çekirdek-çekirdek ile elektron-çekirdek etkileşim enerjisi Denklem 2.4’ te verildiği gibi sabit bir dış potansiyel (V_{ext}) katkısı olarak kabul edilir. Bu harici potansiyel aynı zamanda harici bir elektrik veya manyetik alanı da içerebilir. Bu durumda çok cisim için hamiltoniyen, Denklem 2.3 şekline dönüşür ve elektron sayısı ve dış potansiyelin bilinmesi durumunda prensipte çözülebilir.

$$H(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + V_{ext} \quad (2.3)$$

$$V_{ext} = \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.4)$$

Çekirdek kinetik enerjilerinin ihmal edildiği ve çekirdeklerin coulomb etkilerini bir dış potansiyel olarak kabul eden Born-Oppenheimer yaklaşımına rağmen Denklem 2.3 ile verilen hamiltoniyen için Schrödinger denkleminin çözümleri ancak tek elektronlu sistemler için mümkün olmaktadır.

2.1.2 Hartree – Fock yaklaşımı

Hartree yaklaşımı, Denklem 2.3’ü indirgemekte kolaylık sağlar. Burada belirli bir elektronun potansiyeli, diğer tüm elektronların konumlarına bağlı olarak tanımlanır. Elektronun potansiyeli, ortalama tek parçacık yaklaşımı kullanılarak Denklem 2.5 gibi ifade edilir.

$$V_a(\mathbf{r}_i) = e^2 \sum_{j \neq i} n_j \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.5)$$

Burada n_j orbital doluluk sayısıdır. Hartree yaklaşımı dalga fonksiyonları için tüm kriterleri sağlamaz. Antisimetri prensibine göre iki elektron birbiri ile yer değiştirdiğinde dalga fonksiyonu işaret değiştirir. Ancak Hartree teorisinde, iki elektronun değiş tokuş edilmesi durumunda dalga fonksiyonu antisimetrik değildir.

Hartree-Fock yaklaşımında etkileşen N-tane elektronun dalga fonksiyonunu belirlemek amacıyla atom çekirdeklerinin konumları sabitlenir. Atomların fermiyonik doğası da dikkate alınarak çok cisimli bir sistemin dalga fonksiyonu temel durum

enerjisini en aza indiren tek bir Slater determinantı ile bulunabilir [34]. Tek elektron dalga fonksiyonlarının Slater determinantı kullanılarak Denklem 2.6'daki matris formu elde edilir.

$$\Psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1\sigma_1) & \Psi_1(r_2\sigma_2) & \cdots & \Psi_1(r_N\sigma_N) \\ \Psi_2(r_1\sigma_1) & \Psi_2(r_2\sigma_2) & \cdots & \Psi_2(r_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(r_1\sigma_1) & \Psi_N(r_2\sigma_2) & \cdots & \Psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

Enerji minimizasyonu sonrası Hartree-Fock denklemi Denklem 2.7'de verilmiştir.

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}_i) + V_d(\mathbf{r}_i) \right] \Psi_i(\mathbf{r}_i) - \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \Psi_j^*(\mathbf{r}') \Psi_i(\mathbf{r}') \Psi_j(\mathbf{r}) \delta_{s_i s_j} = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.7)$$

Denklemde sol taraftaki son terim, yalnızca aynı spine sahip elektronlar arasındaki etkileşim göz önünde bulundurularak yazılan, dalga fonksiyonundan kaynaklanan değiş tokuş terimidir.

Sonsuz büyüklükte bir baz seti ile Hartree-Fock hesaplamaları yapıldığında N elektron için hesaplanan enerjiye Hartree-Fock limiti adı verilir. Hartree-Fock metodu elektronların diğer elektronlardan nasıl etkilendiğini doğru bir biçimde tanımlayamaz. Bu nedenle hesaplanan bu enerji gerçek elektron dalga fonksiyonunun enerjisinden farklıdır. Elektron kolerasyonundan kaynaklanan enerji olarak tanımlanan kolerasyon enerjisi, Hartree-Fock limiti ile gerçek taban durum enerjisi arasındaki farktır [35].

2.1.3 Yoğunluk fonksiyoneli teorisi

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT), Hohenberg ve Kohn [36] ile Kohn ve Sham [37] tarafından 1964 ve 1965 yıllarında öne sürülen iki teoreme dayanmaktadır. DFT'ye göre çok elektronlu bir sistemin taban durum enerjisi, sistemin elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyoneli ile tanımlanabilir. Bu fonksiyonel Schrödinger denkleminin içerdiği tüm çözümleri içerir.

Çok elektron sisteminin temel durum enerjisi E, $n(\mathbf{r})$ elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak Denklem 2.8 gibidir.

$$E[n] = \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + F[n] \quad (2.8)$$

Hohenberg ve Kohn teorisine göre $F[n]$ fonksiyoneli Denklem 2.9’da olduğu gibi iki terime ayrılabilir.

$$F[n] = \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[n] \quad (2.9)$$

Burada eşitliğin sağ tarafında ilk terim elektron-elektron Coulomb katkısı, ikinci terim $G[n]$ ise elektron yoğunluğunun evrensel fonksiyoneli. Kohn ve Sham $G[n]$ fonksiyoneli için Denklem 2.10’da verilen yaklaşımı önermektedir.

$$G[n] = T[n] + E_{xc}[n] \quad (2.10)$$

Denklem 2.10 da $T[n]$, $n(\mathbf{r})$ elektron yoğunluğu ile etkileşmeyen elektronlar sisteminin kinetik enerjisi; E_{xc} ise değiş tokuş kolerasyon enerjisidir. Değiş tokuş kolerasyon enerjisinin matematiksel ifadesi tam olarak bilinmemektedir ve bu nedenle değiş tokuş kolerasyon fonksiyonelinin belirlenebilmesi için yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)[38] ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımları (GGA) gibi çeşitli yaklaşımlar kullanılmaktadır.

LDA’da değiş tokuş kolerasyon enerjisi Denklem 2.11 gibi tanımlanır.

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[n]d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

Burada ε_{xc} homojen elektron gazının parçacık başına değiş tokuş kolerasyon enerjisidir.

$n(\mathbf{r})$ elektron yoğunluğu tek elektron dalga fonksiyonları ($\Psi(\mathbf{r})$) cinsinden Denklem 2.12 gibidir.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \Psi_i^*(\mathbf{r})\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

Burada N toplam elektron sayısıdır. Tek parçacık için Schrödinger denklemi Denklem 2.13’ de verilmiştir.

$$[-\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})]\Psi_i(\mathbf{r}) = E_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

Burada V_{eff} tek elektron için etkin potansiyel olup Denklem 2.14'deki gibi ifade edilir.

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{2n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

$V_{xc}(\mathbf{r})$ değiş tokuş kolerasyon potansiyelidir ve Denklem 2.15 şeklindedir.

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta(n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})])}{\delta(n(\mathbf{r}))} \quad (2.15)$$

Verilen denklemlerden Denklem 2.13 ve Denklem 1.15 Kohn-Sham denklemleri olarak bilinir.

2.1.4 Değiş tokuş ve kolerasyon fonksiyoneli için kullanılan yaklaşımlar

Değiş tokuş ve kolerasyon fonksiyonelinin matematiksel doğasının tam olarak bilinmemesi DFT' nin karşılaştığı en önemli zorluktur. Bununla beraber değiş tokuş ve kolerasyon fonksiyonu hesaplamaların doğruluğu noktasında da çok önemli bir faktördür. Bu belirsizlikten kaynaklanan zorluğun aşılabilmesi için yerel yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation- LDA) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation- GGA) gibi yaklaşımlar önerilmiştir [35].

LDA gerçek Kohn-Sham fonksiyoneline en basit yaklaşımdır. Bir sistemin her bölgesinde elektron gazı yoğunluğunun homojen olduğu varsayımına dayanır. Kohn-Sham denklemlerindeki yerel değiş tokuş- kolerasyon potansiyeli, aynı lokal elektron dağılımına sahip, uzayda homojen dağılmış elektron gazının potansiyeliyle Denklem 2.16 gibi tanımlanır.

$$V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = V_{XC}^{elektron\ gazı}[n(\mathbf{r})] \quad (2.16)$$

LDA'da değiş tokuş- kolerasyon enerjisi

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{homojen}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.17)$$

ile verilir. Denklem 2.17' de ϵ_{XC} uzaysal olarak elektron yoğunluğu n olan homojen elektron gazında parçacık başına düşen değiş tokuş-kolerasyon enerjisidir. Uzaysal olarak yavaş değişen yoğunluklarda LDA iyi bir yaklaşımdır. Çoğu katı materyalde değerlik elektron yoğunluğu değişimi yavaştır; ancak genellikle atom ve molekülde elektron yoğunluğu değişimi yavaş olmaz. Bu nedenle atom ve moleküllerin özelliklerinin öngörülmesinde farklı yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır.

GGA yaklaşımı gerçek elektron yoğunluklarının düzgün olamayacağı fikrine dayanır ve yavaş değişen elektron yoğunlukları için geçerli olan denklemleri temel alır. GGA yaklaşımına göre değiş tokuş kolerasyon potansiyeli Denklem 2.18 ile verilir.

$$V_{XC}^{GGA}(\mathbf{r}) = V_{XC}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] \quad (2.18)$$

GGA' da spin polarizesiz sistemler için değiş-tokuş korelasyon enerjisi ise Denklem 2.29 gibidir.

$$E_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.19)$$

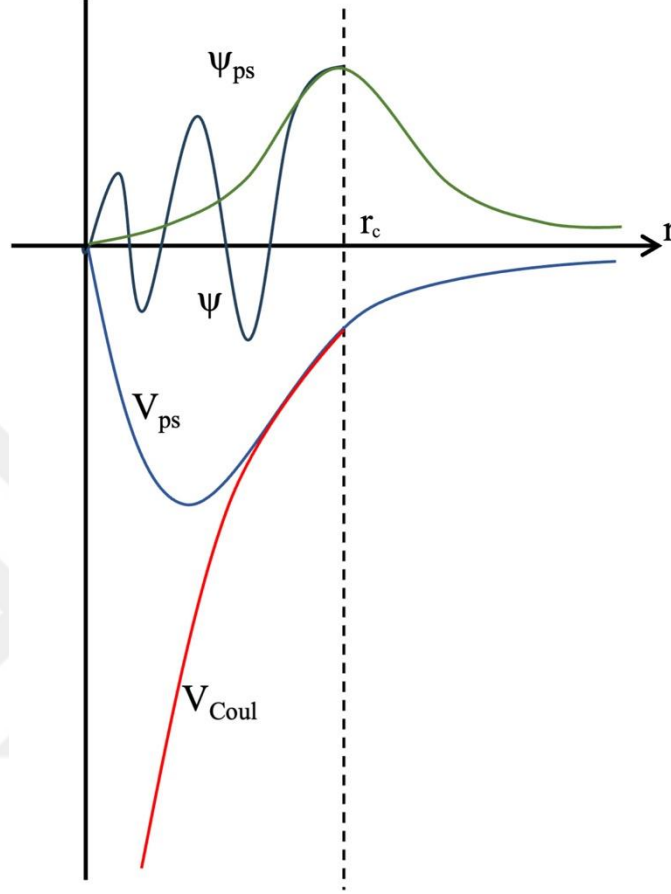
GGA temelli geliştirilen pek çok değiş tokuş enerji fonksiyoneli bulunmaktadır. Perdew – Wang (PW91) [39] ve Perdew – Burke – Ernzerhof (PBE)[40] yaklaşımları yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.1.5 Pseudopotansiyeller

Pseudopotansiyel yaklaşımı, problemi sadeleştirmek ve hesaplama karmaşıklığını azaltmak amacıyla geliştirilmiş bir yaklaşımdır. Pseudopotansiyel yaklaşımı, kor elektronlarının etkilerinin etkin bir potansiyel ile değiştirilmesi fikrine dayanmaktadır. Kristal sistemdeki elektronlar, kimyasal bağların oluşumunda aktif rol oynayan değerlik (valans) elektronları ve hemen hemen etkisiz olan, sadece ufak yeniden düzenlemelere maruz kalan çekirdek (kor) elektronları olarak ayrılabilir [41,42].

Bir malzemenin enerjisine esas katkı valans elektronlarından gelir. Bu nedenle çekirdeklerle kor elektronları arasındaki kuvvetli Coulomb etkileşimini göz ardı ederek yalnızca valans elektronlarına etki eden etkin bir potansiyeli dikkate almak hesaplamaların doğruluğunu azaltmaz. Bu yaklaşımda kor elektronları durgun kabul edildiğinden hesaplamalara katılan elektron sayısı, kullanılan dalga seti sayısı azalır ve hesaplamaların daha kısa sürede yapılabilmesine olanak tanır.

Bir sistemin Coulomb potansiyeli ve dalga fonksiyonu, buna karşılık gelen pseudopotansiyel ve pseudo dalga fonksiyonu ile birlikte Şekil 2.1’de, gösterilmiştir. Anlaşılacağı gibi, gerçek dalga fonksiyonu ile pseudo dalga fonksiyonu, kesim yarıçapı (r_c) ötesinde, aynı hale gelir.



Şekil 2.1. Coulomb potansiyeli ve dalga fonksiyonu ile pseudopotansiyel ve pseudo dalga fonksiyonunun şematik gösterimi.

DFT hesaplamalarında kullanılan norm koruyucu (norm conserving) [41], ultra yumuşak (ultrasoft) [43] ve izdüşümsel birleştirilmiş dalga (projector augmented wave, PAW) [44] gibi pseudopotansiyel yöntemler vardır.

Norm koruyucu pseudopotansiyeller normalize edilmiştir ve tüm elektron hesaplamaları ile aynı özellikleri oluştururlar. Seçilen bir çekirdek yarıçapının dışında gerçek ve pseudo dalga fonksiyonları uyumludur. Kesme yarıçapının içinde norm koruyucu pseudopotansiyelin dalga fonksiyonu, tüm elektron hesaplamalarının dalga fonksiyonu ile aynı norma sahiptir.

Ultrasoft pseudopotansiyelde norm koruyucu kısıtlama kaldırılarak pseudo dalga fonksiyonu pürüzsüzlüğünün sağlanması, aynı zamanda potansiyelin kendi içinde tutarlı tarama sürecine dahil olması sonucu yük konfigürasyonundaki değişikliklere göre aktarılabirliğinin artırılması hedeflenmiştir. Ultrasoft pseudopotansiyel ilk sütun elementleri ile 2p ve d orbitalleri gibi norm koruyucu pseudopotansiyeller için sorun teşkil eden durumlarda aktarılabirlikten ödün vermeksizin kesme yarıçapının artırılmasını mümkün kılar [43].

PAW metodu lineer izdüşümsel dalga metodu (LAPW) ile pseudopotansiyelleri birleştiren bir yöntem olup Blöchl tarafından geliştirilmiştir [44]. Bu yöntem, karmaşık çekirdek yakınındaki dalga fonksiyonu davranışlarını ve bağ bölgelerindeki düzgün yapılarını aynı anda tanımlayabilmek amacıyla, dalga fonksiyonlarını hem tüm-elektron hem de pürüzsüz pseudodalga bileşenlerine ayırır. PAW formalizmi, tüm-elektron ve pseudodalga fonksiyonları arasında lineer ve terslenebilir bir dönüşüm tanımlayarak, fiziksel büyüklüklerin doğru hesaplanabilmesine imkân tanır. Bu dönüşüm, lokal projeksiyon fonksiyonları ve tüm elektron-pseudo parçacık dalga çiftleri ile tanımlanır. LAPW gibi doğruluğu yüksek yöntemlerin kesinliğini, pseudopotansiyel tabanlı yöntemlerin hesaplama verimliliği ile birleştirerek, özellikle geçiş metalleri ve birinci sıra elementler gibi sistemler için yüksek hassasiyetli ve enerji korunumlu ilk-prensip moleküler dinamik simülasyonları yapılmasını mümkün kılar.

2.2 Kristal Sistemler

Bir kristal, atomların periyodik bir sistem içinde düzenlenmesiyle oluşması sebebiyle periyodik fiziksel özellikler sağlayan öteleme altında değişmezlik gösterir. Kristal sistemler **a**, **b**, **c** örgü vektörleri ve bu vektörler arasındaki α , β , γ açılara göre sınıflandırılır ve kübik, trigonal, hekzagonal, tetragonal, ortorombik, monoklinik, triklirik olmak üzere yedi kristal sistemi ile sistemlerin simetrisine göre oluşturulmuş 230 uzay grubu vardır [45]. Kristal sistemler, örgü vektörleri ve açılar arasındaki ilişkiler Çizelge 2.1’ de verilmiştir. Bir malzemenin kristal yapısı belirlenirken literatürdeki deneysel çalışmalar ve Bilbao Crystallographic Server [46], Materials Project [47] gibi bazı web sitelerinden faydalanılabilir.

Çizelge 2.1. Yedi kristal sistem ve örgü vektörleri ile açılar arasındaki ilişkiler.

Kristal Sistem	Örgü Vektörleri	Örgü Açıları
Kübik	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hekzagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Triklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorombik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

2.3 Band Teorisi

Katıların özelliklerini ortaya koyabilmek için elektronların enerjilerinin dikkate alınması gerektiği düşünülmektedir. Bu durumda bir katıyı oluşturan tüm elektronların enerjisini belirlemek gerekir ve bunun için serbest elektron modeli ortaya konmuştur. Bu modelde iyonlar ve elektronlar arasındaki etkileşimden kaynaklanan potansiyel malzemenin tümünde sabit kabul edilir. Bir başka ifadeyle elektronlar etkileşime girmeyen parçacıklar olarak kabul edilir. Bu yaklaşım, metallerde termal ve elektriksel iletkenlik, manyetik geçirgenlik, ısı sığası gibi fiziksel özelliklerini açıklamakta başarılı olmakla beraber metal, yarımetal, yarıiletken, yalıtkan arasındaki farkı, manyetizmayı, süperiletkenliği açıklamakta yetersiz kalmaktadır [48]. Bu durumda biraz daha ileri bir teoriye ihtiyaç bulunmaktadır.

Elektronlar sabit bir potansiyel yerine Denklem 2.20’te verildiği gibi periyodik bir potansiyel içinde düşünülebilir.

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{r}_n) \quad (2.20)$$

Burada $\mathbf{r}_n = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$ şeklinde ifade edilen keyfi bir öteleme vektörü olup n_1, n_2 ve n_3 tamsayılar; $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ ise örgü vektörleridir.

Periyodik potansiyele sahip Schrödinger denklemi, dalga fonksiyonlarını düzlem dalgalar olarak verir:

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.21)$$

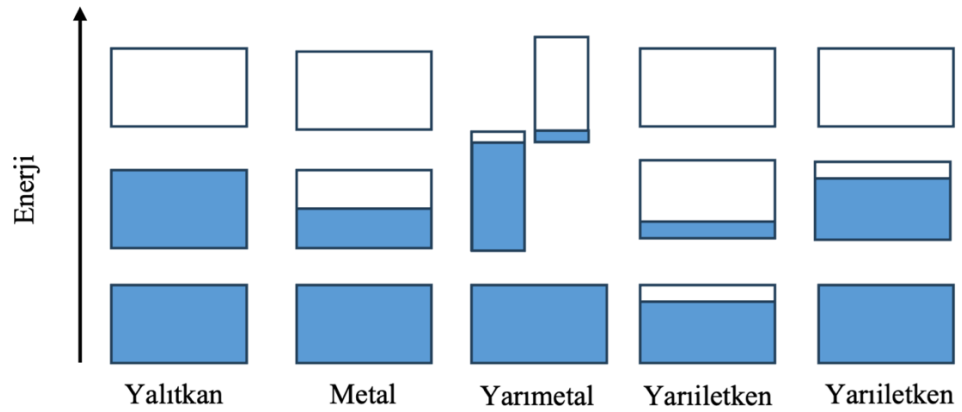
Denklem 2.21’ de $u_k(\mathbf{r})$, kristal örgünün periyoduna sahip bir fonksiyon olup Denklem 2.22 gibi ifade edilir.

$$u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{r}_n) \quad (2.22)$$

Denklem 2.20 Bloch teoremi olarak bilinir. Bu periyodik potansiyeli ters örgüyü dikkate alarak elde etmek de mümkün olup $\mathbf{G}$ ters örgü vektörü ile farklılık gösteren bir Bloch durumu için aynı enerji özdeğerleri ile sonuçlanır:

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (2.23)$$

Denklem 2.23 ile verilen bu enerji değerleri, bir katının elektronik bant yapısı olarak adlandırılan enerji bantlarını oluşturur. Enerji bantları birbirine çok yakın enerji seviyelerinden oluşur ve her enerji seviyesi Pauli dışarlama ilkesine uygun olarak zıt spinli iki elektron tarafından doldurulabilir. Elektronlar önce en düşük enerji seviyesine yerleşirler. Çekirdeğe yakın elektronlar büyük bir çekim kuvvetinin etkisinde olduğundan elektriksel iletkenlik veya kimyasal bağ oluşumu gibi durumlarda etkili olan elektronlar en dış kabuklara yerleşmiş olanlardır. Enerji bantları açısından bakılırsa atomlar arası bağların oluşumunda etkili olan elektronlar dolu olan en son bantta bulunurlar ve bu bant “değerlik bandı” veya “valans bandı” olarak adlandırılır. Valans bandının hemen üzerinde yer alan bant “iletkenlik bandı” olarak adlandırılır. Valans bandının üst sınırı ile iletkenlik bandının alt sınırı arasındaki enerji farkına “bant aralığı” veya “yasak aralık” adı verilir.



Şekil 2.2. Yalıtkan, metal, yarımetal ve yarıiletkenlerde izinli enerji bandlarındaki elektron doluluk şeması [48].

Şekil 2.2 'de görüldüğü gibi metallerde valans ve iletkenlik bandları çakışmıştır. Bu sayede en yüksek enerjiye sahip elektronlar kolayca üst enerji seviyelerine çıkabilirler. Yalıtkan ve yarıiletkenlerde valans ve iletkenlik bandları arasında yasak enerji aralığı (E_g) vardır. Bir yarıiletkende $E_g < 2 \text{ eV}$ ' dir ve görünür ışık fotonları gibi uyarılmalarla elektronlar kolayca valans bandından iletkenlik bandına geçebilir. Yalıtkanlarda ise E_g büyüktür ve elektronların valans bandından iletkenlik bandına kolayca geçişine izin vermez.

2.4 Mekanik Özellikler

Katıların teknolojik uygulamalarının belirlenmesinde ve malzeme tasarımında mekanik özelliklerinin bilinmesi önem taşımaktadır. DFT hesaplamaları ile tek kristal özellikleri elde edilirken genellikle tek kristal elastik özellikleri deneysel olarak gözlemek mümkün değildir. Bu noktada hesaplanan tek kristal özellikleri ile deneysel olarak da gözlenebilen polikristal özellikler arasındaki ilişkinin kurulması gerekir. Tek kristal özelliklerin hesaplanmasında zor uygulanan malzemenin enerjisinde meydana gelen değişimin analizine dayanan hacim korunumu yöntemi [49] ve zor uygulanan malzemede meydana gelen şekil değişikliğinin hesaplanmasına dayalı zor-zorlanma [50,51] yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bir malzemenin birim hücresinin zorlanma altındaki enerjisi

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ij,kl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (2.24)$$

bağıntısı ile verilir. Denklem 2.24' te U_0 zorlanma olmadığında enerji, $C_{ij,kl}$ ise ikinci dereceden elastik sabitler olup Denklem 2.25' teki gibidir:

$$C_{ij,kl} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \quad (2.25)$$

Birim alan başına uygulanan kuvvet olarak tanımlanan zor (σ_i) ile zor altındaki bir nesne veya ortamda meydana gelen deformasyonun büyüklüğü olan zorlanma (ε_i) arasındaki ilişki Denklem 2.26' daki gibidir.

$$\sigma_i = \sum_{j=1,6} C_{ij} \varepsilon_j \quad (2.26)$$

C_{ij} elastik sabitleri 6x6 formunda bir matris olmakla beraber $C_{ij} = C_{ji}$ olduğundan bağımsız elastik sabitlerin sayısı 21 azalır. Kristal simetrileri göz önüne alındığında sabitlerin sayısı 21 daha azalabilir. Malzemenin mekanik olarak kararlı olduğunun söylenebilmesi için elastik sabitlerin Born kararlılık şartlarını sağlaması gerekir [52-54]. Born kararlılık şartları Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Kristal yapılar için Born mekanik kararlılık şartları.

Kristal yapı	Mekanik kararlılık şartları
Kübik	$C_{11} > 0$ $C_{44} > 0$ $C_{11} > C_{12} $ $(C_{11} + 2 C_{12}) > 0$
Hekzagonal ve rombohedral	$C_{44} > 0$ $C_{11} > C_{12} $ $(C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C^2$
Tetragonal	$C_{ii} > 0$ (i=1, 3, 4, 6) $(C_{11} - C_{12}) > 0$ $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$ $[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0$
Ortorombik	$C_{ii} > 0$ (i=1, 2, 3, 4, 5, 6) $[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0$ $(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0$ $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0,$ $(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0$
Monoklinik	$C_{ii} > 0$ (i= 1, 2, 3, 4, 5, 6) $[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0$ $C_{33}C_{55} - C_{35}^2 > 0$ $C_{44}C_{66} - C_{46}^2 > 0$ $C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0$ $C_{22}(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) + 2C_{23}C_{25}C_{35} - C_{23}^2C_{55} - C_{25}^2C_{33} > 0$ $2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})] - [C_{15}C_{15}(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) + C_{25}C_{25}(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}C_{35}(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)] + C_{55}g > 0$
Trigonal	$C_{11} - C_{12} > 0$ $(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0$ $(C_{11} - C_{12})C_{44} - 2C_{14}^2 > 0$

Elastik sabitler kullanılarak bulk modülü (B) ve kayma (shear) modülü (G) gibi polikristal özellikler de elde edilebilir. Malzemenin sertliği ile ilgili olan bulk modülü, hidrostatik basınç altında malzemede meydana gelen değişime karşı dirençtir. Rijitlik modülü olarak da adlandırılan kayma modülü kayma zorunun kayma zorlanmasına oranıdır. Esneklik modülleri için üst sınırı Voigt yaklaşımı [55], alt sınırı ise Reuss yaklaşımı [56] verir. Adyabatik bulk modülü ve kayma modülü Denklem 2.27- 2.62 kullanılarak hesaplanır. Denklemlerde V ve R indisleri Voigt ve Reuss yaklaşımları ile yapılan hesaplamalara karşılık gelmektedir.

Kübik yapılar için bulk modülü ve kayma modülü:

$$B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (2.27)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (2.28)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (2.29)$$

Hekzagonal ve rombohedral yapılar için bulk modülü ve kayma modülü:

$$B_V = \frac{2C_{11} + C_{12} + 4C_{13} + C_{33}}{9} \quad (2.30)$$

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}}{30} \quad (2.31)$$

$$B_R = \frac{C_{11} + C_{12}C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (2.32)$$

$$G_R = \frac{5[C_{11} + C_{12}C_{33} - 2C_{13}^2C_{44}C_{66}]}{6B_VC_{44}C_{66} + 2C_{11} + C_{12}C_{33} - 2C_{13}^2C_{44} + C_{66}} \quad (2.33)$$

Tetragonal yapılar için bulk modülü ve kayma modülü:

$$B_V = \frac{2C_{11} + C_{12} + C_{33} + 4C_{13}}{9} \quad (2.34)$$

$$G_V = \frac{4C_{11} - 2C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 6C_{66}}{30} \quad (2.35)$$

$$B_R = \frac{C_{11} + C_{12}C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (2.36)$$

$$G_R = \frac{15}{\frac{18B_V}{C_{11} + C_{12}C_{23} - 2C_{13}^2} + \frac{6}{C_{11} - C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}}} \quad (2.37)$$

Ortorombik yapılar için bulk modülü ve kayma modülü:

$$B_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + C_{13} + C_{23}}{9} \quad (2.38)$$

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3C_{44} + C_{55} + C_{66} - C_{12} + C_{13} + C_{23}}{15} \quad (2.39)$$

$$B_R = \frac{\Delta}{a + b} \quad (2.40)$$

$$G_R = 15 \left\{ 4 \frac{c - d}{\Delta} + 3 \left[\frac{1}{C_{44}} + \frac{1}{C_{55}} + \frac{1}{C_{66}} \right] \right\}^{-1} \quad (2.41)$$

$$a = C_{11}C_{22} + C_{33} - 2C_{23} + C_{22}C_{33} - 2C_{13} - 2C_{33}C_{12} \quad (2.42)$$

$$b = C_{12}2C_{23} - C_{12} + C_{13}2C_{12} - C_{13} + C_{23}2C_{13} - C_{23} \quad (2.43)$$

$$c = C_{11}C_{22} + C_{33} + C_{23} + C_{22}C_{33} + C_{13} + C_{33}C_{12} \quad (2.44)$$

$$d = C_{12}C_{23} + C_{12} - C_{13}C_{12} + C_{13} - C_{23}C_{13} + C_{23} \quad (2.45)$$

$$\Delta = C_{13}C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22} + C_{23}C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11} + C_{33}C_{11}C_{22} - C_{12}^2 \quad (2.46)$$

Trigonal yapılar için bulk modülü ve kayma modülü:

$$B_V = \frac{2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}}{9} \quad (2.47)$$

$$G_V = \frac{7C_{11} - 5C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44}}{30} \quad (2.48)$$

$$B_R = \frac{1}{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})} \quad (2.49)$$

$$G_R = \frac{15}{4(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{23} - C_{13}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})} \quad (2.50)$$

Monoklinik yapılar için bulk modülü ve kayma modülü:

$$B_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})}{9} \quad (2.51)$$

$$B_R = \Omega / \left[\frac{a(C_{11} + C_{22} - C_{12}) + b(2C_{12} - 2C_{11} - C_{23}) + c(C_{15} - 2C_{25}) + d(2C_{12} + 2C_{23} - C_{13} - 2C_{22}) + 2e(C_{25} - C_{15}) + f}{\Omega} \right] \quad (2.52)$$

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})}{15} \quad (2.53)$$

$$G_R = \frac{15}{\frac{4}{\Omega} \left[\frac{a(C_{11} + C_{22} + C_{12}) + b(C_{11} - C_{12} - C_{23}) + c(C_{15} + C_{25}) + d(C_{22} - C_{12} - C_{23} - C_{13}) + e(C_{15} - C_{25}) + f}{\Omega} \right] + 3 \left(\frac{g}{\Omega} + \frac{C_{44} + C_{66}}{C_{44}C_{66} - C_{46}^2} \right)} \quad (2.54)$$

$$a = C_{33}C_{55} - C_{35}^2 \quad (2.55)$$

$$b = C_{23}C_{55} - C_{25}C_{35} \quad (2.56)$$

$$c = C_{13}C_{35} - C_{15}C_{33} \quad (2.57)$$

$$d = C_{13}C_{55} - C_{15}C_{35} \quad (2.58)$$

$$e = C_{13}C_{25} - C_{15}C_{23} \quad (2.59)$$

$$f = C_{11}(C_{22}C_{55} - C_{25}^2) - C_{12}(C_{12}C_{55} - C_{15}C_{25}) + C_{15}(C_{12}C_{25} - C_{15}C_{22}) + C_{25}(C_{23}C_{35} - C_{25}C_{33}) \quad (2.60)$$

$$g = C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 + 2C_{12}C_{13}C_{23} \quad (2.61)$$

$$\Omega = 2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})] - [C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) + C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)] + gC_{55} \quad (2.62)$$

Hill yaklaşımı [57], polikristal elastik modüllerinin tahmininde yaygın olarak kullanılır ve deneysel sonuçlara yakın olan Voigt ve Reuss sınırlarının ortalamasını verir. Bulk(B) ve kayma(G) modülü değerleri, yukarıdaki B_V , B_R ve G_V , G_R değerlerinin ortalaması olup Denklem 2.63 ve 2.64 ile elde edilebilir:

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (2.63)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (2.64)$$

G/B oranı Pugh oranı [58] olarak da adlandırılır ve malzemenin bağlanma türü hakkında bilgi verir. Pugh oranının 1.1 civarında olduğu malzemelerde baskın bağlanma türü kovalent bağ iken 0.6 civarında olan malzemelerde iyonik bağlanma daha baskındır.

B/G oranı da malzemenin kırılğan ya da sünek karakterde olması hakkında bilgi verir ve bu oran için kritik değer 1.75 tir. Sünek malzemeler 1.75'ten daha yüksek B/G değerine sahipken kırılğan malzemeler için bu oran 1.75'ten daha düşüktür.

Voigt-Reuss-Hill (VRH) [57] yaklaşımından elde edilen polikristal bulk modülü ve kayma modülü kullanılarak Young modülü, Poisson oranı, ortamdaki ses hızları, Debye sıcaklığı gibi diğer polikristal özellikler de hesaplanabilir.

Bir malzemeye, malzemeyi sıkıştıran veya uzatan bir kuvvet uygulandığında gerilmenin gerinime oranı Young modülünü(E) verir. Young modülü, malzemenin

sertliğinin bir ölçüsü olup Young modülü yüksek olan malzemelerin sertliği de yüksektir. Young modülü tüm kristal yapılar için Denklem 2.65 ile hesaplanır.

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (2.65)$$

Poisson oranı(ν), germe kuvveti yönünde enine daralma (veya genişleme) geriniminin boyuna uzama gerinimine oranıdır ve malzemenin bağlanma yapısı hakkında da bilgi verir. Bir malzemenin Poisson oranı değerinin 0.1 civarında olması o malzemenin kovalent bağlı, 0.25 civarında olması ise iyonik bağlı olması anlamına gelir [59]. Poisson oranı Denklem 2.66 ile hesaplanır.

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{B - \frac{2}{3}G}{B + \frac{2}{3}G} \right] \quad (2.66)$$

Bir başka önemli polikristal özellik de Debye sıcaklığıdır. Debye sıcaklığı(Θ_D), bir katının yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerini ayırmakta kullanılan bir parametredir. Debye sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda tüm modların $k_B T$ enerjisine sahip olması beklenirken debye sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda beklenti yüksek frekanslı modların donmuş olması yönündedir. Debye sıcaklığı ısı kapasitesi ve erime sıcaklığı gibi fiziksel özelliklerle de ilişkilidir. Debye sıcaklığı:

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (2.67)$$

bağıntısı ile hesaplanır [60]. Denklem 2.67’de $\hbar$ Planck sabiti, k_B Boltzman sabiti, N_A Avogadro sayısı, n formül başına atom sayısı, ρ yoğunluk, M formül başına molekül kütlesi ve v_m ortalama ses hızıdır.

Ses hızları Denklem 2.68, 2.69 ve 2.70 kullanılarak hesaplanabilir [61,62]:

$$v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad (2.68)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (2.69)$$

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (2.70)$$

Burada v_l boyuna, v_t enine ve v_m ortalama ses hızlarıdır.

Elastik anizotropi, mühendislik bilimi ve kristal fiziğinde, faz dönüşümleri, çökeltme, mikroçatlak oluşumu gibi çeşitli uygulamalarda oldukça önemli bir fiziksel parametredir [63,64]. Elastik anizotropiye sahip maddelerde mikro çatlaklar oluşabileceğinden, özellikle yeni sert malzemeleri tahmin etmek ve malzemelerin sertliklerini iyileştirebilmek için anizotropiyi incelemek önemlidir [65].

Kristallerin elastik anizotropisi, malzemenin belirli yönlerde farklı mekanik özellikler göstermesine neden olur. Elastik anizotropik faktörler (A), kristalin belirli bir doğrultudaki elastik davranış farklılıklarını ölçer.

Kayma anizotropi faktörleri, kristalin (100), (010), (001) düzlemlerinde kayma rijitlikleri (shear stiffness) arasındaki farklar üzerinden tanımlanır. Her bir yüzey için belirlenen kayma anizotropi faktörleri aşağıdaki şekilde hesaplanır [66]:

(100) düzlemi için:

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (2.71)$$

(010) düzlemi için:

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \quad (2.72)$$

(001) düzlemi için:

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}} \quad (2.73)$$

İzotropik (yön bağımsız) kristallerde bu faktörlerin tümü bire eşittir ($A_1=A_2=A_3=1$) ve bu değerlerin 1'den sapması, kristalde elastik anizotropinin varlığını ve derecesini gösterir.

Kristalin simetrik yapısına bağlı olarak kübik kristallerde ($A_1 = A_2 = A_3$) ve tetragonal kristallerde ise ($A_1 = A_2$) eşitlikleri geçerlidir.

Elastik anizotropinin polikristal malzemeler için, basınç (bulk) ve kayma modülleri (shear modulus) üzerinden de analiz edilmesi mümkündür. Bu bağlamda, basınç anizotropi faktörü (A_B), kayma anizotropi faktörü (A_G) ve evrensel anizotropi indeksi (A^U) şu şekilde tanımlanır [66,67]:

Basınç anizotropi faktörü:

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \quad (2.74)$$

Kayma anizotropi faktörü:

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \quad (2.75)$$

Evrensel anizotropi indeksi:

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (2.76)$$

Bu faktörlerin sıfır olması, malzemenin tamamen izotropik davranış gösterdiğini, sıfırdan sapmalar ise elastik anizotropinin varlığını ve derecesini gösterir.

Elastik anizotropiyi daha kapsamlı bir şekilde analiz edebilmek için, farklı kristal yönlerindeki mekanik özelliklerin incelenmesi de büyük önem taşır. Bu amaçla: Yön bağımlı, Young modülü, doğrusal sıkıştırılabilirlik, shear modülü ve Poisson oranı gibi parametrelerin kristal yönlerine göre değişimi incelenir. Bu tür analizler için ELATE [68] gibi yazılımlar kullanılarak, mekanik özelliklerin 3 boyutlu yöneline bağlı dağılımları görselleştirilebilir.

Bu yaklaşımlar sayesinde, sadece elastik sabitlerden değil, aynı zamanda malzemenin tüm yöneline bağlı davranış haritasından elastik anizotropi hakkında derinlemesine bilgi edinilebilir.

2.5 Titreşimsel ve Termal Özellikler

Katıların enerjisi, katı içindeki elektronların enerjisinin hesaplanması yoluyla incelenebileceği gibi atomların denge konumları etrafındaki titreşimlerinin incelenmesi yoluyla da açıklanabilir. Örgü titreşimlerinin enerjisi kuantalanmış bir büyüklük olup fonon adını alır. Fononlar da elektromanyetik dalgalardaki fotonlara benzer şekilde, hem bir dalga hem de bir parçacık özelliği gösterebilirler. Eğer katının sıcaklığı artarsa, fononların sayısı da artar.

Fononları açıklayabilmek için en iyi yol olan tek boyutlu problemde örgü sabiti a olan bir örgüde atomların tek bir zincir şeklinde dizildiği ve her bir atomun salınım yapan birer osilatör gibi davrandığı, atomik bağların ise atomları birbirine bağlayan C sabitli yaylar olduğu kabul edilir. Örgüdeki n . atom referans kabul edilip titreşim halinde en yakın komşu atomları için Newton'un II. hareket yasası ve Hook yasası uygulanır. Her bir atomun kütlesi m , yerdeğiştirmeleri r olduğunda N atomdan oluşan örgüdeki n . atom üzerindeki kuvvet, $F = -C(r_{n+1} - r_n) + C(r_{n-1} - r_n)$ ifadesi kullanılarak yazılabilir.

$$F_n = C(r_{n+1} - r_n) + C(r_{n-1} - r_n) \quad (2.77)$$

$$m \frac{d^2 r_n}{dt^2} = C(r_{n+1} + r_{n-1} - 2r_n) \quad (2.78)$$

2.78 denklemini çözülürken titreşen atomlar için A genlikli ilerleyen dalga denklemini dikkate alınır:

$$r_n = A e^{i(\omega t - k n a)} \quad (2.79)$$

$$r_{n+1} = A e^{i(\omega t - k(n+1)a)} \quad (2.80)$$

$$r_{n-1} = A e^{i(\omega t - k(n-1)a)} \quad (2.81)$$

$$r_{n+1} + r_{n-1} = r_n (e^{ika} + e^{-ika}) \quad (2.82)$$

Burada k dalga vektörüdür. Yerdeğiştirme ifadesinin türevi iki defa alınıp gerekli düzenlemeler yapıldığında:

$$-m \omega^2 r e^{i n k a} = C r [e^{i(n+1)ka} + e^{i(n-1)ka} - 2e^{i n k a}] \quad (2.83)$$

$$m \omega^2 = -C [e^{ika} + e^{-ika} - 2] \quad (2.84)$$

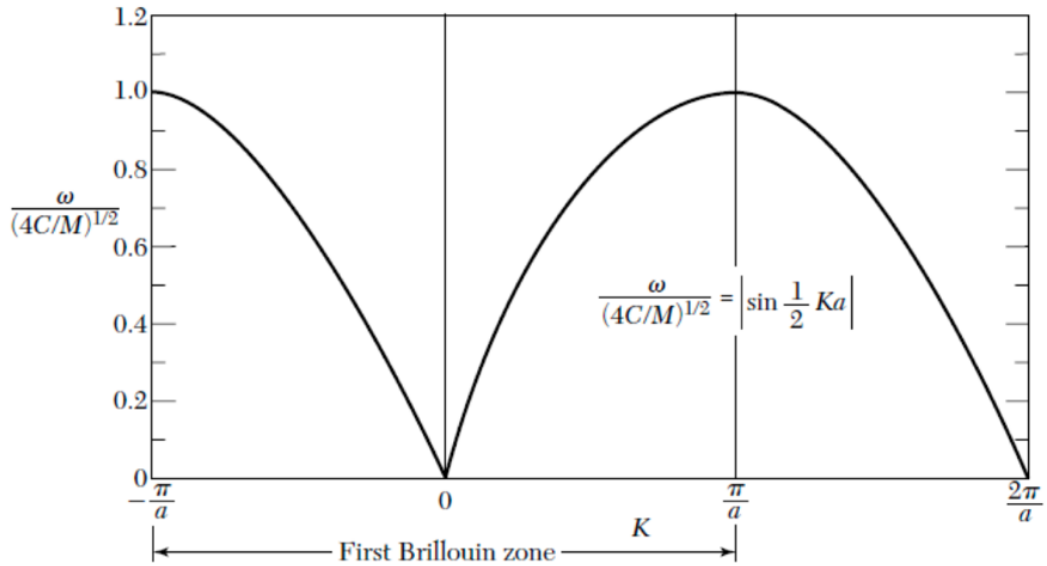
elde edilir. Denklem 2.84; $2\cos ka = e^{ika} + e^{-ika}$ ve $1 - \cos ka = 2\sin^2 \frac{ka}{2}$ trigonometrik dönüşümleri kullanılarak yeniden düzenlenirse:

$$\omega^2 = (4C/m)\sin^2\left(\frac{1}{2}ka\right) \quad (2.85)$$

veya

$$\omega = (4C/m)^{1/2} \left| \sin\left(\frac{1}{2}ka\right) \right| \quad (2.86)$$

elde edilir. Bu ω frekansının k ile değişim ifadesine “dispersiyon” ya da “dağıtkanlık” denir. k 'ya karşı çizilen ω Şekil 2.3’ teki gibidir ve bu şekil “fonon dispersiyon eğrisi” olarak adlandırılır.



Şekil 2.3. Tek atomlu örgü titreşimlerinden elde edilen frekansın dalga vektörüne göre değişimi [69].

Buraya kadar ele alınan tek boyutlu problem, katıların titreşim özelliklerinin basitleştirilmiş bir versiyonudur. Katıların 3 serbestlik bulunması nedeniyle N atom içeren bir katı için ortaya çıkan titreşimler $3N$ dereceye sahiptir. Titreşimler, akustik ve optik fonon dalları olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Akustik dallar, biri boyuna diğer ikisi de enine kutuplanma için olmak üzere üç tanedir. Geriye kalan $3N-3$ dal ise optik dallardır.

Fonon frekanslarının belirlenmesi için kuvvet sabitlerinin belirlenmesi gerekir. Bu amaçla doğrusal tepki (linear response) yöntemi [70] ve sonlu yer değiştirme (finite

displacement) yöntemi [71] kullanılabilir. Doğrusal tepki yöntemi katıyı tedirgin ederek sonuç frekanslarını elde eder. Sonlu yer değiştirme yönteminde ise atomlardan biri yer değiştirir ve sonuçta fonon frekansları elde edilebilir.

Kristallerin termodinamik özelliklerinin belirlenmesinde fononlardan yararlanılabilir ve ab initio fonon hesapları $T = 0K$ ile sınırlıdır. Gibbs serbest enerjisi Denklem 2.87'de verilmiştir.

$$G(T, P) = F(T, V) + PV \quad (2.87)$$

Burada $F(T, V)$, kristalin serbest enerjisidir ve kristal temel durum enerjisi $E(V)$ ile fonon serbest ($F_{\text{phonon}}(T, V)$) enerjilerinin toplamıdır. T , sıcaklık olup fonon serbest enerjisi hesabında etkilidir. Harmonik yaklaşımda her bir ilkel birim hücre için sıcaklığa bağlı iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi ifadeleri aşağıdaki eşitlikler yoluyla hesaplanabilir [72]:

$$E = \frac{1}{2} r \int_0^\infty g(w) (\hbar w) \coth \frac{\hbar w}{2k_B T} dw \quad (2.88)$$

$$F = r k_B T \int_0^\infty g(w) \ln \left[2 \sinh \frac{\hbar w}{2k_B T} \right] dw \quad (2.89)$$

$$S = r k_B \int_0^\infty g(w) \left\{ \left(\frac{\hbar w}{2k_B T} \right) \left[\coth \left(\frac{\hbar w}{2k_B T} \right) - 1 \right] - \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar w}{2k_B T} \right) \right] \right\} dw \quad (2.90)$$

$$C_v = r k_B \int_0^\infty g(w) \left(\frac{\hbar w}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp \left(-\frac{\hbar w}{k_B T} \right)}{\left[\exp \left(-\frac{\hbar w}{k_B T} \right) - 1 \right]^2} dw \quad (2.91)$$

Burada r birim hücrenin serbestlik derecesi, $\hbar$ Planck sabiti, k_B Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında üçlü borürler ailesinin önemli üyeleri olan ve Hirt ve arkadaşları [32] tarafından sırasıyla monoklinik, tetragonal ve hekzagonal yapıda sentezlenmiş bulunan $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiklerinin yanı sıra $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$, $\text{Fe}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşikleri de ele alınmış ve yapısal, elektronik, mekanik ve fonon özellikleri ab initio yöntemleriyle ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [73-75], pseudopotansiyel, düzlem dalga temel setleri ve PAW yöntemi kullanarak ab initio kuantum mekaniksel hesaplamalar ve moleküler dinamik simülasyonlar gerçekleştirebilen gelişmiş bir yazılım paketidir. VASP, DFT kapsamında hem LDA hem de GGA kullanılarak yapılan kuantum mekaniksel hesaplamalara olanak tanır.

Bu çalışmada yapılan yapısal optimizasyonlar VASP kodunda uygulanan yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayalı olarak gerçekleştirilmiştir. GGA yaklaşımı için elektronik değiş tokuş korelasyon etkileşimlerinde Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [40] parametrizasyonu kullanılmıştır. Kesilim enerjisi yapıya bağlı olarak belirlenmiş ve k-uzayında örnekleme için Monkhorst-Pack [76] yöntemi uygulanmıştır. Hesaplanacak kristal yapılar, Bilbao Crystallographic Server [46], güncel literatür kaynakları ve AFLOW-ACONVASP [77, 78] kullanılarak kurulmuştur. Yapılan test hesaplamaları sonucunda; tüm bileşikler için 400 eV kesilim enerjisinin yeterli olduğu belirlenmiştir. Ayrıca farklı k-point grid değerleri için çeşitli testler gerçekleştirilmiş ve kullanılacak değerler her yapı için belirlenmiştir. Tüm yapılar atomlar arası kuvvetler 10^{-5} eV/Å seviyesine inene dek optimize edilmiş ve yapıların kararlı konfigürasyonları elde edilmiştir. Bu işlemlerde, VASP yazılımında ISIF=3 parametresi ile başlangıç simetrisi optimizasyon boyunca korunmuştur.

Elastik sabitler, VASP kodunda uygulanan zor-zorlama yöntemi [50, 51] ile elde edilmiştir. Fonon hesaplamaları için atomlar arası kuvvet sabiti, yapılar için belirlenen k-noktası ağında oluşturulan süper hücrede VASP-DFPT (yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi) kullanılarak PHONOPY [79, 80] kodu yardımıyla hesaplanmıştır. Çalışılan tüm yapıların molekül yapıları VESTA [81] programı kullanılarak görselleştirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Çalışmaya ilişkin bulgular sistematik olarak bu bölümde sunulmuştur. İncelenen bileşikler için sırasıyla yapısal özellikler, mekanik özellikler, elektronik özellikler, titreşimsel özellikler ve termal özellikler var olan literatürle beraber karşılaştırmalı olarak raporlanmıştır. Hesaplamalarda kullanılan parametreler bölüm başlarında her yapı için verilmiştir.

4.1 Fe₄Al₃B₂, Ru₄Al₃B₂ ve Os₄Al₃B₂

Hirt ve arkadaşları [32] tarafından yapılan sentez çalışmasında Ru₄Al₃B₂ bileşiğinin tetragonal (P4/mmm, uzay grubu: 123) yapıda kristallendiği analiz edilmiştir. Bu çalışmadaki kristal parametreleri (bkz. Çizelge 4.1) temel alınarak Fe₄Al₃B₂ ve Os₄Al₃B₂ bileşikler de ilk bu tez çalışmasında irdelenmiştir. Bu şekilde periyodik tabloda VIII. Grup elementlerinden teşkil 4-3-2 sitokiyometri bileşiklerin kararlılıklar ve diğer elektronik ve fiziksel özelliklerinin ortaya konması hedeflenmiştir.

Çalışılan bileşikler için pseudopotansiyel yaklaşımında elementlerin valans elektron konfigürasyonları sırasıyla Fe: 3d⁷ 4s¹, Ru: 3d⁷ 4s¹: 4p⁶ 4d⁷ 5s¹, Os: 5d⁷ 6s¹, Al: 3s² 3p¹ ve B: 2s²2p¹ şeklindedir. Öncelikle ele alınan sistemlerin temel durum seviyesini belirlemek için enerji yakınsamasının minimum 10⁻⁵ eV'ye ulaştığı tespit edilmiştir. Optimize edilmiş yapılar için atom başına kuvvet en fazla 0,001 eV/Å ve 400 eV'lik düzlem dalga enerjisi kesilim değeri temel alınarak elde edilmiştir. Optimize yapı parametrelerinde yapısal, elektronik ve mekanik özellik hesaplamaları için birinci Brillouin bölgesinde Monkhorst-Pack şeması kullanılarak oluşturulan 6×6×15 k-point grid seti kullanılmıştır. Fonon hesaplamaları için atomlar arası kuvvet sabiti, 6x6x4 k-noktası ağında 1x1x3 süper hücrede VASP-DFPT kullanılarak PHONOPY kodunda hesaplanmıştır.

Fe₄Al₃B₂, Ru₄Al₃B₂ ve Os₄Al₃B₂ bileşikler için temel kristalografik yapı parametreleri (uzay grubu ve numarası, Wyckoff baz isimlendirmeleri ve atomik koordinatlar) literatürdeki karşılıklarıyla beraber listelenerek Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Fe₄Al₃B₂, Ru₄Al₃B₂ ve Os₄Al₃B₂ için tetragonal (P4/mmm, uzay grubu no: 123) kristal yapıda atomik koordinatlar.

Bileşik	Atom	WP	<u>Koordinatlar</u>		
			x	y	z
Fe ₄ Al ₃ B ₂	Fe1	4k	0.17783	x	½
	Fe2	4o	0.24581	½	½
	Al1	1c	½	½	0
	Al2	1a	0	0	0
	Al3	4l	0.34472	0	0
	B1	4j	0.30401	x	0
Ru ₄ Al ₃ B ₂	Ru1	4k	0.17640	X	½
			0.17579 ^[32]		½
	Ru2	4o	0.24441	½	½
			0.24425 ^[32]		
	Al1	1c	½	½	0
	Al2	1a	0	0	0
	Al3	4l	0.34690	0	0
			0.34756 ^[32]		
	B1	4j	0.30636	x	0
			0.30550 ^[32]		
Os ₄ Al ₃ B ₂	Os1	4k	0.17655	x	½
	Os2	4o	0.24364	½	½
	Al1	1c	½	½	0
	Al2	1a	0	0	0
	Al3	4l	0.34837	0	0
	B1	4j	0.30784	x	0

4.1.1 Yapısal özellikler

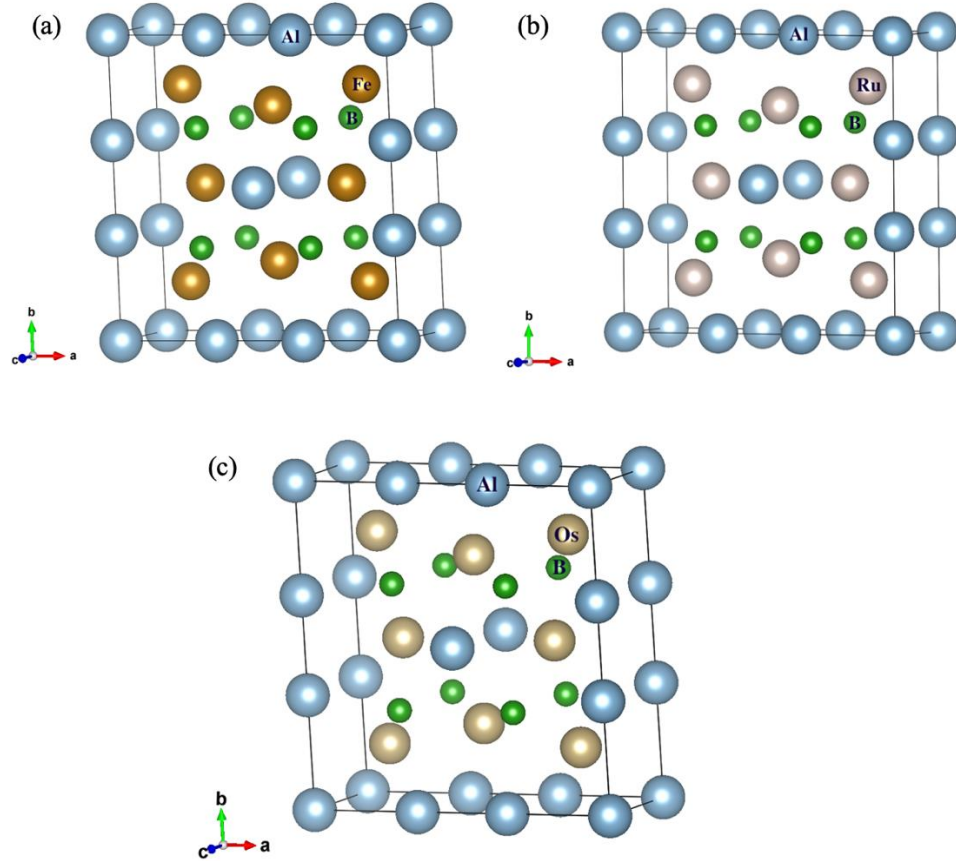
Tetragonal yapıda (uzay grubu 4P/mmm, uzay grubu no:123) kristallenen Fe₄Al₃B₂, Ru₄Al₃B₂ ve Os₄Al₃B₂ üçlü borürlerinin hesaplanan örgü parametreleri, hücre hacimleri ve oluşum enerjileri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Fe₄Al₃B₂, Ru₄Al₃B₂ve Os₄Al₃B₂ için hesaplanan örgü parametreleri (*a* ve *c*, Å), hücre hacmi (*V*₀, Å³) ve oluşum enerjisi (ΔH_f , eV/p.a.).

Bileşik	a	c	c/a	ΔH_f	<i>V</i> ₀	Kaynak
Fe ₄ Al ₃ B ₂	8.082	2.786	0.345	-0.6218	181.97	Bu çalışma
Ru ₄ Al ₃ B ₂	8.533	2.937	0.344	-0.5774	213.83	Bu çalışma
	8.515	2.924			212.01	Deneyssel ^[32]
Os ₄ Al ₃ B ₂	8.608	2.956	0.343	-0.3559	219.00	Bu çalışma

Çizelge 4.2’ de görüldüğü gibi $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için hesaplanan a ve c örgü sabiti değerleri ile birim hücre hacmi literatürde [32] yer alan deneysel çalışma verileri ile oldukça uyumludur. $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için örgü parametreleri ve hacim hesaplamaları ile tüm yapılar için oluşum enerjisi değerleri ilk kez bu çalışmada sunulmuştur.

$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiklerinin kristal yapı görünüşleri Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. (a) $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, (b) $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve (c) $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiklerinin kristal yapı görünüşleri.

Çalışılan borürler için benzer örgü parametreleri gözlenmiş olmakla beraber Ru ve Os içeren bileşiklerin hacmi (V_0), Fe içeren bileşiğe kıyasla daha büyük görünmektedir. Bu durumun Ru ve Os'un daha büyük atomik yarıçaplara sahip olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Tüm incelenen üçlü borürlerin oluşum enerjisi negatiftir, bu da termodinamik olarak kararlı olduklarını gösterir. Hesaplanan değerler Çizelge 4.2’de atom başına (p.a.) olarak listelenmiştir. $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için hesaplanan oluşum enerjisi değerinin -0,6218 eV/p.a ile en düşük değerde olması, bu bileşiğin $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$

(-0,5774 eV/p.a) ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ 'den (-0,3559 eV/p.a) daha kararlı olduğunu göstermektedir. Oluşum enerjisinin negatif oluşu aynı zamanda bileşiklerin deneysel olarak sentezlenebilir olduğunun da göstergesidir. Bu açıdan henüz sentezi bulunmayan $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiklerinin sentezlenebilir olduğu söylenebilir.

4.1.2 Mekanik özellikler

$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ üçlü borür bileşikleri için zor-zorlama yöntemi kullanılarak tek kristal için ikinci dereceden elastik sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplanan elastik sabitler Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için hesaplanan elastik sabitler (C_{ij} , GPa).

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$	392.48	128.43	118.31	400.44	124.96	129.50
$\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$	415.02	152.80	115.91	478.43	96.01	95.82
$\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$	444.15	174.90	151.42	468.27	95.38	87.30

C_{11} , C_{22} (tetragonal yapılarda $C_{11}=C_{22}$) ve C_{33} sabitleri sırasıyla x, y ve z yönlerinde sıkıştırılabilirliğin bir göstergesi olup C_{ii} değerinin artması ilgili yönde sertliğin artması ve aynı zamanda sıkıştırılabilirliğin azalması anlamına gelmektedir. Çizelge 4.3'ten anlaşılabileceği üzere incelenen bileşiklerde C_{11} en büyük değeri $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için almıştır. Bu nedenle incelenen yapılar içinde, x ve y eksenleri boyunca, z-eksenine göre $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ 'nin sertliğinin en fazla, sıkıştırılabilirliğinin en düşük olduğu söylenebilir. $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiğinin ise hem C_{11} hem de C_{33} için nispeten daha küçük değerleri almış olması tüm eksenler boyunca sıkıştırılabilirliği diğerlerine göre en yüksek ve en yumuşak malzeme olduğunu gösterir. C_{44} , C_{55} (tetragonal yapılarda $C_{44}=C_{55}$) ve C_{66} sabitleri sırasıyla (100), (010) ve (001) kristal düzlemlerindeki kayma modüllerini temsil eder. Çizelge 4.3'e göre bu sabitler için en yüksek değerleri $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ almıştır ve bu nedenle incelenen yapıda verilen bileşikler arasında kaymaya bağlı deformasyona en az eğilime sahip olan bileşiktir.

Hesaplanmış olan ikinci dereceden elastik sabitler malzemelerin mekanik kararlılığının belirlenmesinde kullanılabilir. Tetragonal yapıda olan $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$,

$\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ üçlü borürlerinin mekanik kararlılık şartlarını sağladığı, mekanik olarak kararlı olduğu belirlenmiştir.

$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiklerine ait Bulk modülü, Shear modülü, Young modülü, Pugh oranı ve Poisson oranı değerleri; Voigt-Reuss-Hill yaklaşımına göre hesaplanmış ve Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşikleri için hesaplanan Bulk modül (B , GPa), Shear modülü (G , GPa), Pugh oranı (B/G), Shear/Bulk oran Young modülü (E , GPa) ve Poisson oranı(ν).

		Voigt	Reuss	Hill
$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$	B	212.83	212.832	212.833
	G	130.58	130.304	130.440
	B/G	1.63	1.633	1.632
	G/B	0.613	0.612	0.613
	E	325.22	324.656	324.937
	ν	0.25	0.246	0.246
$\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$	B	230.86	230.709	230.783
	G	119.16	112.228	115.693
	B/G	1.94	2.056	1.995
	G/B	0.52	0.49	0.50
	E	305.00	289.708	297.386
	ν	0.28	0.291	0.285
$\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$	B	256.89	256.893	256.893
	G	114.20	108.297	111.248
	B/G	2.25	2.372	2.309
	G/B	0.444	0.422	0.433
	E	298.38	284.862	291.645
	ν	0.31	0.315	0.311

Bulk modülü ve shear modülü, bir kristalin sırasıyla hacim ve şekil değişikliklerine karşı direncini tanımlar [82]. Çizelge 4.4 incelendiğinde hesaplanan bulk modülleri arasındaki ilişkinin $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2 > \text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2 > \text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ şeklinde olduğu görülür. Buna göre $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiği sıkıştırmaya karşı en yüksek dirence sahip olan bileşiktir. Bununla birlikte, shear modülü için hesaplanan değerler arasındaki ilişki $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2 >$

$Ru_4Al_3B_2 > Os_4Al_3B_2$ şeklinde olup bulk modülü ile ters bir değişim gösterir. Daha yüksek bir shear modülü genellikle daha güçlü kovalent bağ ve kesme kuvvetlerine karşı gelişmiş sertlik anlamına gelir. Buna göre $Fe_4Al_3B_2$ kesme kuvvetleri karşısında daha büyük dayanım gösterir. Young modülü bir malzemenin sertliğini ve tek eksenli elastik deformasyona karşı direncini ölçer. Üç bileşik arasında Young modülü değeri en yüksek olan $Fe_4Al_3B_2$ bileşiğidir. Bu, $Fe_4Al_3B_2$ bileşiğinin elastik deformasyona karşı en büyük dirence sahip olduğunu ve incelenen borürler arasında en sert olanı olduğunu gösterir. $Os_4Al_3B_2$ en düşük Young modülü ile incelenen yapılar içinde en yüksek esnekliğe sahiptir. Çizelge 4.4'te verilen sonuçlar, bulk modülünün geçiş metalinin artan atom numarasıyla tutarlı bir artış sergilediğini, shear ve Young modülünün ise bir düşüş gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Pugh oranı (B/G) bir malzemenin kırılabilirliğinin veya sünekliğinin bir göstergesidir. B/G oranının 1,75'ten büyük olması sünek davranışı gösterirken, 1,75'in altındaki değerler kırılabilir davranışı gösterir. Bu oran $Ru_4Al_3B_2$ için 1.995, $Os_4Al_3B_2$ için 2.309 olup bu malzemelerin sünek davranış sergilediğini göstermektedir. $Fe_4Al_3B_2$ için ise Pugh oranı 1.632 değerindedir ve $Fe_4Al_3B_2$ bileşiği kırılabilir yapıdadır. İncelenen bileşiklerde, geçiş metallerinin atom numarası arttıkça, bileşiklerin sünek davranışının da farklılaştığı dikkat çekmektedir.

Tipik olarak, kovalent malzemeler yaklaşık 0.1 Poisson oranı sergilerken, iyonik malzemeler 0.25'e yakın bir Poisson oranına sahiptir. Poisson oranının 0.33 civarında olması metalik bağların baskın olduğu anlamına gelir. $Fe_4Al_3B_2$, $Ru_4Al_3B_2$ bileşikleri için hesaplanan Poisson oranı değerleri, atomik bağın doğası gereği ağırlıklı olarak iyonik olduğunu göstermektedir. $Os_4Al_3B_2$ bileşiği için ise metalik bağın baskın olduğu söylenebilir. Ayrıca Poisson oranı, merkezi kuvvetlerin teorik alt sınırı 0,25 ve üst sınırı 0,5 olan bağ kuvvetlerinin özellikleri hakkında fikir vermektedir. Gözlenen değerler, merkezi kuvvetlerin bu malzemelerde önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Ayrıca, kovalent malzemeler için yaklaşık 1,1 ve iyonik malzemeler için 0,8 olan G/B oranı, $Fe_4Al_3B_2$, $Ru_4Al_3B_2$ bileşiklerinde iyonik bağın baskın olduğunu desteklemektedir. $Os_4Al_3B_2$ bileşiği en yüksek Poisson oranı değerine sahiptir ve bu da en sünek malzeme olduğunu doğrulamaktadır.

Ses hızı ve Debye sıcaklığı iki önemli termodinamik parametredir ve $Fe_4Al_3B_2$, $Ru_4Al_3B_2$ ve $Os_4Al_3B_2$ üçlü borürleri için hesaplanarak Çizelge 4.5' te listelenmiştir.

Çizelge 4.5. $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için hesaplanan boyuna ses hızı (v_l , m/s), enine ses hızı (v_t , m/s), ortalama ses hızı (v_m , m/s) ve Debye sıcaklığı (Θ_D , K).

Bileşik	v_l	v_t	v_m	Θ_D
$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$	8063	4683	5196	715.4
$\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$	6994	3834	4274	557.7
$\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$	5563	2915	3260	422.0

Yüksek Debye sıcaklığı, yüksek termal iletkenliğin göstergesidir ki bu da daha güçlü atomik etkileşimler ve daha yüksek fonon frekansları demektir. Çizelge 4.5 incelendiğinde $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ 'nin en yüksek Debye sıcaklığına sahip olduğu görülür ve bu sebeple en yüksek termal iletkenliğe sahip olması beklenir. $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ 'nin ise Debye sıcaklığının ise en düşük olması sebebiyle en düşük termal iletkenliğe sahip olduğu söylenebilir. Ses hızları incelendiğinde $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ en düşük ses hızlarına sahiptir, bu da daha yüksek süneklik ve deformasyona karşı daha az direnç göstereceği şeklinde yorumlanabilir.

$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ üçlü borürleri için shear anizotropi faktörleri (A_i , $i=1,2,3$), bulk ve shear modüllerinin yüzde anizotropisi (A_B ve A_G) ile evrensel anizotropi indeksi (A^U) hesaplanarak Çizelge 4.6'da verilmiştir.

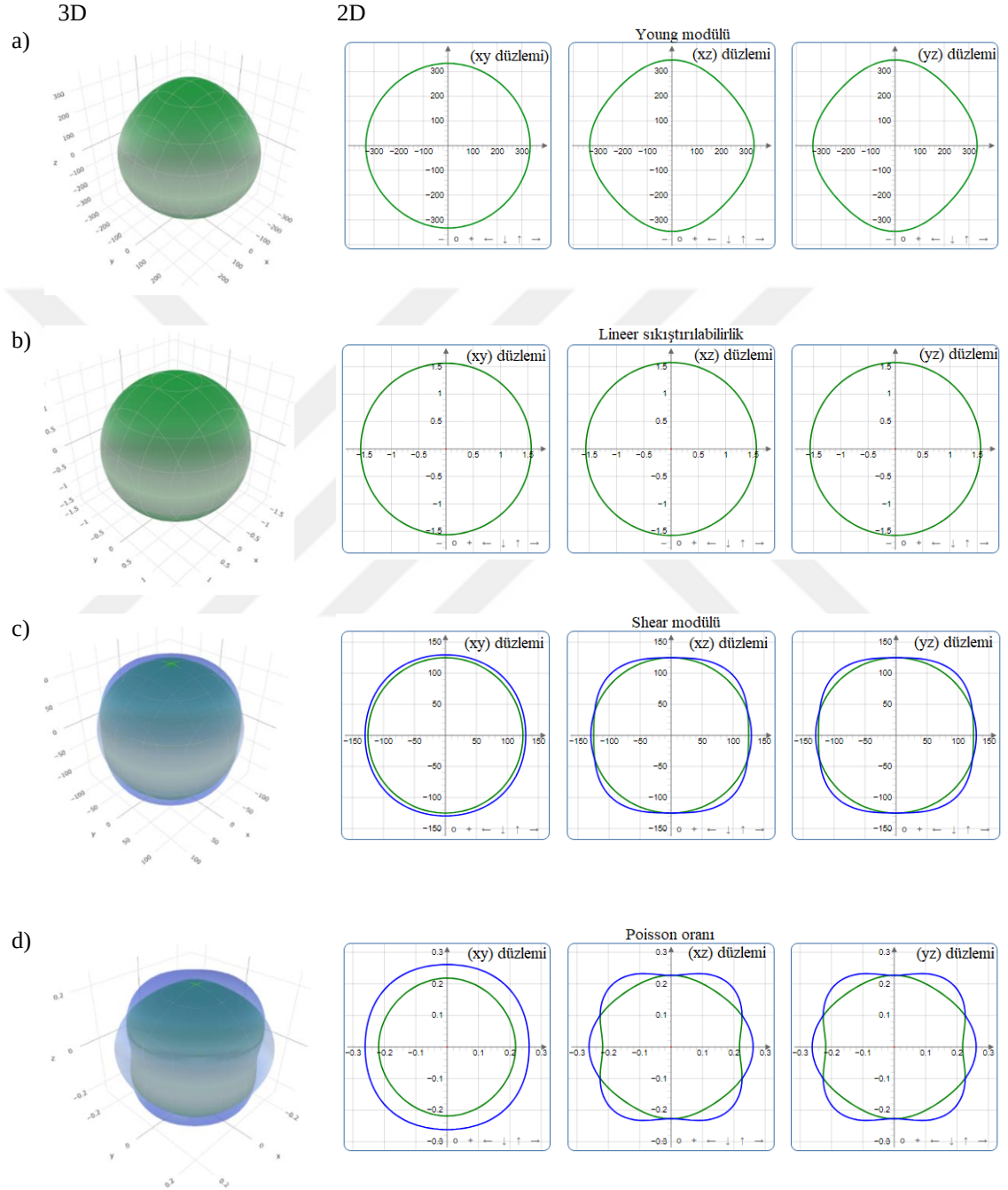
Çizelge 4.6. $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için hesaplanan shear anizotropi faktörleri (A_1 , A_2 , A_3), bulk ve shear anizotropisi (% olarak A_B ve A_G) ve evrensel anizotropi indeksi (A^U).

Bileşik	A_1	A_2	A_3	A_B	A_G	A^U
$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$	0.90	0.90	0.98	0	0.11	0.01
$\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$	0.58	0.58	0.73	0.03	2.99	0.31
$\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$	0.82	0.82	0.65	0	2.65	0.27

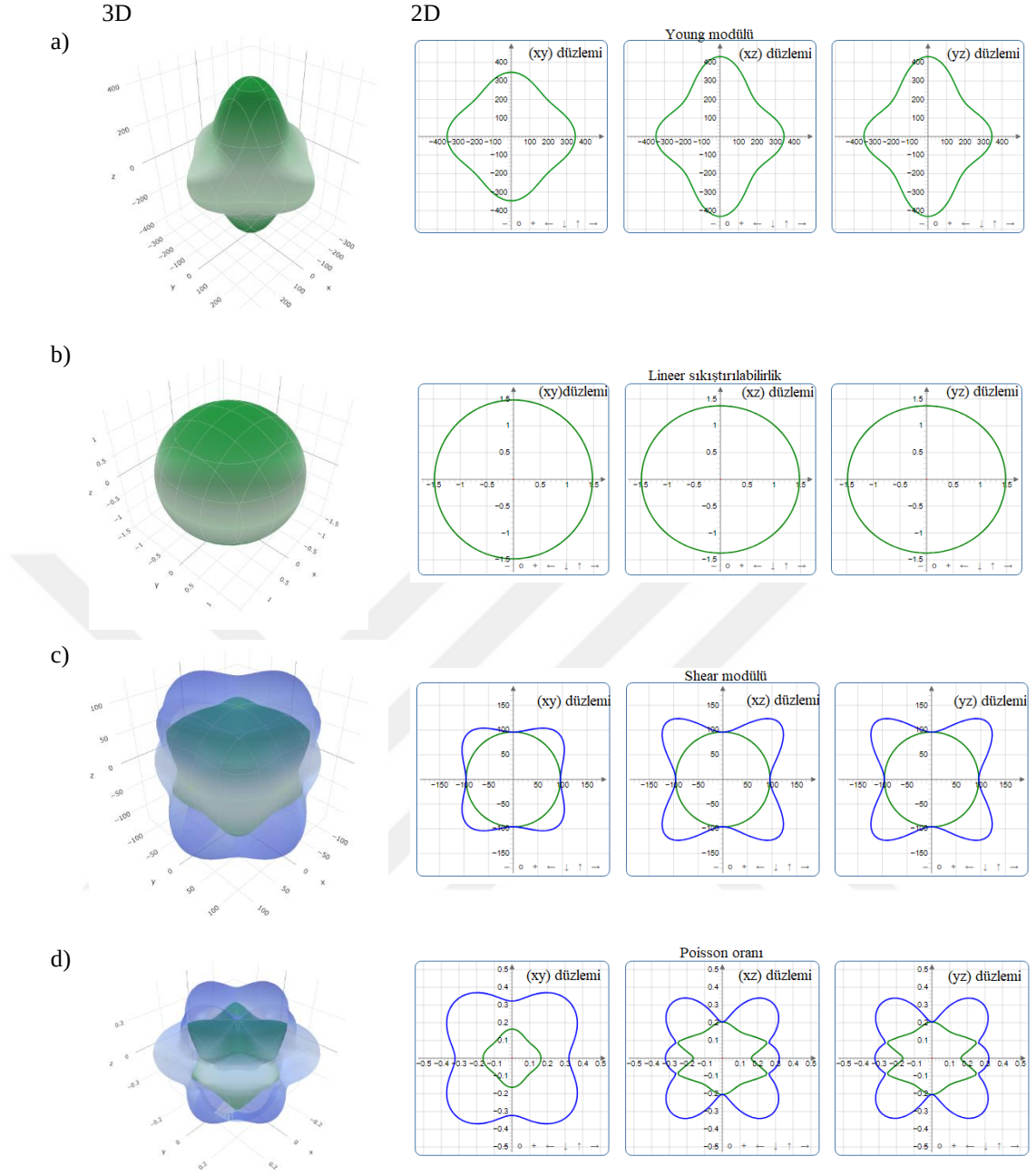
Elastik anizotropi, malzemelerde mekanik performans, kırılma davranışı ve fonon taşınımında önemli bir rol oynar. Yüzde bulk modülü anizotropisi $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için sıfır olup bu bileşiklerin izotropik davranışı sergilemesi beklenmektedir. $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için de bu değer sıfıra çok yakın olup bileşiğin neredeyse izotropik yığın davranışı sergilediğini gösterir. Yüzde shear modülü anizotropi değerleri yüzde bulk

modülü değerlerinden daha yüksektir, ancak $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiği için sıfıra çok yakındır ve bu nedenle bileşik neredeyse izotropiktir.

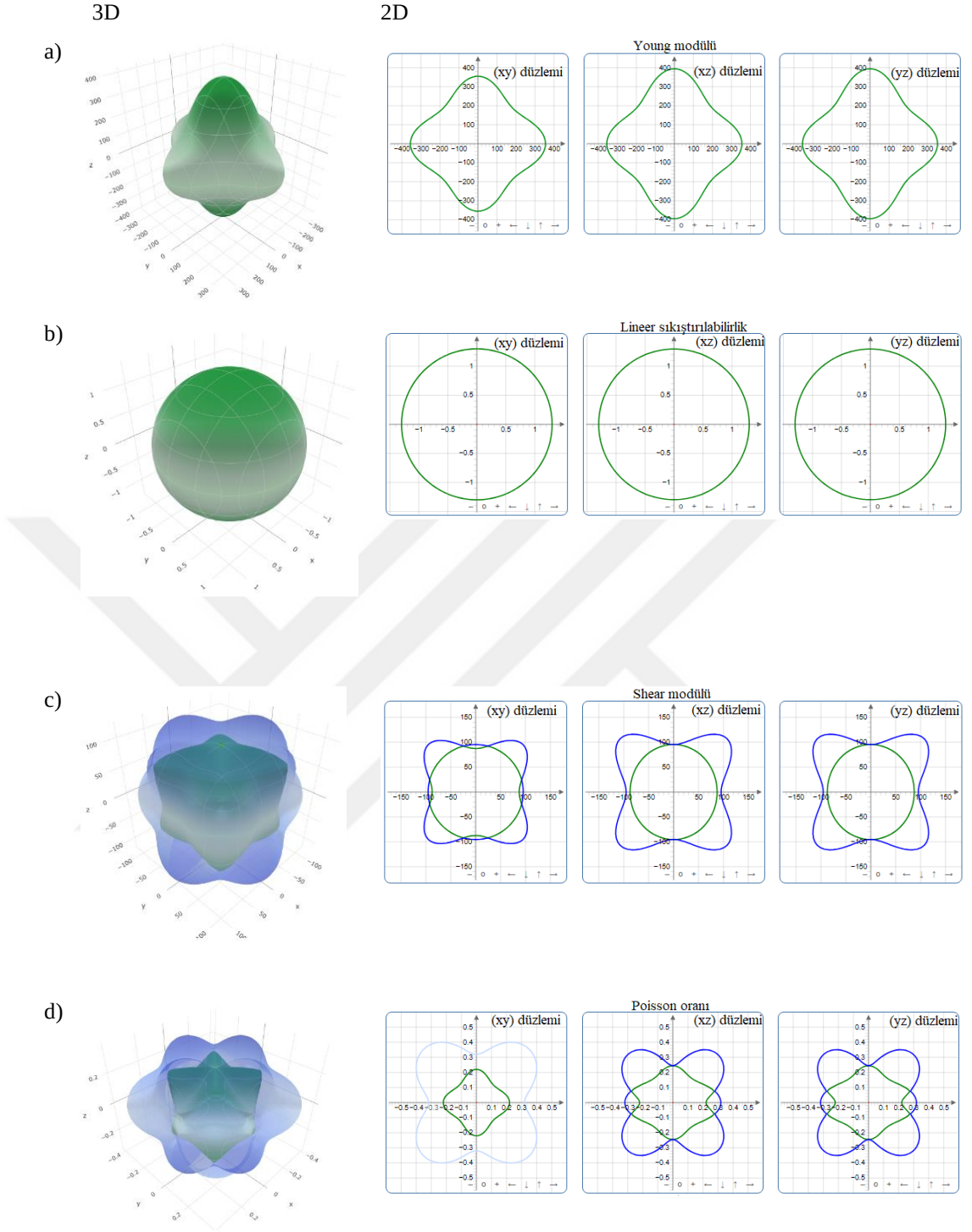
Çalışılan bileşiklerin elastik özellikleri ELATE yazılımı kullanılarak üç boyutlu (3D) ve iki boyutlu (2D) olarak görselleştirilmiş ve Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.2. $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiği için 3D ve 2D yöne bağlı a) Young modülü, b) lineer sıkıştırılabilirlik, c) shear modülü ve d) Poisson oranı.



Şekil 4.3. $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiği için 3D ve 2D yöne bağlı a) Young modülü, b) lineer sıkıştırılabilirlik, c) shear modülü ve d) Poisson oranı.



Şekil 4.4. $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiği için 3D ve 2D yöne bağlı a) Young modülü, b) lineer sıkıştırılabilirlik, c) shear modülü ve d) Poisson oranı.

Young modülü, kayma modülü, doğrusal sıkıştırılabilirlik ve Poisson oranı için bu 3D grafiklerden çıkarılan maksimum ve minimum değerler Çizelge 4.7 'da verilmiştir.

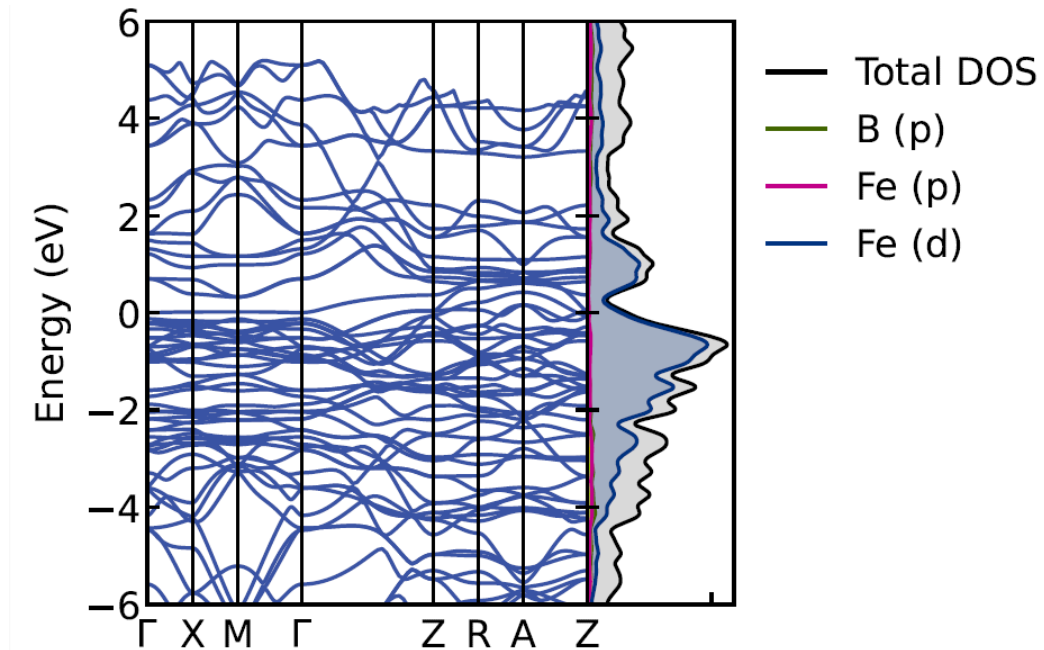
Çizelge 4.7. $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için hesaplanan young modülü (E, GPa), lineer sıkıştırılabilirlik (β , TPa^{-1}), shear modülü (G, GPa) ve Poisson oranının (ν) en küçük ve en büyük değerleri.

Bileşik	$E_{\min}$	$E_{\max}$	$\beta_{\min}$	$\beta_{\max}$	$G_{\min}$	$G_{\max}$	$\nu_{\min}$	$\nu_{\max}$
$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$	316.29	346.7	1.5622	1.5741	124.96	138.95	0.21556	0.2725
$\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$	252.78	431.11	1.3726	1.4809	95.824	162.58	0.13223	0.45422
$\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$	247.25	394.2	1.2958	1.2984	87.295	151.65	0.16229	0.4981

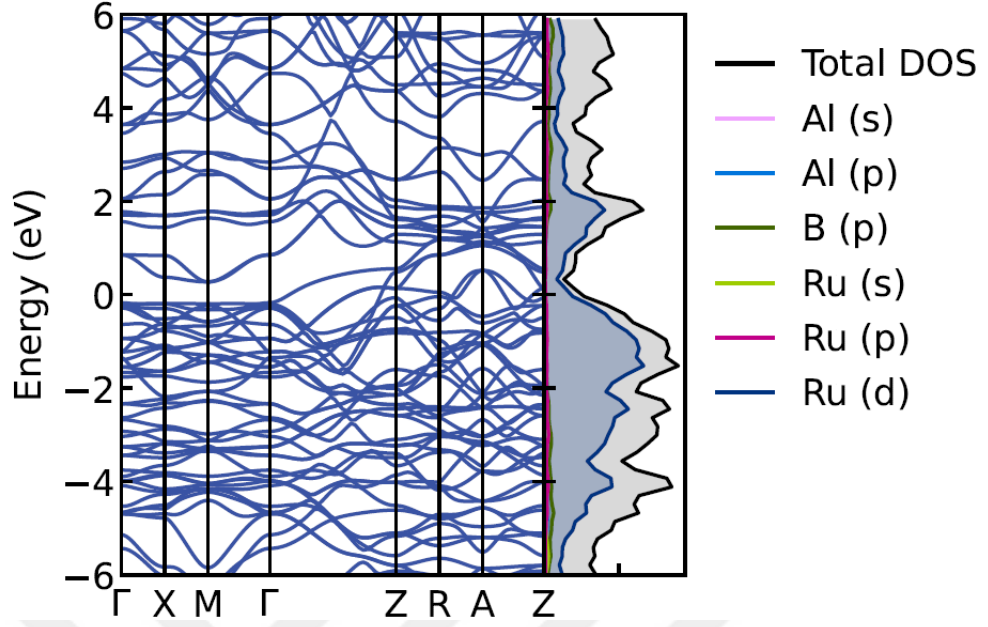
3D gösterimlerde izotropik malzemeler için mükemmel bir küresel şekil beklenmektedir ve küresellikten sapmanın ise anizotropik mekanik davranışın bir göstergesi olduğu bilinmektedir. Şekil 4.3 incelendiğinde $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiği için şekillerin küresellikten çok az saptığı, lineer sıkıştırılabilirlikte ise küresel olduğu göze çarpmaktadır. Bu sonuç $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için izotropik indekslerle de uyumludur.

4.1.3 Elektronik özellikler

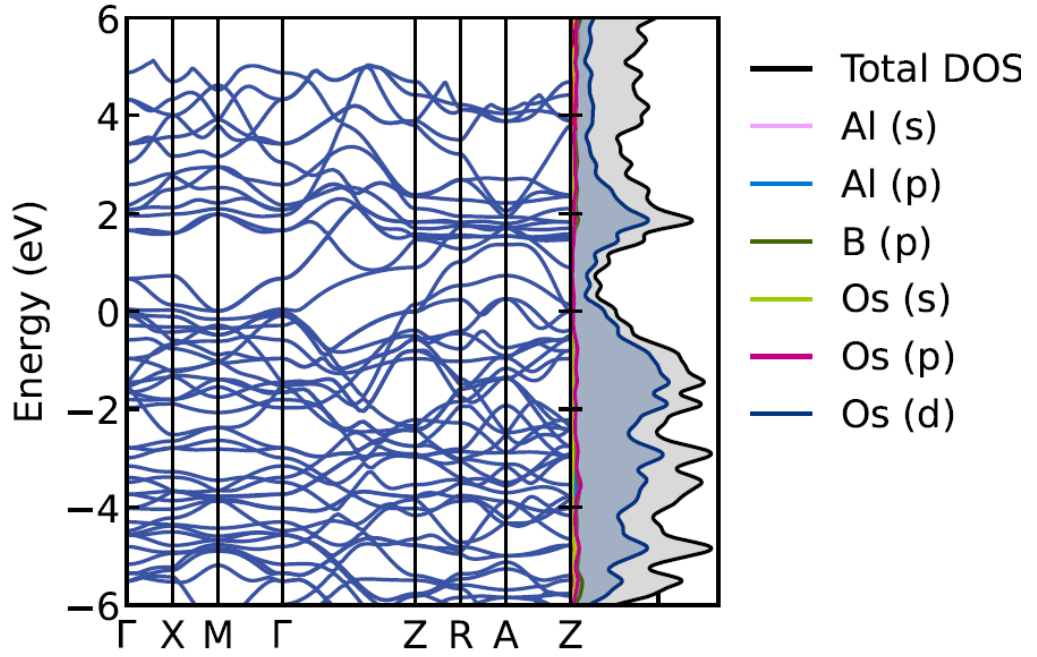
$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiklerinin elektronik yapılarının anlaşılabilmesi amacıyla elektronik band yapıları ile kısmi durum yoğunlukları (PDOS), hesaplanan temel durum örgü sabitleri kullanılarak ve Fermi seviyeleri sıfır olarak alınarak yüksek simetri noktaları boyunca çizdirilmiştir. Çizdirilen elektronik band grafikleri ve durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.5. $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiğine ait elektronik band yapısı grafiği ve durum yoğunlukları.



Şekil 4.6. $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiğine ait elektronik band yapısı grafiği ve durum yoğunlukları.

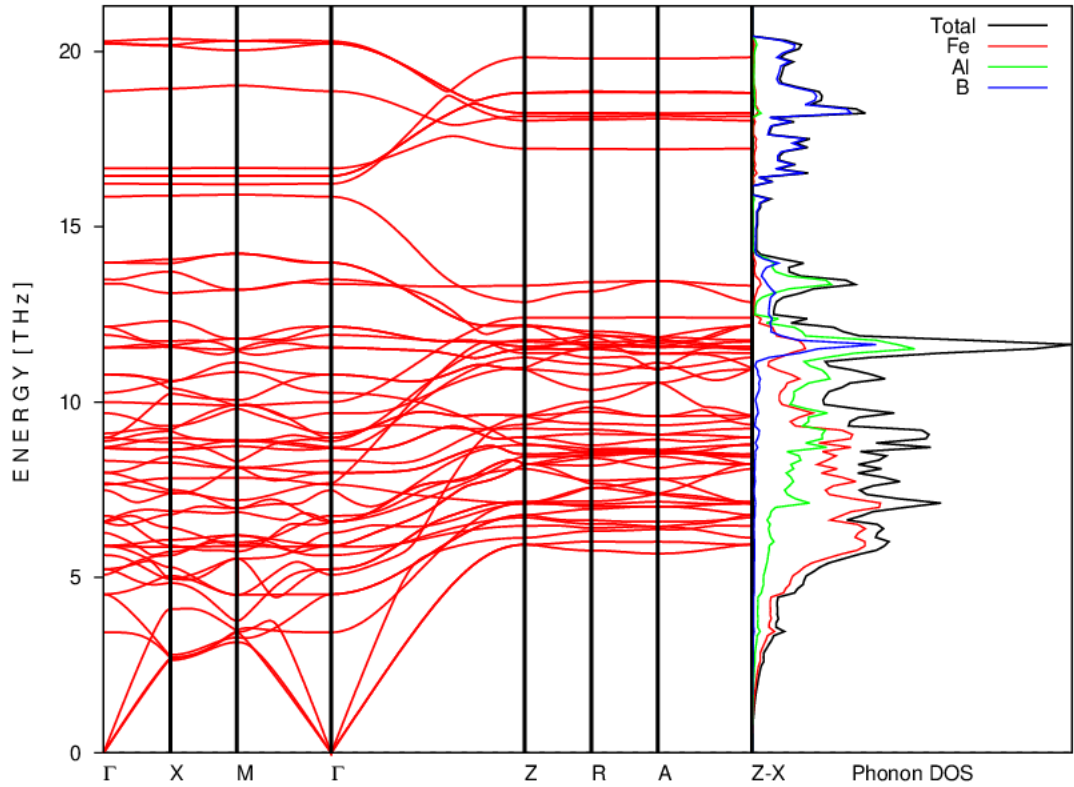


Şekil 4.7. $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiğine ait elektronik band yapısı grafiği ve durum yoğunlukları.

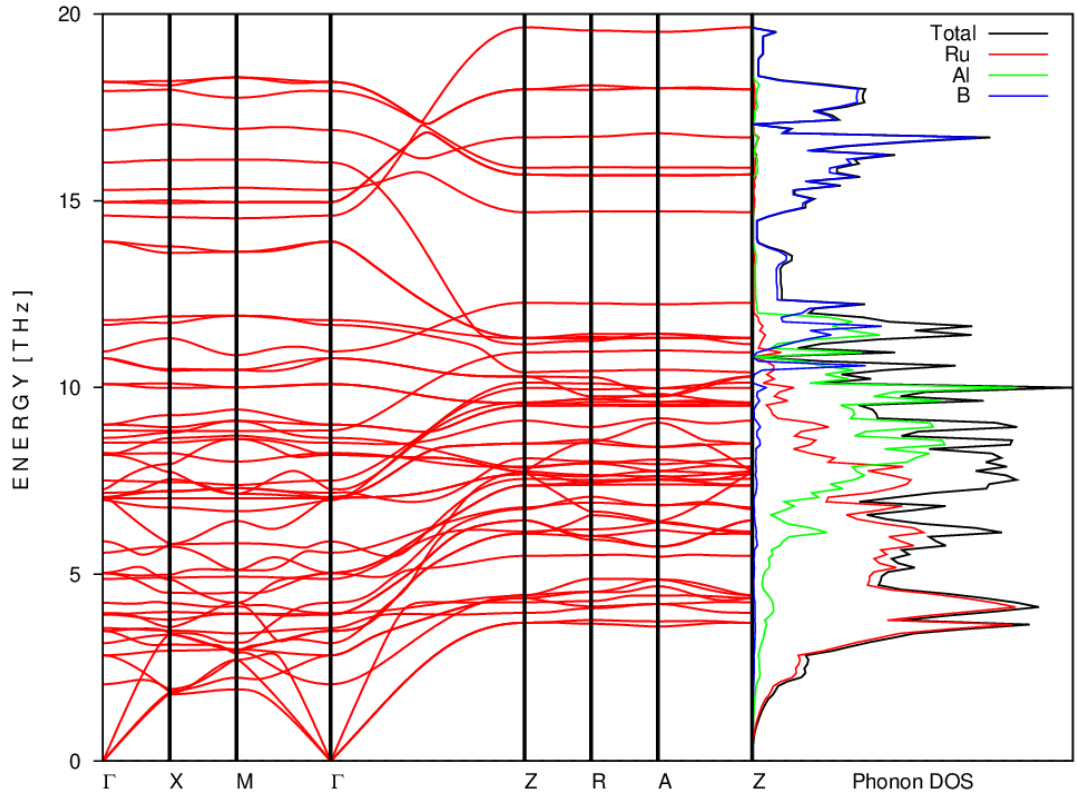
$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiklerine ait elektronik band yapıları incelendiğinde her üç bileşikte de Fermi seviyesini ($E_F = 0$ eV) geçen bantlar bulunduğu görülmektedir. Band aralığı bulunmaması ve üzerinde çalışılan bu üçlü borürlerin metalik doğasına işaret etmektedir. Fermi seviyesindeki toplam DOS, iletim elektronlarının varlığını doğrulayan önemli bir değerdir. Fermi seviyesi yakınında Fe/Ru/Os-d durumları baskındır, bu da d-yörünge elektronlarının elektriksel iletkenlikte önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Al-p ve B-p durumlarının esas katkısının daha düşük enerji bölgelerinde bulunması elektronik iletimde küçük bir rol oynadığının göstergesidir.

4.1.4 Titreşimsel ve termal özellikler

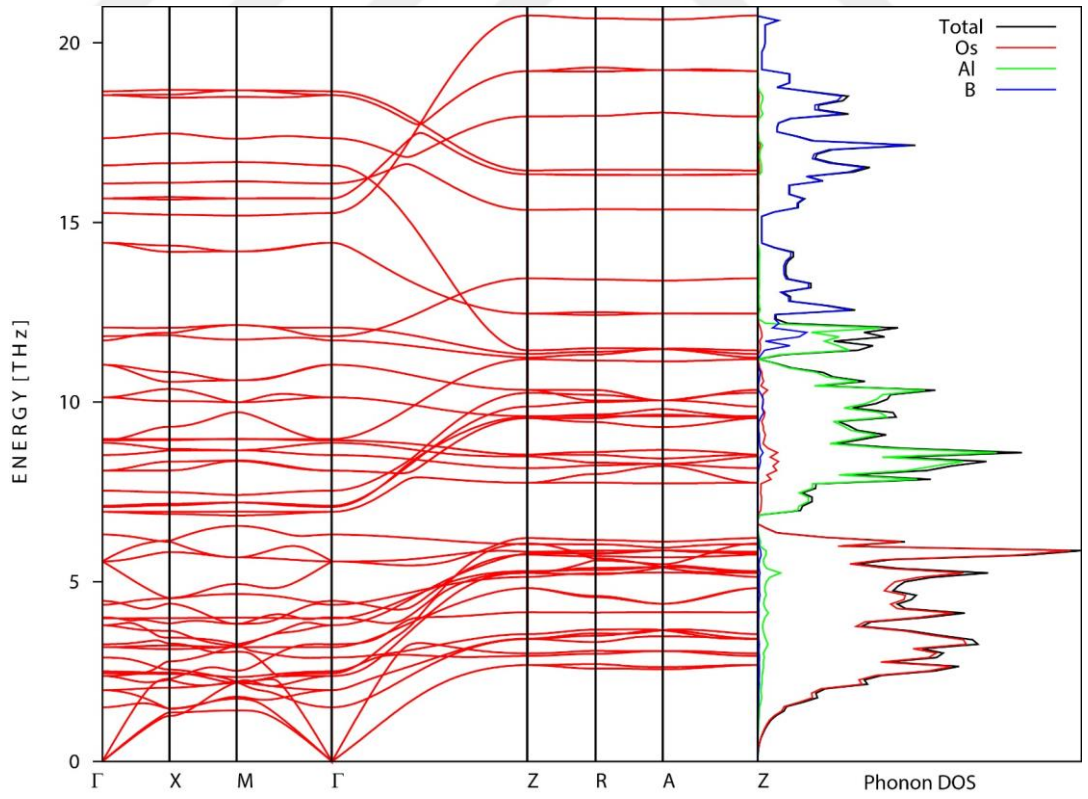
Atom titreşimleri kararlılık için önemli bir tahmin yöntemidir. Bu nedenle $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiklerinin titreşimsel özellikleri incelenerek fonon dağılımları sırası ile Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.8. $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiğinin fonon dağılımı.



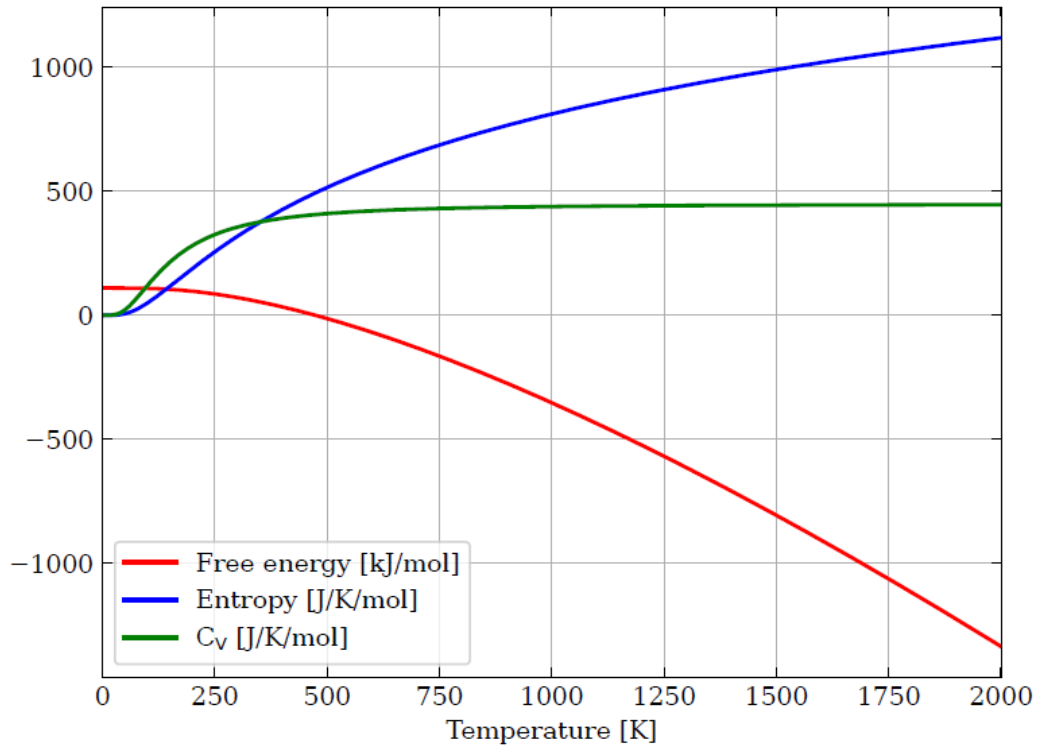
Şekil 4.9. $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiğinin fonon dağılımı.



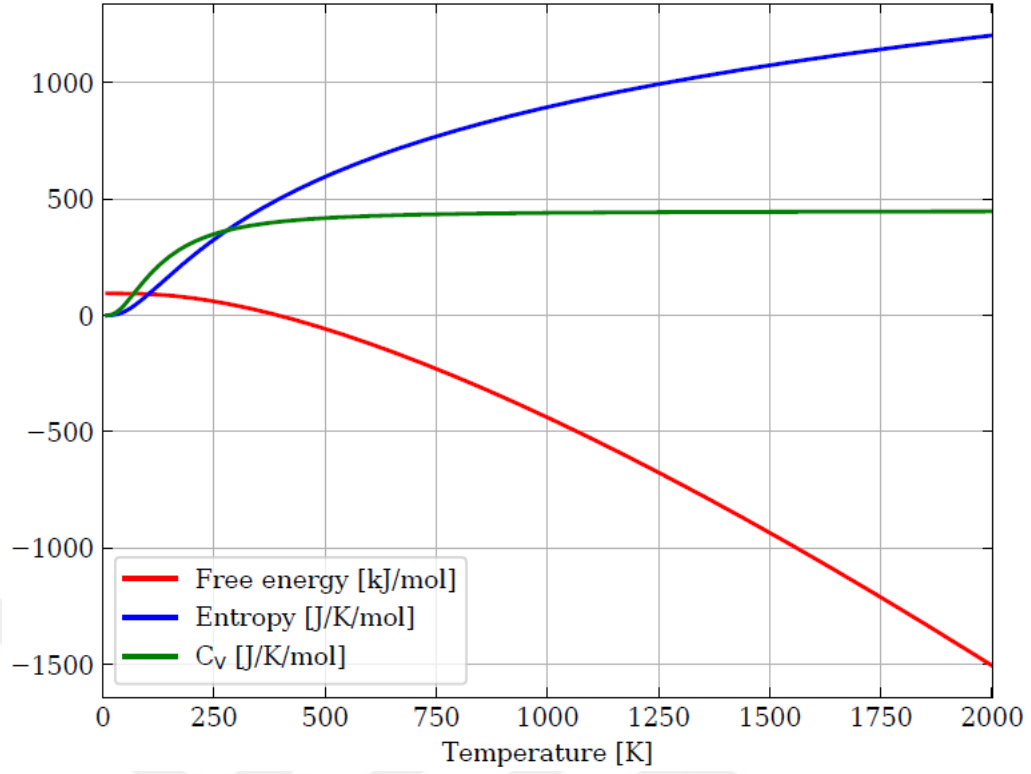
Şekil 4.10. $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiğinin fonon dağılımı.

$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiklerine ait fonon dağılımları incelendiğinde negatif titreşim modunun olmadığı gözlenmektedir. Negatif titreşim modunun olmaması malzemenin titreşimsel olarak kararlı olduğunun göstergesidir. Buna dayanarak bileşiklerin titreşimsel olarak kararlı olduğu söylenebilir. $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ fonon dağılımına göre akustik dalları Ru, alt ve orta optik dalları Ru ve Al, üst optik dalları ise B atomlarından gelen titreşimler domine etmektedir. $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için akustik dallarda Fe, alt optik dallarda Fe ve Al, orta optik dallarda Al ve üst optik dallarda da B elementlerinin titreşimlerinin ağırlıklı olarak katkı sağladığı görülmektedir. $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için akustik dallarda ve alt optik dallarda Os, orta optik dallarda Al, üst optik dallarda ise B elementlerinin titreşimlerinin ağırlıklı olarak katkı sağladığı görülmektedir.

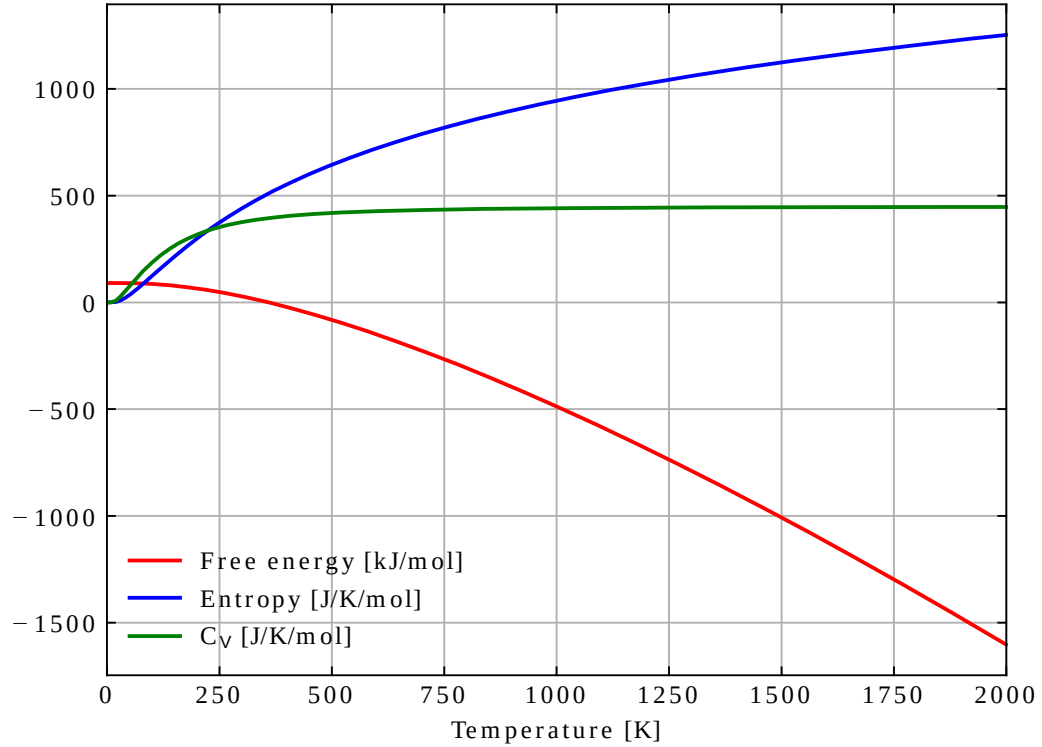
$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşikleri için sabit hacimde serbest titreşim enerjisi, entropi ve ısı sığasının (C_V) sıcaklıkla değişim grafikleri çizdirilmiş ve sırasıyla Şekil 4.11, 4.12 ve 4.13'te verilmiştir. Bu özellikler, malzemenin termal kararlılığını ve farklı sıcaklıklardaki davranışını anlamak için gereklidir.



Şekil 4.11. $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için serbest titreşim enerjisi (kJ/mol), entropi (J/K/mol) ve ısı sığasının (J/K/mol) sıcaklıkla değişim grafikleri.



Şekil 4.12. $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için serbest titreşim enerjisi (kJ/mol), entropi (J/K/mol) ve ısı sığasının (J/K/mol) sıcaklıkla değişim grafikleri.



Şekil 4.13. $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için serbest titreşim enerjisi (kJ/mol), entropi (J/K/mol) ve ısı sığasının (C_v , J/K/mol) sıcaklıkla değişim grafikleri.

Grafikler incelendiğinde tüm bileşiklerde sıcaklık artışı ile birlikte serbest enerjinin (Free energy) düzenli bir azalış gösterdiği görülmektedir. $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için serbest enerjinin, sıcaklık artışıyla, diğerler borürlere göre daha hassas bir şekilde, keskin bir azalma sergilediği görülmektedir. Sistemlerin sıcaklıklarının artmasıyla düzensizliğin artması beklenir. Her üç bileşik için de sıcaklık artışına bağlı olarak, beklendiği şekilde, entropi artmaktadır. $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için entropi artışı daha kontrollü gerçekleşirken $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ için entropi hızlı ve dik bir artış eğilimi sergilemiştir. Bu durum, $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ yapısal düzenin sıcaklık artışına karşı daha dirençli olduğunu, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bileşiğinin ise yüksek sıcaklıklarda hızlı bir yapısal düzensizlik kazandığını göstermektedir. Isı kapasitesi (C_v) düşük sıcaklıklarda, fonon titreşimlerinin baskın katkıda bulunduğu Debye T^3 yasasıyla uyumludur. Yüksek sıcaklıklarda ise C_v ısı kapasitesi neredeyse sabit bir değer olarak Dulong-Petit limitine yaklaşmaktadır.

4.2 $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$

Hirt ve arkadaşları [32] tarafından yapılan sentez çalışmasında $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiğinin monoklinik (P2/m, uzay grubu: 10) yapıda kristallendiği analiz edilmiştir. Bu çalışmadaki kristal parametreleri (bkz. Çizelge 4.8) temel alınarak Ru ve Os geçiş metallerini içeren 3-2-2 stokiometriye sahip $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşikleri de ilk bu tez çalışmasında irdelenmiştir.

Temel durum enerji minimizasyonu için Bölüm 4.1’de anlatılan parametreler bu bileşikler içinde uygulanmıştır. Monoklinik yapıya bağlı Monkhorst-Pack şeması için $8 \times 15 \times 4$ k-point grid kullanılmıştır. Fonon hesaplamaları için atomlar arası kuvvet sabiti, $4 \times 4 \times 4$ k-noktası ağında $2 \times 3 \times 1$ süper hücrede VASP-DFPT kullanılarak PHONOPY kodunda hesaplanmıştır.

$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için Wyckoff konumu ve atomik koordinatlar literatürdeki karşılıklarıyla beraber listelenerek Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Fe₃Al₂B₂, Ru₃Al₂B₂ ve Os₃Al₂B₂ için monoklinik (P2/m, uzay grubu no: 10) kristal yapıda atomik koordinatlar.

Bileşik	Atom	WP	Atomik Koordinatlar		
			x	y	z
Fe ₃ Al ₂ B ₂	Fe1	2n	0.22919	$\frac{1}{2}$	0.05012
			0.22925 ^[32]		0.04897 ^[32]
	Fe2	2n	0.95915	$\frac{1}{2}$	0.27825
			0.96072 ^[32]		0.27931 ^[32]
	Fe3	2n	0.44418	$\frac{1}{2}$	0.34205
			0.44646 ^[32]		0.34331 ^[32]
	Al1	2m	0.59898	0	0.15601
			0.60020 ^[32]		0.15615 ^[32]
	Al2	2m	0.76671	0	0.48766
			0.76650 ^[32]		0.48896 ^[32]
	B1	2m	0.22329	0	0.24243
			0.22590 ^[32]		0.24110 ^[32]
	B2	2m	0.96896	0	0.09910
			0.97040 ^[32]		0.09860 ^[32]
Ru ₃ Al ₂ B ₂	Ru1	2n	0.24256	$\frac{1}{2}$	0.03913
	Ru2	2n	0.95134	$\frac{1}{2}$	0.28747
	Ru3	2n	0.44357	$\frac{1}{2}$	0.34044
	Al1	2m	0.60369	0	0.16115
	Al2	2m	0.76899	0	0.49069
	B1	2m	0.21714	0	0.23958
	B2	2m	0.97150	0	0.10133
Os ₃ Al ₂ B ₂	Os1	2n	0.22919	$\frac{1}{2}$	0.05012
	Os2	2n	0.95915	$\frac{1}{2}$	0.27825
	Os3	2n	0.44418	$\frac{1}{2}$	0.34205
	Al1	2m	0.59898	0	0.15601
	Al2	2m	0.76575	0	0.48766
	B1	2m	0.22329	0	0.24243
	B2	2m	0.96896	0	0.09909

4.2.1 Yapısal özellikler

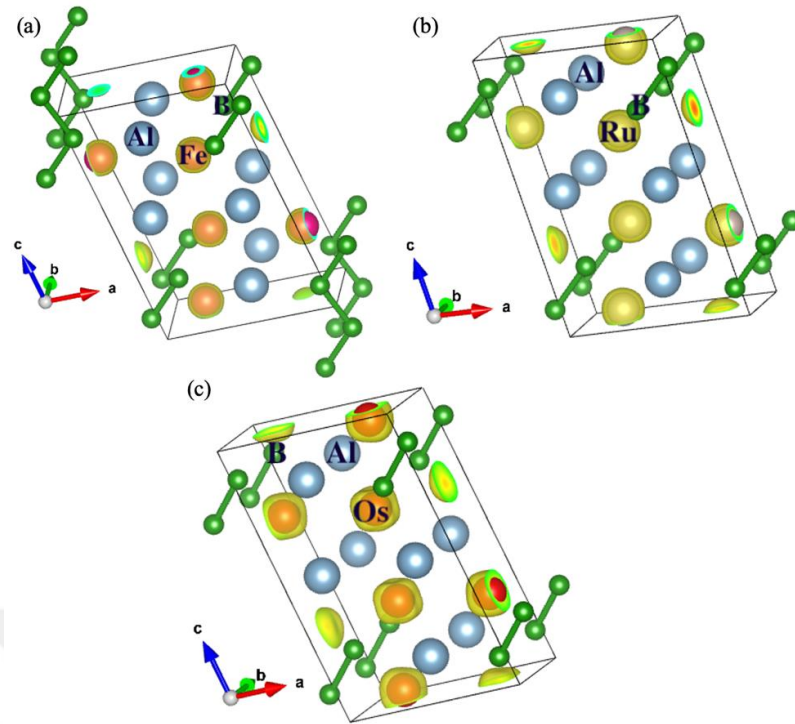
Monoklinik yapıda (uzay grubu P2/m, uzay grubu no:10) kristallenen $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ üçlü borürlerinin hesaplanan örgü parametreleri, hücre hacimleri ve oluşum enerjileri Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.9. $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için hesaplanan örgü parametreleri (a , b ve c , Å), hücre hacmi (V_0 , Å³) ve oluşum enerjisi (ΔH_f , eV/p.a.).

Bileşik	a	b	c	c/a	ΔH_f	V_0	Kaynak
$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$	5.7107	2.7764	8.7269	1.528	-0.6224	136.8	Bu çalışma
	5.7236	2.8567	8.7229			141.03	Deneysel ^[32]
$\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$	5.9741	2.9165	9.2652	1.551	-0.4929	159.6	Bu çalışma
$\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$	5.9779	2.9185	9.2733	1.551	-0.2264	159.9	Bu çalışma

Çizelge 4.9’de görüldüğü gibi $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiği için hesaplanan örgü parametreleri deneysel sonuçlarla [32] uyum göstermektedir. $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşikleri için örgü parametreleri ve her üç bileşik için oluşum enerjileri ilk kez bu çalışmada hesaplanmıştır. $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için örgü parametreleri değerleri birbirlerine çok yakın olduğu gözlenmiştir ancak Ru ve Os içeren bileşiklerin hacmi (V_0), Fe içeren bileşiğe kıyasla daha büyük görünmektedir. Bu durum Ru ve Os’un daha büyük atomik yarıçaplara sahip olmasıyla açıklanabilir. Tüm incelenen üçlü borürlerin oluşum enerjisi negatiftir, bu da termodinamik olarak kararlı olduklarını gösterir. $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için hesaplanan oluşum enerjisi değerinin -0,6224 eV/p.a ile en düşük değerde olması, bu bileşiğin $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ (-0,4929 eV/p.a) ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ’den (-0,2264 eV/p.a) daha kararlı olduğunu göstermektedir. Oluşum enerjisinin negatif oluşu aynı zamanda bileşiklerin deneysel olarak sentezlenebilir olduğunun da göstergesidir.

$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiklerinin kristal yapıları Şekil 4.14’te verilmiştir.



Şekil 4.14. (a) $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, (b) $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve (c) $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiklerinin kristal yapı görünümleri.

4.2.2 Mekanik özellikler

$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ üçlü borür bileşikleri için zor-zorlama yöntemi kullanılarak tek kristal için ikinci dereceden elastik sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplanan elastik sabitler Çizelge 4.10’ da verilmiştir.

Çizelge 4.10. $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için hesaplanan elastik sabitler. (C_{ij} , GPa).

Bileşik	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{15}	C_{23}	C_{25}	C_{35}	C_{46}
$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$	337.5	378.0	371.8	129.1	125.3	132.8	126.2	52.5	22.9	114.1	-3.5	0.3	5.6
$\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$	352.4	456.7	371.1	99.4	90.1	109.5	129.6	178.5	11.4	135.4	-13.7	-0.9	-1.9
$\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$	339.9	507.5	369.3	73.0	99.0	61.4	141.1	220.7	13.0	176.7	-6.8	-4.6	43.4

Monoklinik bir kristal durumunda, C_{ii} ($i=1,2,3,4,5,6$), C_{1j} ($j=2,3,5$), C_{23} , C_{25} , C_{35} ve C_{46} olmak üzere on üç benzersiz elastik sabit vardır. C_{11} , C_{22} ve C_{33} sabitleri sırasıyla x, y ve z yönlerinde sıkıştırılabilirliğin bir göstergesi olup C_{ii} değerinin artması ilgili yönde sertliğin artması ve aynı zamanda sıkıştırılabilirliğin azalması anlamına gelmektedir. Çizelge 4.10’a göre C_{11} en büyük değerini $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için aldığından x eksenini boyunca bu yapının sıkıştırılabilirliğinin en düşük, sertliğinin en yüksek olduğu söylenebilir. $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşimini sırasıyla $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ takip eder. Benzer

şekilde C_{22} en büyük değeri $Os_3Al_2B_2$ için almıştır. Buna dayanarak y eksenini boyunca en sert yapının $Os_3Al_2B_2$ olduğu ve sıkıştırılabilirliğinin de en düşük olduğu söylenebilir. $Fe_3Al_2B_2$ ise bu bileşikler arasında y eksenini boyunca en sıkıştırılabilir ve yumuşak olan malzemedir. Bununla beraber her üç yapı için de z eksenini boyunca sıkıştırılabilirlik açısından belirgin bir fark yoktur. C_{44} , C_{55} ve C_{66} sabitleri sırasıyla (100), (010) ve (001) kristal düzlemlerindeki kayma modüllerini temsil eder. Çizelge 4.10'a göre bu sabitler için en yüksek değerleri $Fe_3Al_2B_2$ almıştır ve bu nedenle verilen bileşikler arasında kaymaya bağlı deformasyona en az eğilime sahip olan yapıdır.

Tek kristal için hesaplanmış olan ikinci dereceden elastik sabitler malzemelerin mekanik kararlılığının belirlenmesinde kullanılabilir. Monoklinik yapıda olan $Fe_3Al_2B_2$, $Ru_3Al_2B_2$ ve $Os_3Al_2B_2$ bileşiklerinin mekanik kararlılık şartlarını sağladığı ve mekanik olarak kararlı olduğu belirlenmiştir.

$Fe_3Al_2B_2$, $Ru_3Al_2B_2$ ve $Os_3Al_2B_2$ bileşikleri için ikinci dereceden elastik sabitleri kullanılarak Voigt-Reuss-Hill yaklaşımına göre hesaplanan Bulk modülü, Shear modülü, Pugh oranı, Shear/Bulk oranı, Young modülü ve Poisson oranı değerleri Çizelge 4.11' de verilmiştir.

Çizelge 4.11. $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için hesaplanan Bulk modülü (B , GPa), Shear modülü (G , GPa), Pugh oranı (B/G), Shear/Bulk oranı, Young modülü (E , GPa) ve Poisson oranı(ν).

		Voigt	Reuss	Hill
$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$	B	208.09	207.555	207.822
	G	123.75	121.213	122.479
	B/G	1.68	1.712	1.697
	G/B	0.59	0.584	0.589
	E	309.82	304.385	307.107
	ν	0.25	0.256	0.254
$\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$	B	229.69	228.923	229.305
	G	108.90	104.161	106.531
	B/G	2.11	2.198	2.152
	G/B	0.47	0.454	0.464
	E	282.12	271.332	276.738
	ν	0.30	0.302	0.299
$\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$	B	254.86	251.286	253.074
	G	92.09	60.348	76.218
	B/G	2.77	4.164	3.320
	G/B	0.36	0.24	0.301
	E	246.57	167.625	207.793
	ν	0.34	0.389	0.363

Bulk modülü ve shear modülü, bir kristalin sırasıyla hacim ve şekil değişikliklerine karşı direncini tanımlar [82]. Hesaplanan bulk modülleri arasındaki ilişki $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2 > \text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2 > \text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ şeklindedir. Bu da $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiğinin sıkıştırmaya karşı en yüksek dirence sahip olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, shear modülü (G), $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2 > \text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2 > \text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ şeklinde bulk modülü ile ters bir değişim gösterir. Daha yüksek bir shear modülü genellikle daha güçlü kovalent bağ ve kesme kuvvetlerine karşı gelişmiş sertlik anlamına gelir. Young modülü bir malzemenin sertliğini ve tek eksenli elastik deformasyona karşı direncini ölçer. Üç bileşik arasında $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ en yüksek Young modülünü sergilemektedir. Bu, $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiğinin elastik deformasyona karşı en büyük dirence sahip olduğunu ve incelenen borürler arasında en sert olanı olduğunu gösterir. $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ daha düşük Young modülü ile daha yüksek

bir esnekliğe sahiptir. Çizelge 4.11’de sunulan sonuçlar, bulk modülünün geçiş metalinin artan atom numarasıyla tutarlı bir artış sergilediğini, shear ve Young modülünün ise bir düşüş gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Pugh oranı (B/G) bir malzemenin kırılabilirliğinin veya sünekliğinin yararlı bir göstergesidir. B/G oranının 1,75’ten büyük olması sünek davranışı gösterirken, 1,75’in altındaki değerler kırılabilir davranışı gösterir. $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için 1.697 olarak hesaplanan Pugh oranı $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ’nin kırılabilir olduğunu ancak kırılabilir-sünek eşiğine yakın olduğunu göstermektedir. Pugh oranı $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için sırasıyla 2.152 ve 3.32 olarak hesaplanmıştır. Buna göre $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ sünektir ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ oldukça sünek davranış sergiler. Geçiş metallerinin atom numarası arttıkça, bileşiklerin sünek davranışının da arttığına dikkat edilmelidir.

Tipik olarak, kovalent malzemeler yaklaşık 0.1 Poisson oranı sergilerken, iyonik malzemeler 0.25’e yakın bir Poisson oranına sahiptir [52]. 0.33 civarındaki Poisson oranı metalik bağların göstergesidir. İncelenen bileşiklerden $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için hesaplanan Poisson oranı değeri (0.34), bu yapıda metalik bağın baskın olduğunu göstermektedir. Diğer bileşikler içinse atomik bağın doğası gereği ağırlıklı olarak iyonik olduğunu göstermektedir. Ayrıca Poisson oranı, merkezi kuvvetlerin teorik alt sınırı 0,25 ve üst sınırı 0,5 olan bağ kuvvetlerinin özellikleri hakkında fikir vermektedir. Gözlenen değerler, merkezi kuvvetlerin bu malzemelerde önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Ayrıca, kovalent malzemeler için yaklaşık 1,1 ve iyonik malzemeler için 0,8 olan G/B oranı, bu bileşiklerde iyonik bağın baskınlığını daha da desteklemektedir. $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiği en yüksek Poisson oranı değerine sahiptir ve bu da en sünek malzeme olduğunu doğrulamaktadır.

İki önemli termodinamik parametre, ses hızı ve Debye sıcaklığı $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ üçlü borürleri için hesaplanarak Çizelge 4.12’de listelenmiştir.

Çizelge 4.12. $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için hesaplanan boyuna ses hızı (v_l , m/s), enine ses hızı (v_t , m/s), ortalama ses hızı (v_m , m/s) ve Debye sıcaklığı (Θ_D , K).

Bileşik	v_l	v_t	v_m	Θ_D
$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$	7930	4556	5060	704.6
$\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$	6870	3680	4110	543.3
$\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$	5206	2413	2718	356.3

Daha yüksek Debye sıcaklığı daha yüksek termal iletkenlik anlamına gelir, bu da daha güçlü atomik etkileşimler ve daha yüksek fonon frekansları demektir. Çizelge 4.12 incelendiğinde $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ 'nin en yüksek Debye sıcaklığına sahip olması sebebiyle en yüksek; $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ 'nin ise en düşük termal iletkenliğe sahip olması beklenir. Ayrıca, $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ en düşük ses hızlarına sahiptir, bu da daha yüksek sünekliğini ve deformasyona karşı daha az direncini gösterir.

$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşikleri için shear anizotropi faktörleri (A_i , $i=1,2,3$), bulk ve shear modüllerinin yüzde anizotropisi (A_B ve A_G) ile evrensel anizotropi indeksi (A^U) hesaplanarak Çizelge 4.13'te verilmiştir.

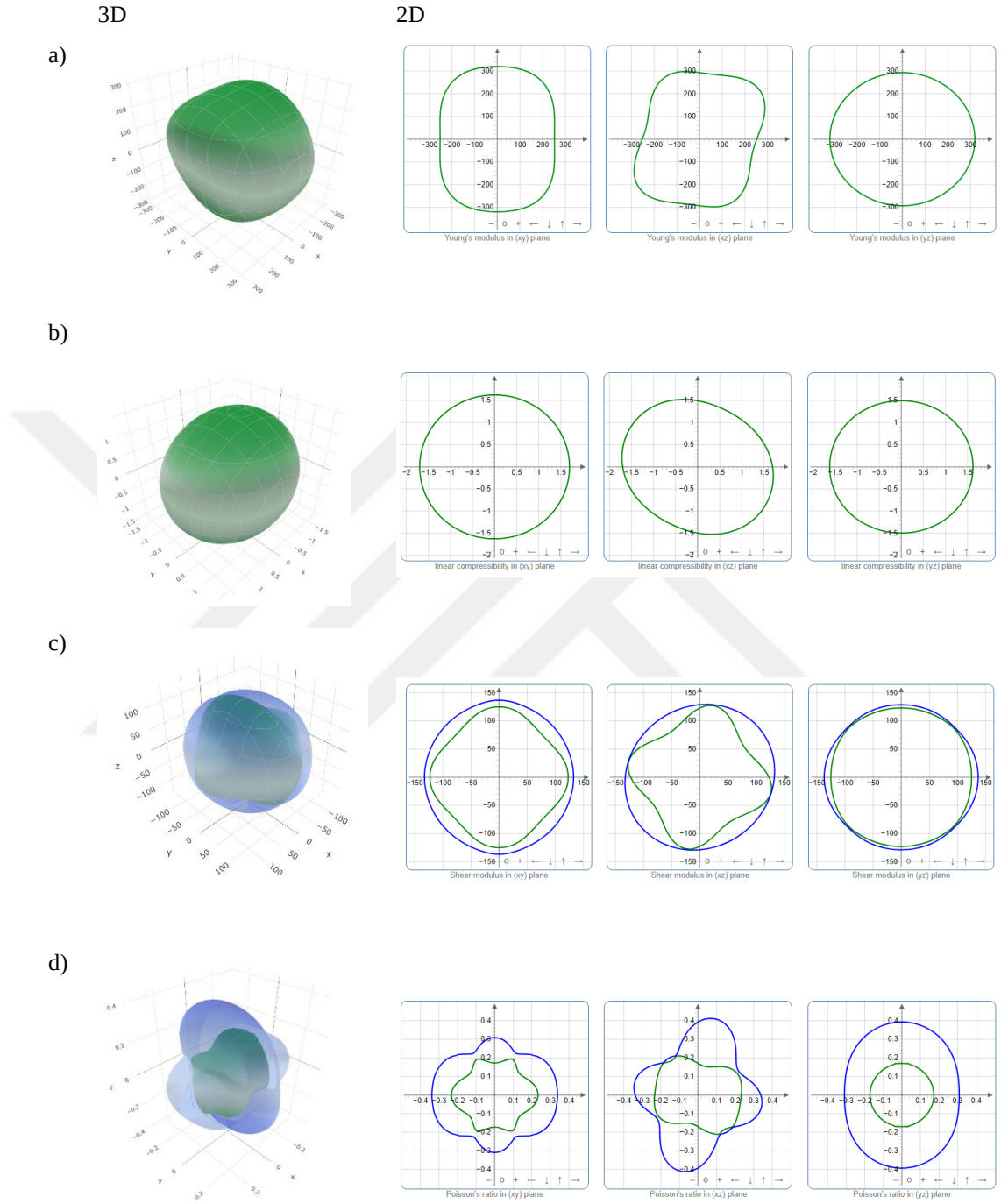
Çizelge 4.13. $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için hesaplanan shear anizotropi faktörleri (A_1 , A_2 , A_3), bulk ve shear anizotropisi (% olarak A_B ve A_G) ve evrensel anizotropi indeksi (A^U).

Bileşik	A_1	A_2	A_3	A_B	A_G	A^U
$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$	0.85	1.19	1.46	0.13	1.07	0.11
$\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$	1.08	0.65	0.80	0.17	2.22	0.23
$\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$	1.09	0.76	0.43	0.60	20.82	2.64

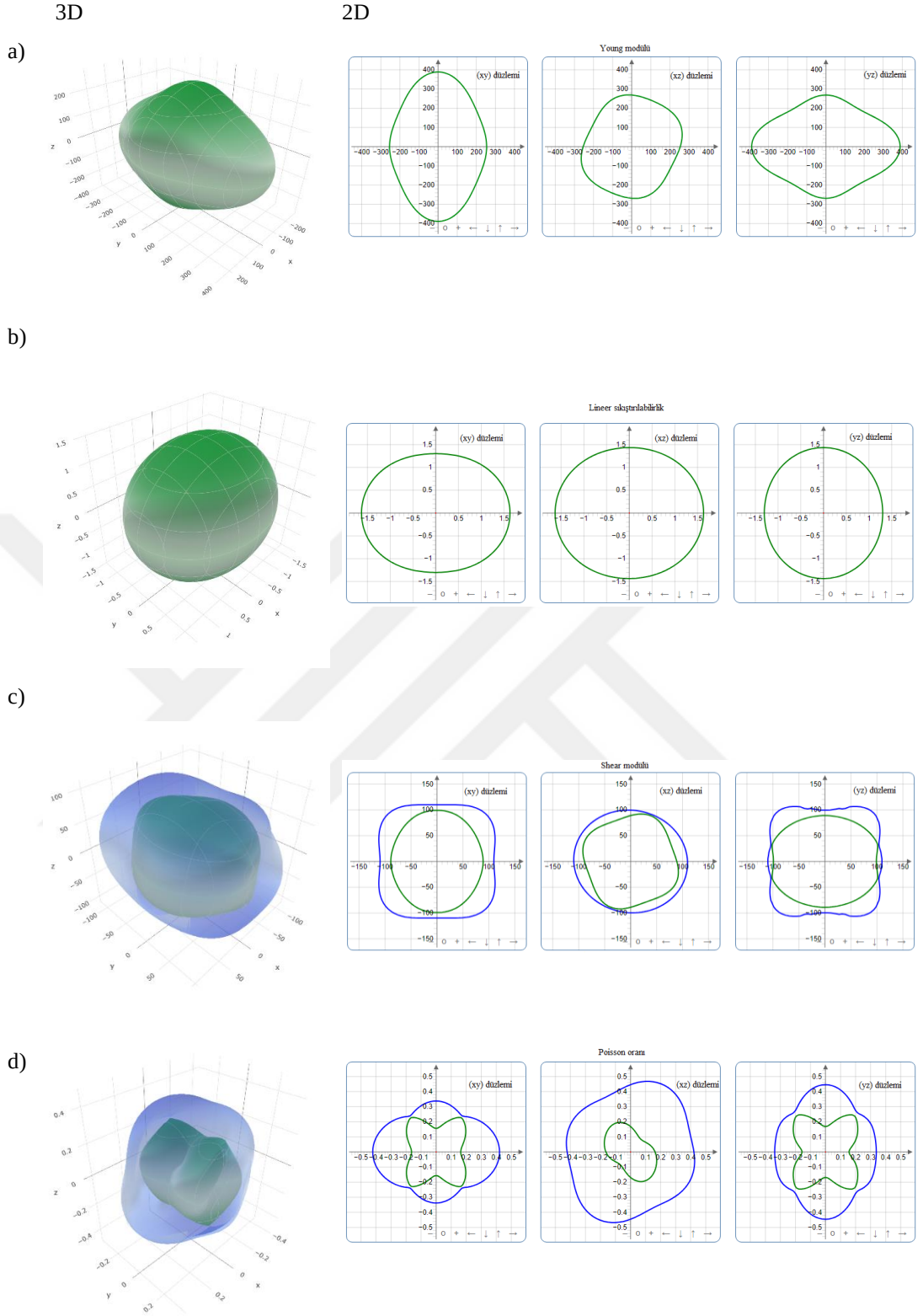
Elastik anizotropi, malzemelerde mekanik performans, kırılma davranışı ve fonon taşınımında önemli bir rol oynar. Yüzde bulk modülü anizotropisi $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için nispeten düşüktür, bu da bu bileşiklerin neredeyse izotropik yığın davranışı sergilediğini gösterir. Bununla birlikte, $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ önemli ölçüde daha yüksek anizotropi gösterir, bu da yöne bağlı sıkıştırılabilirliğe işaret eder. Yüzde shear modülü anizotropi değerleri yüzde bulk modülü değerlerinden daha yüksektir, ancak bileşikler için aynı varyasyonu göstermiştir. Özellikle $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiğinin yüzde shear modülü değeri için gözlemlenen anizotropi dikkat çekicidir.

Ayrıca, $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ en yüksek evrensel anizotropi indeksini (A^U) sergileyerek, dikkate alınan borürler arasında en anizotropik olduğunu doğrulamaktadır. Bu sonuç, elastik özelliklerinde gözlemlenen önemli sapmalarla tutarlıdır. Buna karşılık, $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, maksimum ve minimum elastik modülleri arasındaki nispeten küçük farkların da gösterdiği gibi, en düşük anizotropiyi sergilemekte ve farklı kristalografik yönlerde daha düzgün bir mekanik davranışa işaret etmektedir.

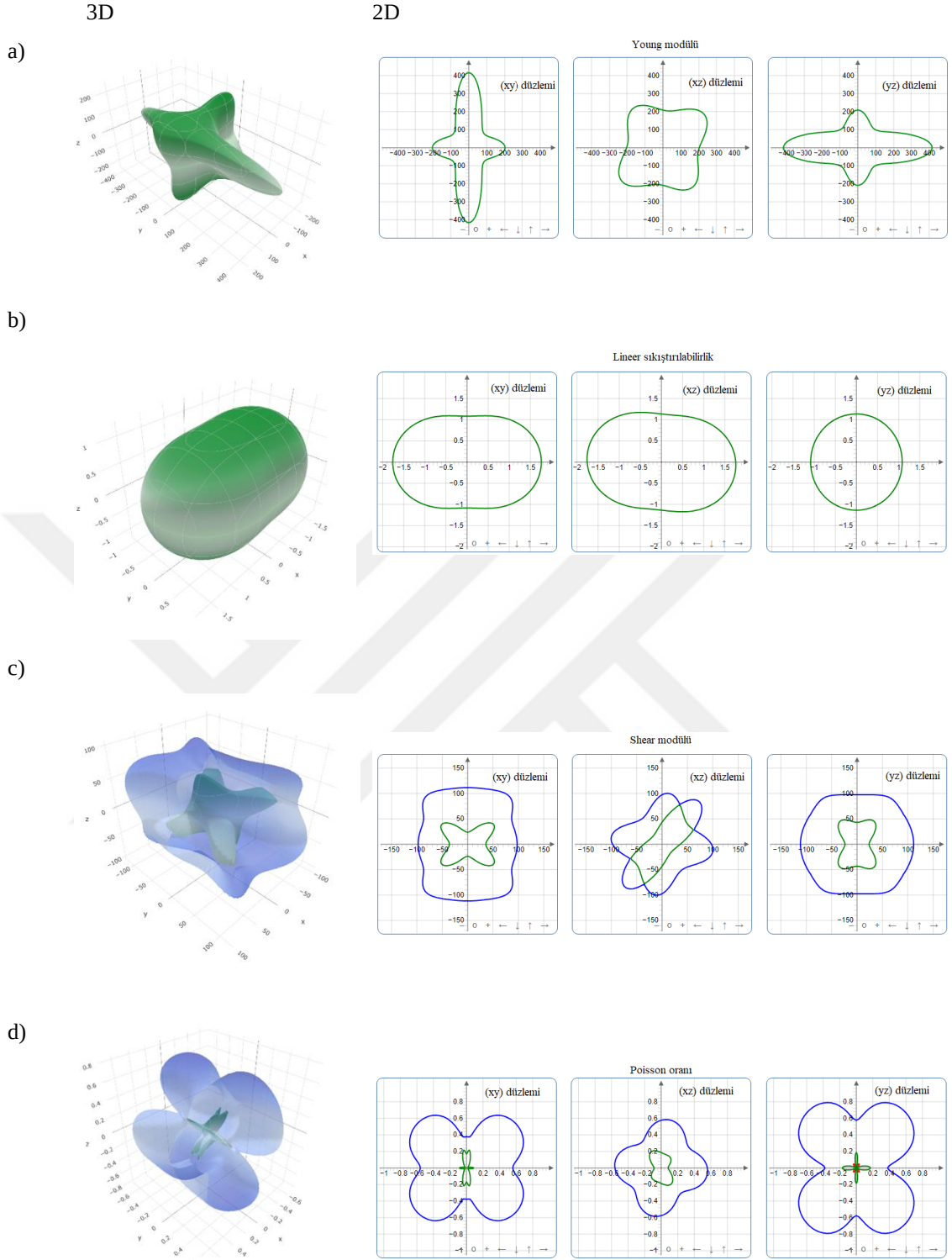
Çalışılan bileşiklerin 2D ve 3D elastik özellik görselleştirmeleri ELATE yazılımı kullanılarak oluşturulmuş ve Şekil 4.15, 4.16 ve 4.17’de sunulmuştur.



Şekil 4.15. $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiği için 3D ve 2D yöne bağlı a) Young modülü, b) lineer sıkıştırılabilirlik, c) kayma modülü ve d) Poisson oranı.



Şekil 4.16. $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiği için 3D ve 2D yöne bağlı a) Young modülü, b) lineer sıkıştırılabilirlik, c) kayma modülü ve d) Poisson oranı.



Şekil 4.17. $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiği için 3D ve 2D yöne bağlı a) Young modülü, b) lineer sıkıştırılabilirlik, c) kayma modülü ve d) Poisson oranı.

Young modülü, kayma modülü, doğrusal sıkıştırılabilirlik ve Poisson oranı için bu 3D grafiklerden çıkarılan maksimum ve minimum değerler Çizelge 4.14 'te verilmiştir.

Çizelge 4.14. $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için hesaplanan young modülü (E, GPa), lineer sıkıştırılabilirlik (β , TPa^{-1}), shear modülü (G, GPa) ve Poisson oranının (ν) en küçük ve en büyük değerleri.

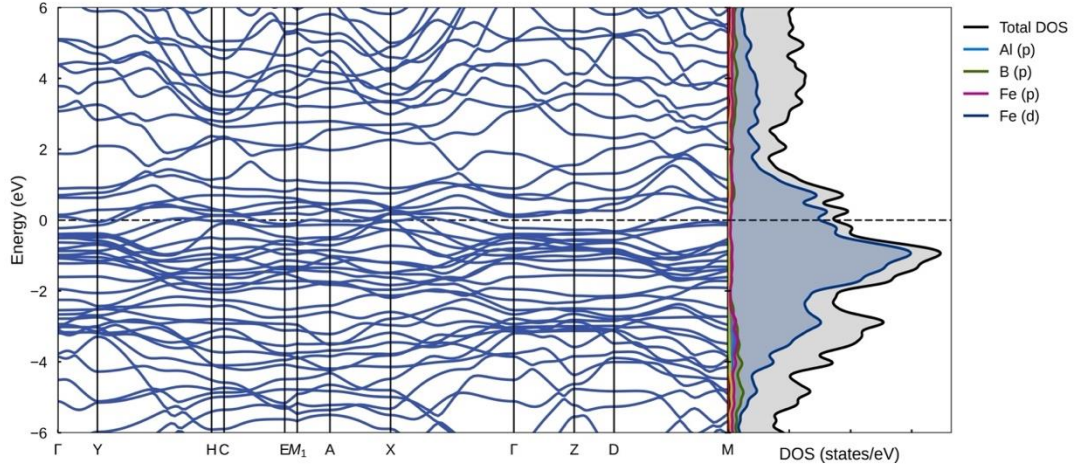
Bileşik	$E_{\min}$	$E_{\max}$	$\beta_{\min}$	$\beta_{\max}$	$G_{\min}$	$G_{\max}$	$\nu_{\min}$	$\nu_{\max}$
$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$	240.88	341.68	1.428	1.765	95.52	136.87	0.158	0.420
$\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$	232.24	388.75	1.301	1.632	84.06	142.93	0.109	0.496
$\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$	85.054	416.32	1.084	1.765	23.82	146.85	-0.064	0.902

İzotropik malzemelerin 3D gösterimlerde mükemmel bir küresel şekil sergilemesi gerektiği, küreselden herhangi bir sapmanın ise anizotropik mekanik davranışın bir göstergesi olduğu bilinmektedir.

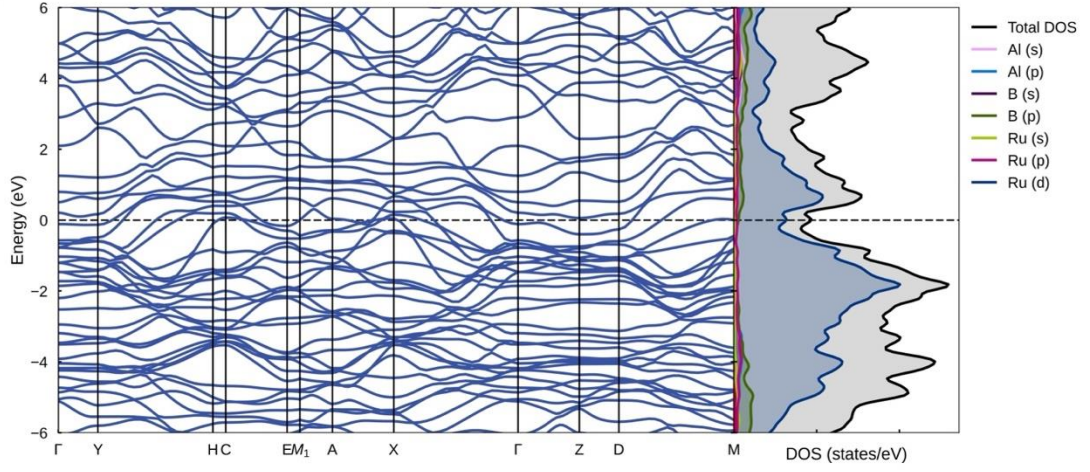
Üç borür arasında $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ en belirgin anizotropiyi göstermekte olup, 3D elastik gösterimlerde küresellikten önemli sapmalar gözlenirken maksimum ve minimum Young modülü değerleri arasında büyük bir fark ve Poisson oranının $\nu_{\min}$ negatif bir değer alması dikkat çekmektedir. Buna karşılık, $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ 3D elastik özellik grafikleri küresel bir şekilden sadece küçük sapmalar göstermektedir. Buna bağlı olarak mekanik özelliklerinin farklı yönlerde daha eşit dağıldığını ve en az anizotropik olduğunu söylemek mümkündür. Bu gözlem anizotropi indeksleri ile uyumludur ve $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ 'nin daha düzgün bir mekanik tepkiye sahip olduğu fikrini güçlendirerek çok eksenli yükleme koşulları altında yapısal stabilite gerektiren uygulamalar için uygun hale getirir.

4.2.3 Elektronik özellikler

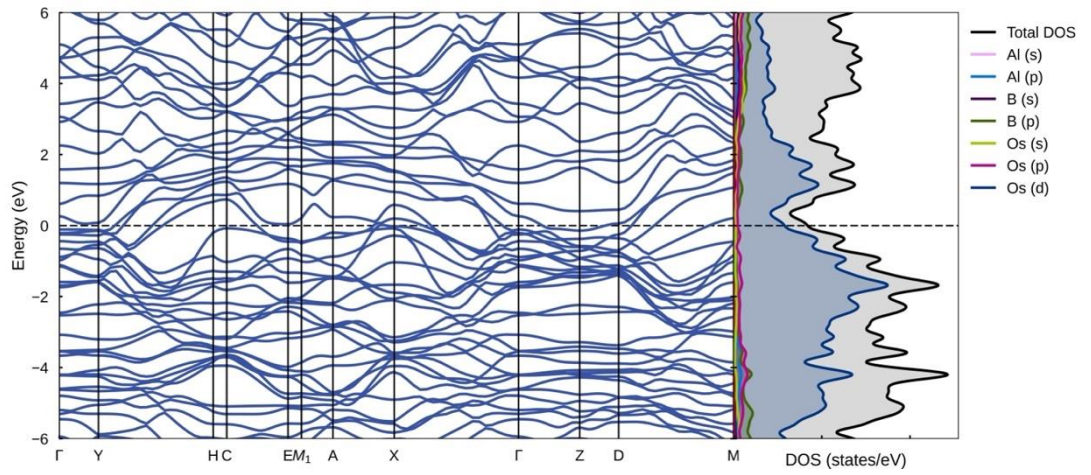
$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiklerinin elektronik yapılarının anlaşılabilmesi amacıyla elektronik band yapıları ile kısmi durum yoğunlukları (PDOS), hesaplanan örgü sabitleri kullanılarak ve Fermi seviyeleri sıfır olarak alınarak yüksek simetri noktaları boyunca çizdirilmiştir. Çizdirilen elektronik band grafikleri ve durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.18, 4.19 ve 4.20'te verilmiştir.



Şekil 4.18. $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiğine ait elektronik band yapısı grafiği ve durum yoğunlukları.



Şekil 4.19. $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiğine ait elektronik band yapısı grafiği ve durum yoğunlukları.

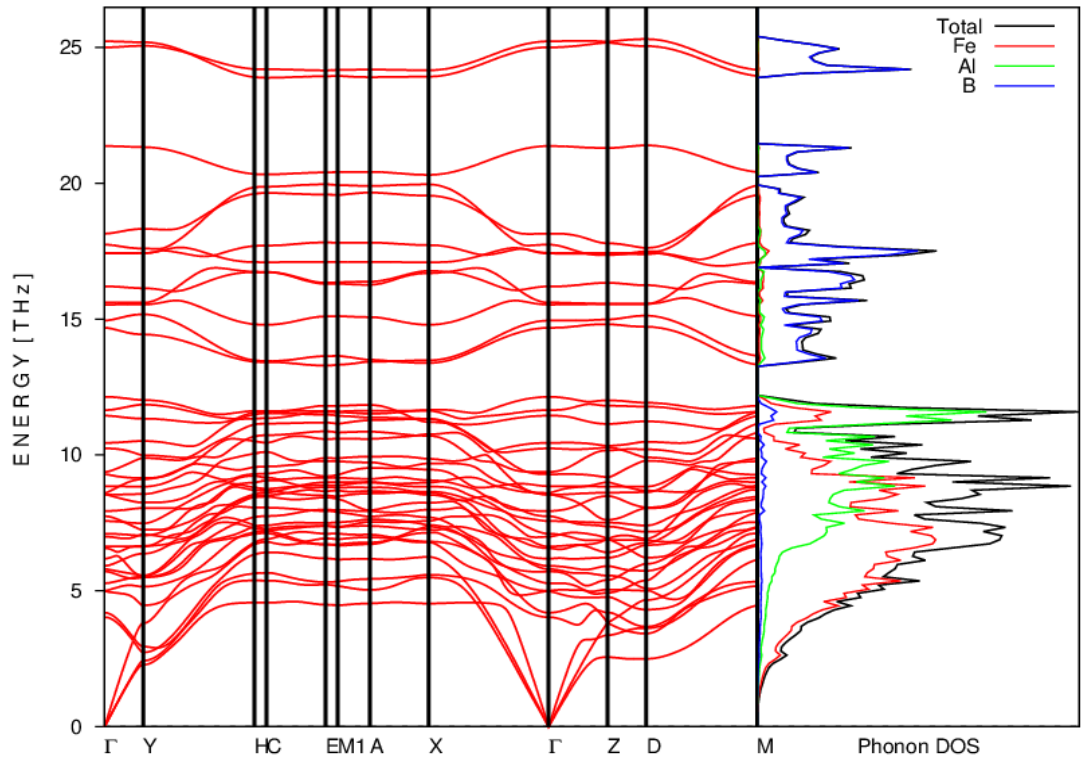


Şekil 4.20. $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiğine ait elektronik band yapısı grafiği ve durum yoğunlukları.

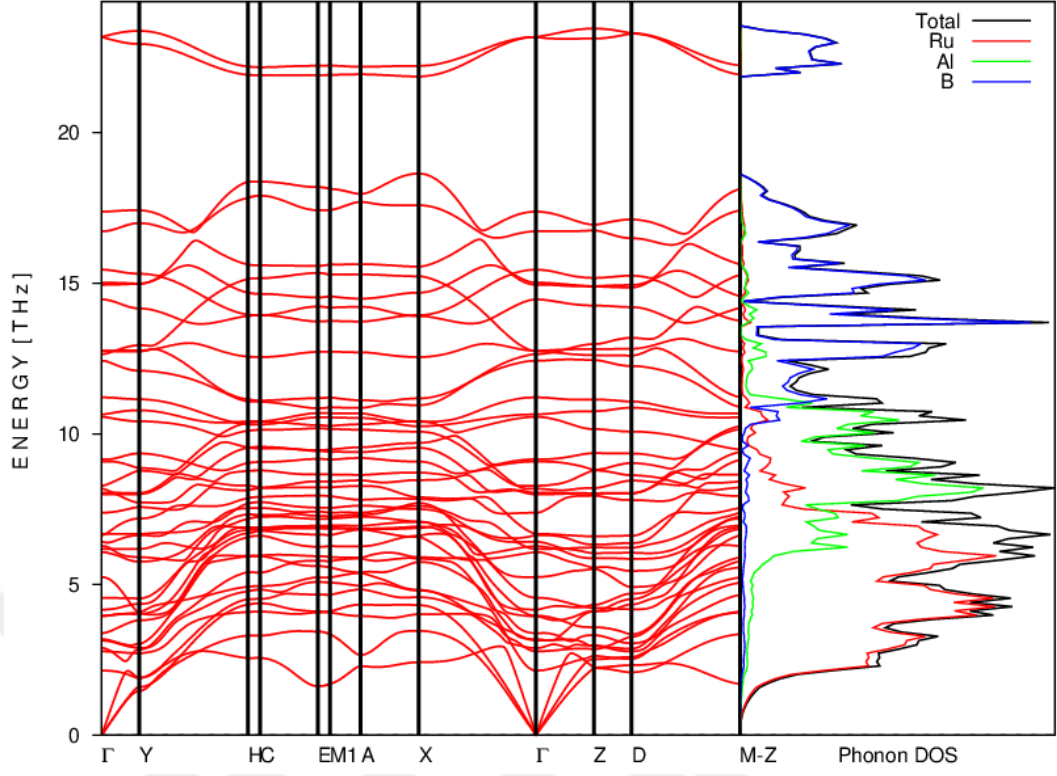
$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiklerine ait elektronik band yapıları incelendiğinde her üç bileşikte de Fermi seviyesini ($E_F = 0$ eV) geçen bantlar bulunduğu, band aralığı olmadığı görülmekte ve bu da bu üçlü borürlerin metalik doğasına işaret etmektedir. Fermi seviyesindeki toplam DOS, iletim elektronlarının varlığını doğrulayan önemli bir değerdir. Fe/Ru/Os-d durumları Fermi seviyesi yakınında baskındır, bu da d-yörüngelerinin elektriksel iletkenlikte önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Al-p ve B-p durumları esas olarak daha düşük enerji bölgelerinde katkıda bulunur ve bu da elektronik iletimde küçük bir rol oynadığını gösterir.

4.2.4 Titreşimsel ve termal özellikler

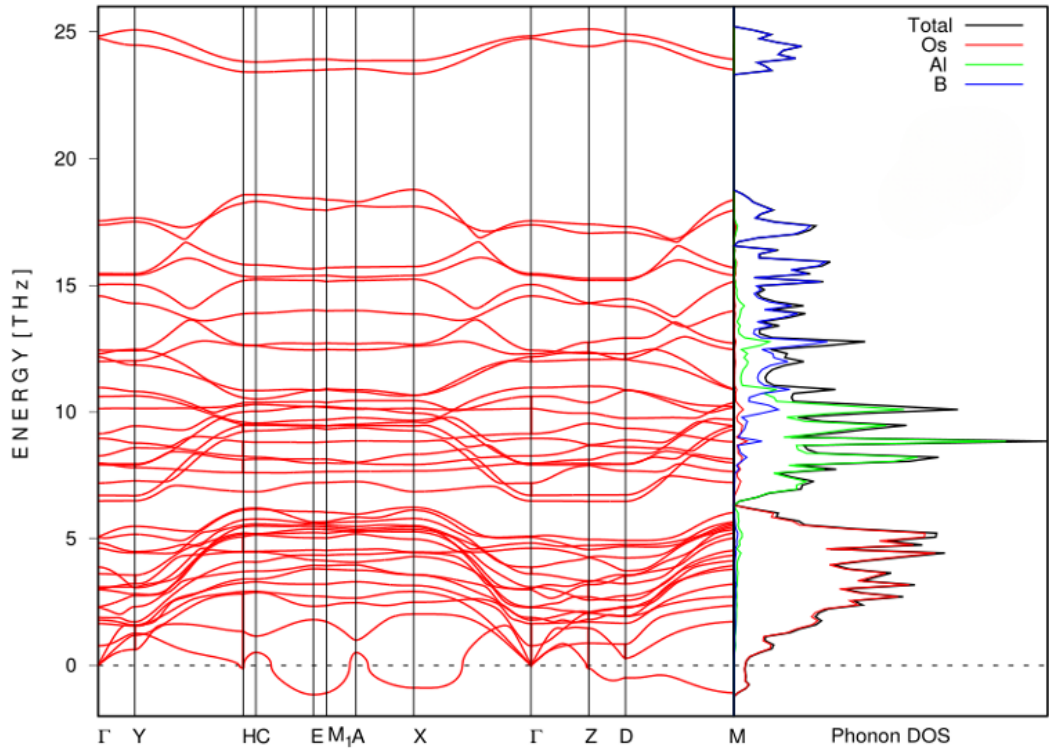
Atom titreşimleri kararlılık için önemli bir tahmin yöntemidir. Bu nedenle $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiklerinin titreşimsel özellikleri incelenerek fonon dağılımları sırası ile Şekil 4.21, 4.22 ve 4.23 'te verilmiştir.



Şekil 4.21. $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiğinin fonon dağılımı.



Şekil 4.22. $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiğinin fonon dağılımı.



Şekil 4.23. $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiğinin fonon dağılımı.

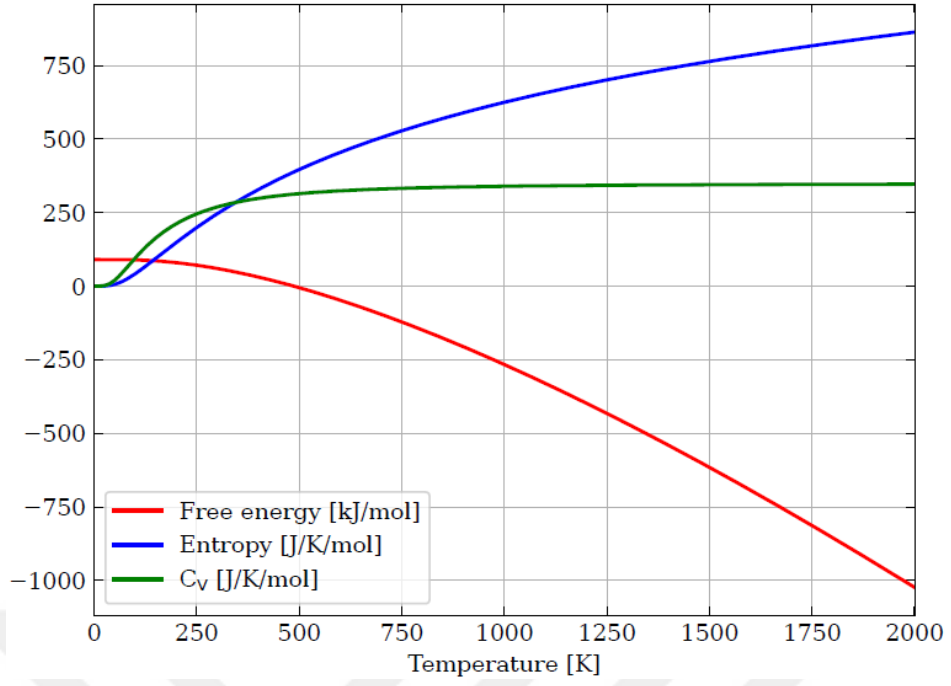
$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiğinin fonon dağıtımında negatif titreşim modunun olmadığı gözlenmiştir. Buna dayanarak bileşiğin titreşimsel olarak kararlı olduğu söylenebilir. 10-15 THz arasında bir fonon boşluğu gözlenmiştir, bu da termal taşıma özelliklerini etkileyebilecek farklı titreşim modları arasında bir ayrıma işaret etmektedir. $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için akustik dallarda Fe, alt optik dallarda Fe ve Al, orta ve üst optik dallarda ise B elementlerinin titreşimlerinin ağırlıklı olarak katkı sağladığı görülmektedir.

$\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiğinin fonon dağıtımında negatif titreşim modunun olmadığı gözlenmiştir. Buna dayanarak bileşiğin titreşimsel olarak kararlı olduğu söylenebilir. $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için akustik dallarda ve alt optik dallarda Ru, orta optik dallarda Al, üst optik dallarda ise B elementlerinin titreşimlerinin ağırlıklı olarak katkı sağladığı görülmektedir.

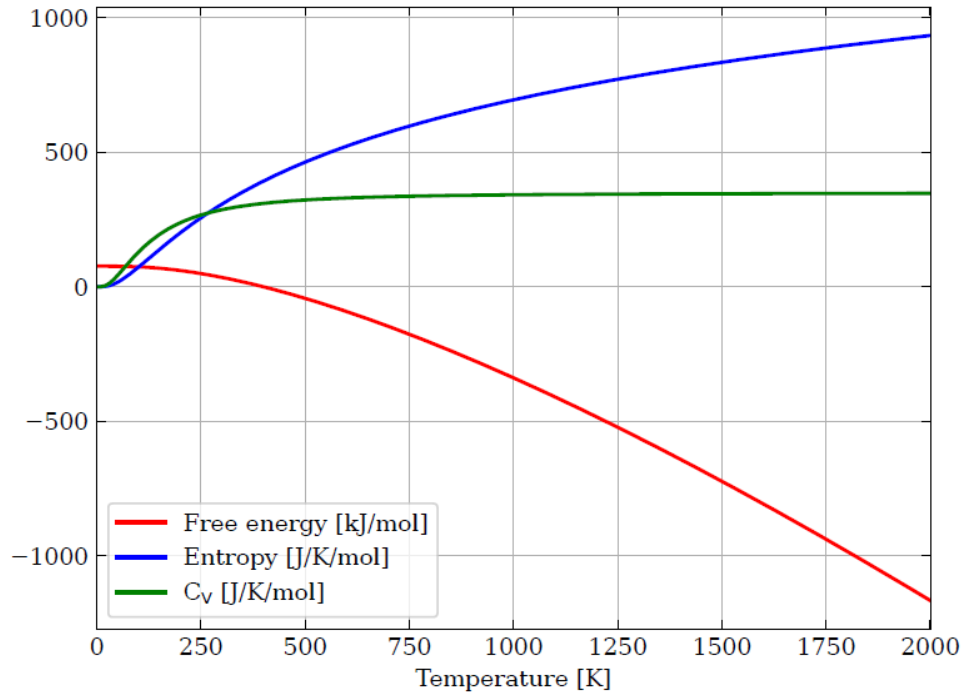
$\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiğinin fonon dağıtımında E-M₁ ve X çevresinde negatif titreşim modları gözlenmiştir. Negatif modların varlığı yapının titreşimsel olarak kararlı olmadığını işaretidir. $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için akustik dallarda ve alt optik dallarda Os, orta optik dallarda Al, üst optik dallarda ise B elementlerinin titreşimlerinin ağırlıklı olarak katkı sağladığı görülmektedir.

Her üç borüre ait fonon dağıtım eğrilerinde alt optik dallar ile akustik dalların içine girdiği görülmektedir. Bu durum ısı taşıyıcı optik modların saçılarak termal iletkenliğin azalmasına neden olur [83, 84].

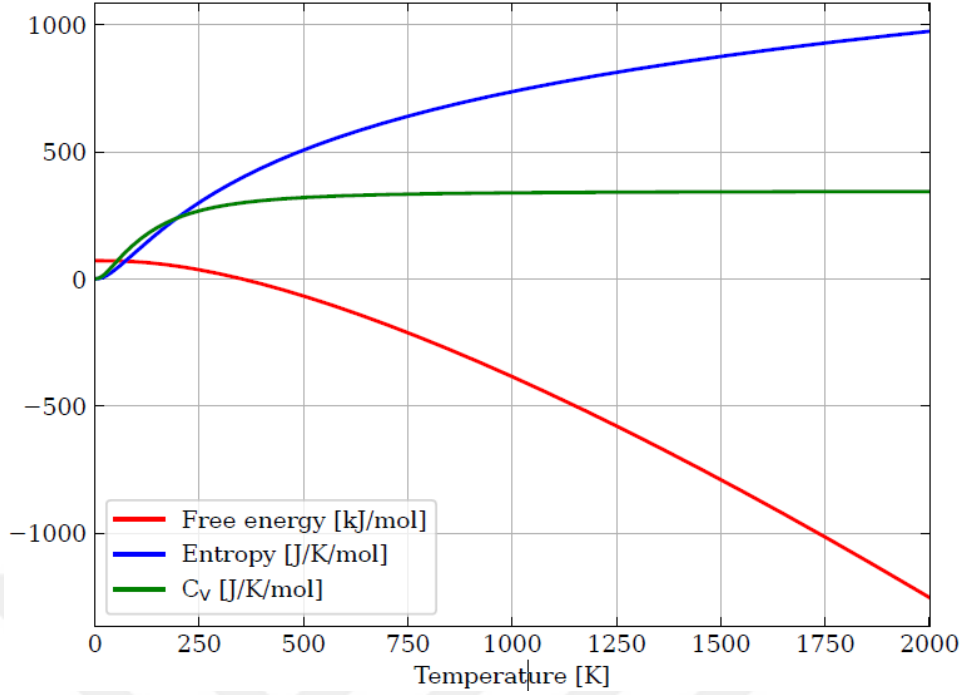
$\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ borürleri için sabit hacimde serbest titreşim enerjisi, entropi ve ısı sığasının (C_V) sıcaklıkla değişim grafikleri çizdirilmiş ve sırasıyla Şekil 4.24, 4.25 ve 4.26'da verilmiştir. Bu özellikler, malzemenin termal kararlılığını ve farklı sıcaklıklardaki davranışını anlamak için gereklidir.



Şekil 4.24. Fe₃Al₂B₂ için serbest titreşim enerjisi (kJ/mol), entropi (J/K/mol) ve ısı sığasının(J/K/mol) sıcaklıkla değişim grafikleri.



Şekil 4.25. Ru₃Al₂B₂ için serbest titreşim enerjisi (kJ/mol), entropi (J/K/mol) ve ısı sığasının(J/K/mol) sıcaklıkla değişim grafikleri.



Şekil 4.26. $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ için serbest titreşim enerjisi (kJ/mol), entropi (J/K/mol) ve ısı sığasının (J/K/mol) sıcaklıkla değişim grafikleri.

Termodinamik fonksiyonların sıcaklıkla değişimi, dikkate alınan üçlü borürler için benzer bir eğilim sergilemektedir. Serbest enerjideki azalma düşük sıcaklıklarda kademelidir, ancak daha yüksek sıcaklıklarda eğim daha belirgin hale gelir. Serbest enerji, kararlı malzemeler için tipik bir davranış olan artan sıcaklıkla azalır. Yüksek sıcaklıklardaki negatif değerler termodinamik kararlılığa işaret eder ve bu da bu borürlerin geniş bir sıcaklık aralığında enerjetik olarak elverişli kaldığını gösterir. Entropi (S), sistemdeki artan düzensizlik nedeniyle beklendiği gibi sıcaklıkla birlikte artar çünkü artan sıcaklık daha fazla atomik düzensizliğe yol açar. Düşük sıcaklıklarda, entropi keskin bir şekilde artar, bu da fononların artan titreşimsel katkıları nedeniyle katı hal malzemeleri için tipiktir. Yüksek sıcaklıklarda entropi artışı yavaşlar, bu da sistemin fonon katkılarının maksimum verimliliğe ulaştığı bir değere yaklaştığını gösterir. Düşük sıcaklıklarda ısı kapasitesi, fonon titreşimlerinin baskın katkıda bulunduğu Debye modeliyle tutarlı bir T^3 bağımlılığı izler. Yüksek sıcaklıklarda ısı kapasitesi, katıların ısı kapasitesinin yüksek sıcaklıklarda sabit bir değere doğru eğilim gösterdiğini belirten Dulong-Petit limitiyle tutarlı olarak neredeyse sabit bir değere yaklaşır.

4.3 Fe₉Al₃B₈, Ru₉Al₃B₈ ve Os₉Al₃B₈

Hirt ve arkadaşları [32] tarafından yapılan sentez çalışmasında 9-3-8 stokiyometriye sahip Ru₉Al₃B₈ bileşiğinin hekzagonal (P-62m, uzay grubu: 189) yapıda kristallendiği raporlanmıştır. Bu çalışmadaki kristal parametreler (bkz. Çizelge 4.15) temel alınarak Fe ve Os geçiş metallerini içeren 9-3-8 stokiyometriye sahip Ru₉Al₃B₈ ve Os₉Al₃B₈ bileşikleri de ilk bu tez çalışmasında irdelenmiştir.

Temel durum enerji minimizasyonu için Bölüm 4.1’de anlatılan parametreler bu bileşikler için de uygulanmıştır. Hesaplamalarda I. Brillouin bölgesinde Monkhorst-Pack şeması kullanılarak oluşturulan 6×6×15 k-point grid kullanılmıştır. Fonon hesaplamaları için atomlar arası kuvvet sabiti, 6x6x6 k-noktası ağında 1x1x3 süper hücrede VASP-DFPT kullanılarak PHONOPY kodunda hesaplanmıştır.

Fe₉Al₃B₈, Ru₉Al₃B₈ ve Os₉Al₃B₈ için Wyckoff konumu ve atomik koordinatlar literatürdeki karşılıklarıyla beraber listelenerek Çizelge 4.15’te verilmiştir.

Çizelge 4.15. Fe₉Al₃B₈, Ru₉Al₃B₈ ve Os₉Al₃B₈ için hekzagonal (P $\bar{6}$ 2m, uzay grubu no: 189) yapıda atomik koordinatlar.

Bileşik	Atom	WP	Atomik Koordinatlar		
			x	y	z
Fe₉Al₃B₈	Fe1	3f	0.82170	0	0
	Fe2	6k	0.80705	0.26943	½
	Al1	3f	0.54808	0	0
	B1	3f	0.28291	0	0
	B2	3g	0.16558	0	½
	B3	2c	⅓	⅔	0
Ru₉Al₃B₈	Ru1	3f	0.81563	0	0
			0.81900 ^[32]		
	Ru2	6k	0.80990	0.27596	½
			0.80898 ^[32]	0.27328 ^[32]	
	Al1	3f	0.54726	0	0
			0.54710 ^[32]		
	B1	3f	0.28225	0	0
			0.28450 ^[32]		
	B2	3g	0.17307	0	½
			0.17820 ^[32]		
	B3	2c	⅓	⅔	0
Os₉Al₃B₈	Os1	3f	0.81415	0	0
	Os2	6k	0.80891	0.27647	½
	Al1	3f	0.54646	0	0
	B1	3f	0.28432	0	0
	B2	3g	0.17425	0	½
	B3	2c	⅓	⅔	0

4.3.1 Yapısal özellikler

Hekzagonal kristal yapıya sahip (uzay grubu P $\bar{6}$ 2/m, uzay grubu no: 189) Fe₉Al₃B₈, Ru₉Al₃B₈ ve Os₉Al₃B₈ üçlü borür bileşiklerine ilişkin hesaplanan örgü parametreleri, hücre hacimleri ve oluşum enerjileri Çizelge 4.16' da sunulmaktadır.

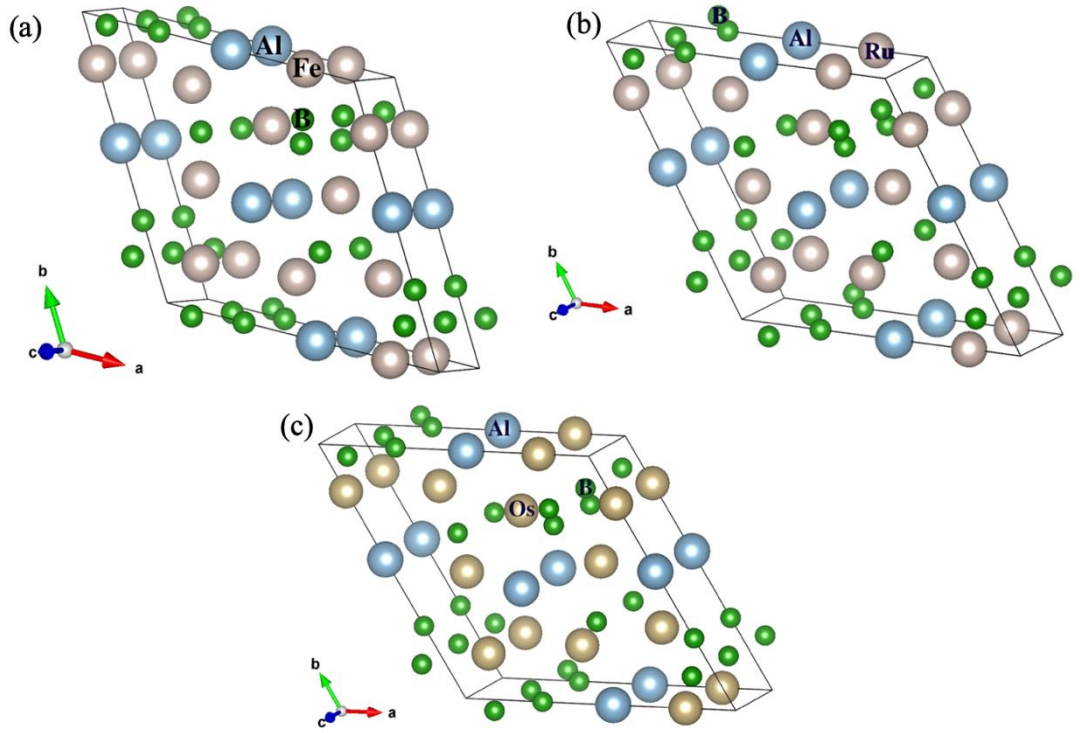
Çizelge 4.16. $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ için hesaplanan örgü parametreleri (a ve c , Å), hücre hacmi (V_0 , Å³) ve oluşum enerjisi (ΔH_f , eV/p.a.).

Bileşik	a	c	c/a	ΔH_f	V_0	Kaynak
$\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$	8.519	2.813	0.330	-0.588	176.78	Bu çalışma
$\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$	9.160	2.931	0.320	-0.417	212.99	Bu çalışma
	9.078	2.913			207.91	Deneyssel ^[32]
$\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$	9.252	2.959	0.310	-0.155	219.4	Bu çalışma

Çizelge 4.16' daki veriler incelendiğinde, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiği için elde edilen teorik örgü parametrelerinin deneysel sonuçlarla [32] iyi bir uyum içinde olduğu gözlemlenmektedir. $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiklerine ait örgü parametreleri ile oluşum enerjileri bu çalışmada ilk kez hesaplanmıştır. Üç bileşik arasında yapılan karşılaştırmada, c/a oranlarının oldukça benzer olduğu, ancak hücre hacimleri arasında $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8 > \text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8 > \text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ilişkisi olduğu görülmektedir. Bu durum, artan atom numarasına bağlı olarak atomik yarıçapın da artması ile açıklanabilir.

Her üç bileşik için de hesaplanan negatif oluşum enerjileri, $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiklerinin termodinamik açıdan kararlı yapılar sergilediğinin bir göstergesidir. Ayrıca, $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiğinin daha düşük oluşum enerjisi değerine (-0.588 eV/p.a) sahip olması, bu bileşiğin $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ (-0.417 eV/p.a) ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ 'e. (-0.155 eV/p.a) kıyasla daha yüksek bir kararlılık gösterdiğini ortaya koymaktadır. Oluşum enerjisinin negatif olması, aynı zamanda bu bileşiklerin deneysel yöntemlerle sentezlenebileceğini de işaret etmektedir.

$\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiklerinin kristal yapıları görselleştirilmiş ve Şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.27. (a) $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, (b) $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve (c) $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiklerinin kristal yapı görünümleri.

4.3.2 Mekanik özellikler

$\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ üçlü borür bileşikleri için zor-zorlama yöntemi kullanılarak tek kristal için ikinci dereceden elastik sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplanan elastik sabitler Çizelge 4.17’ de verilmiştir.

Çizelge 4.17. $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ için hesaplanan elastik sabitler (C_{ij} , GPa).

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
$\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$	427.32	171.95	170.48	408.12	162.22	127.69
$\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$	432.31	217.40	162.81	510.44	137.89	107.45
$\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$	440.09	262.44	204.87	522.57	137.55	88.82

C_{11} , C_{22} (hekzagonal yapılarda $C_{11} = C_{22}$) ve C_{33} sabitleri sırasıyla x, y ve z yönlerinde sıkıştırılabilirliğin bir göstergesi olup C_{ii} değerinin artması ilgili yönde sertliğin artması ve aynı zamanda sıkıştırılabilirliğin azalması anlamına gelmektedir. Çizelge 4.17’ye göre $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ’in C_{11} ve C_{33} değerleri $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$,

bileşiklerinininkinden daha büyüktür ve x, y ve z eksenleri boyunca sertliği daha fazla, sıkıştırılabilirliği ise daha düşüktür. $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, bileşiği ise bu eksenler boyunca en fazla sıkıştırılabilen malzemedir. C_{44} , C_{55} (hekzagonal yapılarda $C_{44} = C_{55}$) ve C_{66} sabitleri sırasıyla (100), (010) ve (001) kristal düzlemlerindeki kayma modüllerini temsil etmektedir. Çizelge 4.17 incelendiğinde göre C_{44} değerinin $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, bileşikleri için yakın değerler alırken $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiği için bu sabitin diğerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. C_{66} ise en yüksek değeri $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ için, en düşük değeri ise $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ için almıştır. Bu nedenle $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiğinin belirtilen düzlemlerde kaymaya karşı diğer bileşiklere göre daha dirençli olması beklenmektedir.

Hesaplanmış olan ikinci dereceden elastik sabitler malzemelerin mekanik kararlılığının belirlenmesinde kullanılabilir. $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ üçlü borürlerinin tetragonal yapılar için mekanik kararlılık şartlarını sağladığı, mekanik olarak kararlı olduğu tespit edilmiştir.

$\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiklerine ait Bulk modülü, Shear modülü, Young modülü, Pugh oranı ve Poisson oranı değerleri; Voigt-Reuss-Hill yaklaşımına göre hesaplanmış ve Çizelge 4.18’ de verilmiştir.

Bulk modülü bir kristalin hacim değişimlerine karşı gösterdiği dirençtir. $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiğinin bulk modülü 305.083 olarak hesaplanmıştır ve bu değer $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ için hesaplanandan büyük olduğundan $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ sıkıştırmaya karşı daha dirençli bir yapı sergilemektedir. Bir kristalde şekil değişikliğine karşı direnç olarak tanımlanan shear modülü için $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8 > \text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8 > \text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ilişkisi göstermektedir ki kesme kuvvetlerine karşı direnç $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiğinde daha yüksektir. Young modülü bir malzemenin sertliğini ve tek eksenli elastik deformasyona karşı direncini ölçer. Buna göre, $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiğinin bu üç bileşik arasından elastik deformasyona karşı en büyük dirence sahip olduğu ve dolayısıyla diğerlerinden daha sert olduğu söylenebilir. $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ en düşük Young modülü ile en yüksek esnekliğe sahiptir.

Çizelge 4.18. $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ için hesaplanan Bulk modülü (B , GPa), Shear modülü (G , GPa), Pugh oranı (B/G), Shear/Bulk oranı, Young modülü (E , GPa) ve Poisson oranı(ν).

		Voigt	Reuss	Hill
$\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$	B	254.28	254.155	254.220
	G	140.41	138.214	139.314
	B/G	1.81	1.839	1.825
	G/B	0.55	0.54	0.55
	E	355.76	351.013	353.389
	ν	0.27	0.270	0.268
$\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$	B	273.46	273.336	273.397
	G	132.12	128.187	130.151
	B/G	2.07	2.132	2.101
	G/B	0.48	0.47	0.48
	E	341.37	332.571	336.980
	ν	0.29	0.297	0.295
$\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$	B	305.23	305.083	305.157
	G	121.49	114.880	118.185
	B/G	2.51	2.656	2.582
	G/B	0.31	0.38	0.39
	E	321.78	306.205	314.016
	ν	0.32	0.333	0.328

Pugh oranı (B/G) bir malzemenin kırılğan veya sünek oluşunun bir göstergesidir. B/G oranının 1,75'ten büyük olması sünek davranışı gösterirken, 1,75'in altındaki değerler kırılğan davranışı gösterir. Her üç bileşik için Pugh oranı malzemelerin sünek karakterde olduğunu göstermektedir. Geçiş metallerinin atom numarası arttıkça, bileşiklerin sünek davranışının da arttığına dikkat edilmelidir.

Poisson oranı, kovalent malzemelerde yaklaşık 0.1, iyonik malzemelerde ise 0.25'e yakın bir değere sahiptir. İncelenen bileşikler için hesaplanan Poisson oranı değerleri, $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ atomik bağın doğası gereği ağırlıklı olarak iyonik olduğunu göstermektedir. Ayrıca, kovalent malzemeler için yaklaşık 1,1 ve iyonik malzemeler için 0,8 olan G/B oranı, bu bileşiklerde iyonik bağın baskınlığını daha da desteklemektedir. Poisson oranı metalik malzemelerde 0.33 civarındadır. $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$

bileşiği için bu değer 0.32 olup metalik bağların baskın olduğunu göstermektedir. $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiği daha yüksek Poisson oranı değerine sahiptir ve bu da diğer bileşiklere göre daha sünek malzeme olduğunu doğrulamaktadır.

İki önemli termodinamik parametre, ses hızı ve Debye sıcaklığı $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ üçlü borürleri için hesaplanarak Çizelge 4.19’ da listelenmiştir.

Çizelge 4.19. $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ için hesaplanan boyuna ses hızı (v_l , m/s), enine ses hızı (v_t , m/s), ortalama ses hızı (v_m , m/s) ve Debye sıcaklığı (Θ_D , K).

Bileşik	v_l	v_t	v_m	Θ_D
$\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$	6595	3711	4129	594.5
$\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$	7296	3937	4394	594.7
$\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$	5703	2882	3231	433.0

Yüksek Debye sıcaklığı, atomlar arası güçlü bağlar ve yüksek fonon frekansları ile ilişkilendirilir. Bu durum aynı zamanda malzemenin daha yüksek termal iletkenlik sergilemesine katkıda bulunur. Çizelge 4.19 incelendiğinde, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiklerinin Debye sıcaklıklarının birbirine oldukça yakın ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiğinkinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumda $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiklerinin $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiğine kıyasla daha yüksek bir termal iletkenlik göstermesi beklenmektedir. Öte yandan, $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiğinde ses hızlarının nispeten düşük olması, bu malzemenin daha yüksek süneklik özellikleri sergilediğini ve deformasyona karşı daha düşük bir direnç gösterdiğini ortaya koymaktadır.

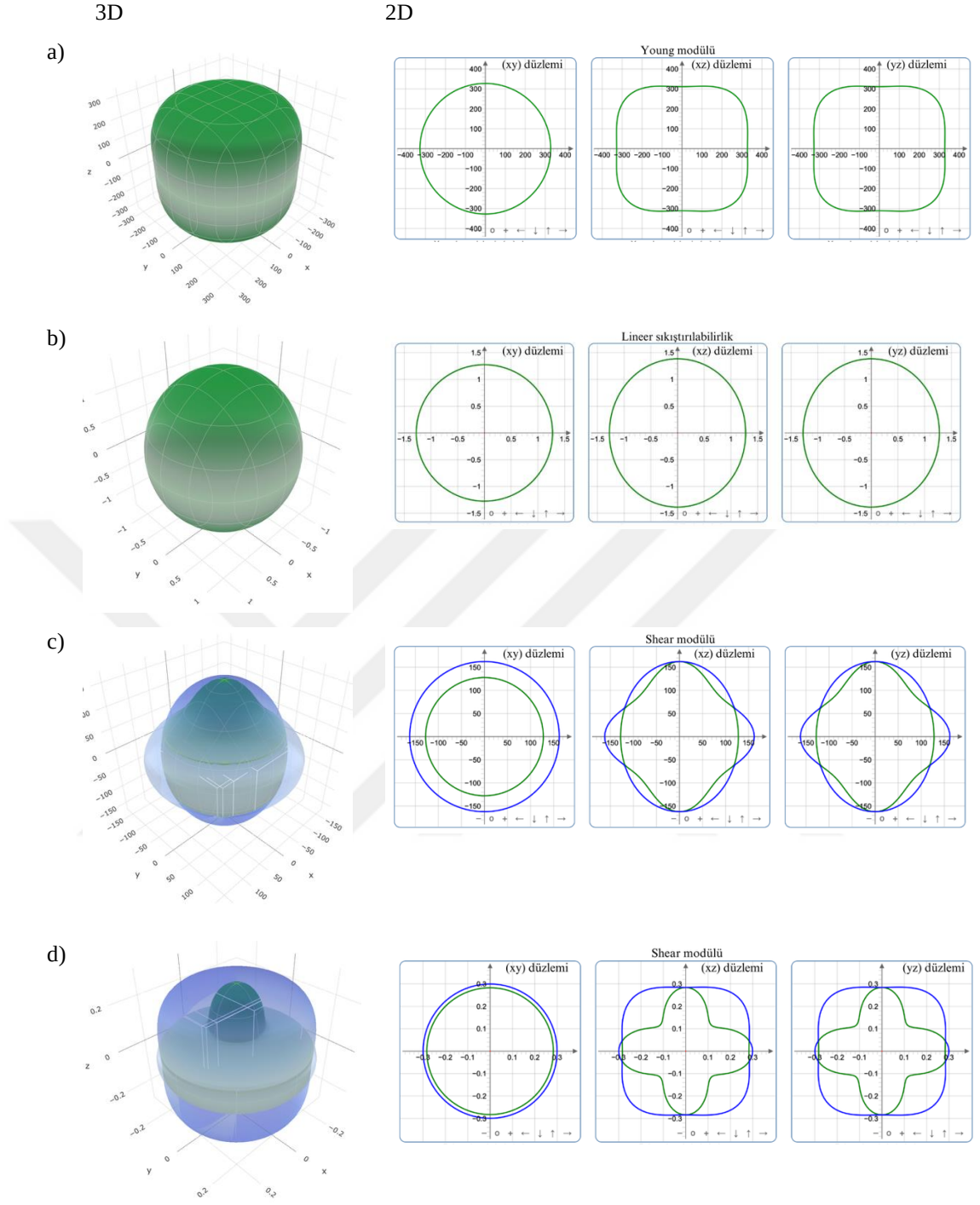
$\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşikleri için shear anizotropi faktörleri (A_i , $i=1,2,3$), bulk ve shear modüllerinin yüzde anizotropisi (A_B ve A_G) ile evrensel anizotropi indeksi (A^U) hesaplanarak Çizelge 4.20’de verilmiştir.

Çizelge 4.20. $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ için hesaplanan shear anizotropi faktörleri (A_1 , A_2 , A_3), bulk ve shear anizotropisi (% olarak A_B ve A_G) ve evrensel anizotropi indeksi (A^U).

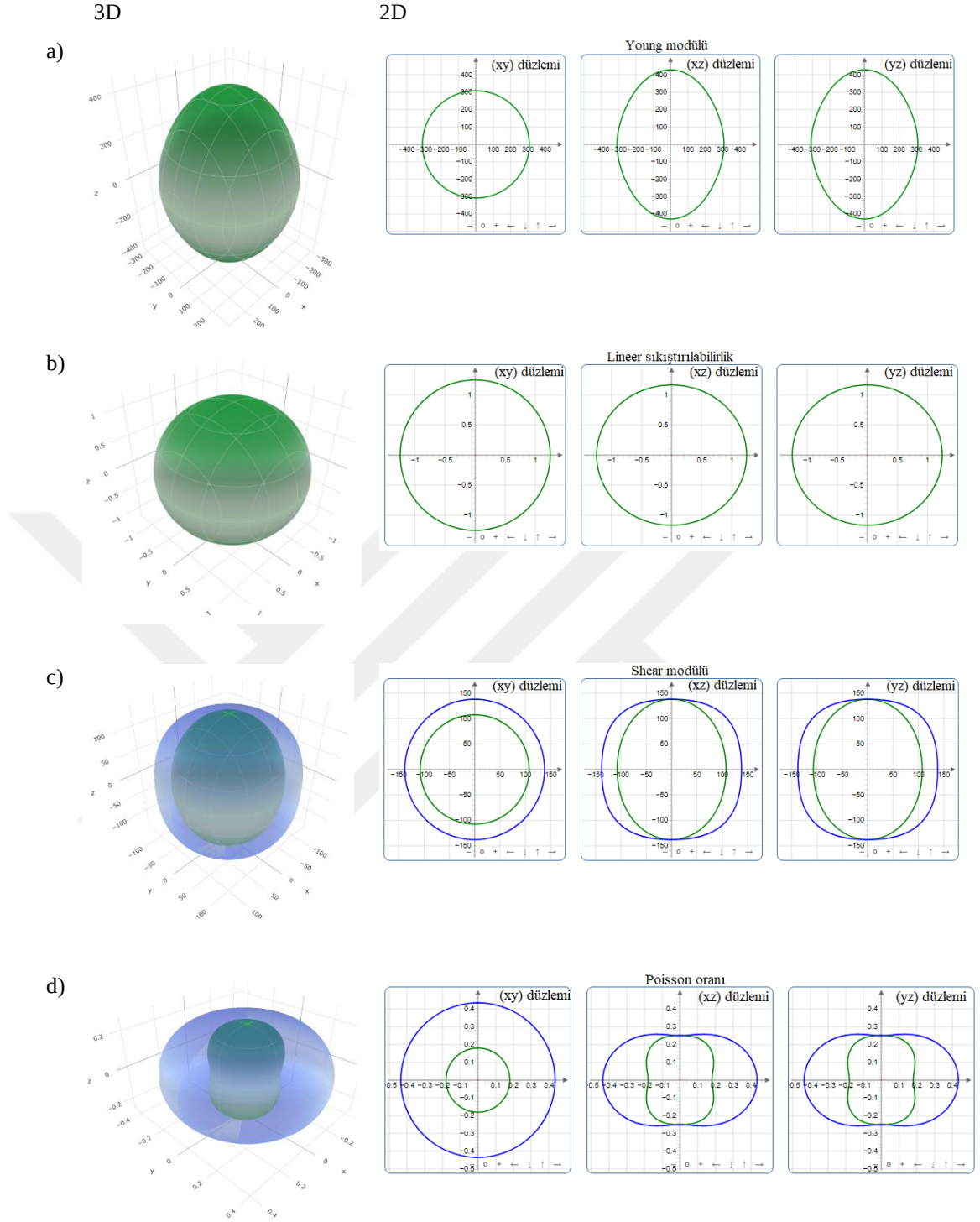
Bileşik	A_1	A_2	A_3	A_B	A_G	A^U
$\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$	1.31	1.31	1.00	0.02	0.79	0.08
$\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$	0.89	0.89	0.9999	0.02	1.51	0.15
$\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$	0.99	0.99	0.9999	0.02	2.80	0.29

Elastik anizotropi, malzemelerde mekanik performans, kırılma davranışı ve fonon taşınımında önemli bir rol oynar. Yüzde bulk modülü anizotropisi üç bileşik için de oldukça düşük, yaklaşık sıfırdır. Bu da bu bileşiklerin neredeyse izotropik yığın davranışı sergilediğini gösterir. Yüzde shear modülü anizotropi değerleri yüzde bulk modülü değerlerine göre daha yüksektir yani kayma modülü nispeten anizotropiktir. Bileşikler için evrensel anizotropi indeksi (A^U) $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ için 0.15, $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ için ise 0.29 değerlerini almıştır ve düşük bir anizotropiyi, farklı kristalografik yönlerde düzgün bir mekanik davranışı işaret etmektedir. $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ için ise sıfıra yakın A^U değeri dikkat çekmektedir.

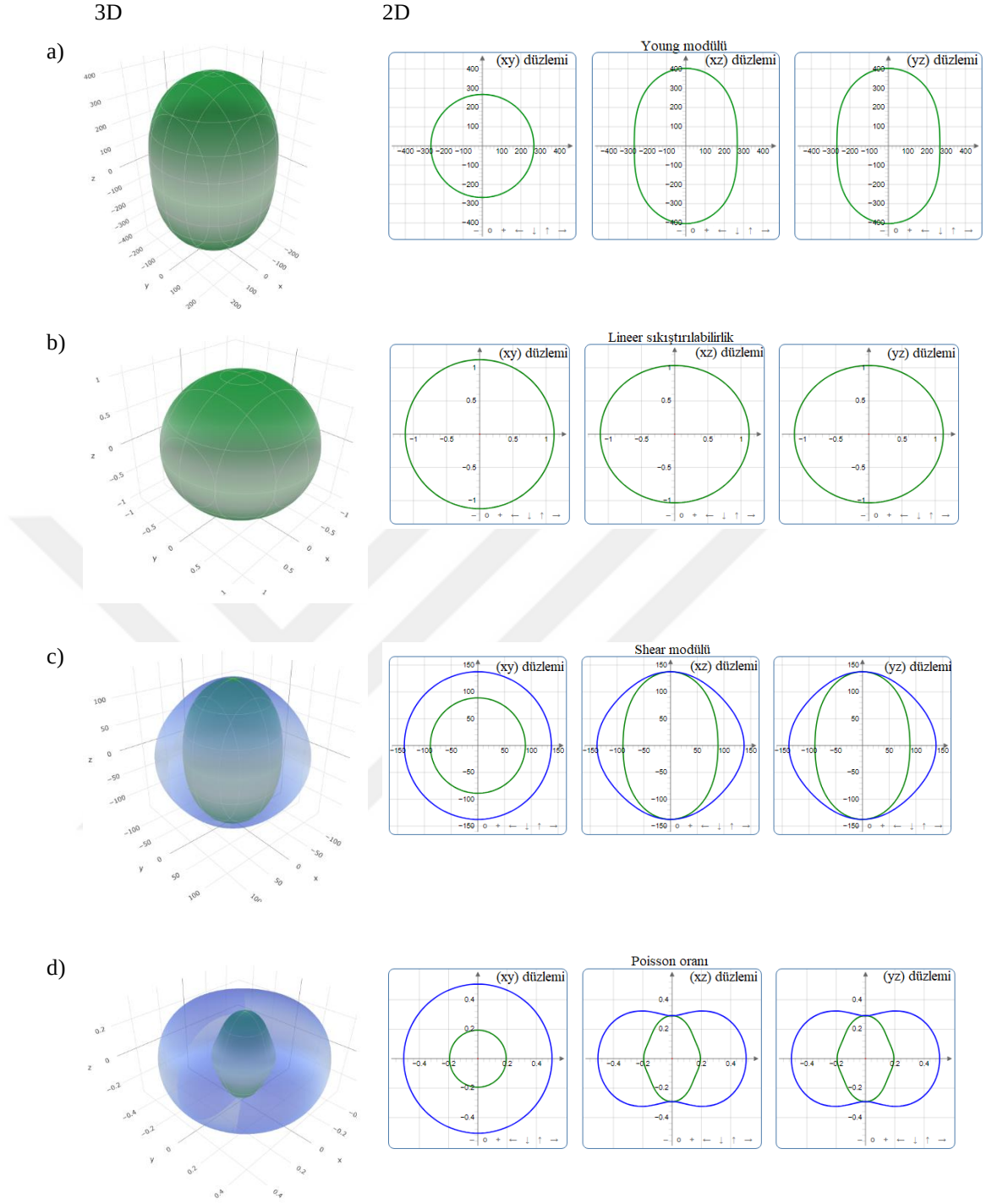
$\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşikleri elastik özellik görselleştirmeleri ELATE yazılımı kullanılarak 3D ve 2D olarak oluşturulmuş ve Şekil 4.28, 4.29 ve 4.30'da sunulmuştur.



Şekil 4.28. $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiği için 3D ve 2D yöne bağlı a) Young modülü, b) lineer sıkıştırılabilirlik, c) shear modülü ve d) Poisson oranı.



Şekil 4.29. $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiği için 3D ve 2D yöne bağlı a) Young modülü, b) lineer sıkıştırılabilirlik, c) shear modülü ve d) Poisson oranı.



Şekil 4.30. $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiği için 3D ve 2D yöne bağlı a) Young modülü, b) lineer sıkıştırılabilirlik, c) shear modülü ve d) Poisson oranı.

Young modülü, kayma modülü, doğrusal sıkıştırılabilirlik ve Poisson oranı için bu 3D grafiklerden çıkarılan maksimum ve minimum değerler Çizelge 4.21'de verilmiştir.

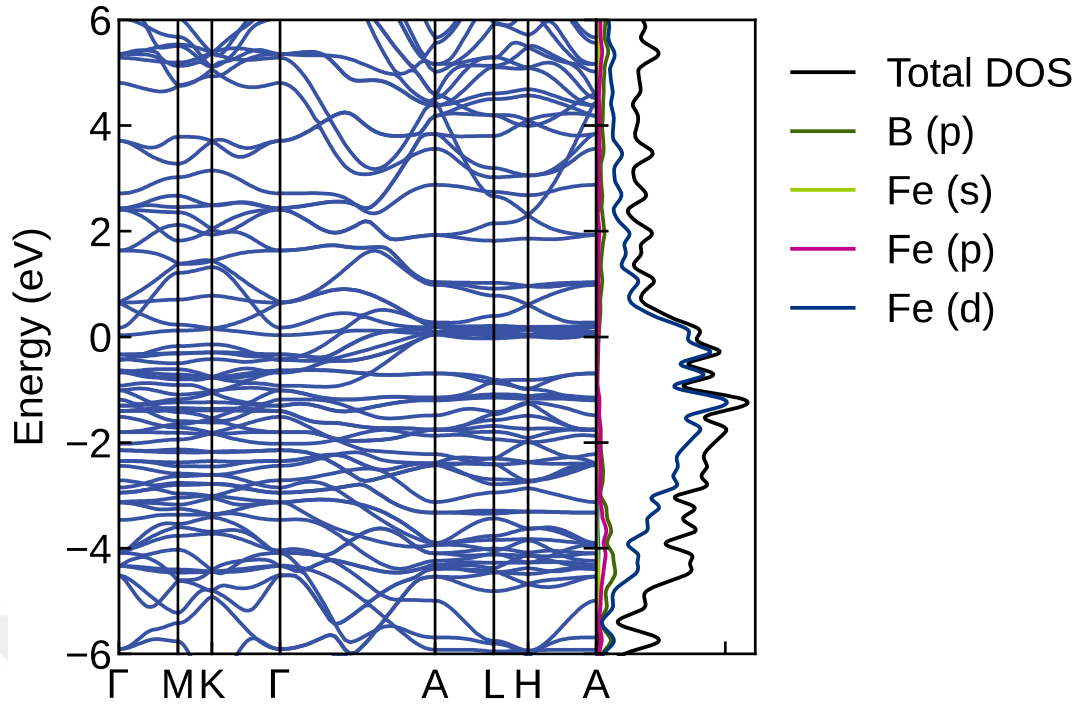
Çizelge 4.21. $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ için hesaplanan young modülü (E, GPa), lineer sıkıştırılabilirlik (β , TPa^{-1}), shear modülü (G, GPa) ve Poisson oranının (ν) en küçük ve en büyük değerleri.

Bileşik	$E_{\min}$	$E_{\max}$	$\beta_{\min}$	$\beta_{\max}$	$G_{\min}$	$G_{\max}$	$\nu_{\min}$	$\nu_{\max}$
$\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$	311.12	377.75	1.275	1.386	123.53	162.22	0.163	0.335
$\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$	308.4	428.84	1.163	1.248	107.45	148.3	0.180	0.435
$\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$	267.58	403.08	1.034	1.122	88.82	137.55	0.192	0.506

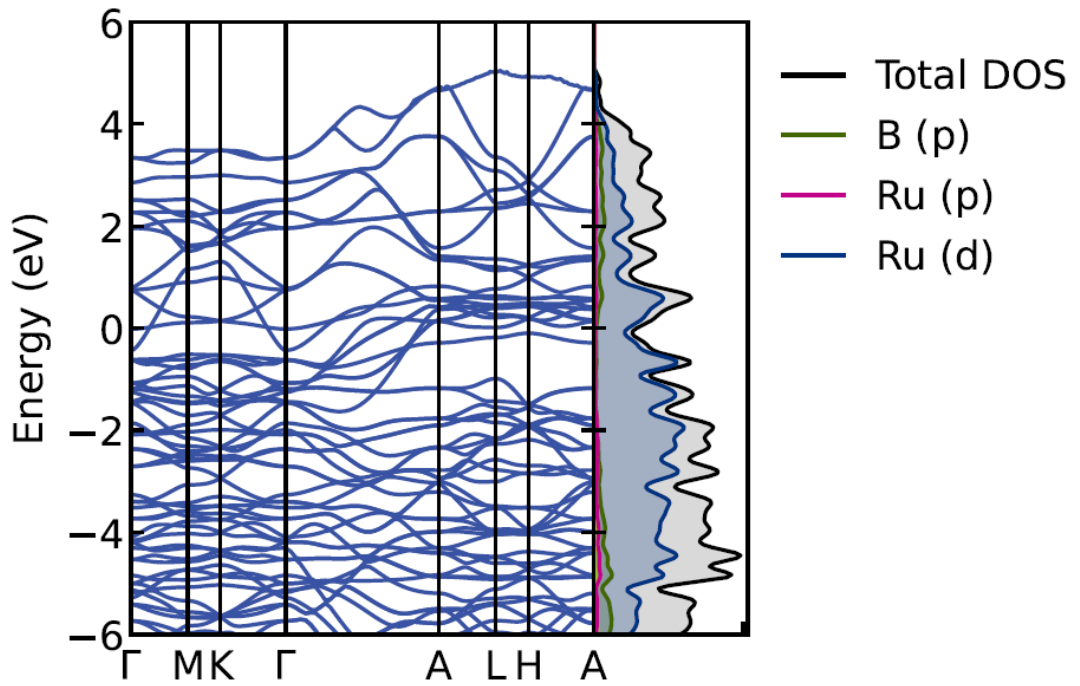
İzotropik malzemelerin 3D gösterimlerde mükemmel bir küresel şekil sergilemesi beklenir. Küresellikten herhangi bir sapmanın ise anizotropik mekanik davranışın bir göstergesi olduğu bilinmektedir. 3D ve 2B şekillerden anlaşılacağı gibi üç bileşik de xy düzlemlerinde izotropik bir davranış sergilemektedir. Bileşikler için xz ve yz eksenlerinde young ve shear modülleri görece düşük anizotropik özellik sergilerken poisson oranında çok daha yüksek anizotropik davranış gözlenmektedir. Lineer sıkıştırılabilirlik her iki bileşik için de xz ve yz düzlemlerinde küresellikten hafif sapmalar göstermektedir ki bu hesaplanan anizotropi indeksleriyle oldukça uyumludur.

4.3.3 Elektronik özellikler

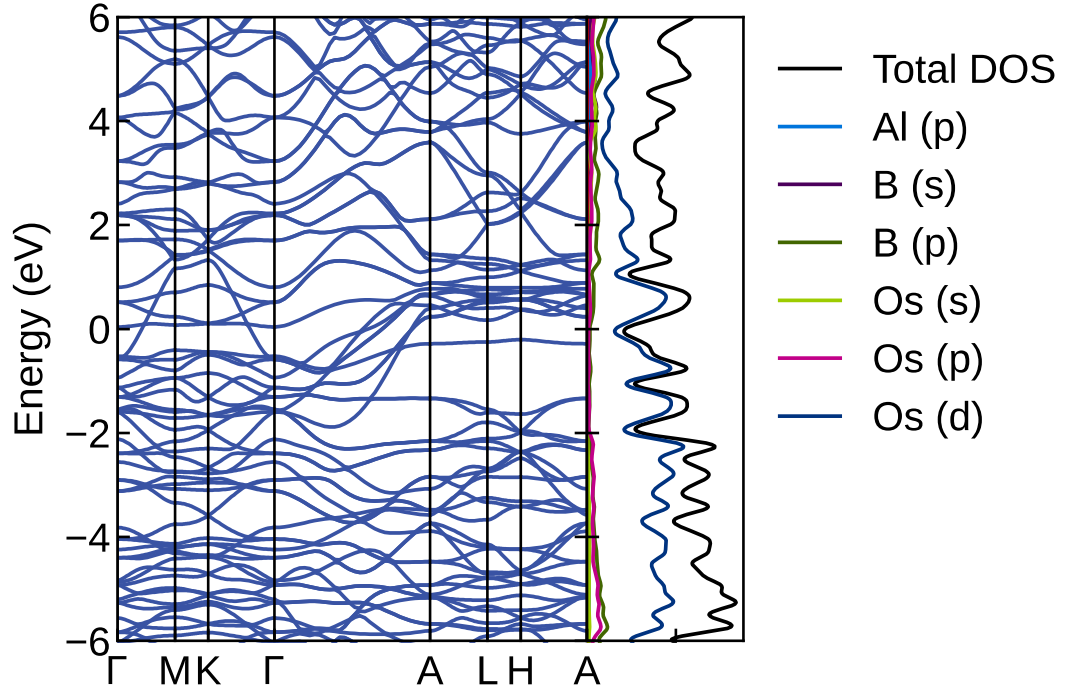
$\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiklerinin elektronik yapılarının anlaşılabilmesi amacıyla elektronik band yapıları ile kısmi durum yoğunlukları (PDOS), hesaplanan örgü sabitleri kullanılarak ve Fermi seviyeleri sıfır olarak alınarak yüksek simetri noktaları boyunca çizdirilmiştir. Çizdirilen elektronik band grafikleri ve durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.31, 4.32 ve 4.33'te verilmiştir.



Şekil 4.31. $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiğine ait elektronik band yapısı grafiği ve durum yoğunlukları.



Şekil 4.32. $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiğine ait elektronik band yapısı grafiği ve durum yoğunlukları.

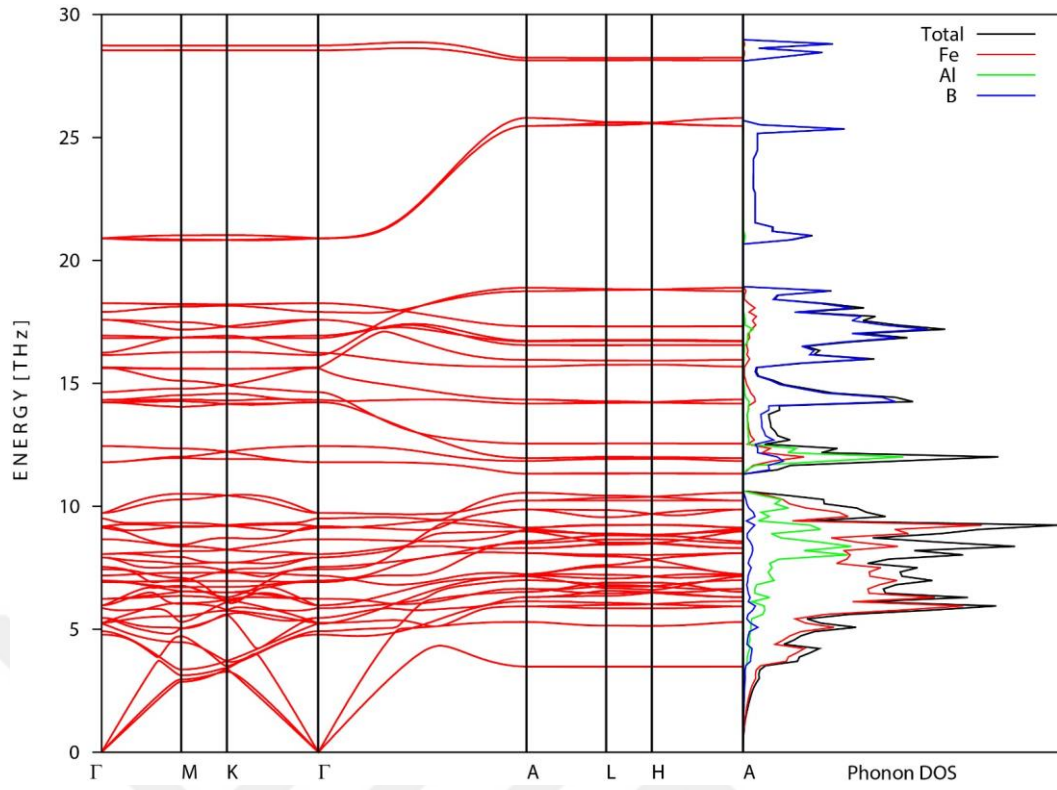


Şekil 4.33. $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiğine ait elektronik band yapısı grafiği ve durum yoğunlukları.

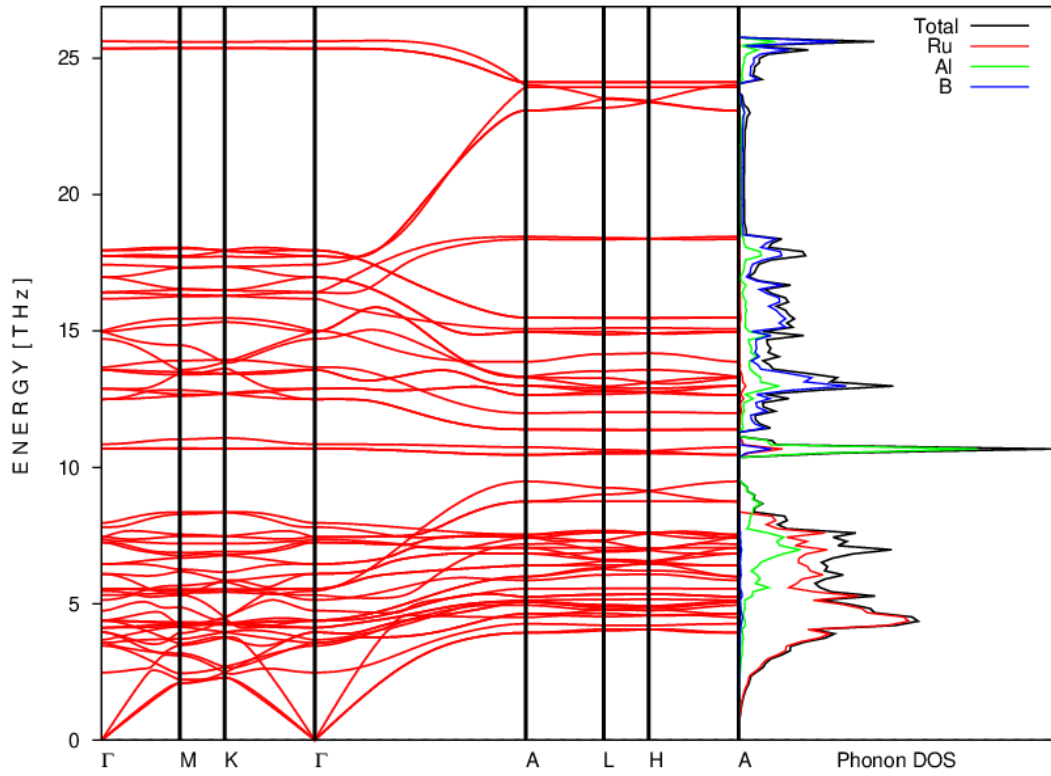
$\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiklerine ait elektronik band yapıları incelendiğinde her üç bileşikte de Fermi seviyesini ($E_F = 0$ eV) geçen bantlar bulunduğu, band aralığı olmadığı görülmekte ve bu da bu üçlü borürlerin metalik doğada olduğunu göstermektedir. Durum yoğunlukları incelendiğinde Fermi seviyesindeki toplam DOS, iletim elektronlarının varlığını doğrular niteliktedir. Fermi seviyesi yakınında Ru/Os-d durumlarının baskın olduğu görülmektedir. Buna göre d-yörüngeleri elektriksel iletkenlikte önemli bir rol oynamaktadır. B-p durumları esas olarak

4.3.4 Titreşimsel ve termal özellikler

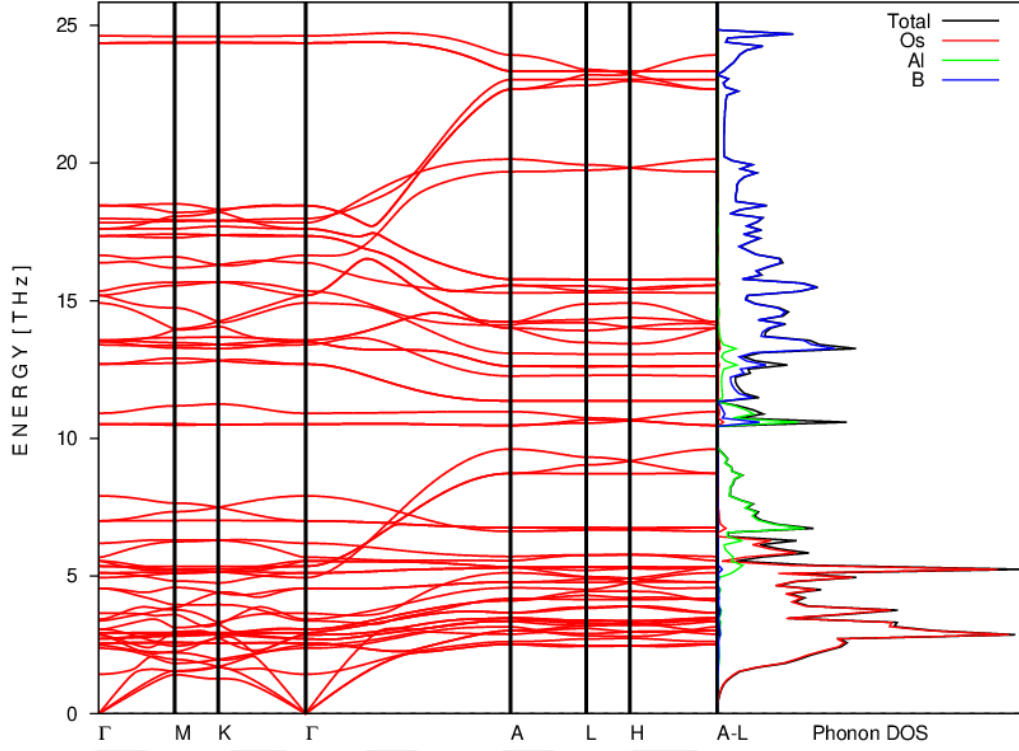
Atom titreşimleri kararlılık için önemli bir tahmin yöntemidir. Bu nedenle $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiklerinin titreşimsel özellikleri incelenerek fonon dağılımları sırası ile Şekil 4.34, 4.35 ve 4.36 'da verilmiştir.



Şekil 4.34. $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiğinin fonon dağılımı.



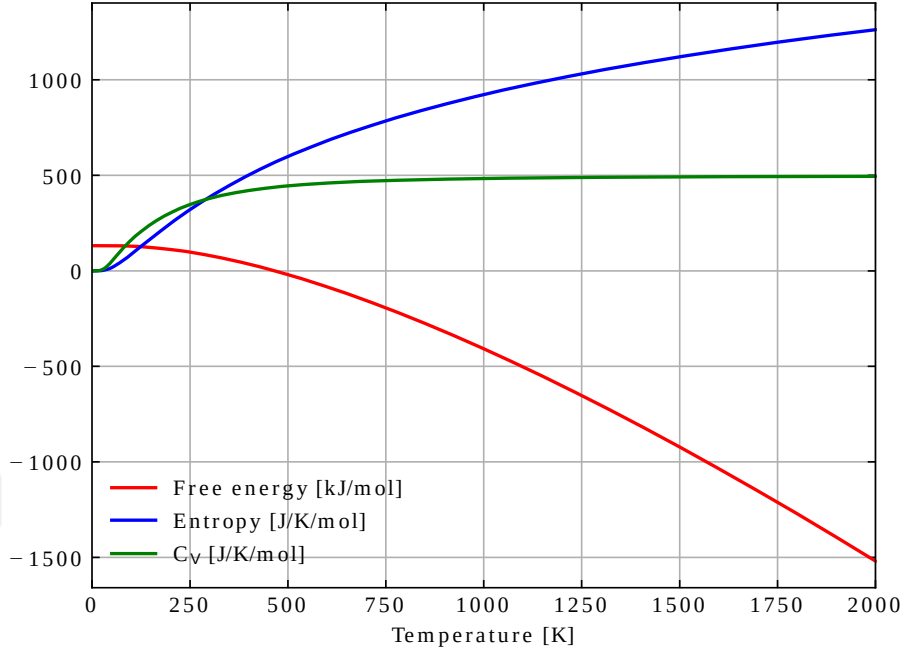
Şekil 4.35. $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiğinin fonon dağılımı.



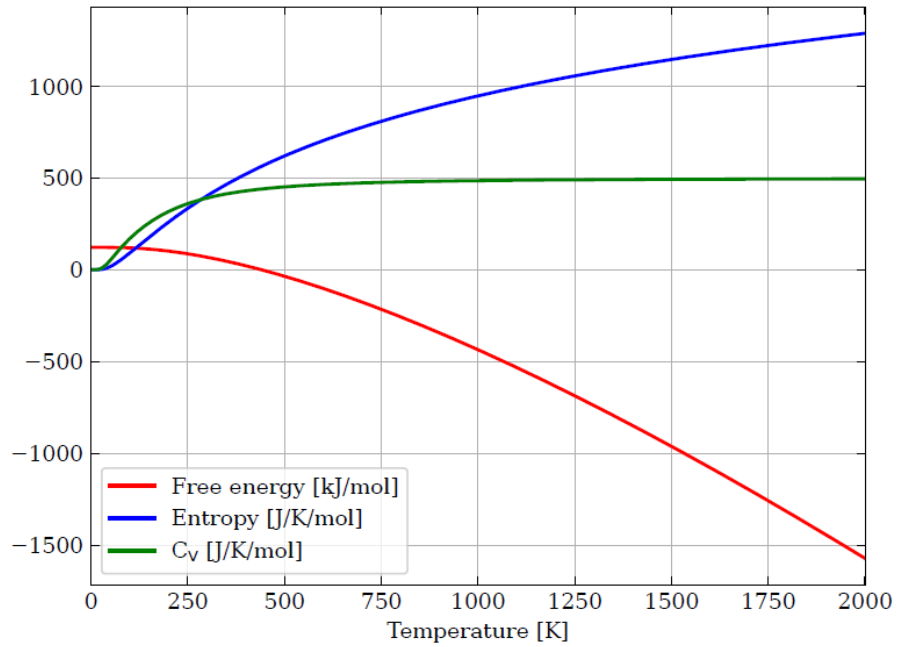
Şekil 4.36. $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiğinin fonon dağılımı.

Her üç bileşiğin fonon dağılımında negatif titreşim modunun olmadığı gözlenmiştir. Buna dayanarak bileşiklerin titreşimsel olarak kararlı olduğu söylenebilir. Akustik ve optik fonon dalların birbirine çok yakın veya optik dalların akustik dalların birbiri içine girmiş olması ısı taşıyıcı akustik modların saçılmasına ve termal iletkenliğin azalmasına sebep olur [83, 84]. $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ fonon dağılımlarında alt optik dallar ile akustik dalların etkileşim halinde olması termal iletkenliği azaltabilir. $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ için 5-10 THz arasında bir fonon boşluğu gözlenmiştir, bu da termal taşıma özelliklerini etkileyebilecek farklı titreşim modları arasında bir ayrıma işaret etmektedir. $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ için akustik ve alt optik dallarda Fe ve Al titreşimlerinin katkısı ağırlıklı olarak görülürken orta optik dallarda Al, üst optik dallarda ise B katkısının ağırlıklı olduğu gözlenmiştir. $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ için akustik dallarda ve alt optik dallarda Ru ve Al, orta optik dallarda Al, üst optik dallarda ise B elementlerinin titreşimlerinin ağırlıklı olarak katkı sağladığı görülmektedir. $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ için akustik dallarda ve alt optik dallarda Os, orta optik dallarda Al, üst optik dallarda ise B elementlerinin titreşimlerinin ağırlıklı olarak katkı sağladığı görülmektedir.

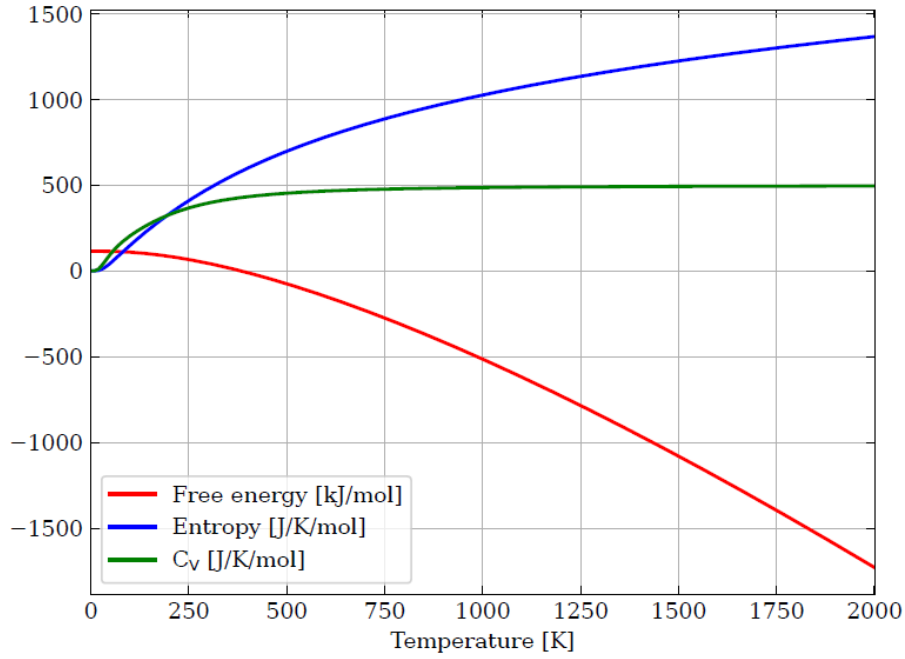
$\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşikleri için serbest titreşim enerjisi, entropi ve ısı sığasının sıcaklıkla değişim grafikleri çizdirilmiş ve sırasıyla Şekil 4.37, 4.38 ve 4.39’da verilmiştir.



Şekil 4.37. $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ için serbest titreşim enerjisi (kJ/mol), entropi (J/K/mol) ve ısı sığasının(J/K/mol) sıcaklıkla değişim grafikleri.



Şekil 4.38. $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ için serbest titreşim enerjisi (kJ/mol), entropi (J/K/mol) ve ısı sığasının(J/K/mol) sıcaklıkla değişim grafikleri.



Şekil 4.39. Os₉Al₃B₈ için serbest titreşim enerjisi (kJ/mol), entropi (J/K/mol) ve ısı sığasının(J/K/mol) sıcaklıkla değişim grafikleri.

Grafiklerin incelenmesi sonucunda, incelenen üçlü borür bileşikleri için termodinamik fonksiyonların sıcaklıkla değişiminin benzer bir eğilim sergilediği görülmektedir. Her üç borür için sıcaklık artışına bağlı olarak serbest enerji (free energy) düzenli bir azalma göstermektedir. Grafiklerde entropinin sıcaklıkla birlikte arttığı gözlemlenmiştir ve bu durum, artan sıcaklıkla birlikte sistemdeki düzensizliğin artmasının beklendiği termodinamik ilkelerle uyumludur. Düşük sıcaklık aralıklarında entropi artışı, özellikle fononların titreşimsel katkıları nedeniyle daha hızlı gerçekleşmiştir; buna karşın yüksek sıcaklıklarda bu artış hızında bir azalma meydana gelmiştir. Isı kapasitesi (C_v) ise düşük sıcaklıklarda, fonon titreşimlerinin etkisiyle belirlenen Debye T³ yasasıyla uyumlu bir şekilde artış göstermektedir. Sıcaklık yükseldikçe, C_v değeri sabit bir değere yaklaşmakta ve bu davranış Dulong-Petit limitine uygunluk göstermektedir.

4.4 Fe₉Al₅B₈, Ru₉Al₅B₈ ve Os₉Al₅B₈

Hirt vd. [32] yaptığı çalışmada Ru₉Al₅B_{8-x} (x~2) bileşiğini tetragonal (P4/m, uzay grubu no:83) yapıda kristallendiğini raporlamışlardır. Bileşik yaklaşık olarak Ru₉Al₅B₆ stokiyometrisine sahip olmakla beraber özellikle bor elementlerinin işgal ettiği baz koordinatların doluluk oranları tam sayı olmadığından mevcut kullandığımız yaklaşımlarla doğrudan çalışılması mümkün olmamaktadır. Bu tez çalışmasında

Çizelge 4.22’de listelenen tüm baz tam dolu olduğu kabul edilerek varsayımsal $\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşikleri için hesaplamalar yapılmıştır. Yine Bölüm 4.1’de verilen parametrelere ek olarak $6 \times 6 \times 13$ k-point grid kullanılmıştır. Fonon hesaplamaları için atomlar arası kuvvet sabiti, $6 \times 6 \times 4$ k-noktası ağında $1 \times 1 \times 3$ süper hücrede VASP-DFPT kullanılarak PHONOPY kodunda hesaplanmıştır.

$\text{Fe}_9\text{Al}_5\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşikleri için Wyckoff konumu ve atom koordinatları Çizelge 4.22’de verilmiştir.

Çizelge 4.22. $\text{Fe}_9\text{Al}_5\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ için tetragonal (P4/m, uzay grubu no: 83) kristal yapıda atomik koordinatlar.

Bileşik	Atom	WP	Atomik Koordinatlar		
			x	y	z
$\text{Fe}_9\text{Al}_5\text{B}_8$	Fe1	1a	0	0	0
	Fe2	4j	0.07258	-0.35413	0
	Fe3	4j	0.40143	-0.27463	0
	Al1	4k	0.13083	0.19197	$\frac{1}{2}$
	Al2	1d	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	B1	4k	0.25379	-0.40333	$\frac{1}{2}$
	B2	4k	0.09403	0.45768	$\frac{1}{2}$
$\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$	Ru1	1a	0	0	0
	Ru2	4j	0.06948	-0.34346	0
	Ru3	4j	0.39010	-0.27842	0
	Al1	4k	0.12859	0.19070	$\frac{1}{2}$
	Al2	1d	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	B1	4k	0.24881	-0.41290	$\frac{1}{2}$
	B2	4k	0.09153	0.45834	$\frac{1}{2}$
$\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$	Os1	1a	0	0	0
	Os2	4j	0.03483	-0.34389	0
	Os3	4j	0.36342	-0.30310	0
	Al1	4k	0.14098	0.17905	$\frac{1}{2}$
	Al2	1d	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	B1	4k	0.23709	-0.41881	$\frac{1}{2}$
	B2	4k	0.10332	0.45401	$\frac{1}{2}$

4.4.1 Yapısal özellikler

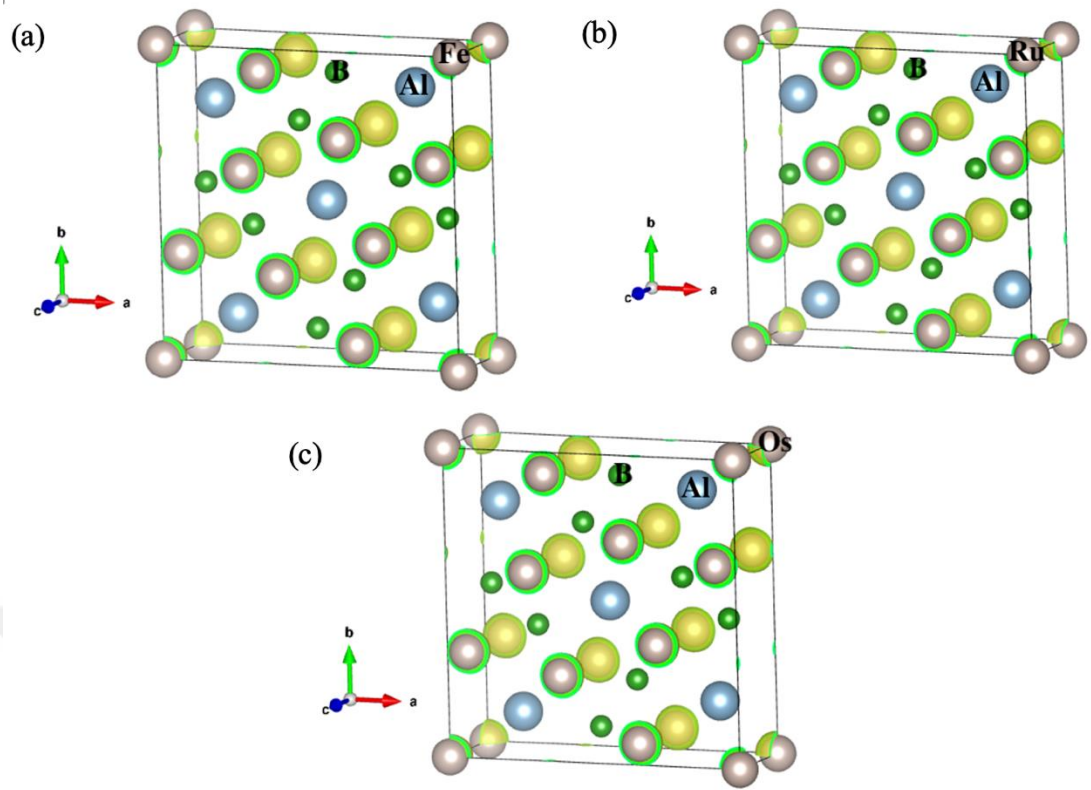
$\text{Fe}_9\text{Al}_5\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşikleri tetragonal (uzay grubu P4/m, uzay grubu no: 83) yapıda kristallenmekte olup bu bileşik için hesaplanan örgü parametreleri, hücre hacmi ve oluşum enerjisi değerleri Çizelge 4.23'te verilmiştir. Bileşiklerin bu yapıda incelenmesi varsayımsal olduğundan herhangi bir deneysel ve kuramsal çalışma bulunmamaktadır.

Çizelge 4.23. $\text{Fe}_9\text{Al}_5\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ için hesaplanan örgü parametreleri (a ve c , Å), hücre hacmi (V_0 , Å³) ve oluşum enerjisi (ΔH_f , eV/p.a.).

Bileşik	a	c	c/a	ΔH_f	V_0
$\text{Fe}_9\text{Al}_5\text{B}_8$	8.567	2.718	0.317	-0,558	199.5
$\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$	9.043	2.871	0.318	-0,370	234.8
$\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$	9.069	2.969	0.327	-0,098	244.2

Literatürde bu bileşiklere dair bir çalışmaya erişilemediğinden değerler üzerine bir karşılaştırma yapılamamıştır. Oluşum enerjilerinin negatif olması termodinamik kararlılık işaretidir ve varsayımsal bileşiklerin sentezlenebilir olduğunun bir göstergesidir. $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ pozitif değere çok yakın bir oluşum enerjisine sahiptir. Ele alınan yaklaşımda her ne kadar termodinamik kararlılık olsa da sentezlenmesi için özel şartlar gerektirebilir.

$\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$, $\text{Fe}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşiğinin kristal görünümü Şekil 4.40'ta verilmiştir.



Şekil 4.40. (a) $\text{Fe}_9\text{Al}_5\text{B}_8$, (b) $\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ ve (c) $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşiklerinin kristal yapı görünümü.

4.4.2 Mekanik özellikler

$\text{Fe}_9\text{Al}_5\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ üçlü borür bileşikleri için zor-zorlama yöntemi kullanılarak tek kristal için ikinci dereceden elastik sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplanan elastik sabitler Çizelge 4.24’ te verilmiştir.

Çizelge 4.24. $\text{Fe}_9\text{Al}_5\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ için hesaplanan elastik sabitler (C_{ij} , GPa).

Malzeme	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
$\text{Fe}_9\text{Al}_5\text{B}_8$	332.36	226.61	162.51	363.16	162.77	113.97
$\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$	308.56	281.42	170.74	463.96	129.73	59.28
$\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$	361.555	225.82	173.20	436.64	-138.34	98.999

Elastik sabitler aynı zamanda mekanik kararlılığın belirlenmesinde de kullanılabilir. $\text{Fe}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ ve $\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşikleri Born mekanik kararlılık şartlarını sağladığı görülmüştür. $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ için ise $C_{44} < 0$ olup mekanik kararlılık şartlarını sağlamamaktadır. Bu nedenle $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ mekanik olarak kararsızdır. Düşük oluşum enerjili olan bu bileşiğin mekanik kararsız raporlanması, özel şartlarda sentezlense

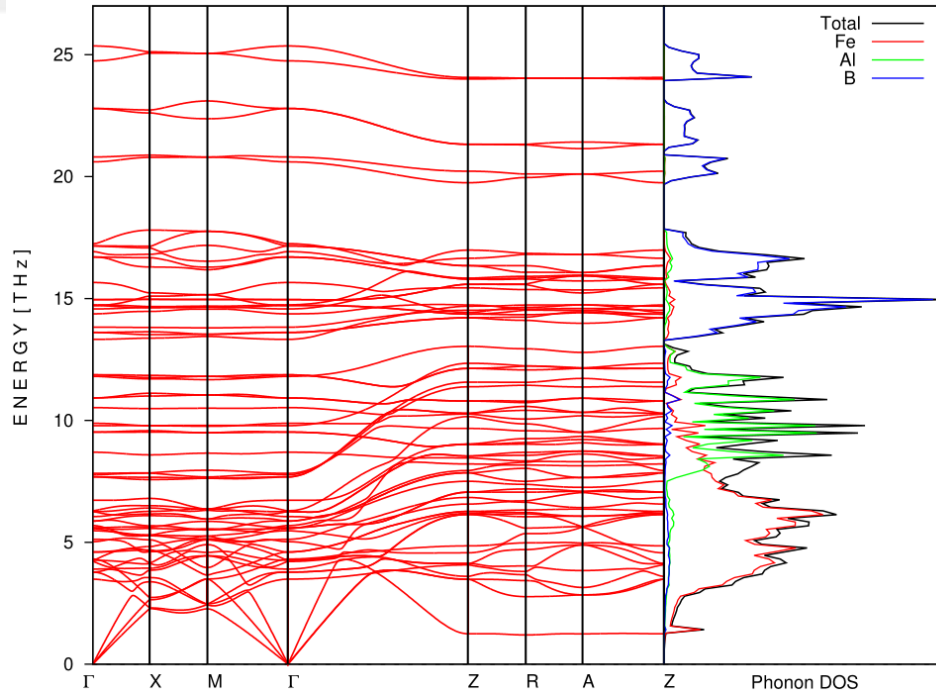
bile, şartlar ortadan kalktığında bu yapıda mekanik olarak sürekliliğinin devamının zorlaştığını göstermektedir.

C_{11} , C_{22} (tetragonal yapılarda $C_{11} = C_{22}$) ve C_{33} sabitleri sırasıyla x, y ve z yönlerinde sıkıştırılabilirliğin bir göstergesi olup bu sabitlerin artan değerleri ilgili yönde malzemenin sertliğinin arttığını ve buna bağlı olarak sıkıştırılabilirliğin azaldığını ifade eder. Çizelge 4.24 incelendiğinde $\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşiğinin $\text{Fe}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ belirgin bir z-ekseni boyunca sert karakterinin olduğu görülmektedir.

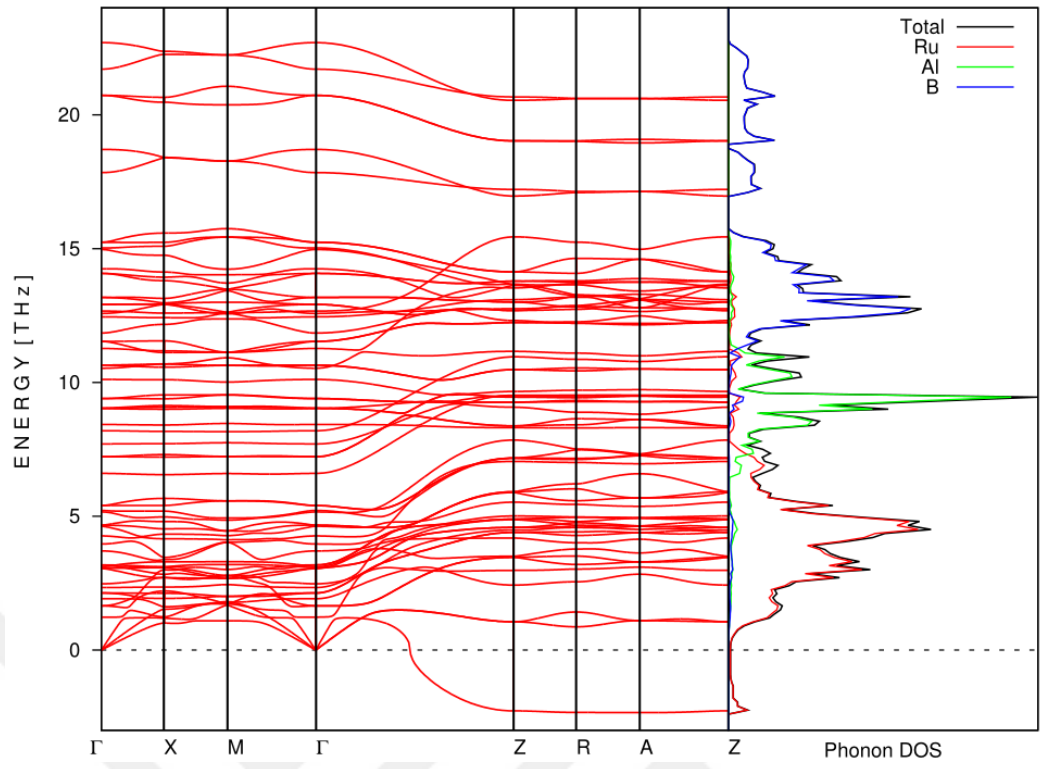
C_{44} , C_{55} (tetragonal yapılarda $C_{44} = C_{55}$) ve C_{66} sabitleri sırasıyla (100), (010) ve (001) kristal düzlemlerindeki kayma modüllerini temsil eder. Çizelge 4.24'e göre $\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ için C_{66} sabitinin aldığı düşük değer dikkat çekicidir.

4.4.3 Titreşimsel özellikler

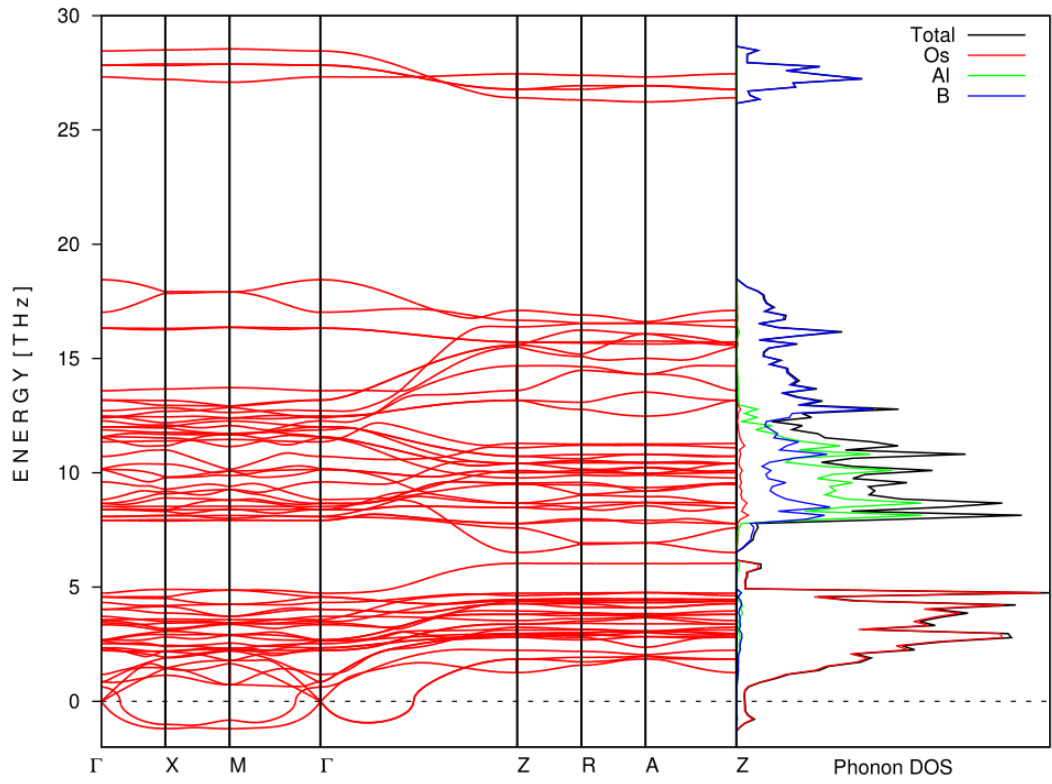
Çalışılan malzemelerin kararlılıklarını tahmin etmede atom titreşimleri önemli bir yere sahiptir. Bundan dolayı $\text{Fe}_9\text{Al}_5\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşikleri için fonon hesabı yapılmış ve bileşiğe ait fonon dağılımı Şekil 4.41, 4.42 ve 4.43'te verilmiştir.



Şekil 4.41. $\text{Fe}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşiğinin fonon dağılımı.



Şekil 4.42. $\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşiğinin fonon dağılımı.



Şekil 4.43. $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşiğinin fonon dağılımı.

$\text{Fe}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşiğinin titreşimsel olarak kararlı olduğu görülmektedir. $\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşiğinde ise bir akustik dalın negatiflik (phonon softening) sergilediği görülmüştür. Bu durum hesaplamalarda kullanılan yaklaşım ve hassasiyetlere bağlı olabileceği gibi malzemenin incelenen yapıdaki fonon doğası ile de açıklanabilir. Malzeme bu yapıda yarı kararlı-faz geçişine hazır durumda olabilir. $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşiğinde ise birden fazla akustik dal negatiflik sergilemiştir. Bu durum malzemenin pozitif yakın oluşum enerjisi ve mekanik kararsız elastik sabitlerini desteklemektedir. Optik dallarda negatiflik olmaması bu malzemenin incelenen yapıda sentezlense bile faz geçişi yapabileceğini göstermektedir.

Mekanik olarak kararlı olan $\text{Fe}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ ve $\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşiklerinin titreşimsel olarak; $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşiğinin ise hem mekanik hem de titreşimsel olarak kararsız olduğunun tespit edilmesi sebebiyle diğer malzemeler için yapılan hesaplamalar bu yapılar için tekrarlanmamıştır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında, Fe, Ru ve Os geçiş metalleri içeren Al-B tabanlı çeşitli üçlü borür bileşiklerinin yapısal, mekanik, termal ve titreşimsel özellikleri ilk ilke hesaplamalar (DFT) aracılığıyla sistematik olarak incelenmiştir. Elde edilen bulgular, söz konusu bileşiklerin yönelime bağlı elastik tepkileri, mekanik ve termodinamik kararlılıkları, fonon modları ve sıcaklığa bağlı termodinamik davranışları açısından kapsamlı bir karşılaştırmaya olanak sağlamıştır.

Çalışma kapsamında hesaplanan örgü parametreleri, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşikleri için literatürde yer alan deneysel verilerle yüksek derecede uyum göstermiştir. Bu uyum, hesaplama yöntemlerinin güvenilirliğini desteklemektedir. Öte yandan $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$, $\text{Fe}_9\text{Al}_5\text{B}_8$, $\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşikleri için örgü parametreleri ve tüm bileşikler için oluşum enerjileri bu çalışma kapsamında ilk kez hesaplanarak literatüre kazandırılmıştır.

Bütün incelenen bileşiklerde gözlemlenen negatif oluşum enerjileri, bu yapıların termodinamik açıdan kararlı olduğunu ve deneysel olarak sentezlenebilir olabileceklerini göstermektedir. Karşılaştırmalı analizler, Fe içeren bileşiklerden $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ (-0,6218 eV/p.a) ve $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ (-0,6224 eV/p.a) yapılarının çalışılan bileşikler arasında en düşük oluşum enerjisine sahip olduğunu ortaya koymuş ve dolayısıyla bu yapıların diğerlerine kıyasla daha yüksek bir kararlılığa sahip olduklarını göstermiştir. Tüm sistemlerde, Os içeren yapıların daha yüksek oluşum enerjisine sahip olduğu gözlenmiştir. Özellikle $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ (-0.0975 eV/p.a.) için sıfıra oldukça yaklaşan yüksek değer dikkat çekmektedir. Nitekim devam eden hesaplamalar her ne kadar negatif oluşum enerjisine sahip olsa da $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşiğinin hem mekanik hem de titreşimsel olarak kararsız olduğunu göstermiştir.

Ru ve Os içeren bileşiklerin, Fe tabanlı muadillerine kıyasla daha büyük birim hücre hacimlerine sahip oldukları belirlenmiştir. Bu durum, Ru ve Os elementlerinin Fe'ye kıyasla daha büyük atomik yarıçaplara sahip olmasıyla açıklanabilir. Ayrıca bazı sistemlerde (örneğin $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$), benzer c/a oranlarının korunmasına rağmen hacim farklarının devam etmesi, atomik boyutların hacimsel katkısını daha da belirginleştirmiştir. Artan atom numarasına bağlı olarak artan atomik yarıçap yapıların birim hacmine de yansımaktadır.

Elastik sabitlerin analizi, yapıların yönelime bağlı sertlik, sıkıştırılabilirlik ve kayma dirençleri açısından değerlendirilmesine olanak tanımıştır. C_{11} , C_{22} ve C_{33} sabitleri, kristal eksenleri boyunca sıkıştırılabilirlik ile doğrudan ilişkili olup, bu sabitlerin büyüklüğü ilgili yöndeki mekanik dayanımı göstermektedir. $Os_4Al_3B_2$ ve $Os_9Al_3B_8$ bileşikleri, yüksek C_{ii} değerleri ile eksenel sertliği en fazla olan yapılar olarak dikkat çekerken, Fe içeren bileşikler kendi sistemlerinde genellikle daha düşük değerlerle daha yumuşak ve sıkıştırılabilir özellik göstermiştir. Çalışılan yapılarda buna istisna bir durum $Fe_9Al_5B_8 > Ru_9Al_5B_8$ olarak gözlenmiştir.

Kayma modüllerine karşılık gelen C_{44} , C_{55} ve C_{66} sabitleri değerlendirildiğinde ise Fe içeren bileşiklerin kendi sistemleri içinde en yüksek değerlere sahip olduğu ve dolayısıyla kaymaya karşı en dirençli yapı oldukları belirlenmiştir. Bu bağlamda, farklı kristal simetrilerinde bile benzer eğilimlerin gözlenmesi, geçiş metali türünün yapı mekanikleri üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır.

Genel olarak elde edilen elastik sabitler, bileşiklerin kristal eksenleri boyunca gösterdiği yönelime bağlı sertlik ve deformasyon eğilimlerini başarıyla ortaya koymuş; hesaplanan değerler, $Os_9Al_5B_8$ dışında tüm yapılar için mekanik kararlılık kriterlerinin sağlandığını ve yapıların mekanik olarak kararlı olduğunu göstermiştir. $Os_9Al_5B_8$ ise negatif C_{44} değerine sahip olup mekanik kararlılık şartlarını sağlamamaktadır.

Bulk modülü, kristallerin hacimsel sıkıştırmaya karşı direncini temsil ederken; incelenen bileşiklerde Os içeren yapıların ($Os_4Al_3B_2$, $Os_3Al_2B_2$, $Os_9Al_3B_8$) kendi sistemleri içinde en yüksek bulk modüllerine sahip olduğu görülmüştür. Bu durum, atom numarası daha büyük olan geçiş metalleriyle birlikte hacimsel deformasyonlara karşı direnç artışının paralel olduğunu göstermektedir. Örneğin, $Os_9Al_3B_8$ için hesaplanan bulk modülü (305.083 GPa), $Ru_9Al_3B_8$ (273.46 GPa) ve diğer Fe bazlı yapılardan belirgin şekilde yüksektir. Bu bulgu, geçiş metalinin artan atom numarası ile bulk modülündeki sistematik artışı desteklemektedir.

Buna karşılık, shear modülü açısından Fe bazlı bileşikler ($Fe_4Al_3B_2$, $Fe_3Al_2B_2$, $Fe_9Al_3B_8$) kendi sistemleri içinde en yüksek değerlere sahip olmuş ve kesme kuvvetlerine karşı en yüksek direnci sergilemiştir. Daha yüksek shear modülü genellikle daha güçlü kovalent bağlarla ilişkilendirilmekte olup, bu bağlamda Fe

bileşiklerinin bağ yapılarında kovalent karakterin Ru ve Os içeren yapılara göre daha belirgin olduğu söylenebilir. Shear modülü değerleri Os bazlı bileşiklerde daha düşük olup, bu durum bu yapıların kesme deformasyonuna karşı daha az dirençli olduğunu göstermektedir. Bununla beraber Shear modülü hesaplanan tüm yapılar içinde $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşikleri en büyük kesme modülü değerini almış olup en sert yapılardır.

Young modülü, tek eksenli elastik deformasyona karşı direnç açısından malzemenin sertliğini yansıtır. Hesaplamalar, Fe içeren bileşiklerin kendi sistemleri içinde en yüksek Young modülüne sahip olduğunu ve dolayısıyla elastik deformasyona karşı en sert yapılar olduğunu göstermektedir. Buna karşılık Os bazlı bileşikler (özellikle $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$), daha düşük Young modülleriyle daha fazla esneklik sergilemektedir. Bu durum, bulk ve shear modülleri arasındaki ters eğilim ile birlikte değerlendirildiğinde, Fe bazlı yapıların daha rijit, Os bazlı yapıların ise daha şekil alabilir ve esnek yapılar olduğunu ortaya koymaktadır. Ancak tüm yapılar içinde en yüksek Young modülü değerini alan $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ (355,76 GPa) ve $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ (341,37 GPa) bileşikleridir ve Young modülü hesaplanan malzemeler arasında en sert olanlarıdır.

Pugh oranı (B/G), malzemenin sünek veya kırılğan karakterini belirlemede önemli bir göstergedir. 1.75' ten küçük değerler kırılğan; büyük değerler ise sünek karakteri işaret eder. Hesaplamalar, Os içeren bileşiklerin 2.25- 2.77 aralığında yüksek B/G oranlarına sahip olduğunu ve oldukça sünek davranışlar sergilediğini ortaya koymuştur. Ru bileşikleri de 1.94–2.7 bandında, $\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ise 1,81 değerinde olup sünek özellik göstermektedir. Buna karşın $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ (1.63) ve $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ (1,68) bileşikleri için Pugh oranı kırılğanlık sınırına yakın hatta altında değerlere işaret etmektedir. Bu bulgu, atom numarası arttıkça sünek davranış eğiliminin arttığı yönündeki yapısal eğilimleri desteklemektedir.

Poisson oranı açısından değerlendirildiğinde, Fe ve Ru bazlı bileşiklerin 0.25'e yakın veya üzerindeki değerleri, iyonik bağ karakterinin baskın olduğunu göstermektedir. G/B oranlarının da 0.8 seviyesinde seyretmesi bu yapılar için iyonik bağlanmanın belirleyici olduğunu desteklemektedir. Os bazlı bileşiklerde ise Poisson oranı 0.33 civarında olup metalik bağların daha baskın olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda, Poisson oranı açısından Os içeren bileşiklerin daha yüksek değerlere sahip olması, bu

yapıların daha sünek davranışlar sergilediğini ve deformasyonlara karşı daha toleranslı olduğunu ortaya koymuştur.

Sonuç olarak, geçiş metallerinin yapısal ve mekanik özellikler üzerinde belirleyici etkileri net biçimde ortaya konmuştur. Aynı sistem içinde atom numarası arttıkça bulk modülü ve süneklik artarken; shear ve Young modüllerinde azalma eğilimi gözlemlenmiştir. Bu durum, Fe bazlı bileşiklerin daha rijit, sert ve kırılğan; Os bazlı bileşiklerin ise daha sünek, esnek ve sıkıştırmaya karşı daha dirençli yapılar olduğunu göstermektedir. Elde edilen bu kapsamlı veriler, malzeme mühendisliği uygulamalarında uygun bileşik seçimi açısından değerli bir referans niteliğindedir.

Tüm kristal sistemlerinde $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşikleri en yüksek Debye sıcaklıklarına sahip olmuş ve bu doğrultuda en yüksek termal iletkenlik potansiyeli sergilemiştir. Buna karşılık, Os içeren bileşikler ($\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$) daha düşük Debye sıcaklıklarına sahip olup, daha zayıf atomik etkileşimler ve daha düşük termal iletkenlik ile ilişkilendirilmiştir. Özellikle $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ yapılarındaki yüksek Debye sıcaklıkları, güçlü bağ yapısını ve yüksek fonon frekanslarını desteklemektedir.

Ses hızı analizleri ise Os bazlı bileşiklerin daha düşük ses hızlarına sahip olduğunu göstermiştir. Bu durum, bu bileşiklerin daha sünek, daha düşük elastik modüllere sahip ve deformasyona karşı daha az dirençli yapılar olduğunu işaret etmektedir. Özellikle $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ ve $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ bu yönden öne çıkmaktadır.

Sonuç olarak, Fe bazlı bileşikler termal olarak daha iletken ve rijit yapılarırken, Os bazlı bileşikler sünekliği ve esnekliği ile öne çıkmaktadır. Bu termal ve mekanik farklılıklar, bileşiklerin farklı mühendislik uygulamaları için seçimini belirlemede önemli bir rol oynamaktadır.

Bu çalışmada, Fe, Ru ve Os içeren Al-B borür bileşiklerinin izotropik ve anizotropik mekanik davranışları, 3D ve 2D elastik modül dağılımları ve anizotropi indeksleri üzerinden değerlendirilmiştir. $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşikleri, şekillerin küresellikten çok az saptığı ve lineer sıkıştırılabilirliğin küresel forma yakın olduğu yapılar olarak öne çıkmıştır. Bu bulgu, düşük anizotropi indeksleriyle uyumlu olup, bu bileşiklerin

farklı yönlerde benzer mekanik tepkiler verdiğini ve daha izotropik bir karaktere sahip olduğunu göstermektedir.

Öte yandan, $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiği belirgin bir anizotropik yapı sergilemekte; Young modülü dağılımlarında yüksek farklar gözlenmekte ve Poisson oranı bazı yönlerde negatif değerlere ulaşmaktadır. Benzer şekilde, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiklerindeki xy düzleminde izotropik bir davranış sergilerken, xz ve yz düzlemlerinde belirgin anizotropik özellikler göstermektedir. Bu yönetime bağlı değişim, özellikle Poisson oranında daha baskındır ve hesaplanan anizotropi indeksleriyle güçlü bir uyum içindedir.

Sonuç olarak, Fe bazlı bileşikler daha dengeli ve yönetime karşı homojen mekanik tepkiler sergileyerek yapısal kararlılık gerektiren uygulamalarda avantaj sağlarken; Os ve Ru içeren bileşiklerde yön bağımlı farklılıklar daha belirgindir ve bu da onların anizotropik yapısını ortaya koymaktadır.

Hesaplanan fonon spektrumlarında, $\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Os}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiklerinde negatif frekans modlarına rastlanmamış; bu yapıların titreşimsel olarak kararlı oldukları tespit edilmiştir. Buna karşılık, $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_8$, $\text{Fe}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_5\text{B}_8$ bileşiklerinin fonon dağılımlarında negatif titreşim modları, bu yapıların titreşimsel olarak kararsız olduğunu ortaya koymuştur.

Fonon modlarının element bazlı katkıları değerlendirildiğinde, akustik dallarda genellikle geçiş metali atomlarının (Fe, Ru, Os), üst optik dallarda ise B atomlarının baskın titreşim modlarına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum, atom kütlesi ve bağ sertliği ile uyumludur.

$\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$, $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ ve $\text{Os}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ bileşiklerinde, alt optik ve akustik fonon modlarının birbirine yakın veya çakışan bölgelerde yer alması, bu modlar arasındaki saçılmaları artırarak termal iletkenliğin azalmasına neden olabilecek bir etki yaratmaktadır. Ayrıca, $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ bileşiklerinde gözlenen 10–15 THz aralığındaki fonon boşlukları, farklı titreşim modları arasındaki ayrımı güçlendirerek termal taşıma özelliklerini etkileyebilecek bir potansiyel göstermektedir.

Serbest enerji tüm bileşiklerde sıcaklıkla birlikte düzenli bir azalış göstermiştir; bu durum termodinamik olarak kararlı yapıların tipik bir özelliğidir.

Entropi sıcaklıkla birlikte tüm bileşiklerde artış göstermiştir. Düşük sıcaklıklarda bu artış daha hızlı gerçekleşmiş ve fonon titreşimlerinin katkısıyla ilişkilendirilmiştir.

Isı kapasitesi açısından tüm bileşikler düşük sıcaklıklarda Debye T^3 yasası ile uyumlu davranış göstermiş; yüksek sıcaklıklarda ise C_v sabit bir değere yaklaşarak Dulong-Petit limitine ulaşmıştır. Bu durum, malzemelerin fonon katkıları ile termodinamik davranışlarının klasik katı hal modelleriyle uyumlu olduğunu göstermektedir.



KAYNAKLAR

1. Eremets, M. I., Struzhkin, V. V., Mao, H. K. ve Hemley, R. J., 2001. Superconductivity in boron, *Science*, 293, 5528, 272–274.
2. Martini, C., Palombarini, G., Poli, G. ve Prandstraller, D., 2004. Sliding and abrasive wear behaviour of boride coatings, *Wear*, 256, 6, 608–613.
3. Panda, K. B. ve Chandran, K. S. R., 2006. First-principles determination of elastic constants and chemical bonding of titanium boride (TiB), *Acta Materialia*, 54, 6, 1641–1657.
4. Fahrenholtz, W. G., Hilmas, G. E., Talmy, I. G. ve Zaykoski, J. A., 2007. Refractory diborides of zirconium and hafnium, *Journal of the American Ceramic Society*, 90, 5, 1347–1364.
5. Eroğlu, E., Toffoli, H., Mutlu, R. N., Kandasamy, J., Karaca, M. ve Gökalp, I., 2023. Exploring the interaction of water with boron surfaces using density functional theory, *Journal of Boron*, 8, 1, 25–31.
6. Corral, E. L. ve Loehman, R. E., 2008. Ultra-high temperature ceramic coatings for oxidation protection of carbon-carbon composites, *Journal of the American Ceramic Society*, 91,5, 1495–1502.
7. Lu, J., Kota, S., Barsoum, M. W. ve Hultman, L., 2017. Atomic structure and lattice defects in nanolaminated ternary transition metal borides, *Materials Research Letters*, 5, 4, 235–241.
8. Zhang, H., Xiang, H., Dai, F., Zhang, Z. ve Zhou, Y., 2018. First demonstration of possible two-dimensional MBene CrB derived from MAB phase Cr₂AlB₂, *Journal of Materials Science ve Technology*, 34,11, 2022–2026.
9. Zhang, H., Dai, F., Xiang, H., Wang, X., Zhang, Z. ve Zhou, Y., 2019. Phase pure and well-crystalline Cr₂AlB₂: A key precursor for two-dimensional CrB, *Journal of Materials Science ve Technology*, 35,8, 1593–1600.
10. Zhang, H., Dai, F., Xiang, H., Zhang, Z. ve Zhou, Y., 2019. Crystal structure of Cr₄AlB₄: A new MAB phase compound discovered in the Cr-Al-B system, *Journal of Materials Science ve Technology*, 35,4, 530–534.
11. Herbst, J. F., Fuerst, C. D. ve Mishra, R. K., 1991. Coercivity enhancement of melt-spun Nd–Fe–B ribbons using low-level Cu additions, *Journal of Applied Physics*, 69,8, 5823–5825.
12. Opeka, M. M., Talmy, I. G., Wuchina, E. J., Zaykoski, J. A. ve Causey, S. J., 1999. Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds, *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 13–14, 2405–2414.

13. Licht, S., Yu, X. W. ve Qu, D. Y., 2007. A novel alkaline redox couple: Chemistry of the $\text{Fe}^{6+}/\text{B}^{2-}$ super-iron boride battery, *Chemical Communications*, 2007, 26, 2753–2755.
14. Yu, X. W. ve Licht, S., 2008. A novel high-capacity, environmentally benign energy storage system: Super-iron boride battery, *Journal of Power Sources*, 179,1, 407–411.
15. Blum, Y. D., Marschall, J., Hui, D. ve Young, S., 2008. Thick protective UHTC coatings for SiC-based structures: Process establishment, *Journal of the American Ceramic Society*, 91, 5, 1453–1460.
16. Zapata-Solvas, E., Jayaseelan, D. D., Brown, P. M. ve Lee, W. E., 2013. Thermal properties of La_2O_3 -doped ZrB_2 - and HfB_2 -based ultra-high temperature ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 33,15–16, 3467–3472.
17. Takagi, K., 2006. Development and application of high-strength ternary boride-based cermets, *Journal of Solid State Chemistry*, 179,9, 2809–2818.
18. Huang, Q., Lin, Q., Xu, Y. ve Cao, Y., 2025. Predicting potential hard materials in Nb–B ternary boride: First-principles calculations, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 126, 106927.
19. Słomiński, J., Komarek, S., Zientara, D., Madej, D. ve Gubernat, A., 2023. Synthesis of the ternary boride Cr_3AlB_4 ceramics from raw powders contaminated with the amorphous phase, *Ceramics International*, 49,18, 30845–30852.
20. Li, J. L., Zhang, F., Jiang, X. W., Li, M. R., Min, Z. Y., Zhang, R., Wang, H. L., Shao, G. ve Fang, B. B., 2023. Ternary borides Cr_3AlB_4 : A novel material of layered structure for efficient broadband microwave absorption, *Ceramics International*, 49, 22, 36988–36996.
21. Kim, J. Y., Zhang, H. L., Su, R. R., Xi, J. Q., Wei, S. G., Richardson, P., Liu, L. F., Kisi, E., Perepezko, J. H. ve Szlufarska, I., 2022. Defect recovery processes in Cr–B binary and Cr–Al–B MAB phases: Structure-dependent radiation tolerance, *Acta Materialia*, 235, 118099.
22. Zhang, Y. G., Zhang, G. J., Wang, T., Wang, C. X., Xie, Z. W., Wang, W. Z. ve Xin, T., 2023. Synthesis, microstructure and properties of MoAlB MAB phase films, *Ceramics International*, 49, 14, 23714–23720.
23. Qi, X. X., He, X. D., Yin, W. L., Song, G. P., Zheng, Y. T. ve Bai, Y. L., 2023. Stability trend, weak bonding, and magnetic properties of the Al- and Si-containing ternary-layered borides MAB phases, *Journal of the American Ceramic Society*, 106, 2, 1513–1530.
24. Zhang, W. W., Li, S. B., Wu, S., Yao, B. X., Fan, S. K., Bei, G. P., Yu, W. B., Zhou, Y., Wu, Y. ve Ding, S. A., 2022. Synthesis and properties of MoAlB composites reinforced with SiC particles, *Journal of Advanced Ceramics*, 11, 495–503.

25. Cheng, Y., Lv, Z. L., Chen, X. R. ve Cai, L. C., 2014. Structural, electronic and elastic properties of AlFe_2B_2 : First-principles study, *Computational Materials Science*, 92, 253–257.
26. Ade, M. ve Hillebrecht, H., 2015. Ternary borides Cr_2AlB_2 , Cr_3AlB_4 , and Cr_4AlB_6 : The first members of the series $(\text{CrB}_2)_n\text{CrAl}$ with $n = 1, 2, 3$ and a unifying concept for ternary borides as MAB-phases, *Inorganic Chemistry*, 54,13, 6122–6135.
27. Ali, M. A., Hadi, M. A., Hossain, M. M., Naqib, S. H. ve Islam, A. K. M. A., 2017. Theoretical investigation of structural, elastic, and electronic properties of ternary boride MoAlB , *Physica Status Solidi B*, 254, 7, 1700010.
28. Kota, S., Wang, W., Lu, J., Natsu, V., Opagiste, C., Ying, G., Hultman, L., May, S. J. ve Barsoum, M. W., 2018. Magnetic properties of Cr_2AlB_2 , Cr_3AlB_4 , and CrB powders, *Journal of Alloys and Compounds*, 767, 474–482.
29. Feng, S., Yang, Y., Chen, P., Tang, C. ve Cheng, X., 2018. A first-principles study of hypothetical Ti_4AlB_3 and V_4AlB_3 phases, *Solid State Communications*, 281, 17–21.
30. Ali, M. M., Hadi, M. A., Rahman, M. L., Haque, F. H., Haider, A. F. M. Y. ve Aftabuzzaman, M., 2020. DFT investigations into the physical properties of a MAB phase Cr_4AlB_4 , *Journal of Alloys and Compounds*, 821, 153547.
31. Petry, K. ve Jung, W., 1988. Ternäre Boride der Rutheniums mit Aluminium und Zink. *Zeitschrift für Kristallographie*, 182, 153.
32. Hirt, S., Hilfinger, F. ve Hillebrecht, H. (2018). Synthesis and crystal structures of the new ternary borides $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ and $\text{Ru}_9\text{Al}_3\text{B}_8$ and the confirmation of $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ and $\text{Ru}_9\text{Al}_5\text{B}_{8-x}$ ($x \approx 2$). *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 233, 5, 295–307.
33. Born, M. ve Oppenheimer, R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln, *Annalen Der Physik*, 389, 20, 457–484.
34. Kaxiras, E., 2007. Atomic and electronic structure of solids , First Edition, Cambridge University Press.
35. Sholl, D. S. ve Steckel, J. A., 2022. Density functional theory: a practical introduction, John Wiley ve Sons. DFT kitap Nobel
36. Anderson, O. L., 1963. A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24, 7, 909–917.
37. Kohn, W. ve Sham, L. J., 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review*, 140,4A, A1133–A1138.
38. Parr, R. G., 1980. Density Functional Theory of Atoms and Molecules, *Horizons of Quantum Chemistry*, 5–15.

39. Perdew, J. P. ve Wang, Y., 1992. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Physical Review B*, 45, 23, 13244–13249.
40. Perdew, J. P., Burke, K. ve Ernzerhof, M., 1996. Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*, 77, 18, 3865–3868.
41. Hamann, D. R., Schlüter, M. ve Chiang, C., 1979. Norm-Conserving Pseudopotentials, *Physical Review Letters*, 43, 20, 1494–1497.
42. Yin, M. T. ve Cohen, M. L., 1982. Theory of ab initio pseudopotential calculations, *Physical Review B*, 25, 12, 7403–7412.
43. Vanderbilt, D., 1990. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Physical Review B*, 41, 11, 7892–7895.
44. Blöchl, P. E., 1994. Projector augmented-wave method, *Physical Review B*, 50, 24, 17953–17979.
45. Ashcroft, N. W. ve Mermin, N. D., 1976. *Solid state, Physics* (New York: Holt, Rinehart and Winston) Appendix C, 1.
46. Bilbao Crystallographic Server. (t.y.). Bilbao Crystallographic Server. Eriřim adresi: <http://www.cryst.ehu.es/> (Eriřim tarihi: 02.04.2025)
47. Lawrence Berkeley National Laboratory. (t.y.). Next-gen Materials Project. Eriřim adresi: <https://next-gen.materialsproject.org> (Eriřim tarihi: 02.04. 2025)
48. Kittel, C., 1996. *Katıhal fiziğine giriş*, Karaoğlu. B, 6. Basım, Güven Kitap Yayın Dağıtım, İstanbul.
49. Mehl, M. J., Singh, D. J. ve Papaconstantopoulos, D. A., 1993. Properties of ordered intermetallic alloys: first-principles and approximate methods, *Materials Science and Engineering: A*, 170, 1-2, 49–57.
50. Le Page, Y. ve Saxe, P., 2002. Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress, *Physical Review B*, 65,10, 104104.
51. Nielsen, O. H. ve Martin, R. M., 1983. First-Principles Calculation of Stress, *Physical Review Letters*, 50, 9, 697–700.
52. Born, M., 1940. On the stability of crystal lattices, I. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 36, 02, 160.
53. Mouhat, F. ve Coudert, F. X., 2014. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems, *Physical Review B*, 90, 22, 224104.
54. Ozisik, H., Deligoz, E., Colakoglu, K. ve Ciftci, Y. O., 2011. Structural, elastic, and lattice dynamical properties of YB₂ compound, *Computational Materials Science*, 50, 3, 1057–1063.

55. Voigt, W., 1966. Lehrbuch der Kristallphysik, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag.
56. Reuss, A., 1929. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, ZAMM - Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, 9, 1, 49–58.
57. Hill, R., 1952. The elastic behaviour of a crystalline aggregate, Proceedings of the Physical Society, Section A, 65, 5, 349–354.
58. Pugh, S. F., 1954. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, Philosophical Magazine, 45, 367, 823–843.
59. Ozisik, H., Colakoglu, K., Ozisik, H.B. ve Deligoz, E., 2010. Structural, elastic, and lattice dynamical properties of Germanium diiodide (GeI₂), Computational Materials Science, 50, 2, 349–355.
60. Anderson, O. L., 1963. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 24, 7, 909–917.
61. Schreiber, E., Anderson, O. L., Soga, N. ve Bell, J. F., 1975. Elastic constants and their measurement, McGraw-Hill, New York.
62. Johnston, I., Keeler, G., Rollins, R. ve Spicklemine, S., 1996. The consortium for upper-level physics software: Solid State Physics Simulations, John Wiley & Sons, New York.
63. Hao, R., Zhang, X., Qin, J., Ning, J., Zhang, S., Niu, Z., ... Liu, R., 2015. Anisotropy in elasticity and thermodynamic properties of zirconium tetraboride under high pressure, RSC Advances, 5, 94, 77399–77406.
64. Xing, M., Li, B., Yu, Z., ve Chen, Q., 2016. Structural, elastic and thermodynamic properties of the tetragonal structure of germanium carbonitride, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 91, 106–113.
65. Hao, X., Xu, Y., Wu, Z., Zhou, D., Liu, X. ve Meng, J., 2008. Elastic anisotropy of OsB₂ and RuB₂ from first-principles study, Journal of Alloys and Compounds, 453, 1–2, 413–417.
66. Miao, N., Sa, B., Zhou, J. ve Sun, Z., 2011. Theoretical investigation on the transition-metal borides with Ta₃B₄-type structure: A class of hard and refractory materials, Computational Materials Science, 50, 4, 1559–1566.
67. Ranganathan, S. I. ve Starzewski, M. O., 2008. Elastic properties of nanoscale materials, Physical Review Letters, 101, 5, 055504.
68. Gaillac, R., Cudazzo, P. ve Rignanese, G. M., 2016. ELATE: A software to visualize and analyze the elastic tensors, Journal of Physics: Condensed Matter, 28, 27, 275201.
69. Aydoğan, Ş., 2011. Katıhal fiziği (1. baskı), Nobel Yayın Dağıtım.

70. Baroni, S., de Gironcoli, S., Dal Corso, A. ve Giannozzi, P., 2001. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Reviews of Modern Physics*, 73, 2, 515–562.
71. Togo, A., Oba, F. ve Tanaka, I., 2008. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl_2 -type SiO_2 at high pressures, *Physical Review B*, 78, 13.
72. Özışık, H., 2011. *GeI₂, Re₂C, La-Bi ve Ln₂O₃ (Ln=Sc, Y, La-Lu) bileşiklerinin yapısal, elektronik, mekanik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi* [Yayımlanmamış doktora tezi], Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
73. Kresse, G. ve Furthmüller, J., 1996. Efficiency of ab initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational Materials Science*, 6, 1, 15–50.
74. Kresse, G. ve Furthmüller, J., 1996. Efficient iterative schemes for ab initio total energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical Review B*, 54, 16, 11169–11186.
75. Kresse, G. ve Joubert, D., 1999. From ultrasoft pseudopotentials to the projector-augmented-wave method, *Physical Review B*, 59, 3, 1758–1775.
76. Monkhorst, H. J. ve Pack, J. D., 1976. Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B*, 13, 12, 5188-5192.
77. Curtarolo, S., Setyawan, W., Hart, G. L. W., Jahnatek, M., Chepulskii, R. V., Taylor, R. H., ... Morgan, D., 2012. AFLOW: An automatic framework for high-throughput materials discovery, *Computational Materials Science*, 58, 218–226.
78. Setyawan, W. ve Curtarolo, S., 2010. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools, *Computational Materials Science*, 49, 2, 299–312.
79. Togo, A., 2023. First-principles phonon calculations with Phonopy and Phono3py, *Journal of the Physical Society of Japan*, 92, 1, 012001.
80. Togo, A., Chaput, L., Tadano, T., ve Tanaka, I., 2023. Implementation strategies in Phonopy and Phono3py, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 35, 35, 353001.
81. Momma, K., ve Izumi, F., 2011. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *Journal of Applied Crystallography*, 44, 6, 1272–1276.
82. Korkmaz, M. A., Deligoz, E., ve Ozisik, H., 2021. Strong elastic anisotropy of low-dimensional ternary compounds: InXTe_3 (X= Si, Ge). *Journal of Electronic Materials*, 50, 5, 2779-2788.

83. Özışık, H., 2012. NaIn, NaTl, Na-As, K-As ve Rb-As bileşiklerinin yapısal, mekanik ve elektronik özelliklerinin ab initio yöntemlerle hesaplanması [Yayımlanmamış doktora tezi], Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
84. Ozisik, H., Deligoz, E., Colakoglu, K. ve Ozisik, H. B. (2014). Density functional study of the mechanical and phonon properties of $Al_{12}X$ (X= Mo, Tc, Ru, W, Re, and Os) compounds. *Intermetallics*, 50, 1-7.



ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Sibel ÖZDOĞRU ŞENEL

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : Selçuk Üniversitesi, Fizik Öğretmenliği Bölümü, 1997-2001

Yüksek Lisans : Gazi Üniversitesi, Matematik ve Fen Bilimleri Anabilim Dalı,
2012- 2016

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLERİ

1. Özel Sektör, Fizik öğretmeni, 2001- 2014
2. Milli Eğitim Bakanlığı, Fizik öğretmeni, 2014-Devam ediyor

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

Özdoğru Şenel, S., Ateşer, E., Özışık, H., & Deligöz, E. (Baskıda). Computational investigation of ternary borides $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, $\text{Ru}_3\text{Al}_2\text{B}_2$, and $\text{Os}_3\text{Al}_2\text{B}_2$: Structural, mechanical, and phonon properties. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi.

Kongrelerde Sunulan Makaleler

Özdoğru Şenel, S., Ateşer, E. ve Özışık, H. (2021, 14- 16 Haziran) The calculation of the structural,mechanic, elastic and electronic properties of $\text{Ru}_4\text{Al}_3\text{B}_2$ compound by ab initio method . 3rd International Hydrogen Energy Congress & Exhibitions (IHEC2021), Gazi University, Ankara (Sözlü sunum)