

**TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) VE Na₂Se BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL,
ELEKTRONİK, ELASTİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN
AB-INITIO YÖNTEM İLE İNCELENMESİ**

Merve ÖZAYMAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2011
ANKARA**

Merve ÖZAYMAN tarafından hazırlanan “TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) VE Na₂Se BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN AB-INITIO YÖNTEM İLE İNCELENMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Yasemin Ö. ÇİFTÇİ

.....

Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Mehmet KABAK

.....

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, A.Ü

Doç. Dr. Yasemin Ö. ÇİFTÇİ

.....

Fizik Anabilim Dalı, G.Ü

Doc Dr. Semettin ALTINDAL

.....

Fizik Anabilim Dalı, G.Ü

Tarih : 19/01/2011

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

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Merve ÖZAYMAN

**TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) VE Na₂Se BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK,
ELASTİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN
AB-INITIO YÖNTEM İLE İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Merve ÖZAYMAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ocak 2011**

ÖZET

Bu çalışmada genelleştirilmiş gradyent (GGA) yaklaşımı altında TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) ve Na₂Se bileşiklerinin bazı yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özellikleri düzlem-dalga pseudopotansiyel ve yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayanan ab-initio metodla hesaplandı. Bileşiklerin örgü parametreleri, örgü parametrelerindeki GGA+U etkileri, formation entalpileri, faz geçişleri, bant yapıları, toplam ve kısmi durum yoğunluğu (DOS) eğrileri, elastik sabitleri, elastik sabitlerinin basınçla değişimleri ve yine elastik sabitlerinin GGA+U etkisinde değişimleri, Zener anizotropi faktörleri, Poisson oranları, Young ve Shear modülleri, Debye ve Erime sıcaklıkları, ses hızları hesaplandı. Aynı zamanda, bazı termodinamik özelliklerin geniş basınç ve sıcaklık aralıklarında değişimleri incelendi. Elde edilen sonuçlar mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırıldı. Kullandığımız metodun bileşiklerin özelliklerini belirlemede doğru sonuçlar verdiği görüldü.

Bilim Kodu : 202.1.073
Anahtar Kelimeler : Ab-initio yöntem, TbX (X = As, Bi, N, P, Sb), Na₂Se, Yoğunluk fonksiyoneli teorisine, Termodinamik, Elastik
Sayfa Adedi : 130
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Yasemin Ö. ÇİFTÇİ

**THE INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL, ELECTRONIC, ELASTIC AND
THERMODYNAMIC PROPERTIES OF
TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) AND Na₂Se COMPOUNDS BY AB-INITIO METHOD
(M. Sc. Thesis)**

Merve ÖZAYMAN

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
January 2011**

ABSTRACT

In this study, some structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) and Na₂Se compounds were calculated by using the generalized gradient (GGA) approximation with ab-initio method based on plane-wave pseudopotentials and density functional theory. For these compounds, the lattice parameters, GGA+U effectives in lattice parameters, formation enthalpies, phase transitions, band structures, partial and total density of states (DOS) curves, elastic constants, pressure variations and GGA+U effectives in elastic constants, Zener anisotropy factors, Poisson ratios, Young and Shear modulus, Debye and Melting temperatures, sound velocities were calculated. In addition, the pressure and temperature dependence of some thermodynamic properties were also investigated. The obtained results were compared with the available experimental and theoretical data. The results showed that the used method gave the accurate results for compound properties.

Science Code	: 202.1.073
Key Words	: Ab-initio method, TbX (X = As, Bi, N, P, Sb), Na ₂ Se, Density functional theory, Thermodynamic, Elastic
Page Number	: 130
Adviser	: Assoc. Prof. Dr. Yasemin Ö. ÇİFTÇİ

TEŞEKKÜR

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

Bugüne kadar maddi manevi desteklerini ve bana güç veren sevgilerini eksik etmeyen sevgili anneme, babama, anneanneme, dedeme ve kardeşime sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xviii
1. GİRİŞ	1
2. KRİSTAL YAPILARLA İLGİLİ TEMEL TEORİK BİLGİLER	5
2.1. Kristalografi	5
2.2. Kristal Yapı ve Birim Hücreler	6
2.2.1. Örgü çeşitleri	9
2.3. Basit Kristal Yapı Türleri	11
2.3.1. Sodyum klorür (B1) yapı	12
2.3.2. Sezyum klorür (B2) yapı	12
2.3.3. Çinko sülfür (B3) yapı	13
2.3.4. Nikel arsenik (B8 ₁) yapı	14
2.3.5 Tungsten karbür (B _h) yapı	15
2.3.6. Wurtzite (B4) yapı	15
2.3.7. CuAu (L1 ₀) yapı	16

Sayfa

2.3.8. PbO (B10) yapı	17
2.3.9. NaTl (B32) yapı	17
2.4. Ters Örgü Vektörleri	18
2.5. Brillouin Bölgesi ve İndirgenemeyen Brillouin Bölgesi.....	21
2.6. Yüksek Simetri Noktaları.....	22
3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ	27
3.1. Çok Parçacık Problemi.....	28
3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	29
3.3. Hartree-Fock Yaklaşımı	31
3.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları	33
3.4.1. Hohenberg-Kohn teoremi.....	33
3.4.2. Kohn-Sham denklemleri	33
3.4.3. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)	37
3.4.4. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)	37
3.5. Pseudo Potansiyel Metod	38
3.6. DFT+U Metod.....	40
3.7. VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package).....	43
4. BAND YAPISI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	45
4.1. Bant Yapısı.....	45
4.2. Düzlem Dalga (PW) Metodu	47
4.3. Durum Yoğunluğu (DOS).....	49
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	51

Sayfa

5.1. Yapısal Özellikler	51
5.1.1. Örgü sabiti, bulk modülü ve bulk modülünün türevinin hesaplanması	52
5.1.2. Formation entalpinin hesaplanması.....	60
5.1.3. Faz geçişi basıncının hesaplanması.....	62
5.2. Elektronik Özellikler	67
5.2.1. Bant yapıları ve durum yoğunluğu (DOS) eğrileri	67
5.2.2. Toplam ve kısmi durum yoğunluğu (DOS) eğrileri.....	70
5.3. Elastik Özellikler.....	74
5.3.1. Elastik sabitlerin hesaplanması	74
5.3.2. Elastik sabitlerinin basınçla değişiminin hesaplanması	78
5.3.3. Young modülü, shear modülü, zener anizotropi faktörü ve poisson oranının hesaplanması.....	81
5.4. Termodinamik Özellikler	83
5.4.1. Hacmin basınçla değişimi	83
5.4.2. Debye ve erime sıcaklıkları ile ses hızlarının hesaplanması.....	86
5.4.3. Bazı termodinamik özelliklerin basınç-sıcaklık ilişkisi	88
5.5. DFT+U Etkili Yapısal Özelliklerin İncelenmesi	109
5.5.1. Örgü parametresinin DFT+U etkisiyle değişiminin hesaplanması	109
5.5.2. Elastik sabitlerinin DFT+U etkisiyle değişiminin hesaplanması	110
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	112
KAYNAKLAR	116

Sayfa

EKLER.....	124
EK-1. VASP paket programının çalışabilmesi için gerekli olan dosyalar.....	124
ÖZGEÇMİŞ	129

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. İki boyutta beş örgü türü	9
Çizelge 2.2. Üç boyutta 14 örgü türü	10
Çizelge 5.1. TbAs ve TbBi bileşiklerinin NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B _h), CuAu (L1 ₀), PbO (B10), NiAs (B8 ₁) ve Wurtzite (B4) yapılarında hesaplanan örgü parametreleri a (A^0), c (A^0), c/a oranı, Bulk modülü (B (GPa)), Bulk modülünün basınca göre türevi (B') ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar.	56
Çizelge 5.2. TbP ve TbSb bileşiklerinin NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B _h), CuAu (L1 ₀), PbO (B10), NiAs (B8 ₁) ve Wurtzite (B4) yapılarında hesaplanan örgü parametreleri a (A^0), c (A^0), c/a oranı, Bulk modülü (B (GPa)), Bulk modülünün basınca göre türevi (B') ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar.	57
Çizelge 5.3. TbN bileşiğinin NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B _h), CuAu (L1 ₀), PbO (B10), NiAs (B8 ₁) ve Wurtzite (B4) yapılarında hesaplanan örgü parametreleri a (A^0), c (A^0), c/a oranı, Bulk modülü (B (GPa)), Bulk modülünün basınca göre türevi (B') ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar.	58
Çizelge 5.4. Na ₂ Se bileşiğinin NaTl (B32) yapısında hesaplanan örgü parametresi a (A^0), Bulk modülü (B (GPa)) ve Bulk modülünün basınca göre türevi (B') ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar.	59
Çizelge 5.5. TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) bileşikleri için NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B _h), CuAu (L1 ₀), PbO (B10), NiAs (B8 ₁) ve Wurtzite (B4) kristal yapılarında ve Na ₂ Se bileşiği için NaTl (B32) kristal yapısında hesaplanan formation entalpi (eV/f. u.) değerleri.	61
Çizelge 5.6. TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) bileşikleri için hesaplanan faz geçiş basınçları P_T (GPa), hacimdeki bozunma (volume collapse) yüzdeleri ve deneysel bulgular ile diğer teorik çalışmalar.....	66
Çizelge 5.7. TbAs, TbBi, TbN ve TbP bileşikleri için sekiz farklı kristal yapısında T=0 K sıcaklık ve P=0 GPa basınç değerinde hesaplanan elastik sabitleri (GPa) değerleri.....	77

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.8. TbSb bileşiği için sekiz farklı kristal yapısında ve Na ₂ Se bileşiği için NaTl (B32) kristal yapısında T=0 K sıcaklık ve P=0 GPa basınç değerinde hesaplanan elastik sabitleri (GPa) değerleri.	78
Çizelge 5.9. TbAs bileşiği için kararlı olan NiAs (B8 ₁) kristal yapısında elastik sabitlerinin (GPa) basınçla değişimi değerleri.	79
Çizelge 5.10. TbBi bileşiği için kararlı olan NiAs (B8 ₁) kristal yapısında elastik sabitlerinin (GPa) basınçla değişimi değerleri.	80
Çizelge 5.11. TbN bileşiği için kararlı olan Wurtzite (B4) kristal yapısında elastik sabitlerinin (GPa) basınçla değişimi değerleri.	80
Çizelge 5.12. TbP bileşiği için kararlı olan NiAs (B8 ₁) kristal yapısında elastik sabitlerinin (GPa) basınçla değişimi değerleri.	80
Çizelge 5.13. TbSb bileşiği için kararlı olan NiAs (B8 ₁) kristal yapısında elastik sabitlerinin (GPa) basınçla değişimi değerleri.	81
Çizelge 5.14. Na ₂ Se bileşiği için NaTl (B32) kristal yapısında elastik sabitlerinin (GPa) basınçla değişimi değerleri.	81
Çizelge 5.15. TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) ve Na ₂ Se bileşikleri için hesaplanan Zener Anizotropi Faktörü (A), Poisson Oranı (ν), Young Modülü (Y) ve Shear Modülü (C') değerleri.	83
Çizelge 5.16. TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) bileşikleri ve Na ₂ Se bileşiği için hesaplanan Boyuna (v_l), Enine (v_t), Ortalama (v_m) Ses Hızları, Debye Sıcaklığı (θ_D) ve Erime Sıcaklığı (T_m) değerleri.	88
Çizelge 5.17. TbX (X = As, Bi, P, Sb) bileşikleri ve Na ₂ Se bileşiği için GGA+U etkisinde hesaplanan örgü sabiti (a_0) değerleri.	110
Çizelge 5.18. Na ₂ Se bileşiği için GGA+U etkisinde hesaplanan elastik sabiti değerleri.	111

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Metal kristal örgüsü, birim hücresi ve örgü (kafes) noktaları.....	6
Şekil 2.2. x, y, z koordinat eksenlerine sahip bir birim hücrenin, kenar uzunlukları ve eksenler arası açıları.....	7
Şekil 2.3. Wigner-Seitz ilkel hücresi (WS).....	8
Şekil 2.4. Yedi kristal sisteme ait toplam 14 farklı kristal örgü geometrisi.....	11
Şekil 2.5. Sodyum klorür yapı.....	12
Şekil 2.6. Sezyum klorür yapı.....	12
Şekil 2.7. Çinko sülfür yapı.....	13
Şekil 2.8. Nikel arsenik yapı.....	14
Şekil 2.9. Tungsten karbür yapı.....	15
Şekil 2.10. Wurtzite yapı.....	15
Şekil 2.11. CuAu yapı.....	16
Şekil 2.12. PbO yapı.....	17
Şekil 2.13. NaTl yapı.....	17
Şekil 2.14. Basit kübik yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.....	23
Şekil 2.15. Cisim merkezli kübik yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.....	23
Şekil 2.16. Yüzey merkezli kübik yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.....	24
Şekil 2.17. Hekzagonal yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.....	25
Şekil 2.18. Basit tetragonal yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.....	25
Şekil 2.19. Cisim merkezli tetragonal ($c < a$) yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.....	26

Şekil	Sayfa
Şekil 2.20. Cisim merkezli tetragonal ($c > a$) yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.	26
Şekil 3.1. Khon-Sham teoreminin temsili gösterimi	36
Şekil 3.2. Pseudo potansiyel ve pseudo dalga fonksiyonu.	40
Şekil 5.1. TbAs bileşiği için toplam enerjinin hacimle değişimi.	52
Şekil 5.2. TbBi bileşiği için toplam enerjinin hacimle değişimi.	53
Şekil 5.3. TbN bileşiği için toplam enerjinin hacimle değişimi.	53
Şekil 5.4. TbP bileşiği için toplam enerjinin hacimle değişimi.....	54
Şekil 5.5. TbSb bileşiği için toplam enerjinin hacimle değişimi.....	54
Şekil 5.6. Na ₂ Se bileşiği için toplam enerjinin hacimle değişimi.	55
Şekil 5.7. TbAs bileşiği için B4 yapıdan B10 yapıya entalpinin basınçla değişimi.	63
Şekil 5.8. TbN bileşiği için B4 yapıdan B10 yapıya entalpinin basınçla değişimi.	63
Şekil 5.9. TbN bileşiği için B4 yapıdan B8 ₁ yapıya entalpinin basınçla değişimi.	64
Şekil 5.10. TbP bileşiği için B4 yapıdan B10 yapıya entalpinin basınçla değişimi.	64
Şekil 5.11. TbAs bileşiği için NiAs (B8 ₁) yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu.....	67
Şekil 5.12. TbBi bileşiği için NiAs (B8 ₁) yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu.....	68
Şekil 5.13. TbN bileşiği için Wurtzite (B4) yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu.....	68
Şekil 5.14. TbP bileşiği için NiAs (B8 ₁) yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu.....	69
Şekil 5.15. TbSb bileşiği için NiAs (B8 ₁) yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu.....	69
Şekil 5.16. Na ₂ Se bileşiği için NaTl (B32) yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu.....	70

Şekil	Sayfa
Şekil 5.17. TbAs bileşiği için NiAs (B8 ₁) yapıda kısmi ve toplam durum yoğunluğu.....	71
Şekil 5.18. TbBi bileşiği için NiAs (B8 ₁) yapıda kısmi ve toplam durum yoğunluğu.....	71
Şekil 5.19. TbN bileşiği için Wurtzite (B4) yapıda kısmi ve toplam durum yoğunluğu.....	72
Şekil 5.20. TbP bileşiği için NiAs (B8 ₁) yapıda kısmi ve toplam durum yoğunluğu.....	72
Şekil 5.21. TbSb bileşiği için NiAs (B8 ₁) yapıda kısmi ve toplam durum yoğunluğu.....	73
Şekil 5.22. Na ₂ Se bileşiği için NaTl (B32) yapıda kısmi ve toplam durum yoğunluğu.....	73
Şekil 5.23. TbAs bileşiği için B4 yapıdan B10 yapıya hacmin basınçla değişimi.	84
Şekil 5.24. TbN bileşiği için B4 yapıdan B10 yapıya hacim basınçla değişimi.	84
Şekil 5.25. TbN bileşiği için B4 yapıdan B8 ₁ yapıya hacim basınçla değişimi.	85
Şekil 5.26. TbP bileşiği için B4 yapıdan B10 yapıya hacmin basınçla değişimi.	85
Şekil 5.27. TbAs bileşiğinin farklı sıcaklıklarda V/V ₀ oranının basınçla değişimi.	89
Şekil 5.28. TbBi bileşiğinin farklı sıcaklıklarda V/V ₀ oranının basınçla değişimi.	89
Şekil 5.29. TbN bileşiğinin farklı sıcaklıklarda V/V ₀ oranının basınçla değişimi.	90
Şekil 5.30. TbP bileşiğinin farklı sıcaklıklarda V/V ₀ oranının basınçla değişimi.	90
Şekil 5.31. TbSb bileşiğinin farklı sıcaklıklarda V/V ₀ oranının basınçla değişimi.	91
Şekil 5.32. Na ₂ Se bileşiğinin farklı sıcaklıklarda V/V ₀ oranının basınçla değişimi.	91

Şekil	Sayfa
Şekil 5.33. TbAs bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.	92
Şekil 5.34. TbBi bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.	93
Şekil 5.35. TbN bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.	93
Şekil 5.36. TbP bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.	94
Şekil 5.37. TbSb bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.	94
Şekil 5.38. Na ₂ Se bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.	95
Şekil 5.39. TbAs bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.	96
Şekil 5.40. TbBi bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.	96
Şekil 5.41. TbN bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.	97
Şekil 5.42. TbP bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.	97
Şekil 5.43. TbSb bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.	98
Şekil 5.44. Na ₂ Se bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.	98
Şekil 5.45. TbAs bileşiğinin farklı sıcaklıklarda termal genleşme katsayısının basınçla değişimi.	99
Şekil 5.46. TbBi bileşiğinin farklı sıcaklıklarda termal genleşme katsayısının basınçla değişimi.	100
Şekil 5.47. TbN bileşiğinin farklı sıcaklıklarda termal genleşme katsayısının basınçla değişimi.	100
Şekil 5.48. TbP bileşiğinin farklı sıcaklıklarda termal genleşme katsayısının basınçla değişimi.	101

Şekil	Sayfa
Şekil 5.49. TbSb bileşiğinin farklı sıcaklıklarda termal genleşme katsayısının basınçla değişimi.	101
Şekil 5.50. Na ₂ Se bileşiğinin farklı sıcaklıklarda termal genleşme katsayısının basınçla değişimi.	102
Şekil 5.51. TbAs bileşiğinin farklı basınçlarda termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi.	103
Şekil 5.52. TbBi bileşiğinin farklı basınçlarda termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi.	103
Şekil 5.53. TbN bileşiğinin farklı basınçlarda termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi.	104
Şekil 5.54. TbP bileşiğinin farklı basınçlarda termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi.	104
Şekil 5.55. TbSb bileşiğinin farklı basınçlarda termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi.	105
Şekil 5.56. Na ₂ Se bileşiğinin farklı basınçlarda termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi.	105
Şekil 5.57. TbAs bileşiğinin farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.	106
Şekil 5.58. TbBi bileşiğinin farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.	107
Şekil 5.59. TbN bileşiğinin farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.	107
Şekil 5.60. TbP bileşiğinin farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.	108
Şekil 5.61. TbSb bileşiğinin farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.	108
Şekil 5.62. Na ₂ Se bileşiğinin farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.	109
Şekil 5.63. Na ₂ Se bileşiği için GGA+U etkisinde örgü sabitinin değişmesi.	110

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
bcc	Cisim merkezli kübik yapı
fcc	Yüzey merkezli kübik yapı
A	Örgü Sabiti
B	Bulk Modülü
B'	Bulk Modülünün Birinci Türevi
A	Zener Anisotropy Faktörü
ν	Poisson Oranı
Y	Young's Modülü
θ_D	Debye sıcaklığı
C_{ij}	Elastik sabiti
P_t	Faz geçiş basıncı
C	Shear modülü
V	Hacim
T_m	Erime Sıcaklığı
α	Lineer Termal Genleşme Katsayısı
C_v	Isı Kapasitesi
Kısaltmalar	Açıklama
VASP	Vienna ab-initio Simulation Package
BZ	Brillouin Bölgesi
IBZ	İndirgenemeyen Brillouin Bölgesi
WS	Wigner- Seitz ilkel hücresi
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı

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

1. GİRİŞ

Nadir toprak metalleri, +3 değerlikli halde birbirlerine çok benzeyen özellikler gösterirler. Elementlerinden birinden diğerine geçişinde elektron değişimi 5. ve 6. yörüngede olmayıp, sadece 4.yörüngeye (4f) elektron katılması ile meydana geldiğinden, kimyasal karakter yönünden birbirlerine çok benzerdirler. Terbiyum da nadir toprak metallerinden bir elementtir. Periyodik tabloda Lantanitler grubunda yer alır. Tabiatta bolluk bakımından nadir toprak metallerinden en az bulunanıdır [1]. Son zamanlarda nadir toprak sınıfından olan TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) monopiniktikleri basit kaya tuzu yapısında kristalleşmelerine rağmen sergiledikleri özellikler bakımından geniş bir çeşitlilik gösterirler. Bu bileşiklerde elektronik özellikler başlıca serbest s ve d elektronları tarafından belirlenirken, manyetik özellikler lokalize olmuş 4f elektronları tarafından belirlenir. Bu durum yüksek manyetik moment, paramanyetik durumlar, ağır fermiyon sistemler, anizotropluk, ara valans durumları, manyetik faz geçişleri, quadropol etkileşimleri, quadropol faz geçişleri ve antiferromanyetik faz geçişleri gibi özellikleri bu bileşiklerde incelemeye olanak tanımıştır [2-21].

Bu bileşikler, katıhal elektronik elemanlarda, alaşımlarda, lazerlerde, elektronik aletlerin üretiminde, X-ışını camlarında, katot ışını tüpünde, Tıp alanında, nükleer santrallerde, plastik endüstrisinde, çoğu kimyasalın bileşiminde, LED'lerde, yarıiletkenlerin yapısında, kablo kaplamalarında, diyodlarda, kızılötesi dedektörlerde başta olmak üzere kullanım alanları oldukça yaygındır [1, 22].

J. Hayashi ve arkadaşları [23] TbSb bileşiğinin NaCl (B1) yapısındaki örgü parametresini ve NaCl (B1) yapıdan CsCl (B2) yapıya geçiş basıncını X-ray difraksiyonu yöntemiyle bulmuşlardır. M. N. Abdusalyamova ve O. I. Rachmatov [24] TbBi bileşiğinin yüksek sıcaklıklarda diferansiyel ısı analizini yapmak için DTA ölçümü ile NaCl (B1) yapıda örgü parametresini bulmak için X-ray metodunu birlikte kullanmışlardır. A. Iandelli ve arkadaşları [25] NaCl (B1) yapıda TbBi bileşiğinin X-ray yöntemiyle örgü sabitini bulmuşlardır. TbP bileşiği için örgü

sabitini ve NaCl (B1) yapısından CsCl (B2) yapısına geçiş basıncını Takafumi Adachi ve arkadaşları [26] X-ray difraksiyonu yöntemiyle bulmuştur. TbP ve TbSb bileşiğinin NaCl (B1) yapıdan CsCl (B2) yapıya geçiş basıncını R. Demchyna ve arkadaşları [27] yüksek basınç etkisi altında incelemişlerdir.

Adati Rukmangad ve arkadaşları [28] TbN bileşiğinin NaCl (B1) yapısındaki örgü parametresini, bulk modülünü, NaCl (B1) yapıdan CsCl (B2) yapıya geçiş basıncını, kohesif enerjisini, elastik sabitlerini, Shear modülünü, Young modülünü ve Poisson oranını gizli coulomb etkisi içeren Z_{me} iyonik yükü ile değişen iyonik potansiyel teoriiyi kullanarak incelemiştir. C.M. Aerts ve arkadaşları [4] TbN bileşiğinin yerel spin yoğunluk yaklaşımını kullanarak spin manyetik momenti, orbital momenti gibi manyetik özellikleri ve fermi enerjisindeki band aralıklarının ve DOS durum yoğunluklarının spin-up, spin-down durumlarını incelemişlerdir. TbN bileşiği için NaCl (B1) ve CsCl (B2) yapıdaki örgü sabitleri, bulk modülleri ve bulk modüllerinin türevleri, GGA+U ve LDA+U etkisi altında örgü parametreleri, bulk modülleri ve bulk modüllerinin türevlerinin değişmesi J. M. Jakobsen ve arkadaşları [6] tarafından teorik olarak ve yapısal özellikleri X-ray kırınımı yöntemiyle deneysel olarak incelenmiştir. Bu çalışmaların yanı sıra yapısal özelliklerle [29-48] ilgili teoriksel ve deneysel çalışmalar farklı metodlarla incelenmiştir.

Selenyum tuzları veya alkali metal selenitleri olarakta adlandırılan Na_2Se uzay grubu $Fm3m$ (225) olan antiflorit yapıda iyonik bir kristaldir. Bu yapı uzay grubu $Fd3m$ (227) olan NaTl (B32) kübik kristal yapısı ile benzerlik gösterir [49-52]. Bu alkali metal seleniti eczacılık, tarım, fotoğrafçılık alanlarında, pillerde, cam yapımında, nükleer santrallerde, cam endüstrisinde, fotoiletken özelliği nedeniyle fotokopi makinalarında kullanılır [22, 51].

R. D. Eıthıraj ve arkadaşları [50], Na_2Se iyonik kristalinin antiflorit (anti- CaF_2 -type) yapıda yapısal özelliklerinden örgü parametresi, bulk modülü, bulk modülünün türevi ve toplam enerjiyi, elektronik özelliklerinden band aralığı (eV), valans bandı genişliği (eV) ve komşu atom uzaklığını ilk ilkeler yöntemi (ab-initio) ve Tight-

Binding Linear Muffin-Tin Orbital (TB-LMTO) teorisini kullanılarak incelemiştir. Bu çalışmanın yanı sıra yapısal ve elastik özelliklerle [53-57] ilgili teorik ve deneysel çalışmalar farklı metodlarla incelenmiştir.

Bu çalışmada TbX ($X = \text{As, Bi, N, P, Sb}$) bileşiklerinin ve Na_2Se iyonik kristalinin bazı yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özelliklerini incelerken ab initio kuantum mekanik simülasyonu hesaplamalarında, düzlem dalga baz setleri üzerinde pseudopotansiyel ve PAW metodu kullanan kompleks bir yazılım olan VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) paket programı [58-62] kullanılmıştır.

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

Bu bölümde; Yapısal özellikleri olarak TbX ($X = \text{As, Bi, N, P, Sb}$) bileşiklerinin NaCl (uzay grubu $\text{Fm}\bar{3}\text{m}(225)$, B1), CsCl (uzay grubu $\text{Pm}\bar{3}\text{m}(221)$, B2), ZB (uzay grubu $\text{F}\bar{4}3\text{m}(216)$, B3), WC (uzay grubu $\text{P}6\text{m}2(187)$, B_h) ve CuAu (uzay grubu $\text{P}4/\text{mmm}(123)$, $\text{L}1_0$), PbO (uzay grubu $\text{P}4/\text{nmm}(129)$, B10), NiAs (uzay grubu $\text{P}6_3/\text{mmc}(194)$, $\text{B}8_1$), Wurtzite (uzay grubu $\text{P}6_3\text{mc}(186)$, B4) kristal yapılarında ve Na_2Se iyonik kristalinin NaTl (uzay grubu $\text{Fd}\bar{3}\text{m}(227)$, B32) kristal yapısında örgü parametreleri, geçiş basınçları, hacimdeki bozunma yüzdeleri ve formation entalpi değerleri hesaplandı. Elektronik özellikleri olarak; bant yapıları hesaplandı, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri çizildi. Elastik özellikleri olarak; elastik sabitleri ve basınca göre değişimleri, Young ve Shear modülleri, Zener anizotropi faktörleri ve Poisson oranları hesaplandı. Termodinamik özellikleri olarak; hacmin basınçla değişimi incelendi, Debye, Erime sıcaklıkları ve Ses hızları hesaplandı ve yarı-harmonik debye modeli kullanılarak V/V_0 oranının basınçla değişimi, lineer termal genleşme katsayısı ile bulk modülünün geniş basınç ve sıcaklık aralığındaki değişimleri, farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi incelendi. Ayrıca

bileşiklerin yapısal ve elastik özellikleri üzerindeki DFT+U etkisi de incelendi. Bu tez çalışması ile ilgili hesaplama sonuçlarımız, diğer teorik ve deneysel değerlerle birlikte tablo ya da grafikler halinde verildi, gerekli yorumlar yapıldı.

Son olarak 6. bölümde, elde edilen sonuçlarla birlikte, öneriler kısmı yer aldı. Ekler kısmındaki Ek-1’de ise VASP paket programının çalışabilmesi için gerekli olan dosyalar ve açıklamaları bulunmaktadır.

2. KRİSTAL YAPILARLA İLGİLİ TEMEL TEORİK BİLGİLER

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

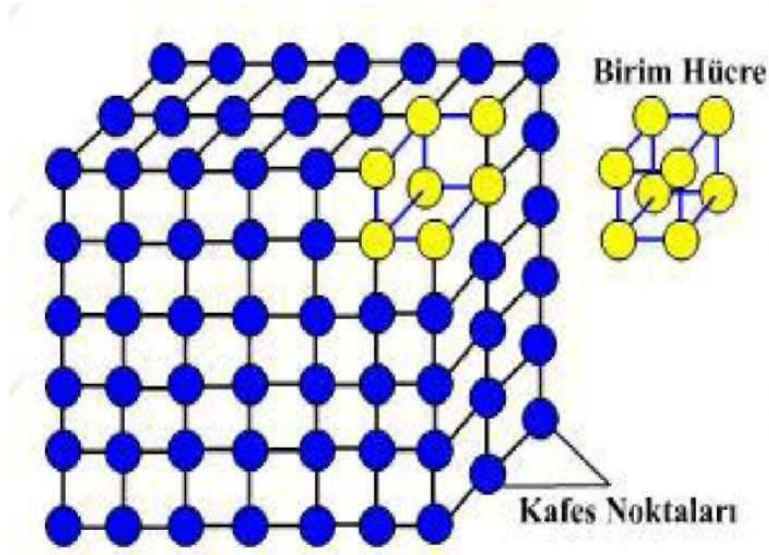
2.1. Kristalografi

Kristaller, atom veya moleküllerin düzenli bir iç yapısı gösteren üç boyutlu dizilimleridir. Kristal yapılar üzerinde 18. yüzyıldan itibaren çalışmalar yapılmış ve kristal yapının anlaşılabilmesi, ancak, 1912’de Max Von Laue’nin X-Işınlarının kristal tarafından kırınımına uğradığını bulmasından sonra mümkün olmuştur. Daha sonra Sir Laurence Bragg ilk kez X-Işınlarından yararlanarak kaya tuzu kristalinin yapısını analiz etmiş ve kristalin atomik yapısı ile ilgili önemli bir adım atmıştır. Böylece kristali oluşturan en küçük birim olan “birim hücre” yi ve bunun uzayda yayılarak ne şekilde kristali oluşturduğunu anlama imkânı bulunmuştur. Kristalografi, yani kristallerin yapısını çözme ve anlama bilim dalı bugün de fizikte en çok üzerinde çalışılan konulardan bir tanesidir.

Kristal yapılarda hemen dikkat çeken özellik simetridir. Bir kristali ele aldığımızda gerek dış görünüşünde, gerekse atomlarının iç yerleşiminde çok açık bir simetri özelliği görülmektedir. Kristallerde gözlenen simetrik özellik sonucu bu tür yapılar amorf yani düzensiz dediğimiz yapılardan fiziksel olarak büyük farklılıklar gösterirler. Örneğin, bir amorf yapı hangi doğrultuda bir dış zorun etkisi altında kalırsa kalsın aşağı yukarı aynı direnci gösterir, buna karşılık kristal yapıların dış zorlara karşı gösterecekleri direnç zorun kristale uyguladığı doğrultuya göre değişir. Doğrultuya bağımlılık veya yönlenme diyebileceğimiz bu önemli özellik kristalin ilk kez oluşumu sırasında ortaya çıkar ve kristal ilk oluşumu sırasında bir dış fiziksel zora uğramıyorsa veya içerisinde bulunduğu kabın şeklini almıyorsa, iç atomik yapısına bağlı olacak şekilde bir dış görünümle oluşur. Bu dış şekil kristalin pek çok özelliğinin belirlenmesinde bir tür kimliği oluşturur [63, 64].

2.2. Kristal Yapı ve Birim Hücreler

Kristal yapı belirli bir düzen içerisinde bir araya gelen atomların bu düzenlerini üç boyutta periyodik olarak devam ettirmeleri sonucu oluşur [64]. Kristal yapının bu düzende tekrarlanan en küçük hacimsel birimine birim hücre adı verilir. Kristal örgü birim hücrelerin yan yana gelmesiyle meydana gelir. Bu kristal örgü bir kafes olarak düşünülebilir. Birim hücre kristal örgünün bütün geometrik özelliklerini taşıdığı için birim hücrenin yapı düzenini kolayca tarif edebiliriz. Şekil 2.1’de bir kristal örgü ve birim hücresi gösterilmektedir.



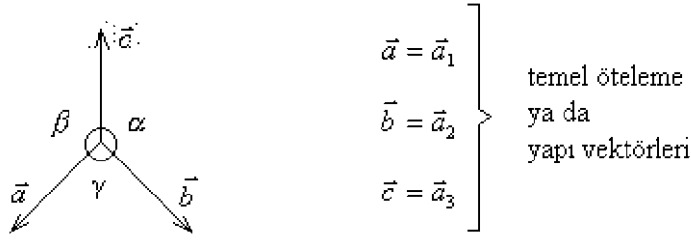
Şekil 2.1. Metal kristal örgüsü, birim hücresi ve örgü (kafes) noktaları.

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

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

şeklinde tanımlanabilir. Bir birim hücrenin geometrisi, iki farklı parametrenin verilmesi ile tarif edilir. Bu parametrelerden birincisi x, y, z eksenleri veya birim

hücre kenarları arasındaki α , β , γ açılarıdır. İkincisi ise a, b, c harfleri ile ifade edilen birim hücre kenarlarının uzunluğudur. Birim hücrenin boyut ve şeklini tarif eden bu parametrelere, örgü parametreleri adı verilir. Şekil 2.2’de bir birim hücrenin örgü parametreleri gösterilmektedir.



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

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

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

olan $\vec{r}'$ konumlu bir yerde de aynı olur. Buradaki n_1 , n_2 ve n_3 her değeri alabilen üç

tamsayıdır. Eşitlik 2.1 ile tanımlanan $\vec{r}'$ noktaları kümesine örgü denir. Herhangi iki $\vec{r}$ ve $\vec{r}'$ noktalarından bakıldığında, atomların dizilişi aynı olacak şekilde $\{n_1, n_2, n_3\}$ tamsayı üçlüsü bulunabiliyorsa $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ vektörlerine *ilkel öteleme vektörleri* denir.

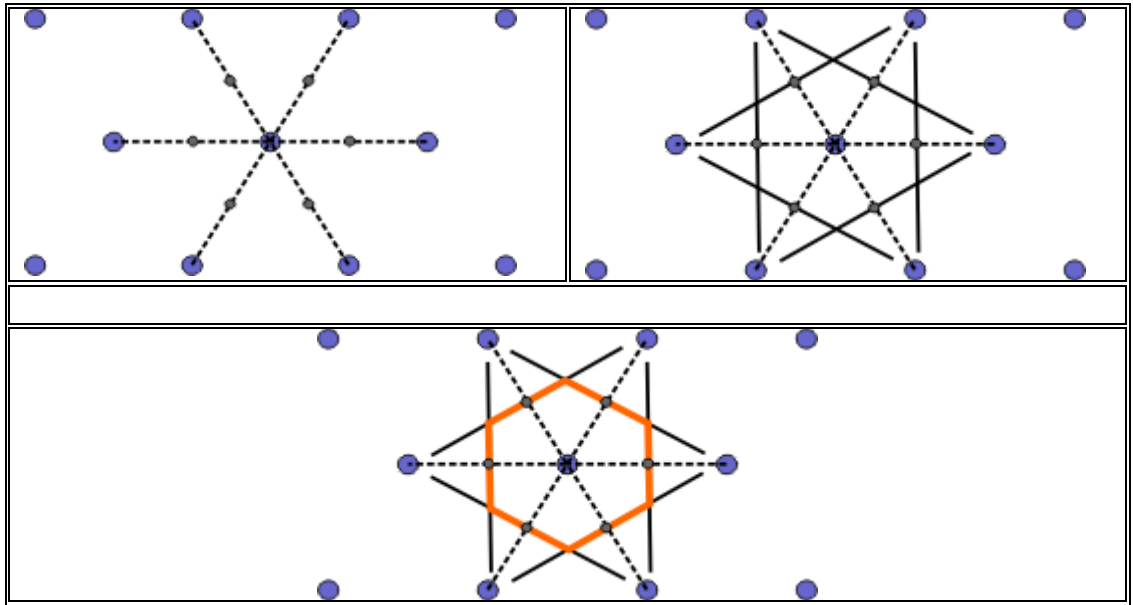
Bu tanıma göre, kristalin yapıtaşı olabilecek en küçük hücre bu ilkel öteleme vektörleriyle oluşturulur. Öteleme, kristallerin önemli bir özelliğidir. Tüm öteleme seti uzayda bir örgü oluşturur ve bu uzaydaki bir örgü öteleme operasyonu

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

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

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

şeklinde olur. İlkel hücre seçiminde başka bir hücre türü de Wigner-Seitz (WS) hücresidir ve Şekil 2.3'te bu hücre yapısı gösterilmiştir. Bu hücre orijine göre simetriktir ve mümkün olan en küçük alanlı hücredir. Düzlemde böyle bir ilkel hücreyi kurmak için, merkez olarak bir örgü noktası seçilir ve bu noktadan öteki en yakın diğer örgü noktalarına bir doğru çizilir. Bu doğruların orta dikmeleri olan doğruları çizilir. Böylece oluşan en küçük hacimli bölge Wigner-Seitz (WS) ilkel hücresi olur [65, 66].



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

2.2.1. Örgü çeşitleri

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

Çizelge 2.1. İki boyutta beş örgü türü [65].

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

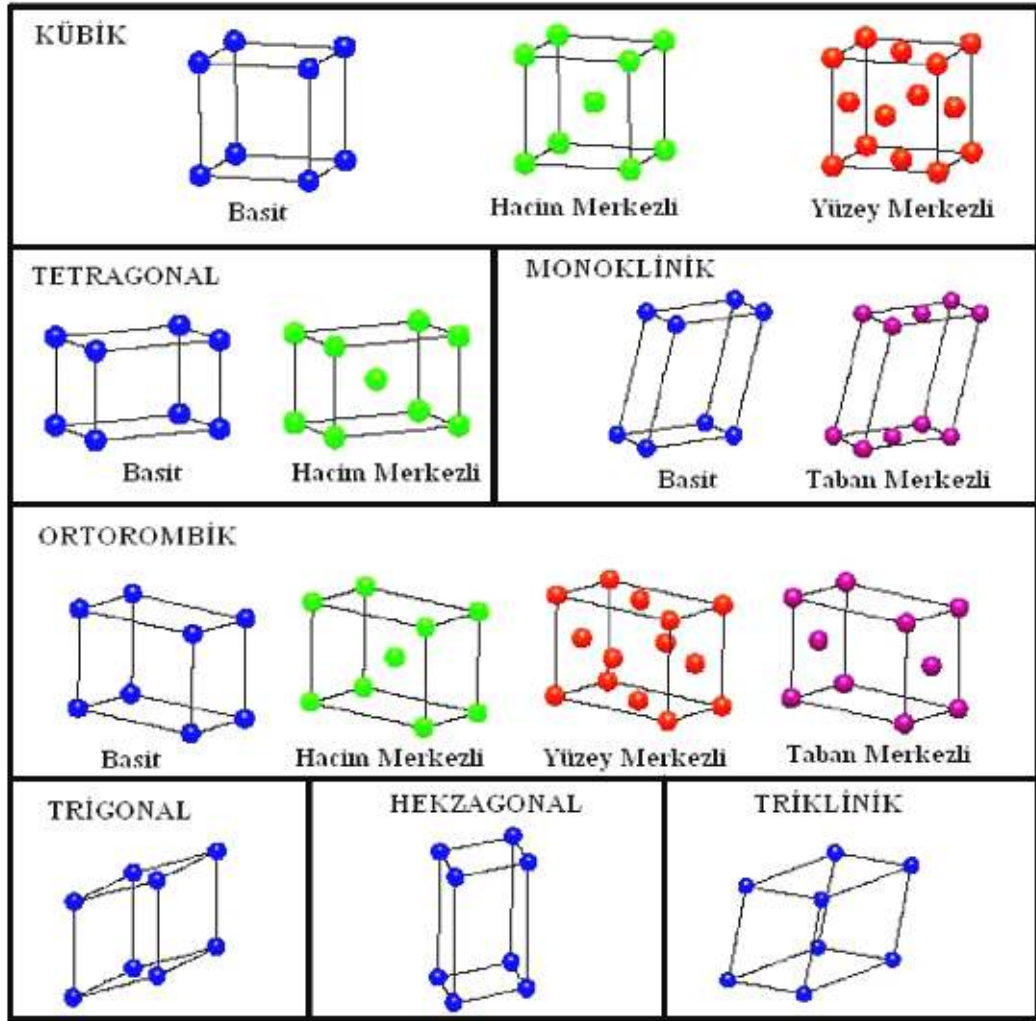
Örgü parametrelerinin farklı kombinasyonları sonucu ortaya çıkan ve farklı geometrik şekillere sahip kristal sistemleri mevcuttur. Kübik, hekzagonal, tetragonal, rombohedral, ortorombik, monoklinik ve triklinik olmak üzere yedi adet kristal sistemi vardır. Bu yedi kristal sistemine ait toplam 14 farklı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

Çizelge 2.2. Üç boyutta 14 örgü türü [65].

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

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

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

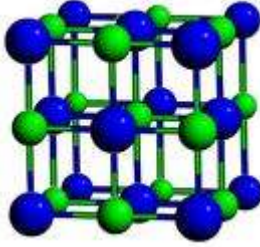


Şekil 2.4. Yedi kristal sisteme ait toplam 14 farklı kristal örgü geometrisi.

2.3. Basit Kristal Yapı Türleri

Atomların yerleşiminin geometrisine bağlı olarak değişen birçok kristal yapı türleri mevcuttur ve katının fiziksel özellikleri genellikle kristalin yapı türüne bağlı olduğundan, bu yapıların bilinmesi oldukça önemlidir [67]. Bu kısımda tez çalışmasında kullandığımız bazı kristal yapı türleri özetlenmiştir.

2.3.1. Sodyum klorür (B1) yapı



Şekil 2.5. Sodyum klorür yapı.

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

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

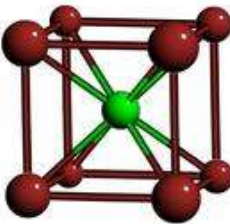
Her ilkel küpte dört $NaCl$ birimi olup atomların konumları:

Na 0.00000000 0.00000000 0.00000000

Cl 0.50000000 0.50000000 0.50000000

şeklindedir. Bu yapıya $AgCl$, BaS , CaO , $DyAs$, GdN , LiF , MgO , NaF , RbF , SrO , $TbTe$, UC , YbO , ZrO gibi bileşikler örnek olarak verilebilir [52].

2.3.2. Sezyum klorür (B2) yapı



Şekil 2.6. Sezyum klorür yapı.

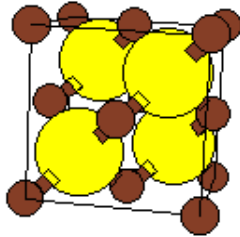
Uzay grubu $Pm\bar{3}m$ (221) olan Sezyum klorür ($CsCl$) kristal yapısı Şekil 2.6'da gösterilmiştir. $CsCl$ yapı cisim merkezli kübik (bcc) olup buna karşılık gelen Bravais örgüsü de basit kübik yapıdır. Her atom karşı cinsten atomların oluşturduğu bir kübün merkezindeymiş gibi görülebilir. Bu durumda,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

Cs 0.00000000 0.00000000 0.00000000

Cl 0.50000000 0.50000000 0.50000000

şeklindedir. Bu yapıya $CsBr$, CsI , $RbCl$, $AlCo$, $AgZn$, $BeCu$, $MgCe$, $RuAl$, $SrTi$ bileşikleri örnek olarak verilebilir [52].

2.3.3. Çinko sülfür (B3) yapı



Şekil 2.7. Çinko sülfür yapı.

Uzay grubu $F\bar{4}3m$ (216) olan Çinko sülfür (ZnS) kristal yapısı Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Bravais örgüsü yüzey merkezli kübik (fcc) dir. Her atomun çevresinde karşı cinsten dört atom düzgün bir dikdörtgenin köşelerinde bulunur.

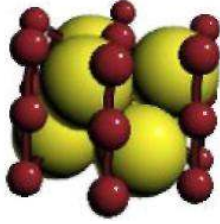
Atomik koordinatları:

Zn 0.00000000 0.00000000 0.00000000

S 0.25000000 0.25000000 0.25000000

şeklindedir. Bu yapıya AlAs, AlP, BeS, BeTe, BN, CdS, CuCl, GaAs, HgS, HgTe, InAs, MnS, SiC, ZnSe, ZnTe gibi bileşikler örnek olarak verilebilir [52].

2.3.4. Nikel arsenik (B8₁) yapı



Şekil 2.8. Nikel arsenik yapı.

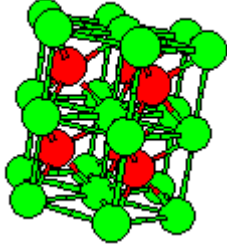
Uzay grubu $P6_3/mmc$ (194) olan Nikel arsenik (NiAs) kristal yapısı Şekil 2.8’de gösterilmiştir. NiAs (B8₁) yapı yüzey merkezli kübik (fcc) olup buna karşılık gelen Bravais örgüsü de hekzagonaldır. Üst ve alt paralelkenarların köşelerinde oturan atomlar bu kristalin örgüsünün hekzagonal olduğunu işaret etmektedir.

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

Ni	0.00000000	0.00000000	0.00000000
Ni	0.00000000	0.00000000	0.50000000
As	0.33333333	0.66666667	0.25000000
As	0.66666667	0.33333333	0.75000000

şeklindedir. Bu yapıya AuSn, CoTe, CrSe, CuSn, FeS, IrS, MnAs, NiSn, PdSb, PtB, RhSn, VP, ZrTe ve NiAs gibi bileşikler örnek olarak verilebilir [52].

2.3.5. Tungsten karbür (B_h) yapı



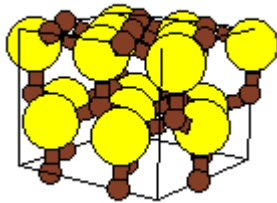
Şekil 2.9. Tungsten karbür yapı.

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

W	0.00000000	0.00000000	0.00000000
C	0.66666666	0.33333333	0.50000000

şeklinde. Bu yapıya AlSn, BIr, MoC, MoP, NbS, WN, TaS, TiS, TeZr bileşikleri örnek olarak verilebilir [52].

2.3.6. Wurtzite (B_4) yapı



Şekil 2.10. Wurtzite yapı.

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

Atomik koordinatları:

Zn 0.33333333 0.66666667 0.00000000

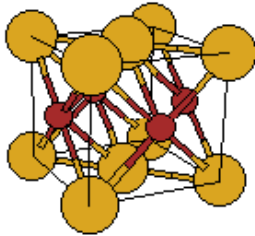
Zn 0.66666667 0.33333333 0.50000000

S 0.33333333 0.66666667 0.37480000

S 0.66666667 0.33333333 -0.12520000

şeklindedir. Bu yapıya ZnO, SiC, AlN, BN, C bileşikleri örnek olarak verilebilir [52].

2.3.7. CuAu ($L1_0$) yapı



Şekil 2.11. CuAu yapı.

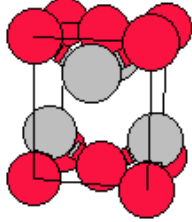
Uzay grubu $P4/mmm$ (123) olan CuAu ($L1_0$) kristal yapısı Şekil 2.11'de verilmiştir. Bu yapı yüzey merkezli kübik (fcc) yapı olup Bravais örgüsü tetragonaldır. Atomik koordinatları:

Au 0.00000000 0.00000000 0.00000000

Cu 0.50000000 0.50000000 0.50000000

şeklindedir. Bu yapıya BiIn, FeSe, FeS, OSn bileşikleri örnek olarak verilebilir [52].

2.3.8. PbO (B10) yapı



Şekil 2.12. PbO yapısı.

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

Atomik koordinatları:

Pb 0.25000000 0.25000000 0.23420006

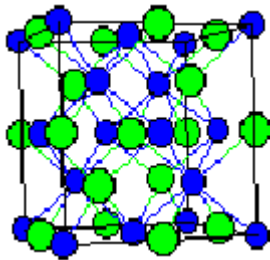
Pb 0.75000000 0.75000000 -0.23420006

O 0.25000000 0.75000000 0.00000000

O 0.75000000 0.25000000 0.00000000

şeklindedir. Bu yapıya BiIn, FeSe, FeS, OSn, CuFeTe₂, beta-Np bileşikleri örnek olarak verilebilir [52].

2.3.9. NaTl (B32) yapı



Şekil 2.13. NaTl yapısı.

Uzay grubu Fd3m (227) olan NaTl (B32) kristal yapısı Şekil 2.13’de gösterilmiştir. Bu yapı cisim merkezli kübik (bcc) yapı olup Bravais örgüsü kübiktir. Aynı zamanda bu yapı Fm3m (225) olan antiflorit (anti-CaF2-type) yapı ile benzerlik gösterir.

Atomik koordinatları:

Na 0.00000000 0.00000000 0.00000000

Na 0.25000000 0.25000000 0.25000000

Tl 0.50000000 0.50000000 0.50000000

Tl 0.75000000 0.75000000 0.75000000

şeklindedir. Bu yapıya CaIn, CaTl bileşikleri örnek olarak verilebilir [52].

2.4. Ters Örgü Vektörleri

Her bir birim hücresindeki elektron yoğunluğu aynı olan bir kristali tanımlayan herhangi bir fonksiyon $f(\mathbf{r})$ olsun. $f(\mathbf{r})$ fonksiyonu,

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{T}(n_1, n_2, \dots)) = f(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

şeklinde yazılır ve ilginç özelliklere sahiptir. Burada $\mathbf{T}$ bir ötelenmeyi tanımlar. Böyle bir periyodik fonksiyon, ters uzayda tanımlanan $\mathbf{q}$ dalga vektörlü Fourier bileşenleri yardımı ile Fourier dönüşümü ile temsil edilebilir. Fourier bileşenleri, periyodik Ω_{kristal} kristali $N_{\text{hücre}} = N_1 \times N_2 \times \dots$ şeklinde hücrelerinden oluşacak şekilde sınırlanırsa formüller çok basitleşir. O zaman her bir bileşen Born-Von Karmen periyodik sınır şartlarını sağlaması gerekir:

$$\exp(i\mathbf{q} \cdot N_1 \mathbf{a}_1) = \exp(i\mathbf{q} \cdot N_2 \mathbf{a}_2) \dots = 1 \quad (2.5)$$

Böylece $\mathbf{q}$, her bir ilkel $\mathbf{a}_i$ vektörü için $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \frac{\text{tam}}{N_i}$ 'i sağlayan vektörler setine sınırlanmış olur. Kristal hacmi (V_{kristal}) çok büyükse, son ifade sınır şartlarının seçiminden bağımsız olur.

Fourier dönüşümü aşağıdaki şekilde ifade edilirse;

$$f(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega_{\text{kristal}}} \int_{\Omega_{\text{kristal}}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.6)$$

Periyodik bir fonksiyon için şu şekilde yazılabilir:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{q}) &= \frac{1}{\Omega_{\text{kristal}}} \sum_{n_1, n_2, \dots} \int_{\Omega_{\text{hücre}}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{T}(n_1, n_2, \dots))} \\ &= \frac{1}{N_{\text{hücre}}} \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{T}(n_1, n_2, \dots)} \frac{1}{\Omega_{\text{hücre}}} \int_{\Omega_{\text{hücre}}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Orta sıradaki tüm örgü noktaları üzerinden alınan toplam, bütün $\mathbf{T}$ ötelemeleri için, $\mathbf{q} \cdot \mathbf{T}(n_1, n_2, \dots) = 2\pi \times \text{tam}$ dışındaki tüm $\mathbf{q}$ 'lar için sıfır olur. $\mathbf{T}(n_1, n_2, \dots)$, $\mathbf{a}_i$ ilkel ötelemelerinin tam katları olduğundan, $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \times \text{tam}$ yazılabilir. $\mathbf{q}$ 'nın bu şartı sağlayan Fourier bileşenleri seti “ters örgü” oluşturur. İlkel öteleme vektörleri ($\mathbf{a}_i$) nin ters vektörleri $\mathbf{b}_i$ olarak alındığında ($i = 1, \dots, d$)

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.8)$$

şartını ancak $f(\mathbf{r})$ 'nin sıfırdan farklı bir Fourier bileşeni yani $\mathbf{q} = \mathbf{G}$ sağlar. Burada $\mathbf{G}$, ters örgü uzayının “örgü vektörüdür”.

$$\mathbf{G}(m_1, m_2, \dots) = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + \dots \quad (2.9)$$

burada m_i , $i = 1, d$ tamsayılarıdır. Her bir $\mathbf{G}$ için, periyodik fonksiyonun Fourier dönüşümü

$$f(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{\text{hücre}}} \int_{\Omega_{\text{Hücre}}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.10)$$

olarak yazılabilir. Bir kare matris $b_{ij} = (\mathbf{b}_i)_j$ şeklinde tanımlanırsa (aynen a_{ij} matrisinde olduğu gibi), ilkel vektörler birbirine aşağıdaki gibi bağlı olur:

$$b^T a = 2\pi \mathbf{1} \rightarrow b = 2\pi (a^T)^{-1} \text{ veya } a = 2\pi (b^T)^{-1} \quad (2.11)$$

a_i ve b_i vektörlerinin birbiri arasında daha yaygın olarak kullanılan bağıntılar da vardır. Bunlar $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ için

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V_c}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{V_c}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{V_c} \quad (2.12)$$

olur. Burada V_c

$$V_c = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (2.13)$$

olarak tanımlanan hacim ifadesidir. $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ bağıntıları ters örgünün yer değiştirme vektörleridir. Ters örgünün hacmi ise,

$$V_c' = |\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)| \quad (2.14)$$

şeklinde verilir. Basit kübik örgünün ters örgüsü de yine bir kenarı $2\pi/a$ olan basit kübik bir örgüdür. Yüzey merkezli kübik ve hacim merkezli kübik örgüler de birbirinin ters örgüsüdür. Basit kübik, basit hekzagonal, yüzey merkezli kübik ve hacim merkezli kübik örgüler için ilkel vektörler sırası ile aşağıdaki şekilde seçilebilir. (a biriminde)

Basit kübik	Basit Hex.	fcc	bcc
$a_1 = (1, 0, 0)$	$(1, 0, 0)$	$\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	$\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$
$a_2 = (0, 1, 0)$	$\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)$	$\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$
$a_3 = (0, 0, 1)$	$\left(0, 0, \frac{c}{a}\right)$	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$

Yukarıda verilen üç boyutlu örgülerin her biri için ters örgülerinin ilkel vektörleri; $2\pi / a$ birimleri ile,

Basit kübik	b.hex.	fcc	bcc
$b_1 = (1,0,0)$	$\left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}, 0\right)$	$(1,1,-1)$	$(0,1,1)$
$b_2 = (0,1,0)$	$\left(0, \frac{2}{\sqrt{3}}, 0\right)$	$(1,-1,1)$	$(1,0,1)$
$b_3 = (0,0,1)$	$\left(0,0, \frac{a}{c}\right)$	$(-1,1,1)$	$(1,1,0)$

şeklindedir [66].

2.5. Brillouin Bölgesi ve İndirgenemeyen Brillouin Bölgesi

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

$$\bar{f}_i = \frac{1}{N_k} \sum_k f_i(k) \quad (2.15)$$

$$\bar{f}_i = \sum_k^{IBZ} w_k f_i(k) \quad (2.16)$$

formuna sahiptir. Yoğunluk ise;

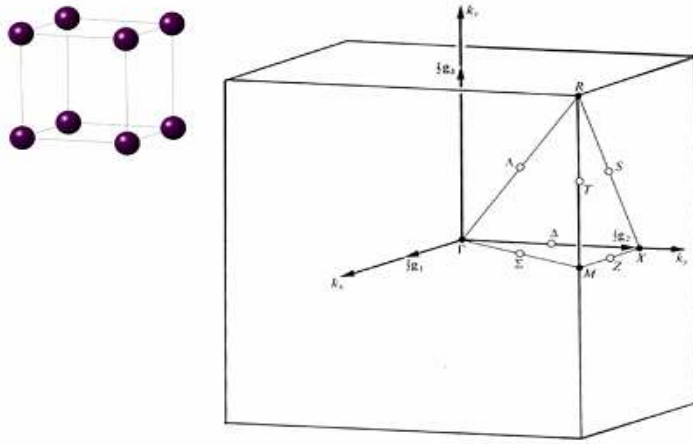
$$n(r) = \frac{1}{N_k} \sum_k n_k(r) = \frac{1}{N_{grup}} \sum_{R_n} \sum_k^{IBZ} w_k n_k(R_n r + t_n) \quad (2.17)$$

biçiminde yazılabilir. Simetri işlemleri kullanılarak hesaplamalar basitleştirilebilmektedir. İyi bir örnek, kübik kristallere uygulanan Monkhorst-Pack “mesh” leridir; burada 48 simetri işlemi (operasyonu) vardır, öyleki IBZ, toplam BZ’unun 1/48’i olur. $N_i = 2$ ile tanımlanan bir setin BZ’u içinde $2^3 = 8$ tane nokta vardır; ki bu IBZ’u içinde 1 tek noktaya indirgenir. Benzer şekilde BZ içinde $N_i = 4$ için $4^3 = 64$ nokta olacak bu da IBZ içinde 2’ye inecektir. $N_i = 6$ için $6^3 = 216$ ve BZ’undaki nokta sayısı IBZ’unda 10 olacaktır. Örnek olarak, fcc için 2-nokta seti $(2\pi/a) (1/4, 1/4, 1/4)$ ve $(2\pi/a) (1/4, 1/4, 3/4)$ olarak alındığında özellikle yarıiletkenlerin enerjilerini doğru olarak verdiği görülmüştür. 10-nokta setinin pek çok malzeme özelliğinin hesaplanmasında yeterli olduğu görülmüştür [69].

2.6. Yüksek Simetri Noktaları

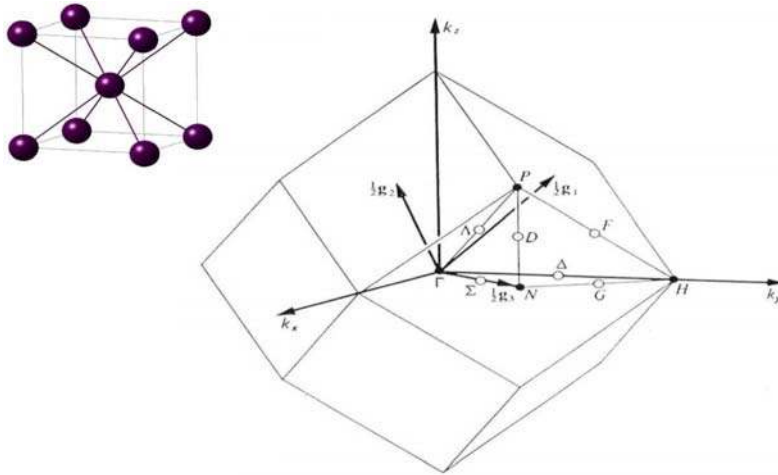
Aşağıda üç boyuttaki bazı kristal yapılar için yüksek simetrik yapıların Birinci Brillouin Bölgeleri ve Yüksek Simetri Noktaları verilmiştir.

Basit kübik yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları Şekil 2.14’de gösterilmiştir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde; $\Gamma (0,0,0)$; $X (0,1/2,0)$; $M (1/2,1/2,0)$; $R (1/2,1/2,1/2)$ şeklindedir [70].



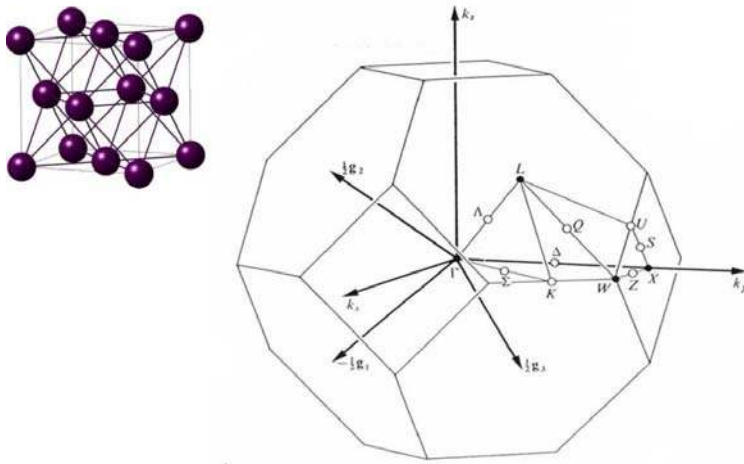
Şekil 2.14. Basit kübik yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.

Cisim merkezli kübik yapı için Birinci Brillouin Bölgesin ve yüksek simetri noktaları Şekil 2.15’de gösterilmiştir. Yüksek simetri noktaları gerçek uzayda yüzey merkezli kübik yapının Wigner-Seitz hücresidir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde; Γ (0,0,0); H (1/2,-1/2,1/2); P (1/4,1/4,1/4); N (0,0,1/2) şeklindedir [70].



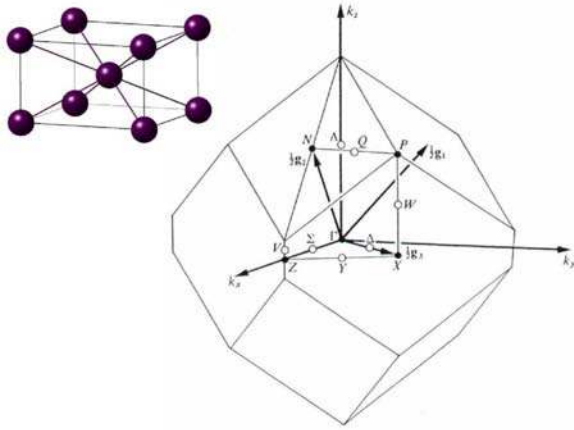
Şekil 2.15. Cisim merkezli kübik yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.

Yüzey merkezli kübik yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları Şekil 2.16'da gösterilmiştir. Yüksek simetri noktaları gerçek uzayda cisim merkezli kübik yapının Wigner-Seitz hücresidir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde; Γ (0,0,0); L (1/2,1/2,1/2); X (1/2,0,1/2); W (1/2,1/4,3/2); K (3/8,3/8,3/4) şeklindedir [70].



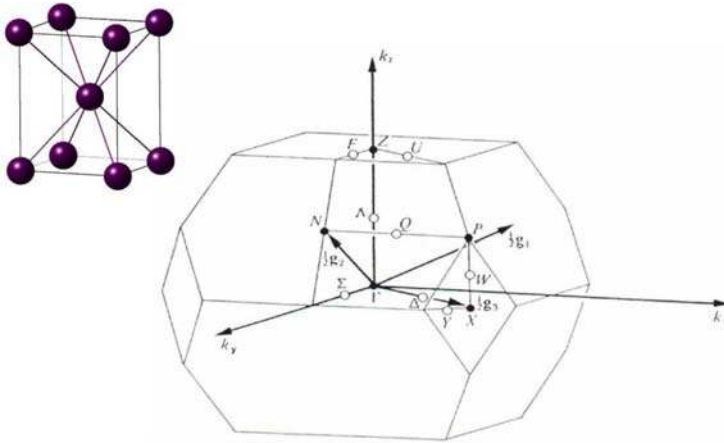
Şekil 2.16. Yüzey merkezli kübik yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.

Hekzagonal yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları Şekil 2.17'de gösterilmiştir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde; Γ (0,0,0); A (0,0,1/2); M (0,0,1/2); L (0,1/2,1/2); K (-1/3,2/3,0); H (-1/3,2/3,1/2) şeklindedir [70].



Şekil 2.19. Cisim merkezli tetragonal ($c < a$) yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.

Cisim merkezli tetragonal ($c > a$) yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları Şekil 2.20’de gösterilmiştir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde; Γ (0,0,0); N (0,1/2,0); X (0,0,1/2); Z (-1/2,1/2,1/2); P (1/4,1/4,1/4) şeklindedir [70].



Şekil 2.20. Cisim merkezli tetragonal ($c > a$) yapı için Birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.

3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

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

1920' lerde Thomas ve Fermi' nin [71-74] çalışmalarını temel alan Hohenberg ve Kohn teoremleri [75] ve onun devamı olan Kohn-Sham teoremleri [76], Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)'nin temeli olarak ortaya atılmıştır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi çok elektronlu sistemlerin temel durum özelliklerini açıklamak için yararlı bir metottur. Bu metod temel değişken olarak, çok parçacık dalga fonksiyonu yerine, tek parçacık yoğunluğu kullanır. Böylelikle çok büyük sistemlere hesaplama kolaylığı getirmiştir.

Yoğunluk fonksiyonel teorisi özellikle metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların taban durum özelliklerini tanımlamak için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin başarısı sadece bulk hacimli malzemelerle sınırlı olmasından değil aynı zamanda protein ve karbon nano tüpler gibi kompleks materyallere de uygulanabilir olmasından kaynaklanmaktadır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nin ana önerisi, çok parçacık dalga fonksiyonu tanımlanmaksızın yoğunlukların yardımı ile fermiyonların etkileştiği bir sistemi tanımlamaktadır. DFT, hesaplamalara dayalı yoğun madde fiziği ve malzeme biliminde çok yaygın, güncel ve deneylerle uyumlu sonuçlar veren bir yöntemdir [66, 77].

3.1. Çok Parçacık Problemi

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

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

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

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

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

Eş. 3.1'nin karmaşıklığından dolayı bu problemin çözümü şuan için oldukça zordur. Problemi çözebilmek için bazı yaklaşımlar yapmak gerekir. Bu yaklaşımlardan bir tanesi katıhal fiziği ile atomun ve molekül fiziğinde çok kullanılan Born-Oppenheimer diğer bir deyişle adyabatik yaklaşımdır [77].

3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

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

Başka bir ifadeyle bu yaklaşımda, N_e tane elektronun, hareket etmediği kabul edilen N_n tane çekirdeğin alanında hareket ettiği düşünülür [77].

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

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

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

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

Böylece sistemin hamiltonyeni,

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

şeklinde yazılır.

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

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

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

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

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

şeklinde olan schrödinger denlemi çözülerek,

$$\begin{aligned} H_n &= -\sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \left\langle -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\rangle + \sum_{i \neq j} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \\ &= -\sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_e \left(\{\vec{R}_I\} \right) + \sum_{i \neq j} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \\ &= -\sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_{top} \left(\vec{R}_I \right) \end{aligned} \quad (3.7)$$

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

$$E_{top} \left(\{\vec{R}_I\} \right) = E_e \left(\vec{R}_I \right) + \sum_{i \neq j} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (3.8)$$

şeklinde bir ifadedir. Nükleer Schrödinger denlemi,

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

ile gösterilir.

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

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

Örneğin uyarılmış moleküllerde çekirdek o kadar hızlı hareket eder ki, elektron bu hareketi aynı anda fark edemez [78]. Eşitlik 3.6'da tanımlanan elektronik yapı çözümü için birçok farklı yaklaşım kullanılır. Örneğin kuantum kimyasında çok yaygın olarak kullanılan yaklaşımlardan bir tanesi Hartree-Fock yaklaşımıdır.

3.3. Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree 1928 yılında çözülmesi neredeyse imkânsız görülen elektronik Schrödinger denleminin çözümünü daha da basitleştirecek bir yöntem olan çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonunu, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazdı [77,79].

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

dışarlama ilkesini ihmal eder. Bu yüzden bu metod sadece tek elektronlu atomlarda daha kullanışlıdır.

Daha sonra 1930 yılında Fock ve Slater tarafından, sistemin dalga fonksiyonunun antisimetri özelliğini de sağlayacak şekilde bir değişiklik önerilmiştir [80].

Hatree-Fock yaklaşımı aynı zamanda, öz uyum alanı metodu (SCF), (Self Consistent Field) olarak bilinmektedir [81]. Bu yaklaşıma göre sistemin içindeki tüm elektronlar, yaklaşık orbitallerin bir setiyle tanımlanır. Bir elektron seçilir ve potansiyel diğer elektronların dağılımının sabit olarak alınmasıyla hesaplanır. Schrödinger denklemi bu potansiyel için çözülür. Bu onun için yeni bir orbital verir. İşlem sistem içindeki diğer tüm elektronlar için tekrarlanır.

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

Bu yaklaşımın avantajı; tek elektron dalga fonksiyonu içeren bir Slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonunun kullanılmasıdır. Fakat Hartree-Fock yaklaşımı elektronlar arasındaki ilişkiyi (korelasyonu) göz önüne almaz. Oysa elektronlar arasında da Coulomb itme etkileşimi söz konusudur. Ayrıca bağ oluşumu ya da kırılmasında başarısız olmuştur. Bu nedenle elektron sistemlerinin tanımlanması, dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğu kullanılarak yapılmaktadır.

3.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları

3.4.1. Hohenberg-Kohn teoremi

Tarihi 1927 yılına uzanan ve resmen 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından yayınlanan teori bant yapılarını hesaplayabilen güçlü ve modern bir teoremdir. Bu teoremle kuantum mekaniksel yasalardan faydalanılarak malzeme özellikleri keşfedilmeye çalışılmıştır. Hohenberg ve Kohn [75,77] çok-elektron için temel bir değişken almayı önerdiler ve değişken olarak da elektron yoğunluğunu kullandılar. Çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirlemek için Ne tane elektron ele alalım. Bu elektronların bir dış $v(\vec{r})$ potansiyelinde hareket ettiğini düşünelim. Yoğunluk Fonksiyonel teorisini kuran Hohenberg ve Kohn [75] durum elektron yoğunluğu $n(\vec{r})$ ile $v(\vec{r})$ arasındaki ilişkiyi açıklar. Ayrıca $n(\vec{r})$ ile taban durum dalga fonksiyonu ve taban durumun diğer bütün elektronik özellikleri elde edilebilir.

3.4.2. Kohn-Sham denklemleri

Hohenberg ve Kohn teoreminin uygulanması Kohn ve Sham tarafından yapılmıştır. Kohn ve Sham 1965 yılında, değişimsel yaklaşımda [76, 77] basit bir düzenleme yaparak Hamiltonyen denklemini yeniden yazmışlardır. Bu denkleme *Kohn-Sham denklemleri* denir. Kohn-Sham denklemleri zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin benzer bir şeklidir. Aradaki fark; elektronların potansiyelinin, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmesidir. Çok elektronlu bir sistemin taban durum enerjisinin fonksiyoneli minimize eden eşitlikler,

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

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

şeklindedir.

Hesaplamaları basitleştirmek için Kohn ve Sham [76] kinetik enerji fonksiyoneli $T[n]$ için dolaylı bir yaklaşım önerdiler ve bu enerjinin çok doğru bir şekilde hesaplanabileceğini gösterdiler. $F_{HK}[n]$ fonksiyoneli çok iyi bilinmiyordu. Bu fonksiyonel,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

olması gerekir. Bu da

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

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

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

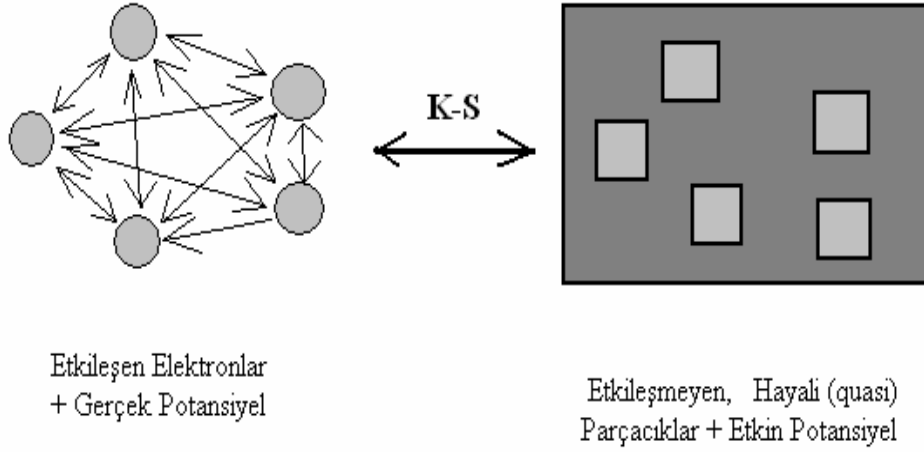
şeklinde verilir. $v_{xc} (\vec{r})$ 'ye değiş-tokuş korelasyon potansiyeli denir. Değiş-tokuş korelasyon fonksiyonu tam olarak bilinmez ve bunun enerjisini çözebilmek için pek çok yaklaşım mevcuttur. Bunların başında yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) gelmektedir.

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

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

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

bulunur. Yukarıdaki Eş. 3.19, 3.20 ve 3.21 denklemlerine Kohn-Sham denklemleri denir [76]. Eş. 3.20'deki köşeli parantez içindeki ifade Kohn-Sham Hamiltonyeni (HKS) olarak bilinir.



Şekil 3.1. Kohn-Sham teoreminin temsili gösterimi

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

3.4.3. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) değişim-korelasyon fonksiyoneli Exc sabit yoğunluklu (homojen elektron gazı) elektron sistemindeki çok elektron etkileşimlerine ait bilinen sonuçları kullanır. Yaklaşım hem hesaplama kolaylığı hem de şaşırtıcı derecede doğru sonuçlar verir. LDA yaklaşımında, bir molekül veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir ve her noktadaki elektronun, çevresindeki aynı yoğunluklu öteki elektronlarla aynı çok cisim etkileşmeye maruz kaldığı varsayılır [66]. O zaman tüm moleküllerin veya bir katı maddenin toplam değişim-korelasyon fonksiyoneli, bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali olarak verilir. LDA'da değişim-korelasyon fonksiyoneli,

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

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

3.4.4. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)

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

Bu işlemler için pek çok araştırmacı tarafından kurallar geliştirilmiştir. Bunlar arasında Becke [82], Perdew [78] (BP), Lee-Yang-Parr [83], Perdew ve Wang [84], Perdew ve Vasko [85], Zhang ve Yang [86] ve Perdew-Burke ve Ernzerhof [87] (PBE) örnek olarak verilebilir. Perdew ve arkadaşları tarafından [82, 78, 84, 85, 87], katıhal uygulamaları için, kullanılması önerilen yaklaşım yerel yoğunluk

yaklaşımının eksikliklerini başarılı bir biçimde gidermiştir. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı genellikle moleküller içindeki homojen olmayan yoğunluk dağılımları için daha iyi sonuçlar verir. Ayrıca büyük örgü sabitleri ve düşük bağlanma enerjileri için de kullanılır.

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

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

şeklinde elde edilir.

3.5. Pseudo Potansiyel Metod

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

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

Böyle bir sistemin elektronik özelliklerini belirlemek için Eşitlik 2.63'te verilen Schrödinger denkleminde yararlanılabilir. Eşitlik 3.24'teki ψ dalga fonksiyonu, ϕ fonksiyonu ile fonksiyonlarının toplamı şeklinde yazılabilir [88, 89].

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

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

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

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

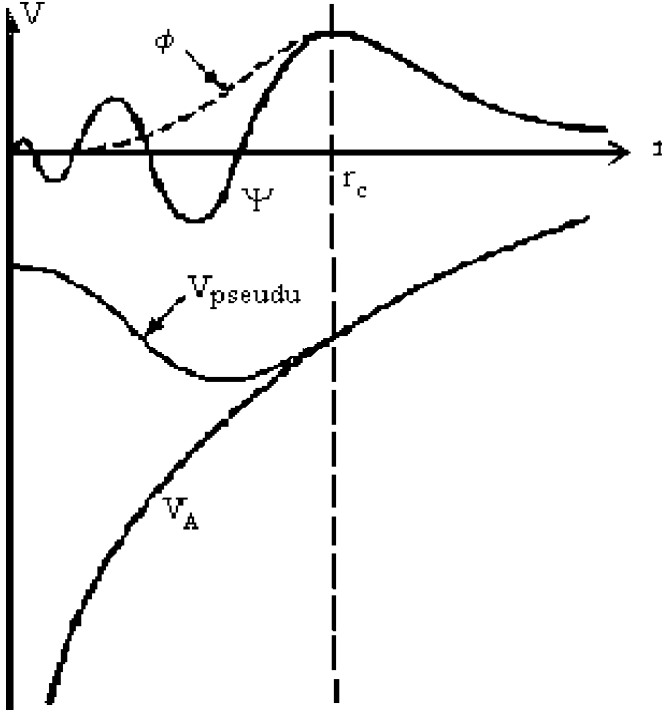
$$(H + V_R) \phi = \varepsilon \phi \quad (3.26)$$

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

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

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

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



Şekil 3.2. Pseudo potansiyel ve pseudo dalga fonksiyonu.

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

3.6. DFT+U Metod

Şimdiki hesaplamalarımızda Dudarev [90] tarafından önerilen DFT+U metodunun basit bir versiyonu kullanılır. DFT+U metodunun bir hamiltonyen modeli üzerinde temel alınarak oluşturulmuş hali [91],

$$\hat{H} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (3.29)$$

şeklinde verilir. Burada $\hat{n}_{m,\sigma}$, orbitalleri işgal eden m manyetik kuantum sayısına ve belirli bir alandaki σ spine sahip olan elektronların sayılarını temsil eden bir operatördür.

Coulomb itmesi, belirli bir bölgeye fazladan bir elektronun yerleşerek oradaki enerji artışını temsil eden ortalama bir alandaki Hubbard parametresi (U) ile tanımlanır. Bu parametre,

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \quad (3.30)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlik 3.29'daki J ise perdelenmiş enerji değişimini temsil eden bir parametredir. U parametresi dalga fonksiyonunun uzaysal derecesine bağlıyken, J parametresi aşağı yukarı 1 eV civarında sabit bir değere sahip olan Stoner değişim parametresine bağlıdır [92]. Mott-Hubbard Hamiltonyeni, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile zaten hesaplanmış olan ve sisteme etki eden enerji katkılarını içerir. Bu “çift-sayma”yı doğrulamak için Eşitlik 3.29'da Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi enerjisinden, elde edilen spin-polarize DFT+U enerji fonksiyoneli çıkarılır ve işgal eden tamsayı sınırında değerlendirilir [90, 92]. Bazı matematiksel düzenlemelerden sonra fonksiyonel,

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{U-J}{2} \sum_{m\sigma} (n_{m\sigma} - n_{m\sigma}^2) \quad (3.31)$$

şeklinde elde edilir. Bu enerji fonksiyoneli orbitallerin birimsel dönüşümlerine gelince henüz bir değişiklik göstermez. Değişmeyen dönüşüm enerji fonksiyoneli bulmak için d elektronlarının p_{ij}^σ yoğunluk matrisinde operatör sayısını yerine koyarak bir formülasyon Lichtenstein [93] tarafından oluşturulmuştur. Bu formülasyon,

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{U-J}{2} \sum_{\sigma} \text{Tr} [\rho^\sigma - \rho^\sigma \rho^\sigma] \quad (3.32)$$

şeklinde ifade edilir ve özellikle DFT+U fonksiyonelinin basit bir yorumudur. Matris ρ^σ aynı potansiyelin işgal edilmesi sınırında

$$\rho^{\sigma^2} = \rho^\sigma \quad (3.33)$$

eşitliğine sahiptir. Bunun sonucunda DFT+U fonksiyoneli enerjisinin tamamıyla DFT fonksiyonelinin enerjisiyle aynı olduğu görülmüştür.

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} \quad (3.34)$$

Eşitlik 3.32’de ikinci terim aynı potansiyeldeki kuvvetleri temsil eder. Eğer $U > J$ ise enerji kesin pozitifdir. Matrisin bulunduğu yerlerdeki özdeğerleri ε_i yalnızca sıfır ve bir arasındaki değerlerde değişebilir.

$$\rho^\sigma - \rho^\sigma \rho^\sigma = \sum_i \varepsilon_i^\sigma - \varepsilon_i^{\sigma^2} > 0 \quad (3.35)$$

Yukarıdaki eşitliğin sağ tarafında, ρ^σ matrisinin bulunduğu yerdeki tüm özdeğerler ε_i üzerinden toplanmıştır. Böylece, eşitlik 3.32’deki ikinci terim matrislerin bulunduğu yerden aynı potansiyele doğru devam eden penalty fonksiyonunun kesin bir pozitifliği olarak açıklanabilir. Bu yolla elde edilen DFT+U enerjisi genellikle DFT enerjisinden daha büyüktür. Penalty fonksiyonunun kuvveti tek bir parametre olan $U-J$ ile parametrize edilir. Büyük bir $U-J$ kuvveti aynı potansiyelin bulunduğu yerdedir. Bu durum sırayla hibritleşmeyi azaltarak ve belirli bir yerdeki d orbitalleri için yerel bir-elektron potansiyelini alçaltarak elde edilebilir. Matris temsili,

$$V_{ij}^\sigma = \frac{\delta E_{DFT+U}}{\delta \rho_{ij}^\sigma} = \frac{\delta E_{DFT}}{\delta \rho_{ij}^\sigma} + (U - J) \left[\frac{1}{2} \delta_{ij} - \rho_{ij}^\sigma \right] \quad (3.36)$$

ile ifade edilir. Burada, $-(U - J)1/2$ belirli bir yerden daha düşük enerjilere doğru hareket eden lokalize olmuş d orbitallerinin dolmasını tanımlarken, $(U - J)1/2$ ise boş olan d orbitallerinin daha büyük enerji seviyelerine hareket etmesi olarak tanımlanır [94].

3.7. VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package)

Ab-initio latince “başlangıçtan itibaren” anlamına gelir. Bu paket programı malzemelerin özelliklerini ilk ilkeler (first-principles) yöntemiyle hiçbir deneysel parametreye ihtiyaç duymadan hesaplama yapan bir programdır. Molekül yapısı ve buna bağlı özelliklerin tayininde diğer yöntemlere göre çok daha doğru sonuçlar verir [95]. Vasp paket programıyla, metal, yarıiletken ve yalıtkan malzemelerin çeşitli kristal yapılarıdaki yapısal özellikleri (örgü parametreleri, bulk modülleri, faz geçişleri, entalpileri), elastik özellikleri (poisson oranları, young ve shear modülleri), bant yapıları (metal/yalıtkan/yarıiletken karakterizasyonu), termodinamik özellikleri (özısı, termal genleşme, entropi), manyetik özellikleri, lineer ve lineer olmayan optik özellikleri ve bunlar gibi daha pek çok özellikleri bu metodla hesaplanabilir.

Kuantum mekanik yasalar çerçevesinde temeli Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisine [59] dayanır. Khon-Sham denklemlerini çözerek, pseudopotansiyelleri farklı yaklaşıklarda ve düzlem dalga metodunu kullanarak hesaplama yapan ve malzemelerin özelliklerini geniş bir yelpazede inceleyen bir yazılım programıdır.

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

birleştiririz. KPOINTS dosyasında ise Brillouin bölgesi içinde kaç adet k-noktasının olacağını belirleriz [52].

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

4. BAND YAPISI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Bilindiği gibi band yapısı, kristal yapıları ve kristal bağlanmaları (iyonik, kovalent, metalik vs.), elektronik, optik ve başka birçok kimyasal ve fiziksel özellikler arasında bir bağlantı kurar. Katıların bant yapılarını hesaplamak üzere birçok sayıda sayısal hesaplama yöntemleri geliştirilmiştir ve bazı hesaplama yöntemleri şunlardır [69],

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

Bu bölümde katıların bant yapısı hakkında kısaca bilgi verilmiş ve ardından VASP paket programında kullandığımız düzlem dalga (plane wave) metodu [96, 97] açıklanmıştır.

4.1. Bant Yapısı

Durgun bir serbest atomun elektronları atomik orbitalleri doldurur ve bu orbitaller kesikli enerji seviyelerini oluştururlar. Birçok atom bir araya gelirse, bunların atomik orbitalleri yarılarak atomların sayıları ile orantılı olacak şekilde moleküler orbitaller oluştururlar. Bu durumda üst üste örtüşen dalga fonksiyonu oluşur. Çok sayıdaki atom (1020 mertebesinde veya daha fazla) bir katı oluşturmak üzere bir araya geldiğinde ise orbitallerin sayısı çok çok büyük değerlere ulaşır ve bunların enerjileri arasındaki fark çok çok küçülür. Fakat bazı enerji aralıkları, atom sayısı ne olursa olsun orbitaller içermez. Bu enerji seviyeleri, ayırt edilemeyecek kadar çok olur. Bir katının enerji seviyeleri arasındaki aralık, atomik titreşimlerin (fononların) enerjileri

düzeyinde olan elektronların enerjileri mertebesinde olur. Ayrıca bu aralık, uzun bir zaman sürecinde, Heisenberg ilkesi nedeni ile enerjideki belirsizlikle de kıyaslanabilir değerde olur. Bir katı, aynen bir atomun sonsuz sayıda enerji seviyelerine sahip olması gibi çok sayıda bantlara sahip olur. Bir katının elektronik bant yapısı bir takım “yasak” ve “izinli” enerji bantları ihtiva eder.

Yalıtkanlarda bantlar elektronlar tarafından tamamıyla doldurulmuş olup bunun üzerindeki bant ise tamamen boştur. Her iki bant birbirinden uzun bir E_g yasak enerji aralığı ile ayrılmıştır. Fermi enerjisi (E_F) yasak enerji aralığında yer alır. Yalıtkanlarda bir elektronun yakınında geçebileceği izinli bir enerji düzeyi olmadığı için elektrik iletkenliği göstermezler. Metallerde ise E_F izinli bir bant içinde bulunur. Metaller için birçok izinli durum bulunduğundan elektrik iletkenliği gösterirler. Bir yarıiletkenin bant yapısı yalıtkanın bant yapısıyla aynı olmasına rağmen yasak enerji aralığı daha azdır. Bu yüzden valans bandından iletkenlik bandına elektron geçebilir. Böylece elektron iletkenlik bandında birçok izinli enerji seviyesi bulunduğu yarıiletken elektrikçe iletken olur.

Bir kristalin bant yapısını hesaplayarak, o kristalin

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

gibi özelliklerinin belirlenmesinde yardımcı olur.

4.2. Düzlem Dalga (PW) Metodu

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

Yerleşmiş baz setleri doğrudan olarak bir fiziksel anlama sahiptir ve bunlar atomik orbitallerden elde edilebilir. Sıklıkla küresel harmoniklerle kombine edilmiş radyal Gaussian bu amaç için kullanılır.

Düzlem dalgalar periyodik katıların hesapları için idealdir. Ayrıca düzlem dalgalar iyonlarla etkileşme içinde değildir. Elektronik durumların fiziksel bir portresini elde etmek için, düzlem dalgalar normal uzaya veya ters uzaya transfer edilmelidirler. Bu işlem hızlı Fourier dönüşümleri kullanılarak oldukça verimli bir şekilde elde edilebilir.

3. Çekirdeğe yakın bölgelerde düzlem dalga baz fonksiyonlarını kullanmak avantajdır. Çünkü ara bölgeleri incelemek zordur.

Ab-initio kodlarında düzlem dalgalar baz setleri olarak kullanılır. Bunların sakıncalarından birisi ters uzaydaki büyük titreşimlerin, kolaylıkla tarif edilmemesidir. Bununla birlikte pseudopotansiyel yaklaşımı periyodik sınır koşulları altında verimli bir doğruluk oluşturur. Periyodik bir sistem içinde elektronik dalga fonksiyonu Bloch teoremine göre,

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \varphi_{n,\vec{k}}(r) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (4.1)$$

şeklinde yazılabilir [96]. Burada $\vec{k}$ dalga vektörü, n bant indisi ve $\varphi_{n,\vec{k}}$ uzayda ilkel hücrenin periyodikliğine sahip olan,

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (4.2)$$

bir fonksiyondur. Bu formüller herhangi bir $\vec{R}$ vektörü içindir. Düzlem dalga gösteriminde, bu periyodik fonksiyon,

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k},\vec{G}} \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] \quad (4.3)$$

seri olarak açılabilir. Burada Ω ilkel hücrenin hacmi ve $\vec{G}$ ters-örgü uzay vektörüdür. Bu vektörler,

$$\frac{1}{2\pi} |\vec{G} \cdot \vec{R}| \in IN \quad (4.4)$$

özelliğini sağlar. Burada IN tamsayı setlerini göstermektedir. $\vec{R}$ ise herhangi bir örgü vektörüdür. Bu şekilde, Bloch teoremi otomatik olarak sağlanır. Dolayısıyla, Eşitlik 4.3, $\varphi_{n,\vec{k}}$ dalga fonksiyonunun farklı karmaşık Fourier setleridir. Katsayılar ters dönüşüm yardımıyla,

$$C_{n,\vec{k},\vec{G}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\Omega} d^3\vec{r} \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}] \quad (4.5)$$

elde edilebilir. Pratikte $\varphi_{n,\vec{k}}$ dalga fonksiyonu uzaydaki tüm $\vec{r}$ noktalarında bilinmez. Fakat sonlu bir örgüde bu işlem daha kolaydır. Bu şekilde Eşitlik 4.5'in integrali farklı bir toplam üzerinden alınmalıdır. Ters uzayda bir orbitalin kinetik enerjisinin gösterimi,

$$T_n = -\frac{1}{2} \langle \varphi_{n,k} | \nabla^2 | \varphi_{n,k} \rangle = \frac{1}{2\Omega} \sum_{\vec{G}} |k + \vec{G}|^2 |C_{n,k}|^2 \quad (4.6)$$

şeklindedir. Hesaplamaların doğruluğu Eşitlik 4.3'te gösterilen seri içindeki, düzlem dalgaların sayısıyla belirlenir. Pratikte bu kontrol Eşitlik 4.6 ile belirtilen kinetik enerjiye olan katkının maksimumu olan ve E_c (cut-off) enerjisi denilen terimle yapılır. Baz setlerinin boyutları E_c (cut-off) enerjisiyle tanımlanır ve bu,

$$\frac{1}{2}|k + G|^2 \leq E_c \quad (4.7)$$

şartını sağlar. Büyük ve düzensiz metalik olmayan sistemlerin hesabı için bu şart, sıklıkla dalga vektörünün özel değerleri için kullanılır. Bu özel değer $\vec{k} = 0$ olan Gama noktasıdır. Bu durumda orbitaller sadece bant indisi olan n ile etiketlenir.

4.3. Durum Yoğunluğu (DOS)

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

$$g(w) = \frac{1}{nd\Delta w} \sum_{kj} \delta_{\Delta w}(w - w(k, j)) \quad (4.8)$$

eşitliğinden elde edilir. Burada

$$\delta_{\Delta w}(x) = \begin{cases} 1 & , \quad -\frac{\Delta\omega}{2} < x \leq \frac{\Delta\omega}{2} \text{ ise} \\ 0 & , \quad \text{farklı durumlarda} \end{cases} \quad (4.9)$$

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

kaldığı noktalarda pikler oluşur. Oluşan bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin Birinci Brillouin Bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir [97].

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında TbAs, TbBi, TbN, TbP, TbSb ve Na₂Se bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi temeline dayanan Viyana ab-initio (VASP) paket programı kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda elektron-iyon etkileşimi için PAW (projector-augmented-wave) düzlem dalga metodu, elektron-elektron etkileşiminde değiş-tokuş ve korelasyon terimi için genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) çerçevesinde Perdew ve Zunger [85, 87, 98] tipi fonksiyonlar ve Brillouin bölgesinde ise özel k-noktalarının üretimi için Monkhorst-Pack yöntemi [99] kullanılarak bileşikler çeşitli kristal yapılarda incelenmiştir. Her kristal yapı için kesilim enerjileri (encut) ve k-points değerleri belirlenmiştir. Bileşiklerimizde kübik olan NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3) ve NaTl (B32) yapılarında 500 eV kesilim enerjisi ve 12×12×12 k-points, tetragonal olan PbO (B10) yapı için 600 eV kesilim enerjisi ve 14×14×11 k-points, CuAu (L1₀) yapı için 600 eV kesilim enerjisi ve 11×11×13 k-points, hekzagonal olan WC (B_h) yapı için 550 eV kesilim enerjisi ve 13×13×14 k-points, NiAs (B8₁) yapı için 550 eV kesilim enerjisi ve 15×15×11 k-points, Wurtzite (B4) yapı için 550 eV kesilim enerjisi ve 13×13×8 k-points değerleri alınmıştır. Pseudopotansiyel üretirken elektron dağılımları Tb: 5p⁶ 6s² 4f⁹, N: 2s² 2p³, P: 3s² 3p³, As: 4s² 3d¹⁰ 4p³, Sb: 4d¹⁰ 5s² 5p³, Bi: 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s² 6p³, Na: 2p⁶ 3s¹, Se: 4s² 3d¹⁰ 4p⁴ şeklinde alındı. Ayrıca bileşikler için yapısal ve elastik özelliklerde DFT+U etkisi genelleştirilmiş gradyent (GGA) yaklaşımı altında incelenerek elde edilen sonuçlar yorumlandı. Bütün bu hesaplamaların sonuçları literatür ile karşılaştırıldı, pek çok özelliğin deneysel ve başka teorik çalışmalarla uyum içinde olduğu görüldü.

5.1. Yapısal Özellikler

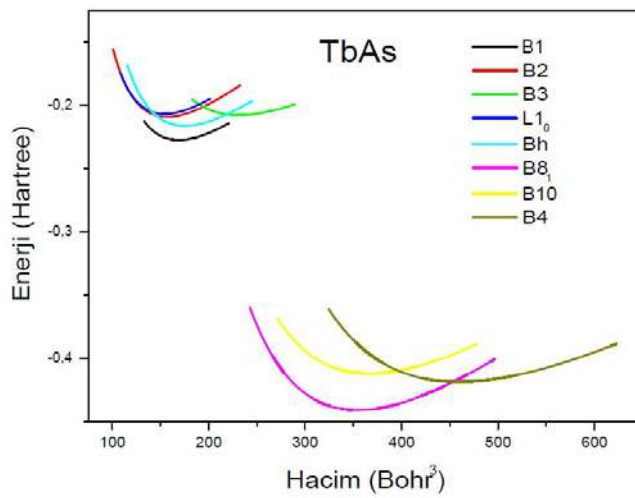
Bu çalışmada TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) bileşikleri için kübik yapıda NaCl (B1), CsCl (B2) ve ZB (B3), tetragonal yapıda CuAu (L1₀) ve PbO (B10), hekzagonal yapıda WC (B_h), NiAs (B8₁) ve Wurtzite (B4) kristal yapıları ile Na₂Se bileşiği için kübik yapıda NaTl (B32) kristal yapısı incelendi.

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

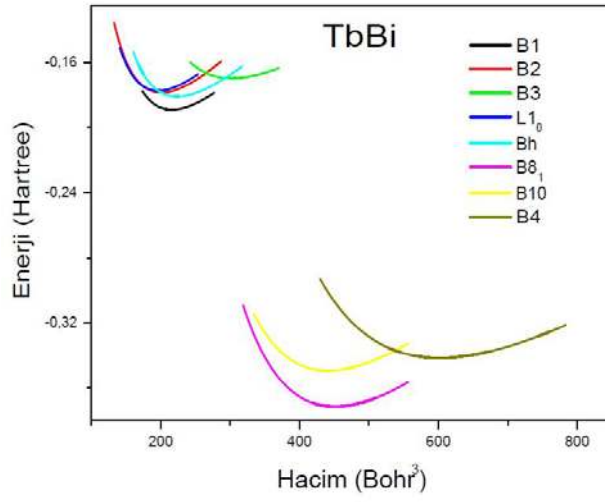
Bileşiklerin denge durumundaki örgü sabitlerini belirleyebilmek için kristallerin toplam enerjileri farklı örgü sabiti değerlerinde hesaplanmış, bu değerler Murnaghan Hal Denkleminde fit edilmiştir. Murnaghan Hal Denklemi [100]:

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

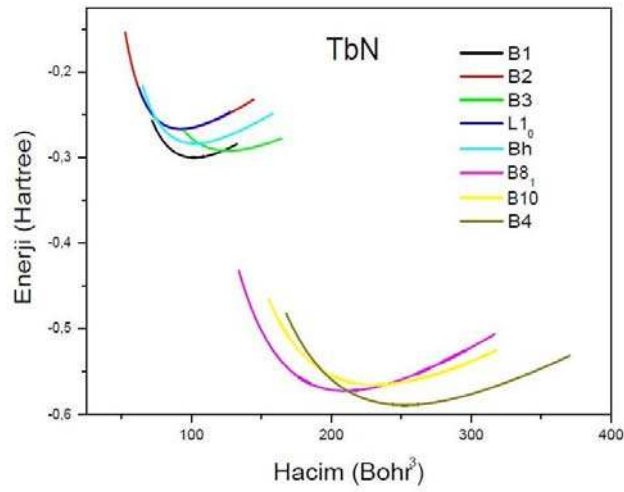
şeklinde. Burada V hücrenin hacmi, V_0 sıfır basınçtaki birim hücrenin hacmi, B_0 sıfır basınç altındaki Bulk modülü, B'_0 sıfır basınç altındaki Bulk modülünün türevidir. Örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerji-hacim grafikleri aşağıda verilmiştir. Çizilen grafikler incelendiğinde, TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) bileşikleri için NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B_h), CuAu (L1₀), PbO (B10), NiAs (B8₁) ve Wurtzite (B4) kristal yapılarında ve Na₂Se bileşiği için NaTl (B32) kristal yapısında farklı örgü sabiti değerlerinde toplam enerjileri hesaplandı. Bu grafiklerden incelenen sekiz farklı kristal yapı içerisinde TbAs, TbBi, TbP ve TbSb bileşiklerinin taban durumunda NiAs (B8₁) kristal yapısının ve TbN bileşiği için ise Wurtzite (B4) kristal yapısının en düşük enerji değerine sahip olduğu görülmektedir.



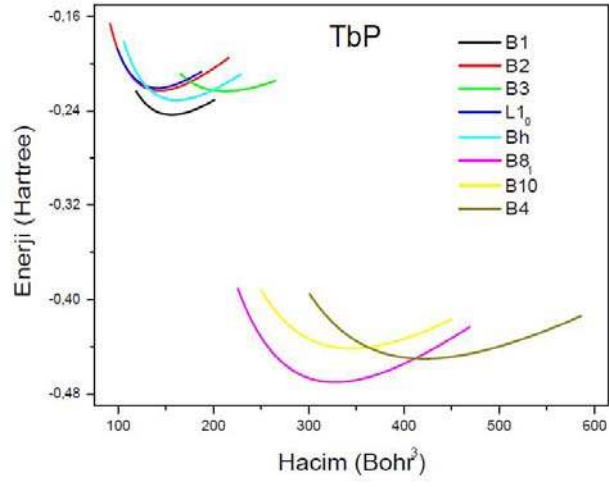
Şekil 5.1. TbAs bileşiği için toplam enerjinin hacimle değişimi.



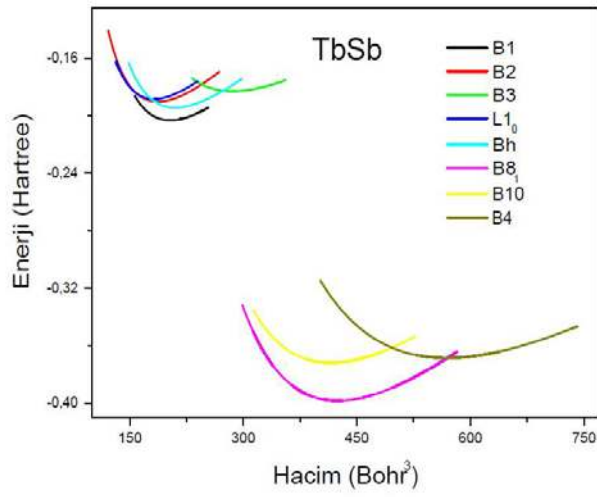
Şekil 5.2. TbBi bileşiği için toplam enerjinin hacimle değişimi.



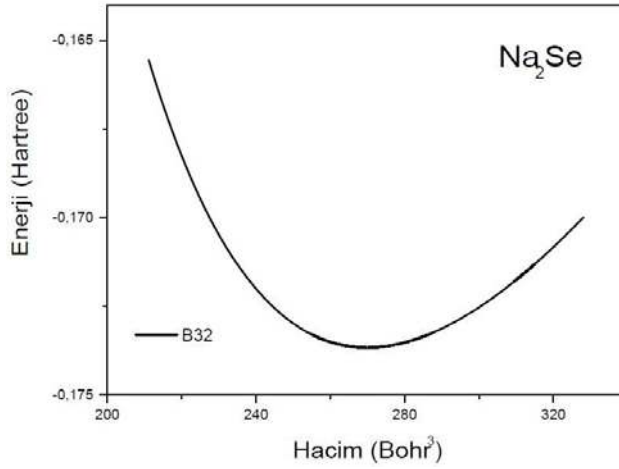
Şekil 5.3. TbN bileşiği için toplam enerjinin hacimle değişimi.



Şekil 5.4. TbP bileşiği için toplam enerjinin hacimle değişimi.



Şekil 5.5. TbSb bileşiği için toplam enerjinin hacimle değişimi.



Şekil 5.6. Na₂Se bileşiği için toplam enerjinin hacimle değişimi.

Her bir bileşik için toplam enerjinin minimum olduğu örgü sabiti (a_0) değeri o bileşiğin denge durumu örgü parametresi olarak alındı. Belirlenen bu örgü sabitleri NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B_h), CuAu (L1₀), PbO (B10), NiAs (B8₁) ve Wurtzite (B4) yapılarında TbAs ve TbBi bileşikleri için Çizelge 5.1’de, TbP ve TbSb bileşikleri için Çizelge 5.2’de, TbN bileşiği için Çizelge 5.3’te ve NaTl (B32) yapısında Na₂Se bileşiği için Çizelge 5.4’te diğer teorik ve deneysel çalışmalarla birlikte sunuldu. Ayrıca Bulk modülü (B) ve Bulk modülünün basınca göre birinci türevi (B')’de aynı şekilde Murnaghan Hal Denkleminde hesaplandı. Elde ettiğimiz sonuçlar, bulduğumuz deneysel ve diğer teorik değerlerle birlikte çizelgelerde verildi.

Çizelge 5.1. TbAs ve TbBi bileşiklerinin NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B_h), CuAu (L1₀), PbO (B10), NiAs (B8₁) ve Wurtzite (B4) yapılarında hesaplanan örgü parametreleri a (Å), c (Å), c/a oranı, Bulk modülü (B (GPa)), Bulk modülünün basınca göre türevi (B') ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar.

Madde	Yapı	Referans	Örgü parametreleri			B (GPa)	B'
			A (Å)	c (Å)	c/a		
TbAs	B1	Bu çalışma	5,8495			75,377	4,068
		Deney [29]	5,815				
		Deney [30]	5,821				
		Deney [31,32]	5,824				
		Teori [33,34]	5,820				
		Deney [35]	5,827				
		Deney [36]	5,813				
	B2	Bu çalışma	3,590			73,504	3,845
	B3	Bu çalışma	6,495			48,782	3,845
	B _h	Bu çalışma	4,018	3,693	0,919	68,957	3,766
	L1 ₀	Bu çalışma	4,844	3,889	0,803	74,840	3,939
	B10	Bu çalışma	5,310	3,855	0,726	61,467	3,857
	B8 ₁	Bu çalışma	4,198	6,863	1,635	70,109	3,893
	B4	Bu çalışma	4,607	7,403	1,607	48,030	3,734
TbBi	B1	Bu çalışma	6,353			53,242	4,223
		Deney [24,35]	6,280				
		Deney [25]	6,277				
		Deney [29]	6,270				
		Deney [7]	6,2755				
		Deney [37]	6,2759				
	B2	Bu çalışma	3,904			53,142	3,905
	B3	Bu çalışma	7,105			32,915	3,988
	B _h	Bu çalışma	4,361	4,029	0,924	49,011	4,135
	L1 ₀	Bu çalışma	5,139	4,409	0,858	54,498	4,119
	B10	Bu çalışma	5,925	3,727	0,629	48,037	4,110
	B8 ₁	Bu çalışma	4,606	7,277	1,580	50,334	4,081
	B4	Bu çalışma	5,038	8,116	1,611	32,613	3,839

Çizelge 5.2. TbP ve TbSb bileşiklerinin NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B_h), CuAu (L1₀), PbO (B10), NiAs (B8₁) ve Wurtzite (B4) yapılarında hesaplanan örgü parametreleri a (Å⁰), c (Å⁰), c/a oranı, Bulk modülü (B (GPa)), Bulk modülünün basınca göre türevi (B') ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar.

Madde	Yapı	Referans	Örgü parametreleri			B (GPa)	B'
			A (Å ⁰)	c (Å ⁰)	c/a		
TbP	B1	Bu çalışma	5,696			84,216	3,825
		Deney [21,26]	5,685				
		Deney [29]	5,675				
		Deney [31]	5,686				
		Deney [38]	5,6				
		Deney [33,34]	5,69				
		Deney [35]	5,688				
	B2	Bu çalışma	3,484			82,405	3,780
	B3	Bu çalışma	6,3143			55,117	3,657
	B _h	Bu çalışma	3,915	3,590	0,917	76,867	3,638
	L1 ₀	Bu çalışma	4,719	3,732	0,791	84,209	3,860
	B10	Bu çalışma	5,122	3,888	0,759	66,896	3,627
	B8 ₁	Bu çalışma	4,079	6,726	1,649	78,040	3,814
	B4	Bu çalışma	4,478	7,192	1,606	54,048	3,674
TbSb	B1	Bu çalışma	6,220			59,442	3,895
		Deney [23]	6,180				
		Deney [29,33,34,43,44,47,48]	6,17				
		Deney [31, 36, 45]	6,178				
		Deney [46]	6,1822				
		Deney [7]	6,1759				
		Deney [35]	6,181				
	B2	Bu çalışma	3,810			60,229	3,826
	B3	Bu çalışma	6,9716			37,088	3,890
	B _h	Bu çalışma	4,276	3,938	0,921	55,042	3,956
	L1 ₀	Bu çalışma	4,954	4,364	0,881	70,700	4,109
	B10	Bu çalışma	5,775	3,690	0,639	52,536	3,928
	B8 ₁	Bu çalışma	4,501	7,179	1,595	56,513	3,957
	B4	Bu çalışma	4,944	7,965	1,611	36,638	3,646

Çizelge 5.3. TbN bileşiğinin NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B_h), CuAu (L1₀), PbO (B10), NiAs (B8₁) ve Wurtzite (B4) yapılarında hesaplanan örgü parametreleri a (Å), c (Å), c/a oranı, Bulk modülü (B (GPa)), Bulk modülünün basınca göre türevi (B') ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar.

Madde	Yapı	Referans	Örgü parametreleri			B (GPa)	B'
			A (Å)	c (Å)	c/a		
TbN	B1	Bu çalışma	4,944			155,533	3,976
		Deney [6,42]	4,933			176	3,1
		Teori (GGA)[6]	4,901			139,9	4,4
		Teori (LDA)[6]	4,771			180,6	4,9
		Teori [28]	4,932			159,4	
		Deney [28]				176	
		Deney [29]	4,922				
		Deney [39]	4,9344				
		Deney [40]	4,931				
		Deney [41]	4,9380				
		Deney [32]	4,936				
		Teori [33,34]	4.93				
	B2	Bu çalışma	3,012			139,517	3,891
		Teori (LDA) [6]	2,905			174,6	4,7
		Teori (GGA) [6]	2,987			136,6	4,6
	B3	Bu çalışma	5,308			109,877	3,747
	B _h	Bu çalışma	3,373	3,073	0,911	132,773	3,915
	L1 ₀	Bu çalışma	4,215	3,077	0,730	144,686	4,061
	B10	Bu çalışma	4,208	3,901	0,927	118,399	3,835
	B8 ₁	Bu çalışma	3,480	5,909	1,698	135,363	3,928
	B4	Bu çalışma	3,778	6,033	1,597	110,052	3,852

Çizelge 5.4. Na_2Se bileşiğinin NaTl (B32) yapısında hesaplanan örgü parametresi a ($\text{\AA}$), Bulk modülü (B (GPa)) ve Bulk modülünün basınca göre türevi (B') ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar.

Madde	Yapı	Referans	Örgü Parametresi a ($\text{\AA}$)	B (GPa)	B'
Na_2Se	B32	Bu çalışma	6,8399	23,913	4,189
		Teori[50]	6,755	27,27	
		Deneysel [50]	6,809		
		Teori [54]		39	

Çalıştığımız sekiz kristal yapısının hepsinde de örgü sabitlerinin $a_{\text{TbN}} < a_{\text{TbP}} < a_{\text{TbAs}} < a_{\text{TbSb}} < a_{\text{TbBi}}$ şeklinde, bulk modüllerinin ise $B_{\text{TbBi}} < B_{\text{TbSb}} < B_{\text{TbAs}} < B_{\text{TbP}} < B_{\text{TbN}}$ şeklinde bir sıra izlediği görülmüştür. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) altında TbX ($X = \text{As, Bi, N, P, Sb}$) bileşikleri için NaCl (B1) ve Na_2Se bileşiği için NaTl (B32) kristal yapısında hesaplanan örgü sabitlerinin, teorik ve deneysel sonuçlardan daha büyük olduğu gözlenmiştir. Bu durum GGA yaklaşımı için beklenen bir sonuçtur.

- TbAs bileşiği için hesaplanan örgü sabiti değeri deneysel değerden sırasıyla yaklaşık % 0.59, 0.48, 0.44, 0.50, 0.38, 0.62 büyük
- TbBi bileşiği için % 1.14, 1.19, 1.31, 1.22, 1.21 büyük
- TbN bileşiği için % 0.22, 0.87, 3.49, 0.08, 0.24, 0.44, 0.19, 0.26, 0.12, 0.16, 0.28 büyük
- TbP bileşiği için % 0.19, 0.36, 0.17, 1.68, 0.11, 0.14 büyük
- TbSb bileşiği için % 0.64, 0.80, 0.67, 0.61, 0.71, 0.63 büyük
- Na_2Se bileşiği için % 1.24, 0.45 büyük bulunmuştur.
- TbN bileşiği için hesaplanan bulk modülü değeri, J. M. Jakobsen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadaki [6] deneysel değerden % 13 küçük, GGA ve LDA yaklaşımı altında çalışılan teorik değerden sırasıyla % 10 büyük ve % 16 küçüktür. A. Rukmangad ve arkadaşları [28] tarafından yapılan teorik ve deneysel çalışmadan sırasıyla % 2.5 ve % 13 küçüktür.
- Na_2Se bileşiği için hesaplanan bulk modülü değeri, R. D. Eithiraj ve arkadaşları tarafından yapılan [50] teorik çalışmadan % 14 küçüktür.

- TbN bileşiği için hesaplanan bulk modülünün basınca göre birinci türevinin değeri, J. M. Jakobsen ve arkadaşları tarafından [6] yapılan çalışmadaki deneysel değerden % 22 büyük, GGA ve LDA yaklaşımı altında çalışılan teorik değerden sırasıyla % 11 ve % 23 küçüktür.

Ayrıca, TbN bileşiği için CsCl (B2) kristal yapısında hesaplanan örgü sabiti, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre birinci türevinin değerleri sırasıyla, J. M. Jakobsen ve arkadaşları tarafından yapılan [6] LDA yaklaşımı altında çalışılan teorik değerden % 3.5 büyük, % 25 ve % 20 küçük, GGA yaklaşımı altında çalışılan teorik değerden % 0.8 ve % 2 büyük, % 18 küçüktür.

Bulduğumuz makalelerde, TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) bileşikleri için yapılan çalışmalarda bileşiklerin kararlı yapısının NaCl (B1) kristal yapısı olduğunu ve özelliklerinin bu doğrultuda hesaplandığını gördük. Fakat bu çalışmada incelenen sekiz kristal yapı içerisinde TbAs, TbBi, TbP ve TbSb bileşikleri için kararlı yapının NiAs (B8₁) kristal yapısı ve TbN bileşiği için ise Wurtzite (B4) kristal yapısı olduğu ilk defa bu çalışmada gözlenmiştir. Literatürde bununla ilgili deneysel veya teorik hiçbir çalışma bulunmadığından karşılaştırma yapamadık. Bu özelliğin gelecekte yapılacak araştırmalar için güvenilir veriler oluşturacağını umuyoruz.

5.1.2. Formation entalpinin hesaplanması

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

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

eşitliği kullanılarak hesaplanır. Burada $E^{\text{AB}}_{\text{toplam}}$ sistemin toplam enerjisi, $E^{\text{A}}_{\text{atom}}$ ve $E^{\text{B}}_{\text{atom}}$ ise sistemi oluşturan atomların tek başına oldukları zamanki enerjidir [101]. TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) ve Na₂Se bileşikleri için hesaplanan formation entalpi yani oluşum enerjisi ΔH° (eV/f. u.) değerleri Çizelge 5.5 ile verildi.

Çizelge 5.5. TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) bileşikleri için NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B_h), CuAu (L₁₀), PbO (B10), NiAs (B8₁) ve Wurtzite (B4) kristal yapılarında ve Na₂Se bileşiği için NaTl (B32) kristal yapısında hesaplanan formation entalpi (eV/f. u.) değerleri.

Madde	Yapı	ΔH^0 (eV/f.u.)
TbAs	B1	-3,869
	B2	-2,888
	B3	-2,798
	B _h	-3,259
	L ₁₀	-2,751
	B10	-13,918
	B8 ₁	-15,503
	B4	-14,284
TbBi	B1	-2,132
	B2	-1,569
	B3	-1,085
	B _h	-1,701
	L ₁₀	-1,499
	B10	-10,874
	B8 ₁	-12,080
	B4	-10,454
TbN	B1	-6,633
	B2	-4,833
	B3	-6,193
	B _h	-5,742
	L ₁₀	-4,807
	B10	-21,089
	B8 ₁	-21,495
	B4	-22,376
TbP	B1	-1,745
	B2	-0,647
	B3	-0,659
	B _h	-1,081
	L ₁₀	-0,510
	B10	-12,536
	B8 ₁	-14,113
	B4	-13,020
TbSb	B1	-2,942
	B2	-2,243
	B3	-1,844
	B _h	-2,467
	L ₁₀	-1,967
	B10	-12,139
	B8 ₁	-13,584
	B4	-11,957
Na ₂ Se	B32	-3.345

Formation entalpi değerlerine bakarak en negatif yani en minimum değere sahip olan kristal yapısının o bileşiğin en kararlı halidir diyebiliriz. Hesaplamalarımıza baktığımızda incelenen sekiz farklı kristal yapı içerisinde TbAs, TbBi, TbP ve TbSb bileşiklerinin minimum formation entalpi değerine sahip olduğu NiAs (B8₁) kristal yapısının ve TbN bileşiğinin minimum formation entalpi değerine sahip olduğu Wurtzite (B4) kristal yapısının en kararlı yapı olduğu görülmüştür. Na₂Se bileşiğinin ise incelen NaTl (B32) kristal yapısında formation entalpi değeri hesaplanmıştır. Bu bileşikler için formation entalpi (oluşum enerjisi) değerleri ilk defa bu çalışmada hesaplandığı için elde edilen sonuçlar başka çalışmalar ile karşılaştırılamadı.

5.1.3. Faz geçişi basıncının hesaplanması

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

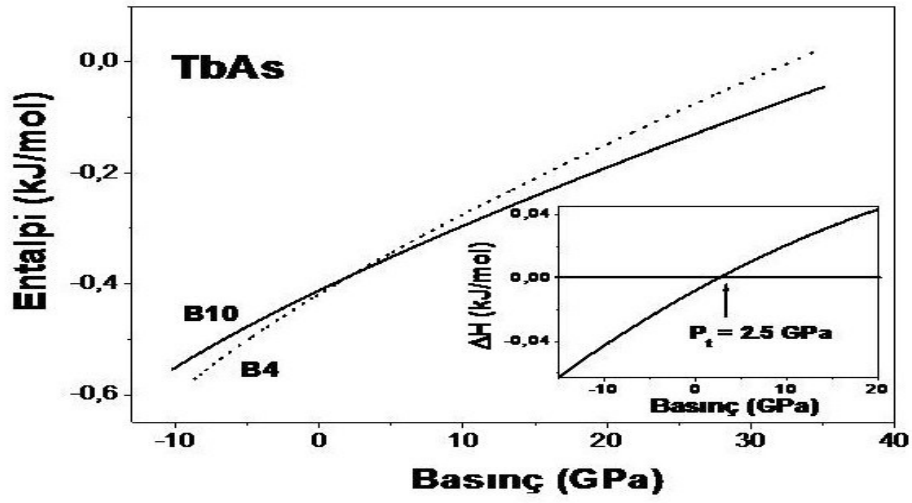
$$G = H - TS \quad (5.3)$$

ifadesi ile verilir. Bu nicelik, Gibbs tarafından tanımlandığı için Gibbs serbest enerjisi olarak bilinmektedir. Burada H entalpi, T mutlak sıcaklık, S ise entropidir. Entalpi, $H = E_0 + PV$ ile verilip E_0 sistemin iç enerjisini, P basıncını, V ise hacmini gösterir. İç enerji, sistem içerisindeki atomların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamıdır. Eğer bir faz dönüşümü veya reaksiyon meydana gelirse, ısı soğurulması veya atılmasına bağlı olarak sistemin iç enerjisi değişir [97, 102].

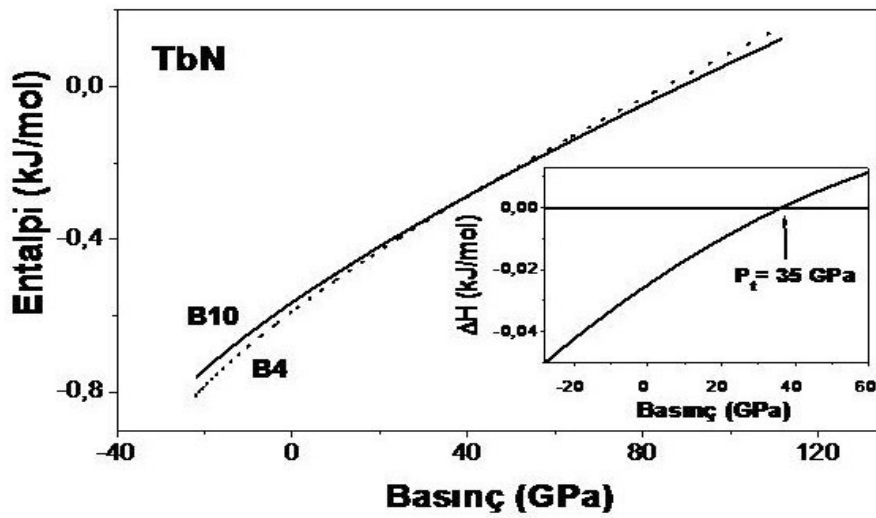
Yapısal faz geçişleri, $G = E_0 + PV - TS$ ifadesi ile verilen Gibbs serbest enerjisini her iki faz için ayrı ayrı hesaplayarak elde edilir. Teorik hesaplamalar $T = 0$ K civarında yapıldığından, Gibbs serbest enerjisi;

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

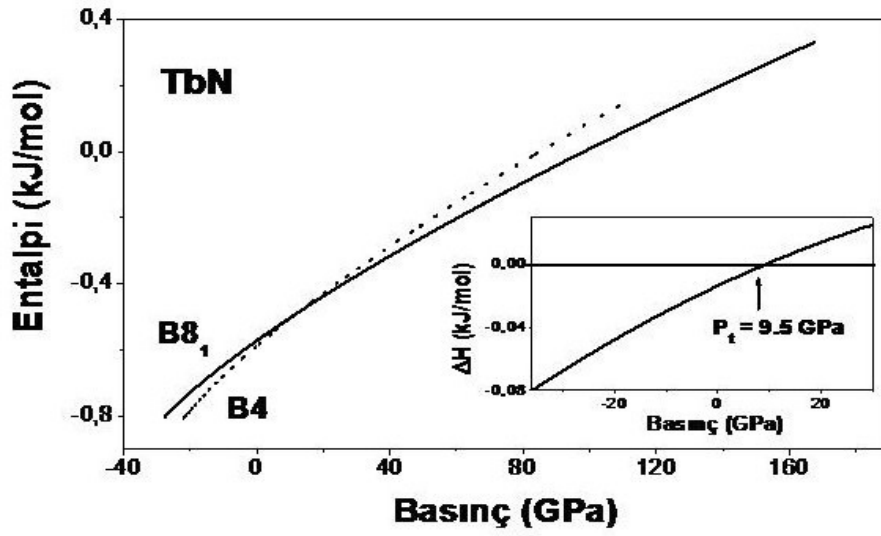
şeklinde entalpi olarak alınabilir. Her iki faz için, entalpilerin basınca göre değişimlerinin kesim noktası yapısal faz geçiş basıncını verir. Ya da iki fazın ΔH enerji farklarının basınca göre çizilecek grafiğinin P (basınç) eksenini kestiği nokta geçiş basıncını verir. Bileşiklerin farklı yapılarda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



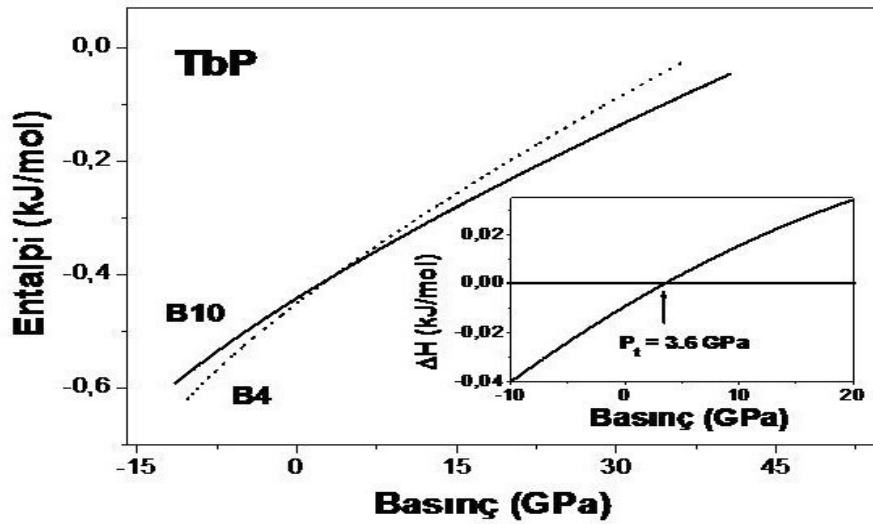
Şekil 5.7. TbAs bileşiği için B4 yapıdan B10 yapıya entalpinin basınçla değişimi.



Şekil 5.8. TbN bileşiği için B4 yapıdan B10 yapıya entalpinin basınçla değişimi.



Şekil 5.9. TbN bileşiği için B4 yapıdan B8₁ yapıya entalpinin basınçla değişimi.



Şekil 5.10. TbP bileşiği için B4 yapıdan B10 yapıya entalpinin basınçla değişimi.

Sabit sıcaklıkta basınç arttıkça entalpi de doğru orantılı olarak artmaktadır. Bileşiklerin faz geçiş basıncı hem her iki faz için entalpilerinin basınca karşı çizilen grafiklerinin kesişim noktalarına hem de ΔH enerji farklarının basınca göre çizilen grafiklerinin P (basınç) eksenini kestiği noktalara bakılarak bulunmuştur. Bulunan kesişim noktalarının basınç değerleri faz geçiş basıncı değerleridir. Çizilen her iki grafikte de faz geçiş basıncı değerlerinin uyumlu olduğu görülmüştür.

Ayrıca bileşiklerin faz geçişi yaptığı durumlardaki her iki kristal yapısı için geçiş basıncına karşılık gelen hacim değerlerini bularak $(\Delta V/V_0) \times 100$ ifadesinde yerine yerleştirdik. Burada “ ΔV ” geçiş sağlanan A yapısından B yapısına geçiş basıncı değerindeki hacim farkı ($V_A - V_B$) ve $V_0 = V_A$ dir. Böylece bileşiklerin hacimdeki bozunma (volume collapse) yüzdelerini hesapladık. Çizilge 5.6’da bileşiklerin hesaplanan faz geçiş basınçları, hacimdeki (volume collapse) bozunma yüzdeleri, deneysel bulgular ve diğer çalışmalar ile birlikte verilmiştir.

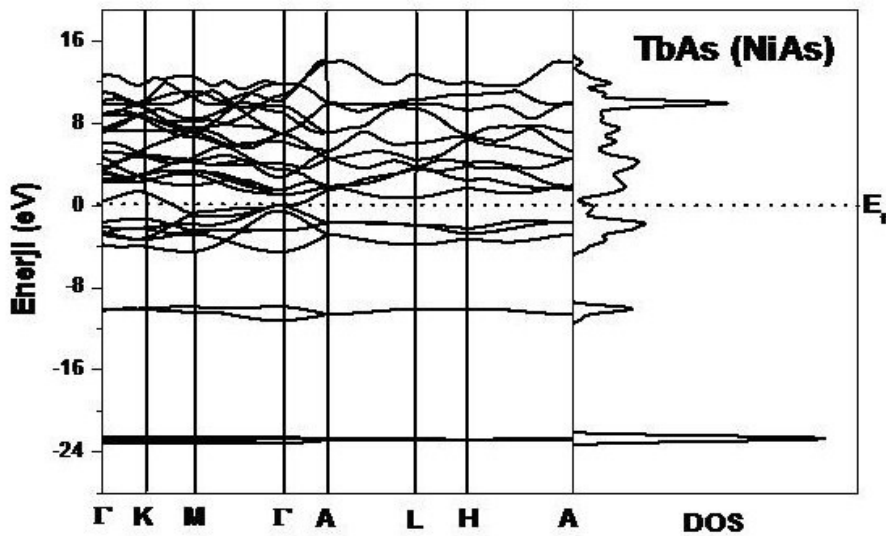
Çizelge 5.6. TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) bileşikleri için hesaplanan faz geçiş basınçları P_T (GPa), hacimdeki bozunma (volume collapse) yüzdeleri ve deneysel bulgular ile diğer teorik çalışmalar.

Madde	Referans	P_T (GPa)	$(\Delta V/V_0) \times 100$
TbAs	Bu çalışma (B1→B2)	49	%8,4
	Bu çalışma (B1→tetragonal)	48	%9,1
	Bu çalışma (B_h →tetragonal)	15	%11
	Bu çalışma (B_h →B2)	12	%10
	Bu çalışma (B4→B10)	2,5	%19,2
TbBi	Bu çalışma(B1→B2)	22	%9,4
	Bu çalışma (B1→tetragonal)	19,7	%9,2
	Bu çalışma (B_h →B2)	3	%10
	Bu çalışma (B_h →tetragonal)	4	%11,6
TbN	Bu çalışma (B1→B2)	113	%11,2
	Teori [28]	136	
	Teori (LDA) [28]	107,5	
	Teori (GGA) [28]	132	
	Bu çalışma (B1→tetragonal)	116	%10,3
	Bu çalışma (B3→B2)	25	%24,1
	Bu çalışma (B3→tetragonal)	25,6	%24,2
	Bu çalışma (B3→ B_h)	11	%17,7
	Bu çalışma (B_h →B2)	65	%8,6
	Bu çalışma (B_h →tetragonal)	64	%8,3
	Bu çalışma (B4→B8 ₁)	9,5	%15,6
	Bu çalışma (B4→B10)	35	%7,3
TbP	Bu çalışma (B1→B2)	55	%8,6
	Deney (B1→B2) [26, 27]	38	
	Bu çalışma (B1→tetragonal)	56	%9,2
	Bu çalışma (B_h →B2)	15	%10,3
	Bu çalışma (B_h →tetragonal)	17,5	%11,2
	Bu çalışma (B4→B10)	3,6	%17,4
TbSb	Bu çalışma (B1→B2)	27,5	%8,2
	Deney (B1→B2) [23, 27]	21	
	Bu çalışma (B1→tetragonal)	24,5	%23,2
	Bu çalışma (B_h →B2)	5,5	%10,4
	Bu çalışma (B_h →tetragonal)	6,5	%26,4

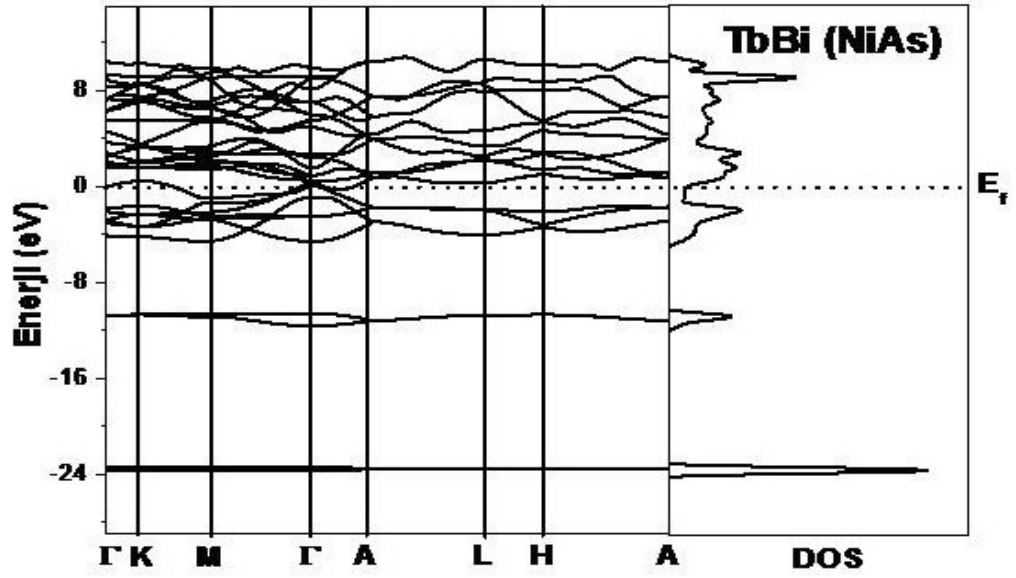
5.2. Elektronik Özellikler

5.2.1. Bant yapıları ve durum yoğunluğu (DOS) eğrileri

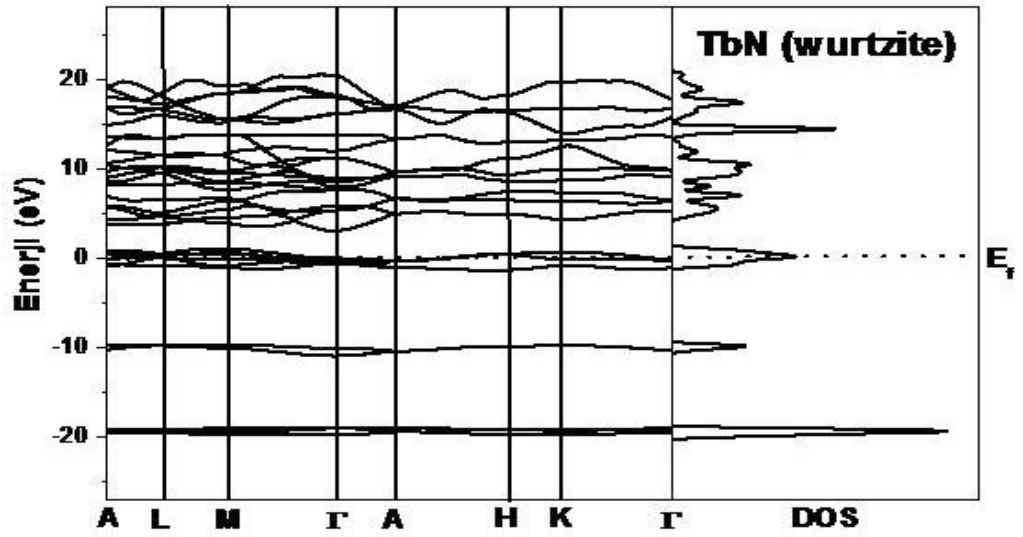
Denge konumunda elde edilen örgü sabitleri kullanılarak yüksek simetri noktalarına karşılık gelen elektronik bant yapıları ve durum yoğunluk (DOS) eğrileri elde edildi. Bileşiklerden TbAs, TbBi, TbP ve TbSb bileşikleri için kararlı yapı olan NiAs ($B8_1$) kristal yapısında, TbN bileşiği için kararlı yapısı olan Wurtzite ($B4$) kristal yapısında ve Na_2Se bileşiği için incelenen NaTl ($B32$) kristal yapısında bant eğrileri çizildi. Aşağıda bileşikler için çizilen bant yapıları ve durum yoğunluğu (DOS) eğrileri verilmiştir. Tüm bileşikler için Fermi seviyesi sıfır alındı ve yatay olarak çizilen kesikli bir çizgiyle gösterildi. Tüm bileşiklerde DOS grafiği bant yapısı ile uyum içindedir. Çizilen grafikler incelendiğinde Terbiyum bileşikleri için bant eğrilerinde iletkenlik bandının minimumu ile valans bandı maksimumu çakıştığı görülmektedir. Bu yüzden bu bileşiklerin metalik karaktere sahip olduğu söylenebilir. Na_2Se bileşiği için ise iletkenlik bandının minimumu ile valans bandı maksimumu arasında 2.2 eV'luk bir enerji aralığı vardır. Bu yüzden yarıiletken özellik gösterir diyebiliriz. Ayrıca Terbiyum bileşiklerinin bant aralığı yokken, Na_2Se iyonik bileşiğinin direk bir bant aralığına sahip olduğu görülmektedir.



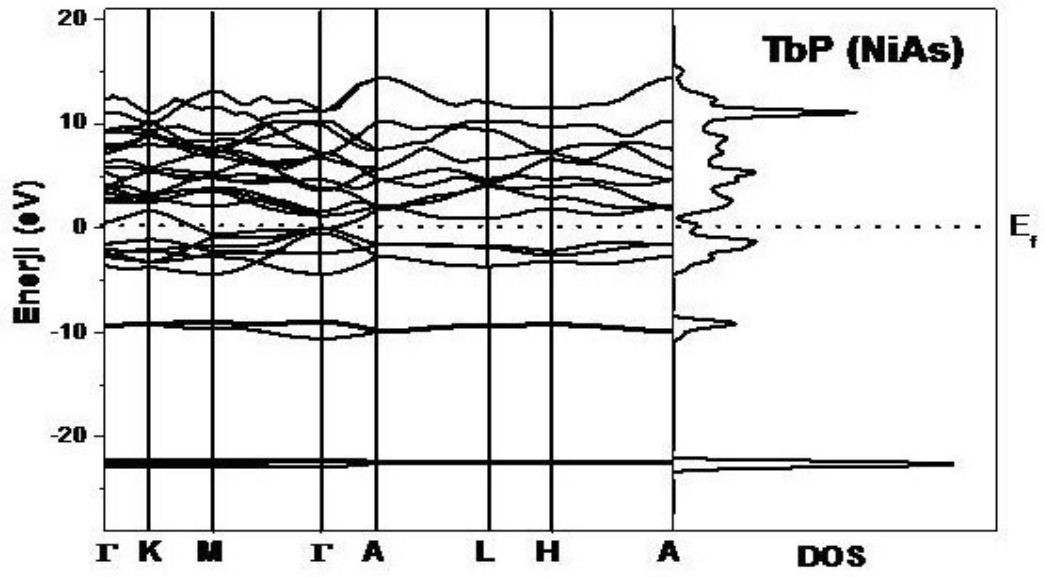
Şekil 5.11. TbAs bileşiği için NiAs ($B8_1$) yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu.



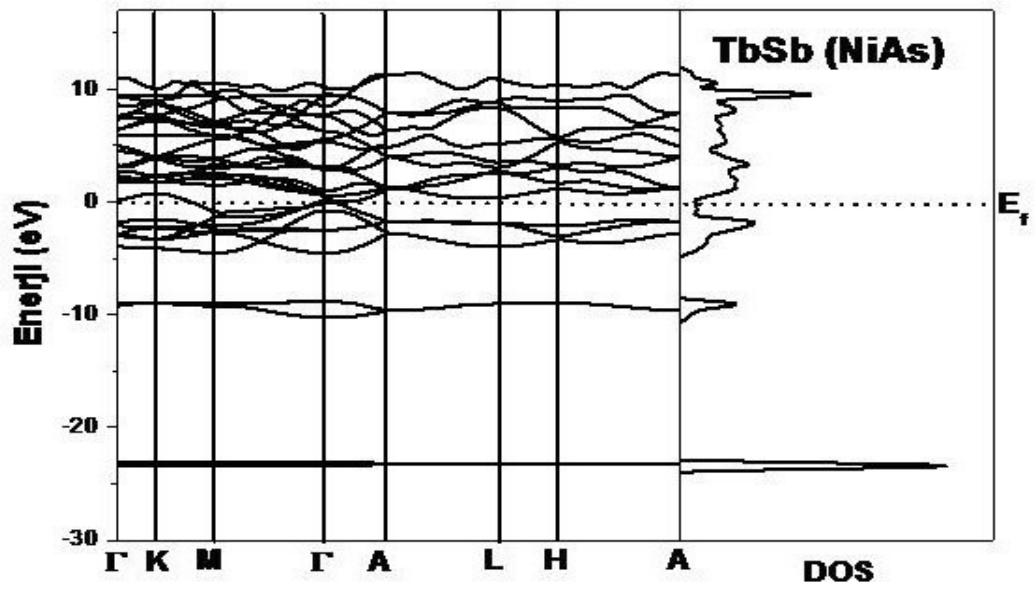
Şekil 5.12. TbBi bileşiği için NiAs (B8₁) yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu.



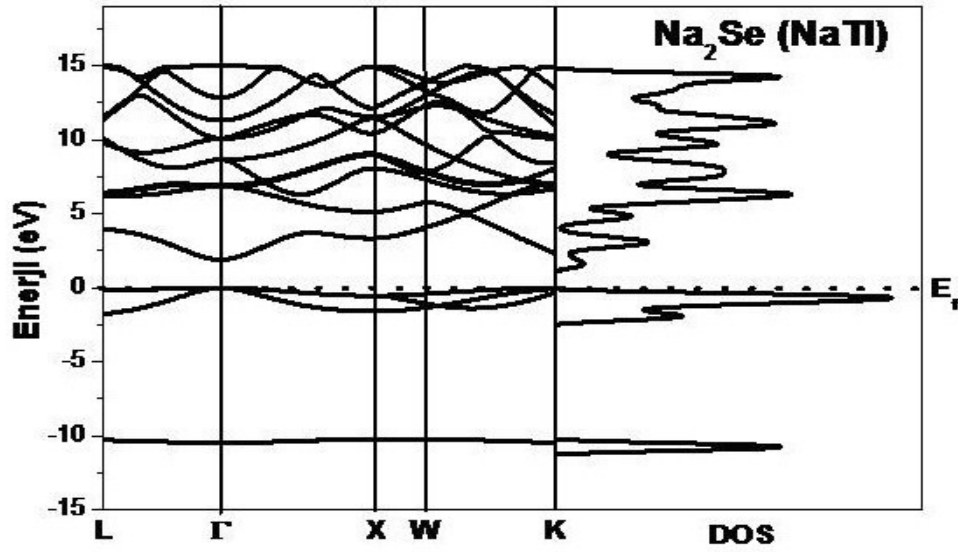
Şekil 5.13. TbN bileşiği için Wurtzite (B4) yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu.



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



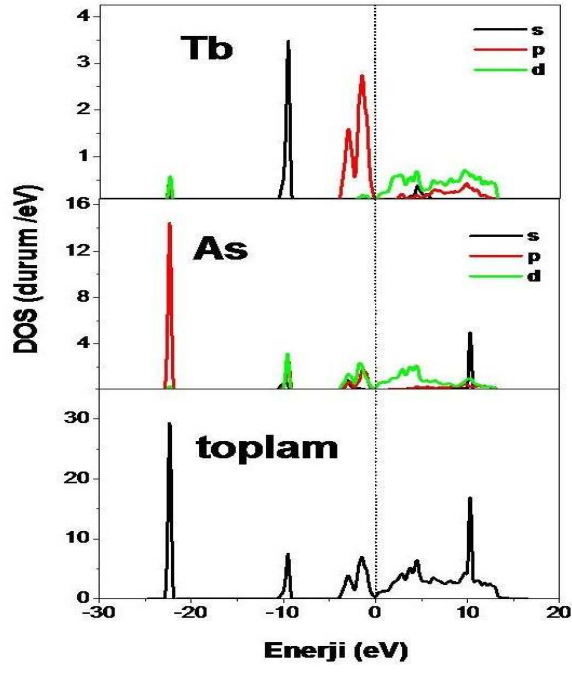
Şekil 5.15. TbSb bileşiği için NiAs ($B8_1$) yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu.



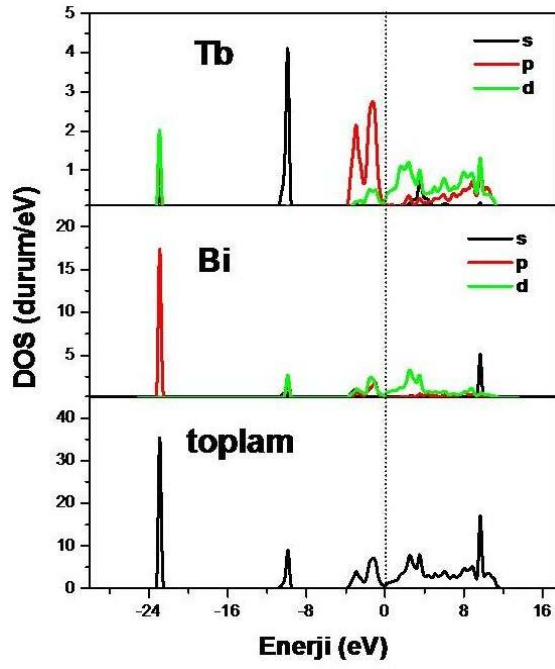
Şekil 5.16. Na_2Se bileşiği için NaTl (B32) yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu.

5.2.2. Toplam ve kısmi durum yoğunluğu (DOS) eğrileri

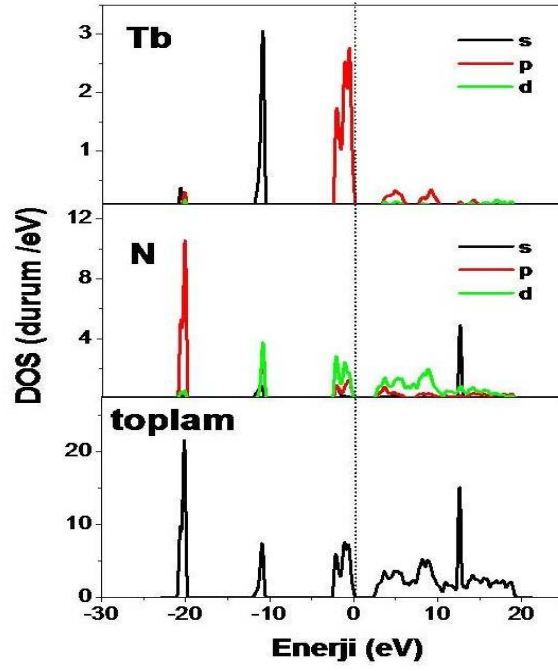
Denge konumunda elde edilen örgü sabitlerinden yararlanarak, bileşikler oluşturan elementlerin ayrı ayrı s, p ve d orbitallerinden durum yoğunluğuna gelen katkıları ve bileşik durumundaki toplam durum yoğunluğunu görmek mümkündür. Bileşiklerden TbAs, TbBi, TbP ve TbSb bileşikler için kararlı yapı olan NiAs ($B8_1$) kristal yapısında, TbN bileşiği için kararlı yapısı olan Wurtzite ($B4$) kristal yapısında ve Na_2Se bileşiği için incelenen NaTl ($B32$) kristal yapısında toplam ve kısmi durum yoğunluğu (DOS) eğrileri aşağıda verilmiştir. Grafiklerde fermi seviyesi sıfır noktasından dikey olarak çizilen kesik bir çizgiyle gösterilmiştir. Grafikleri incelediğimizde Terbiyum bileşikler için toplam DOS'a gelen katkı Tb elementi için s ve p enerji seviyelerinden gelirken, As, Bi, N, P ve Sb elementleri için de s ve p enerji seviyelerinden gelmektedir. Na_2Se bileşiği için toplam DOS'a gelen katkı Na elementi için s ve p enerji seviyelerinden gelirken, Se elementi için p ve d enerji seviyelerinden gelmektedir.



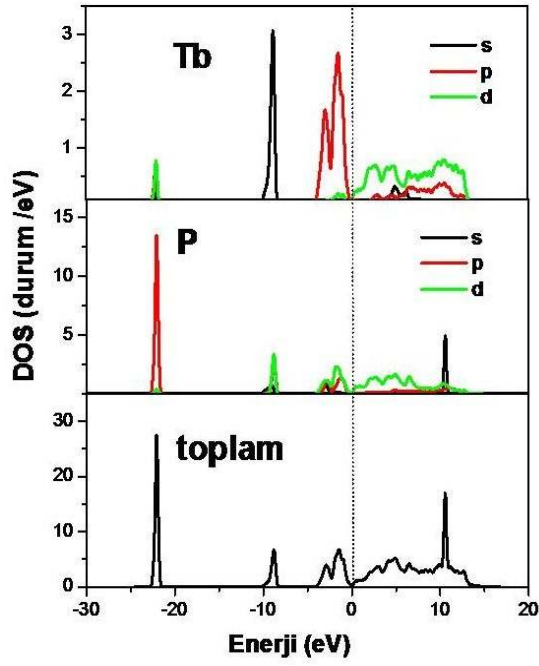
Şekil 5.17. TbAs bileşiği için NiAs (B8₁) yapıda kısmi ve toplam durum yoğunluğu.



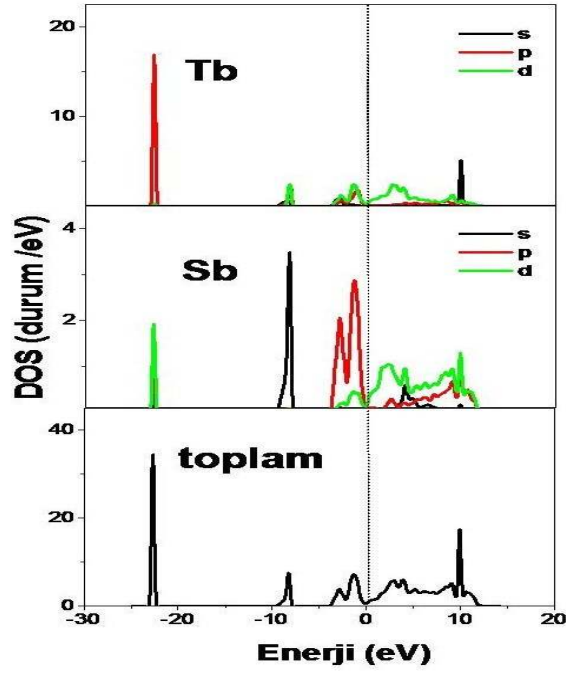
Şekil 5.18. TbBi bileşiği için NiAs (B8₁) yapıda kısmi ve toplam durum yoğunluğu.



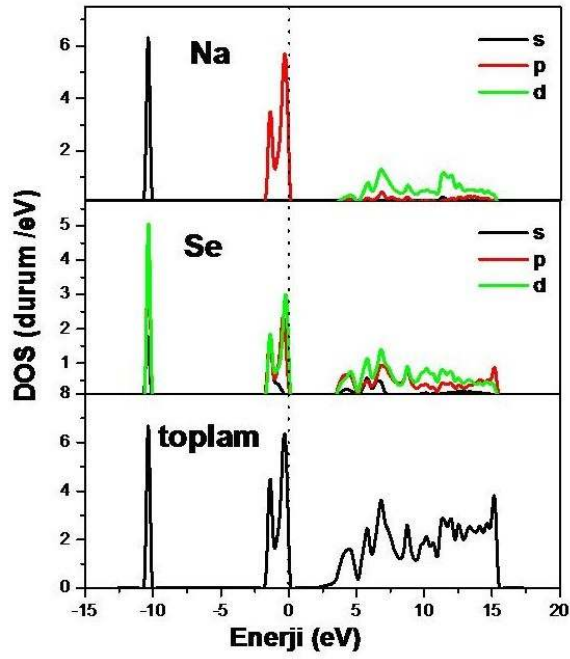
Şekil 5.19. TbN bileşiği için Wurtzite (B4) yapıda kısmi ve toplam durum yoğunluğu.



Şekil 5.20. TbP bileşiği için NiAs (B8₁) yapıda kısmi ve toplam durum yoğunluğu.



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



Şekil 5.22. Na₂Se bileşiği için NaTl (B32) yapıda kısmi ve toplam durum yoğunluğu.

5.3. Elastik Özellikler

5.3.1. Elastik sabitlerin hesaplanması

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

Araştırılan maddelerin kristal yapıları bilindiğinde, elastik sabitleri, ab initio toplam enerji değerleri kullanılarak iki çok bilinen yöntemle hesaplanmaktadır. Birinci yöntem, kristale birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde belirli ve küçük bir deformasyon uygulamak, ikinci yöntem ise stres-strain (zor-zorlanma) ilişkisini (Hooke Yasası) orantı katsayısı olarak almaktır. Bu çalışmada ikinci yöntem kullanılarak elastik sabitleri hesaplanmıştır. Aşağıda bu yöntem kısaca özetlenmiştir.

Bir katının sıkışması veya gerilmesi, esneklik sınırı aşılmadıkça katının yüzeyine uygulanan kuvvetle orantılıdır. Birim alan başına uygulanan kuvvet zor (stres) tensörü ile katının şeklinde oluşan değişme zorlanma (strain) tensörü ile ifade edilir. Bu iki matris birbiri ile orantılıdır ve orantı katsayısına esneklik sabiti denir. Katının önemli mekanik özellikleri bu sabitlere bağlıdır.

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

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

Buradan

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

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

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

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

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

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

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

yazılabilir. Bu sonuç Eşitlik 5.8 ile birlikte düşünüldüğünde $c_{ijkl} = c_{klij}$ olacağı anlamına gelir. Bu c'nin bağımsız eleman sayısını 21'e düşürür. Sistemin simetrisine bağlı olarak, c'nin bağımsız eleman sayısı azalır. Örneğin; kübik kristaller için üç elastik sabiti (c_{11} , c_{12} , c_{44}), tetragonal, hekzagonal kristaller için altı elastik sabiti (c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} , c_{44} , c_{66}) vardır [97, 103].

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

Kübik yapılar için:

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

olmalıdır [104].

Tetragonal yapılar için:

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

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

olmalıdır [104].

Hekzagonal yapılar için:

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

olmalıdır [104].

Çizelge 5.7. TbAs, TbBi, TbN ve TbP bileşikleri için sekiz farklı kristal yapısında T=0 K sıcaklık ve P=0 GPa basınç değerinde hesaplanan elastik sabitleri (GPa) değerleri.

Madde	Yapı	Referans	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	C ₃₃	C ₁₃	C ₆₆
TbAs	B1	Bu çalışma	190,9067	23,3673	38,4922			
	B2	Bu çalışma	120,4434	54,8797	-36,8144			
	B3	Bu çalışma	53,1547	48,1017	36,5271			
	B _h	Bu çalışma	123,6157	43,4061	40,1048	181,3287	34,7072	18,6982
	L1 ₀	Bu çalışma	6,0270	149,1340	-57,2279	135,9783	62,8177	-33,0289
	B10	Bu çalışma	161,3720	57,7492	40,3517	26,5179	27,6719	6,6107
	B8 ₁	Bu çalışma	129,6635	38,7496	45,4569	171,1166	39,3478	53,7556
TbBi	B4	Bu çalışma	87,5742	36,5497	25,5122	102,4111	25,3918	17,6759
	B1	Bu çalışma	137,5967	15,2963	20,7182			
	B2	Bu çalışma	48,6275	58,0727	-23,6988			
	B3	Bu çalışma	34,0667	33,1300	26,4591			
	B _h	Bu çalışma	80,9007	24,6569	28,1219	109,4603	34,8505	18,2982
	L1 ₀	Bu çalışma	15,6985	96,7671	-26,6716	80,0824	49,5304	-6,5864
	B10	Bu çalışma	128,1820	31,1745	19,0205	46,9740	21,2425	6,2315
TbN	B8 ₁	Bu çalışma	86,3906	25,6707	30,3599	105,3016	35,4451	43,5422
	B4	Bu çalışma	60,8454	24,4264	18,2095	71,1663	15,8572	10,8173
	B1	Bu çalışma	341,0749	78,6608	119,2198			
		Teori [28]	313,2	82,5	86,8			
	B2	Bu çalışma	437,4433	12,8207	-68,9172			
	B3	Bu çalışma	136,4175	104,3146	72,4157			
	B _h	Bu çalışma	276,4789	116,6747	79,9021	467,5369	10,6903	-22,8094
TbP	L1 ₀	Bu çalışma	143,6123	312,3696	196,3374	448,8843	37,126	-66,9540
	B10	Bu çalışma	258,6417	117,3455	145,8252	101,7465	61,3324	31,5278
	B8 ₁	Bu çalışma	308,2467	87,9065	110,1701	415,2211	28,9482	49,6754
	B4	Bu çalışma	193,3766	80,8078	56,2844	228,9723	70,0236	48,2732
	B1	Bu çalışma	211,0585	26,8107	45,5621			
	B2	Bu çalışma	151,1585	55,1517	-38,6277			
	B3	Bu çalışma	60,5433	54,0065	39,7776			
TbP	B _h	Bu çalışma	139,5617	51,3360	44,1128	207,5696	35,3753	19,0030
	L1 ₀	Bu çalışma	138,888	166,9814	-41,6375	173,1980	62,9056	-39,0898
	B10	Bu çalışma	180,3034	64,3435	52,7723	42,7971	23,6120	6,6850
	B8 ₁	Bu çalışma	147,1416	44,9506	51,0954	197,8068	40,5136	56,6599
	B4	Bu çalışma	97,9979	41,6269	28,1855	114,6455	29,7422	20,3969

Çizelge 5.8. TbSb bileşiği için sekiz farklı kristal yapısında ve Na₂Se bileşiği için NaTl (B32) kristal yapısında T=0 K sıcaklık ve P=0 GPa basınç değerinde hesaplanan elastik sabitleri (GPa) değerleri.

Madde	Yapı	Referans	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	C ₃₃	C ₁₃	C ₆₆
TbSb	B1	Bu çalışma	155,3497	16,3631	23,7597			
	B2	Bu çalışma	61,3875	63,5776	- 28,4711			
	B3	Bu çalışma	39,0558	37,1699	28,6548			
	B _h	Bu çalışma	92,3233	29,1221	31,6006	124,8529	37,6159	21,7994
	L1 ₀	Bu çalışma	193,854	108,5335	- 26,2236	102,7612	56,9162	-5,2326
	B10	Bu çalışma	142,8775	34,4196	22,8416	39,6167	24,5396	6,8875
	B8 ₁	Bu çalışma	97,5745	30,1364	33,7190	121,5169	38,6028	48,3060
	B4	Bu çalışma	67,2209	27,7220	19,7494	78,2355	18,6297	12,1509
Na ₂ Se	B32	Bu çalışma	44,1411	14,5201	16,9336			
		Teori [53]	53,5	18,8	16,2			

Hesaplanan değerler Born kararlılık kriterlerine göre incelendiğinde TbAs, TbBi, TbN, TbP, TbSb bileşiklerinin NaCl (B1) ve NiAs (B8₁) kristal yapılarında, Adati Rukmangad ve arkadaşlarının [28] TbN bileşiğinin NaCl (B1) kristal yapısında inceledikleri elastik sabiti değerlerinde ve Na₂Se bileşiğinde $c_{12} > c_{44}$ kriteri sağlanmamaktadır yani Cauchy basıncı $c_{12} - c_{44} < 0$ olmaktadır. Pettifor [105] ve Johnson [106]'a göre bu durum metaller ve bazı bileşiklerin atomik bağlanmasındaki açılal yönelimlerinden kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda TbN bileşiğinde CsCl (B2) kristal yapısında $c_{44} > 0$ kriterine ve TbAs, TbBi, TbP, TbSb bileşiklerinin CsCl (B2) ve CuAu (L1₀) kristal yapılarında $c_{44} > 0$ kriterine uymadığı görülmüştür.

5.3.2. Elastik sabitlerinin basınçla değişiminin hesaplanması

Son yıllarda, bir katının elastik sabitlerini ab-initio kuantum mekaniksel yöntemlerle çeşitli basınç değerlerinde hesaplamak mümkün olabilmektedir. Bu şekilde, sisteme

etki eden basınç, sistemin hacmine etki edeceğine göre, elastik sabitleri değerlerinin artması beklenmektedir. Burada TbAs, TbBi, TbP, TbSb bileşikleri için kararlı yapısı olan NiAs (B8₁), TbN bileşiği için kararlı yapısı olan Wurtzite (B4) ve Na₂Se bileşiği için NaTl (B32) kristal yapısında T=0 K sabit sıcaklıkta 10, 20, 30, 40, 50, 60 ve 70 GPa basınç değerleri uygulanarak C_{ij} elastik sabiti değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde artan basınç değerlerine karşılık elastik sabiti değerlerinin de arttığı görülmüştür. Sadece c_{44} elastik sabiti değerinde TbAs bileşiğinde 60, 70 GPa, TbP bileşiğinde 50, 60, 70 GPa basınç değerlerinde azalma gözlenmiştir. Hesaplanan değerler Çizelge 5.9 - Çizelge 5.14’de verilmiştir. TbAs, TbBi, TbN, TbP, TbSb ve Na₂Se bileşiklerinin elastik sabitlerinin basınçla değişimi ilk defa bu çalışmada yapıldığı için, elde edilen sonuçlar başka teorik ve deneysel çalışmalar ile karşılaştırılamadı.

Çizelge 5.9. TbAs bileşiği için kararlı olan NiAs (B8₁) kristal yapısında elastik sabitlerinin (GPa) basınçla değişimi değerleri.

Madde	Basınç	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{33}	C_{13}	C_{66}
TbAs	10	155,0198	49,2150	52,9024	200,2266	56,9226	69,9257
	20	170,9948	57,4980	56,7484	222,6787	72,6339	82,2781
	30	181,9054	65,0548	58,4253	241,2997	86,9215	92,3544
	40	190,1011	72,0165	59,0423	257,0761	99,9755	100,8545
	50	196,7831	78,4078	59,1876	270,8471	112,1465	108,2775
	60	202,5178	84,2924	59,1126	283,3193	123,4811	114,8446
	70	207,4995	89,5570	58,9712	294,8776	134,0410	120,6663

Çizelge 5.10. TbBi bileşiği için kararlı olan NiAs (B8₁) kristal yapısında elastik sabitlerinin (GPa) basınçla değişimi değerleri.

Madde	Basınç	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	C ₃₃	C ₁₃	C ₆₆
TbBi	10	111,0816	35,0484	38,0166	130,4675	53,6011	61,4731
	20	126,5875	42,4400	42,0737	148,8067	68,8467	74,9104
	30	137,7541	49,2288	44,2626	163,6242	82,2852	85,7481
	40	146,8631	55,4820	45,6905	176,1773	94,4187	94,8562
	50	154,8334	61,2114	46,8109	187,1270	105,4782	102,7311
	60	161,9274	66,3951	47,7661	196,9813	115,6538	109,6368
	70	168,5002	71,2074	48,6464	206,1207	125,1460	115,8222

Çizelge 5.11. TbN bileşiği için kararlı olan Wurtzite (B4) kristal yapısında elastik sabitlerinin (GPa) basınçla değişimi değerleri.

Madde	Basınç	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	C ₃₃	C ₁₃	C ₆₆
TbN	10	228,0748	97,4875	65,2649	247,5774	78,8198	48,5351
	20	258,9092	112,6919	73,1086	263,8666	87,6303	48,8117
	30	286,0744	126,1056	79,9844	277,8607	95,9629	49,1251
	40	310,4384	138,2620	86,0881	290,2049	104,0424	49,3652
	50	332,7373	149,3448	91,6962	301,1071	111,5579	49,5534
	60	353,2091	159,7885	96,7103	311,3120	119,1571	49,9595
	70	372,3785	169,4213	101,4786	320,6877	126,5374	50,4225

Çizelge 5.12. TbP bileşiği için kararlı olan NiAs (B8₁) kristal yapısında elastik sabitlerinin (GPa) basınçla değişimi değerleri.

Madde	Basınç	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	C ₃₃	C ₁₃	C ₆₆
TbP	10	170,2165	55,1612	57,5276	226,6160	57,2944	71,2761
	20	185,1253	63,5520	60,7866	249,7266	72,6379	82,8232
	30	194,7684	70,9483	61,9100	268,9382	86,4677	92,2728
	40	201,4933	77,6587	61,9172	285,3553	99,1083	100,2528
	50	206,6248	83,7987	61,4130	299,7693	110,8591	107,1312
	60	210,9346	89,4287	60,7529	312,7367	121,8159	113,1660
	70	214,5686	94,4706	60,0490	324,5228	131,9801	118,4737

Çizelge 5.13. TbSb bileşiği için kararlı olan NiAs (B8₁) kristal yapısında elastik sabitlerinin (GPa) basınçla değişimi değerleri.

Madde	Basınç	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	C ₃₃	C ₁₃	C ₆₆
TbSb	10	120,3380	39,2088	40,5645	146,7910	56,6206	65,9537
	20	134,1997	46,2956	43,9520	165,6202	71,7345	79,2721
	30	144,5381	53,1394	45,6993	181,6533	85,6144	90,4618
	40	151,6571	59,0238	46,3166	194,3880	97,4166	99,0864
	50	158,3685	64,6262	46,8711	206,1710	108,6539	106,8379
	60	164,3942	69,6746	47,3598	216,5508	118,9046	113,6590
	70	169,8477	74,3566	47,7455	226,2000	128,4628	119,2857

Çizelge 5.14. Na₂Se bileşiği için NaTl (B32) kristal yapısında elastik sabitlerinin (GPa) basınçla değişimi değerleri.

Madde	Basınç	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄
Na ₂ Se	10	71,7762	44,3055	40,0362
	20	91,2046	69,9275	58,7969
	30	106,9941	92,9971	75,4105
	40	120,3634	114,2702	90,3683
	50	132,1209	134,1145	104,2213
	60	142,7780	153,0462	117,2683
	70	152,1783	170,7480	129,4326

5.3.3. Young modülü, shear modülü, zener anizotropi faktörü ve poisson oranının hesaplanması

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

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

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

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

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

$G=(G_V+G_R)/2$ shear modülleri olduğunda; G_V Voigt's shear modülleri G değerlerinin üst sınırına denk gelir ve G_R Reuss's shear modülleri G değerlerinin alt sınırına karşılık gelir ve $G_V=(c_{11}-c_{12}+3c_{44})/5$ ve $5/G_R=4/(c_{11}-c_{12})+3/c_{44}$ olarak yazılabilir [97]. Hesaplanan Zener Anizotropi Faktörü (A), Poisson Oranı (ν), Young Modülü (Y) ve Shear (Kayma) Modülü (C') Çizelge 5.15'de gösterilmiştir.

TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) ve Na₂Se bileşikleri için kararlı yapılarında Zener Anizotropi Faktörü, Poisson Oranı, Young Modülü ve Shear (kayma) Modülü ilk defa bu çalışmada hesaplandığı için elde edilen sonuçlar başka çalışmalar ile karşılaştırılamadı. TbN bileşiği için NaCl (B1) kristal yapısında hesapladığımız değerler, A. Rukmangad ve arkadaşları [28] tarafından yapılan çalışma ile karşılaştırıldığında Poisson Oranının deneysel değerden yaklaşık % 12,4 küçük, Young ve Shear Modüllerinin ise sırasıyla deneysel değerden yaklaşık % 5,06 ve % 12,1 büyük olduğu görülmüştür. Poisson oranı ile Young ve Shear modüllerinin hesabı elastik sabiti değerlerine bağlı olduğundan bu farkın, hesaplanan elastik sabiti değerlerinin farklılığından kaynaklandığını düşünebiliriz.

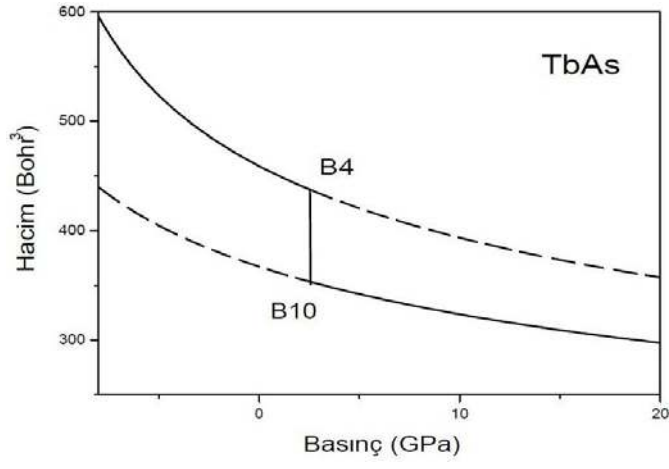
Çizelge 5.15. TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) ve Na₂Se bileşikleri için hesaplanan Zener Anizotropi Faktörü (A), Poisson Oranı (ν), Young Modülü (Y) ve Shear Modülü (C') değerleri.

Madde	Yapı	Referans	A	ν	Y (GPa)	C' (GPa)
TbAs	B8 ₁	Bu çalışma	1,000	0,206	123,382	45,457
TbBi	B8 ₁	Bu çalışma	1,070	0,216	85,513	28,859
TbN	B4	Bu çalışma	1,000	0,282	143,942	56,284
	B1	Bu çalışma	0,908	0,185	293,668	131,207
	B1	Deney [28]		0,208	278,79	115,35
TbP	B8 ₁	Bu çalışma	1,000	0,207	137,171	51,095
TbSb	B8 ₁	Bu çalışma	1,000	0,217	95,901	33,719
Na ₂ Se	B32	Bu çalışma	1,143	0,226	39,346	14,8105

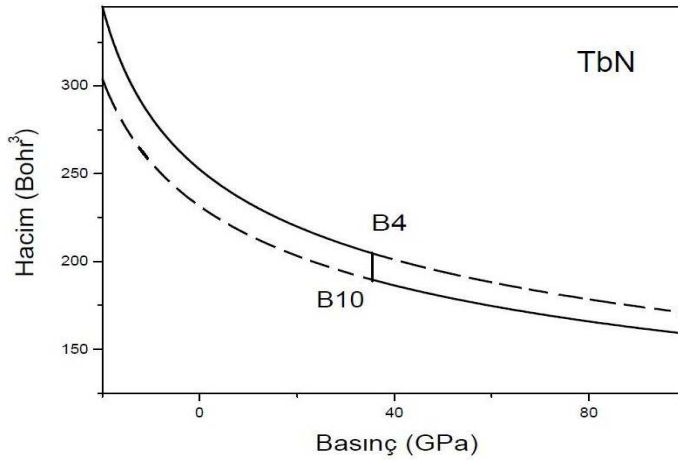
5.4. Termodinamik Özellikler

5.4.1. Hacmin basınçla değişimi

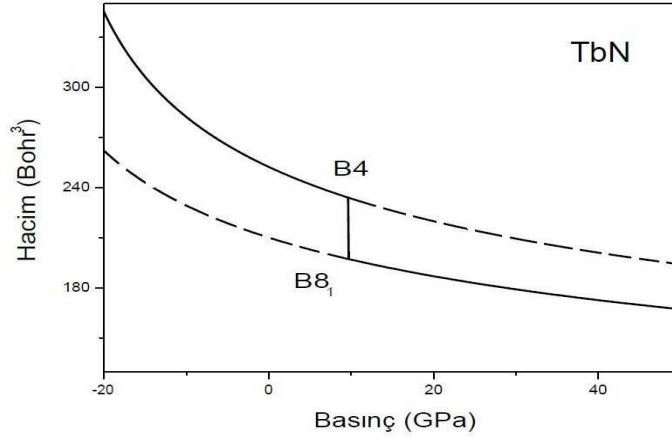
Terbiyum bileşikleri için T=0 K sabit sıcaklıkta uygulanan çeşitli basınç değerlerine karşılık gelen hacim değişimleri aşağıdaki grafiklerde verilmiştir. Çeşitli basınç değerlerine karşılık gelen hacim değişimleri bileşikler için geçişin olduğu yapılarda incelenmiştir. Sabit sıcaklıkta basınç arttığında, beklendiği gibi hacimde azalma meydana gelmektedir.



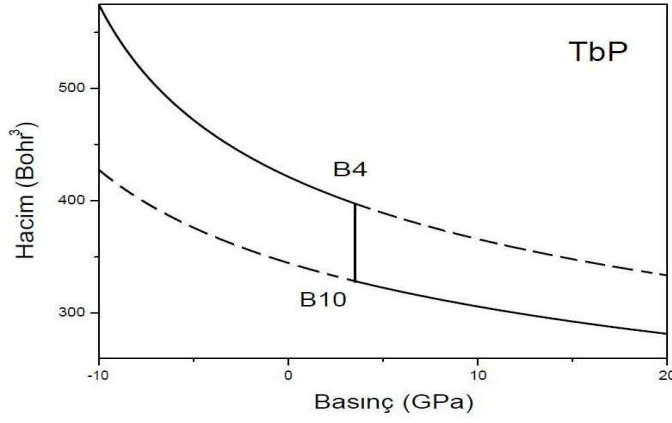
Şekil 5.23. TbAs bileşiği için B4 yapıdan B10 yapıya hacmin basınçla değişimi.



Şekil 5.24. TbN bileşiği için B4 yapıdan B10 yapıya hacim basınçla değişimi.



Şekil 5.25. TbN bileşiği için B4 yapıdan B8₁ yapıya hacim basınçla değişimi.



Şekil 5.26. TbP bileşiği için B4 yapıdan B10 yapıya hacmin basınçla değişimi.

5.4.2. Debye ve erime sıcaklıkları ile ses hızlarının hesaplanması

Debye sıcaklığı (θ_D) temel bir fiziksel özelliktir. Katıların yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerini ayırmak için kullanılır. Eğer $T > \theta_D$ ise bütün modların $k_B T$ enerjisine sahip olduğu, $T < \theta_D$ ise yüksek frekans modlarının “donmuş” olduğu söylenir. Bu çalışmada θ_D ’yı bulduğumuz elastik sabitlerini kullanarak aşağıdaki klasik [97,107] bağıntıdan hesapladık.

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (5.14)$$

burada v_m ortalama dalga hızıdır ve yaklaşık olarak;

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (5.15)$$

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

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad \text{ve} \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (5.16)$$

Ampirik bir bağıntı olan $T_m = 553 \text{ K} + (591/\text{Mbar}) C_{11} \pm 300 \text{ T}$ kullanılarak erime sıcaklığı da tahmin edildi. TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) bileşikleri ve Na₂Se bileşiği için hesaplanan Boyuna, Enine, Ortalama Ses Hızları, Debye sıcaklığı ve Erime sıcaklığı Çizelge 5.16’da verildi.

TbAs bileşiği için hesaplanan Debye sıcaklığı (326,48 K) Tb’nin atom halindeki Debye sıcaklığından (177 K) yaklaşık 2 kat yüksek, As’nin atom halindeki Debye sıcaklığından (282 K) ise yüksektir. TbBi bileşiği için hesaplanan Debye sıcaklığı

(224,98 K) Tb'nin atom halindeki Debye sıcaklığından (177 K) yüksek, Bi'nin atom halindeki Debye sıcaklığından (119 K) yaklaşık 2 kat yüksektir. TbSb bileşiği için hesaplanan Debye sıcaklığı (270,03 K) Tb'nin atom halindeki Debye sıcaklığından (177 K) yaklaşık 2 kat yüksek, Sb'nin atom halindeki Debye sıcaklığından (211 K) ise biraz yüksektir. Na₂Se bileşiği için hesaplanan Debye sıcaklığı (167,21 K) Na'nın atom halindeki Debye sıcaklığından (158 K) biraz yüksek, Se'nin atom halindeki Debye sıcaklığından (90 K) yaklaşık 2 kat yüksektir [108].

TbAs bileşiği için hesaplanan Erime sıcaklığı (1319 ± 300 K) Tb'nin atom halindeki Erime sıcaklığından (1629 K) biraz düşük, As'nin atom halindeki Erime sıcaklığından (1090 K) yüksektir. TbBi bileşiği için hesaplanan Erime sıcaklığı ($1063,5 \pm 300$ K) Tb'nin atom halindeki Erime sıcaklığından (1629 K) düşük, Bi'nin atom halindeki Erime sıcaklığından (544,4 K) yaklaşık olarak 2 kat büyüktür. TbN bileşiği için hesaplanan Erime sıcaklığı ($1695,8 \pm 300$ K) Tb'nin atom halindeki Erime sıcaklığından (1629 K) biraz yüksek, N'nin atom halindeki Erime sıcaklığından (63,3 K) yaklaşık olarak 27 kat fazladır. TbP bileşiği için hesaplanan Erime sıcaklığı ($1422,6 \pm 300$ K) Tb'nin atom halindeki Erime sıcaklığından (1629 K) biraz düşük, P'nin atom halindeki Erime sıcaklığından (317,2 K) yaklaşık olarak 5 kat fazladır. TbSb bileşiği için hesaplanan Erime sıcaklığı ($1129,6 \pm 300$ K) Tb'nin atom halindeki Erime sıcaklığından (1629 K) düşük, Sb'nin atom halindeki Erime sıcaklığından (903,7 K) yüksektir. Na₂Se bileşiği için hesaplanan Erime sıcaklığı ($813,87 \pm 300$ K) Na'nın atom halindeki Erime sıcaklığından (1042 K) düşük, Se'nin atom halindeki Erime sıcaklığından (490 K) 2 kat yüksektir [108]. Erime sıcaklığının hesabı için kullandığımız denklemin sadece c_{11} 'e bağlı olmasından dolayı, bulduğumuz sonuçların güvenilir olduğunu düşünmekteyiz.

Çizelge 5.16. TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) bileşikleri ve Na₂Se bileşiği için hesaplanan Boyuna (v_l), Enine (v_t), Ortalama (v_m) Ses Hızları, Debye Sıcaklığı (θ_D) ve Erime Sıcaklığı (T_m) değerleri.

<i>Madde</i>	<i>Yapı</i>	<i>Referans</i>	v_l (m/s)	v_t (m/s)	v_m (m/s)	θ_D (K)	T_m (K)
TbAs	B8 ₁	Bu çalışma	6107,5	3713,7	4102,7	326,48	1319 ± 300
TbBi	B8 ₁	Bu çalışma	4611,0	2772,5	3066,5	224,98	1063,5 ± 300
TbN	B4	Bu çalışma	6927,8	3817,3	4254,3	379,20	1695,8 ± 300
TbP	B8 ₁	Bu çalışma	6873,4	4177,8	4615,7	377,01	1422,6 ± 300
TbSb	B8 ₁	Bu çalışma	5426,7	3261,8	3607,8	270,03	1129,6 ± 300
Na ₂ Se	B32	Bu çalışma	4626,6	2753,5	3048,4	167,21	813,87 ± 300
		Teorik [54]					850 ± 300
		Deney [55, 56, 57]					875 ± 300

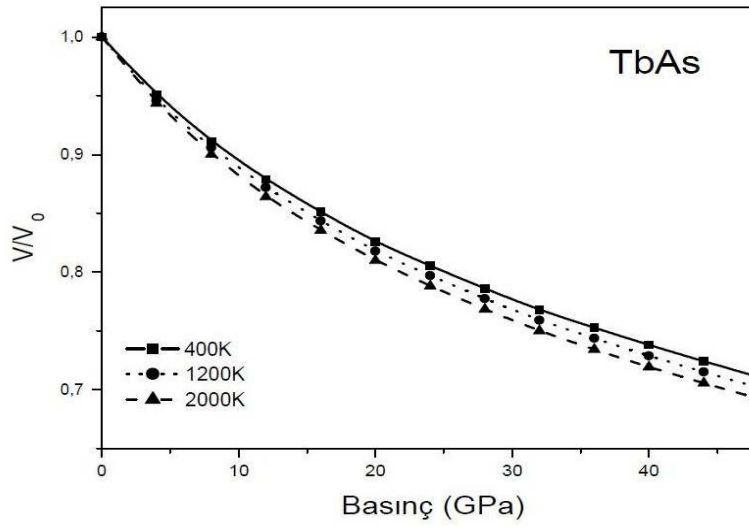
5.4.3. Bazı termodinamik özelliklerin basınç-sıcaklık ilişkisi

TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) ve Na₂Se bileşiklerinin termodinamik özelliklerinin sıcaklık ve basınçla ilişkisi incelenirken yarı-harmonik (quasi-harmonik) Debye modeli ile hesaplama yapan Gibbs kodu ve VASP paket programı kullanıldı. Termodinamik hesaplamalarda TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) bileşikleri için 400-2000 K ve Na₂Se bileşiği için 100-700 K sıcaklık aralığı alınmıştır. Belirli basınç altında kristal yapılar bozulduğundan, hesaplamalarda her bileşik için kararlılık durumunu bozmayacak basınç değerleri alındı. Çalışmalarımızda bileşiklerimizden TbAs için 0-48 GPa, TbBi için 0-30 GPa, TbN için 0-130 GPa, TbP için 0-50 GPa, TbSb için 0-35 GPa ve Na₂Se için de 0-8 GPa aralıklarında basınç değerleri alınmıştır.

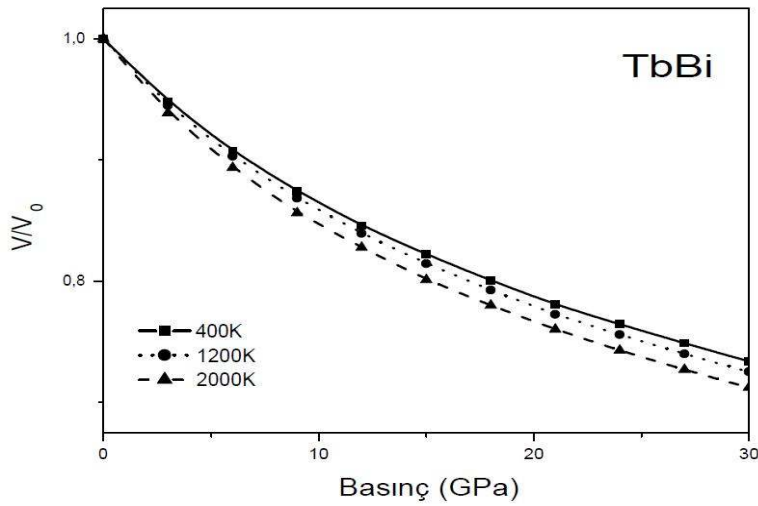
V/V₀ oranının farklı sıcaklıklarda basınçla göre değişimi

Terbiyum piniktiklerinden olan TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) bileşiklerinden TbAs, TbBi, TbP ve TbSb bileşikleri için kararlı olan NiAs (B8₁) kristal yapısında, TbN bileşiği için kararlı olan Wurtzite (B4) kristal yapısında ve Na₂Se bileşiği için NaTl

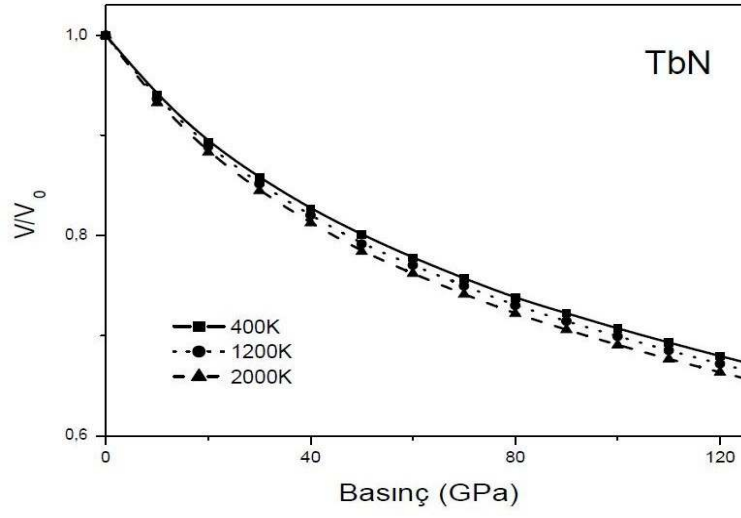
(B32) kristal yapısında farklı sıcaklıklarda V/V_0 oranının basınçla değişimi incelenmiştir. Aşağıda her bileşik için V/V_0 oranının basınçla değişimi grafikleri verilmiştir. Çizilen grafikler incelendiğinde basınç arttıkça V/V_0 oranın üstel olarak azaldığı görülmüştür. Ayrıca sıcaklık arttıkça da indirgenmiş hacmin basınçla değişimi azalmaktadır.



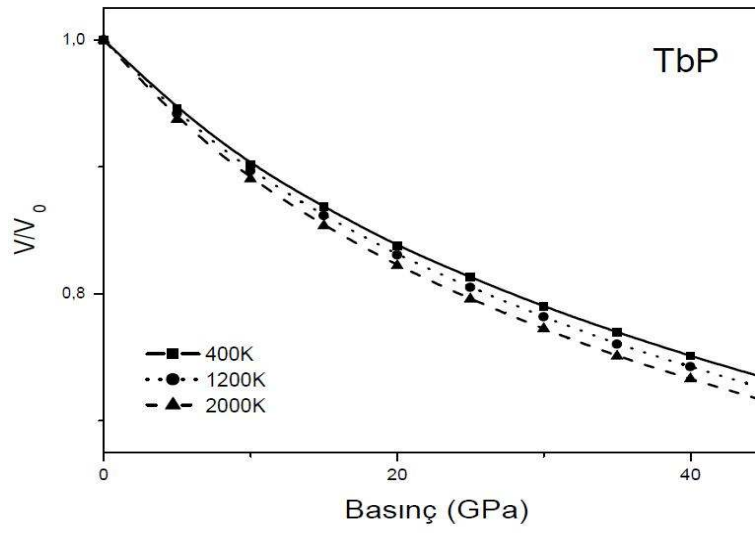
Şekil 5.27. TbAs bileşiğinin farklı sıcaklıklarda V/V_0 oranının basınçla değişimi.



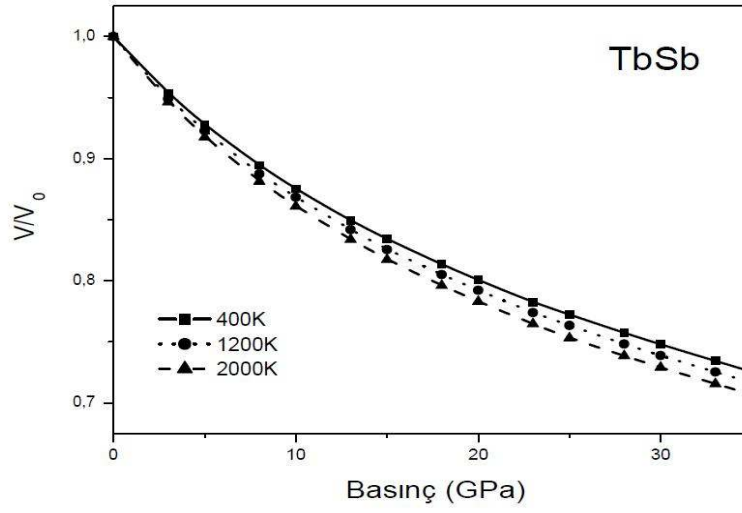
Şekil 5.28. TbBi bileşiğinin farklı sıcaklıklarda V/V_0 oranının basınçla değişimi.



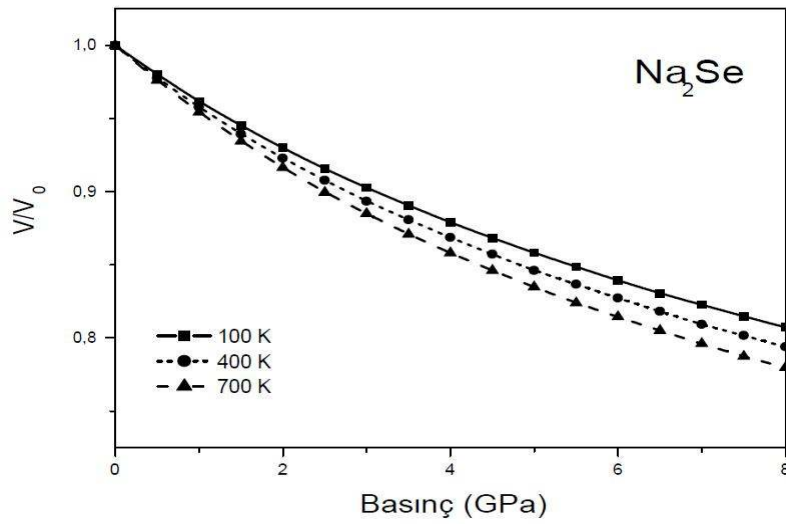
Şekil 5.29. TbN bileşiğinin farklı sıcaklıklarda V/V_0 oranının basınçla değişimi.



Şekil 5.30. TbP bileşiğinin farklı sıcaklıklarda V/V_0 oranının basınçla değişimi.



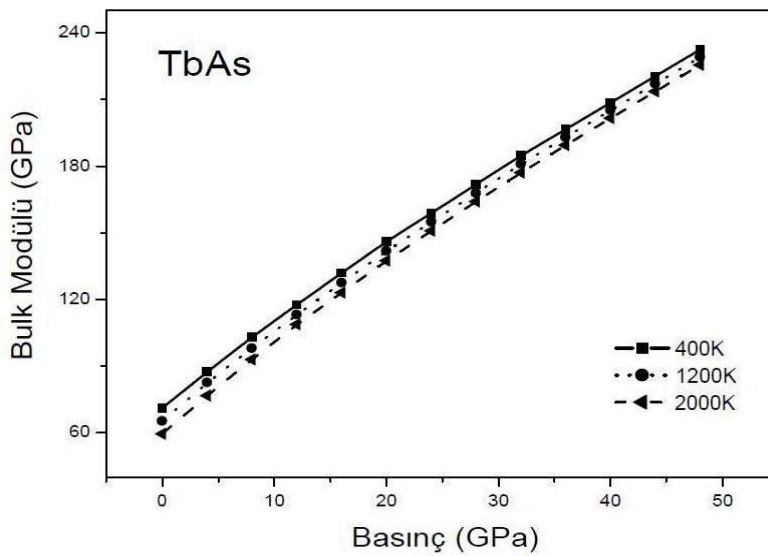
Şekil 5.31. TbSb bileşiminin farklı sıcaklıklarda V/V_0 oranının baskınçla değişimi.



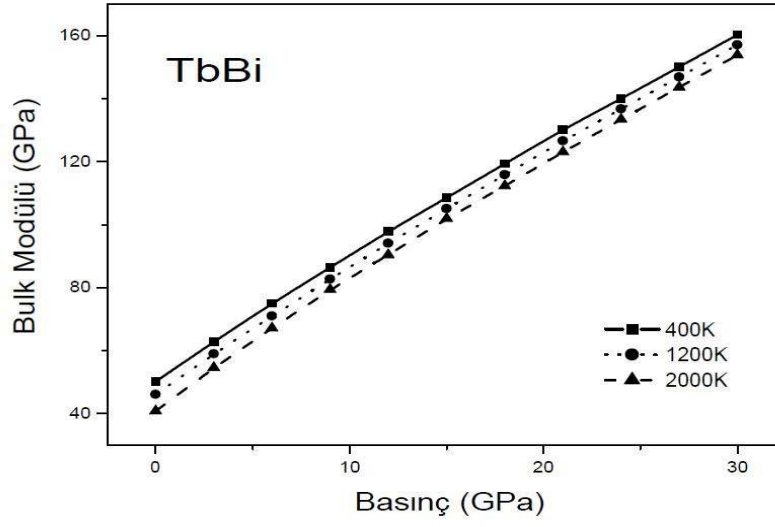
Şekil 5.32. Na_2Se bileşiminin farklı sıcaklıklarda V/V_0 oranının baskınçla değişimi.

Bulk modülünün farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi

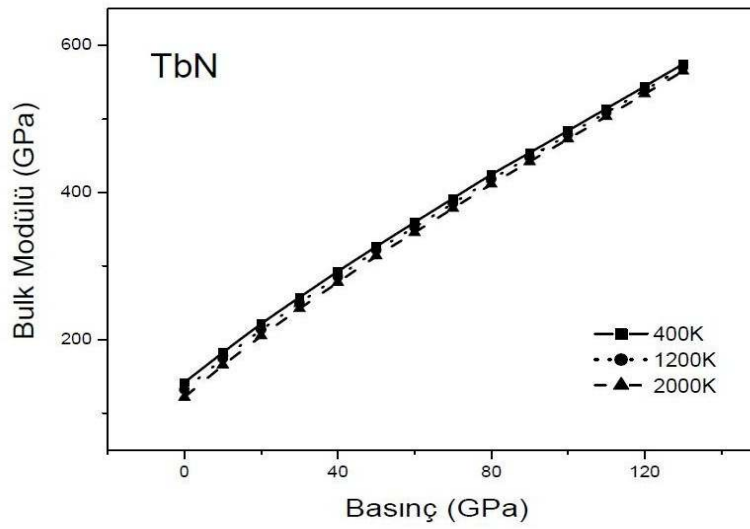
Bulk modülü, bir malzemenin hidrostatik basınç altında sıkıştırılması halinde onun hacminde oluşacak değişime karşı gösterdiği direnci tanımlayan bir özelliktir ve materyallerin dayanıklılığının belirlenmesinde oldukça önemli bir role sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle katılar için hesaplanması son derece önemlidir. Terbiyum piniktiklerinden olan TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) bileşiklerinden TbAs, TbBi, TbP ve TbSb bileşikleri için kararlı olan NiAs (B8₁) kristal yapısında, TbN bileşiği için kararlı olan Wurtzite (B4) kristal yapısında ve Na₂Se bileşiği için NaTl (B32) kristal yapısında farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi incelenmiştir. Aşağıda her bileşik için bulk modülünün basınçla değişimi grafikleri verilmiştir. Çizilen grafikler incelendiğinde bulk modülleri basınçla hızlı bir şekilde hemen hemen lineer olarak artarken, sıcaklıkla değişimin çok yavaş bir şekilde azaldığı görülmüştür.



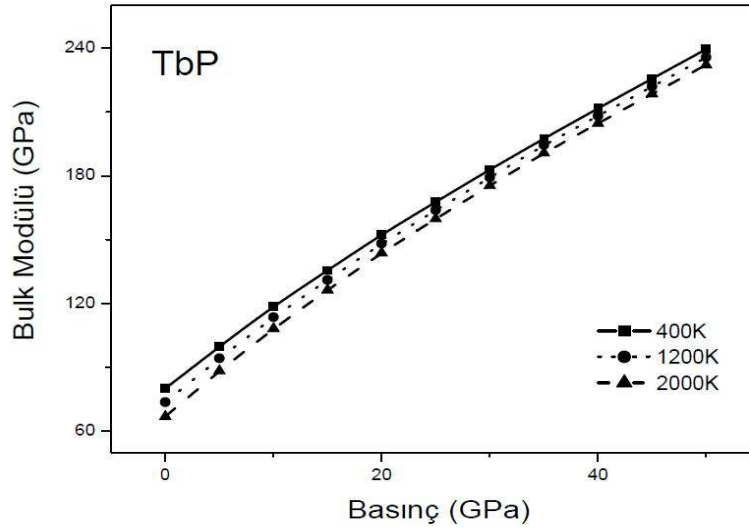
Şekil 5.33. TbAs bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.



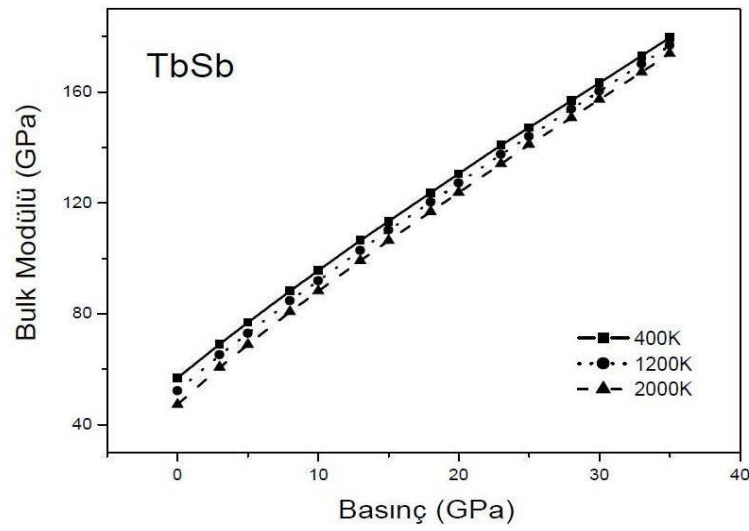
Şekil 5.34. TbBi bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.



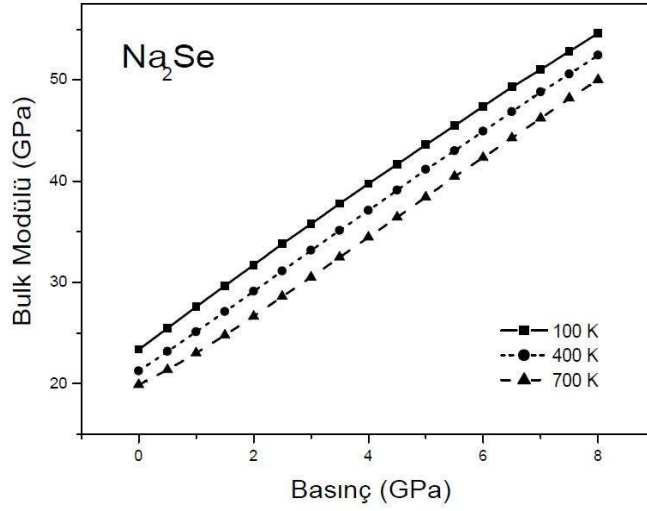
Şekil 5.35. TbN bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.



Şekil 5.36. TbP bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.



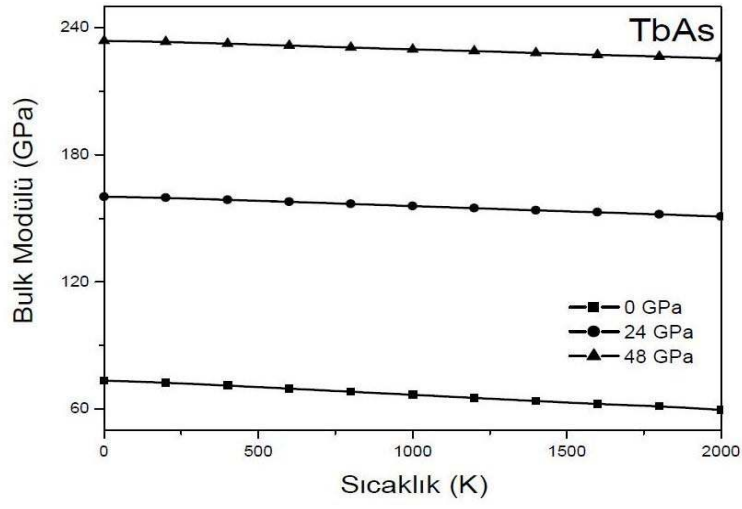
Şekil 5.37. TbSb bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.



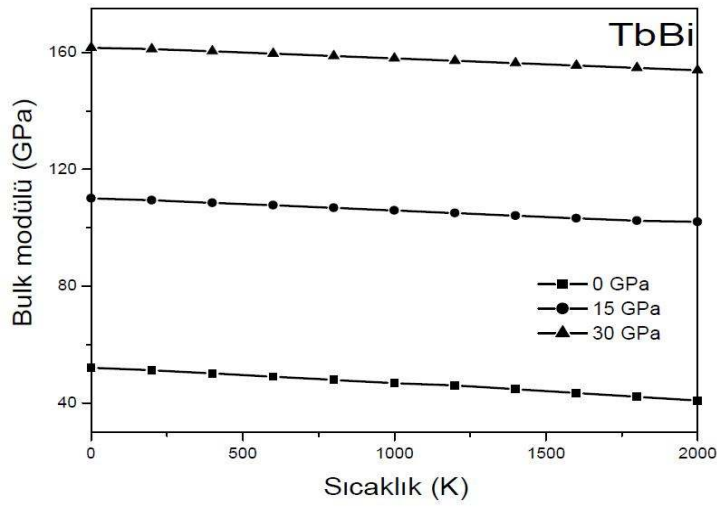
Şekil 5.38. Na₂Se bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.

Bulk modülünün farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi

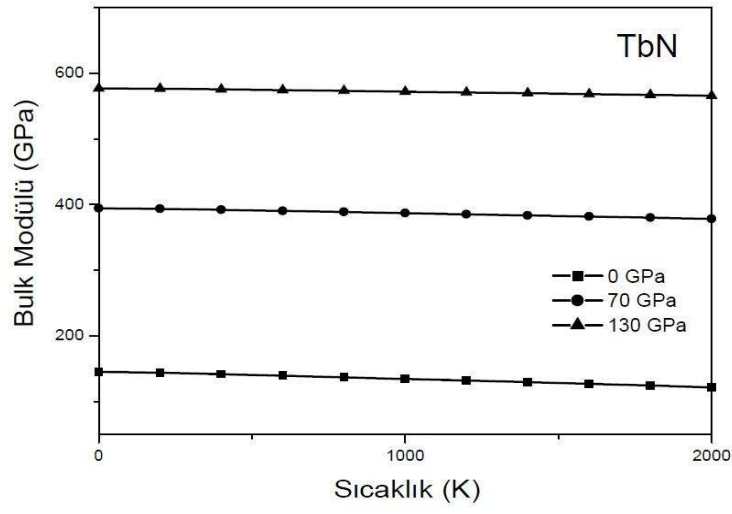
Terbiyum piniktiklerinden olan TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) bileşiklerinden TbAs, TbBi, TbP ve TbSb bileşikleri için kararlı olan NiAs (B8₁) kristal yapısında, TbN bileşiği için kararlı olan Wurtzite (B4) kristal yapısında ve Na₂Se bileşiği için NaTl (B32) kristal yapısında farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Aşağıda her bileşik için bulk modülünün sıcaklıkla değişimi grafikleri verilmiştir. Çizilen grafikler incelendiğinde bulk modüllerinin sıcaklık arttıkça çok yavaş bir şekilde azalırken, basınç artışıyla hızlı bir şekilde arttığı görülmüştür.



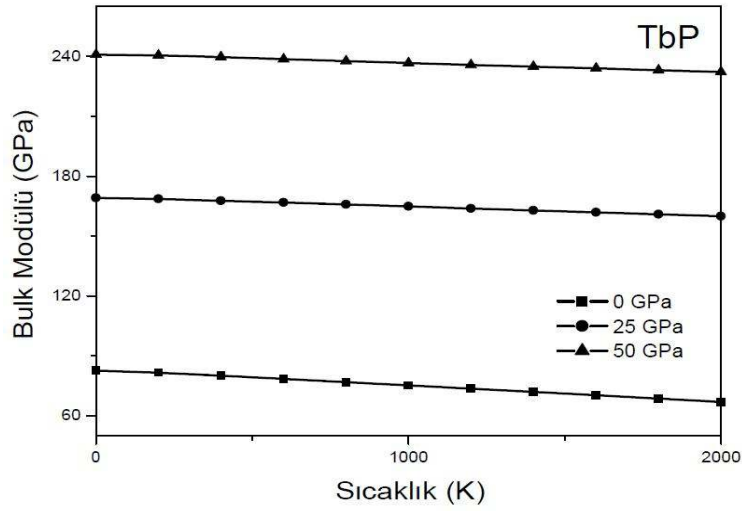
Şekil 5.39. TbAs bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.



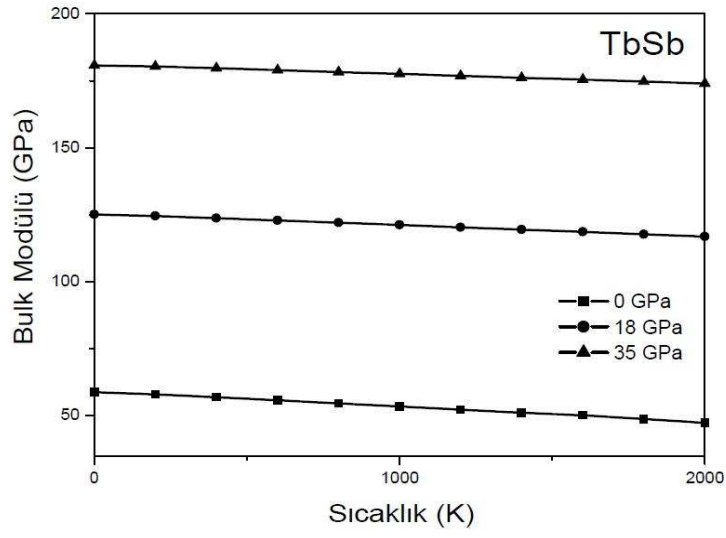
Şekil 5.40. TbBi bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.



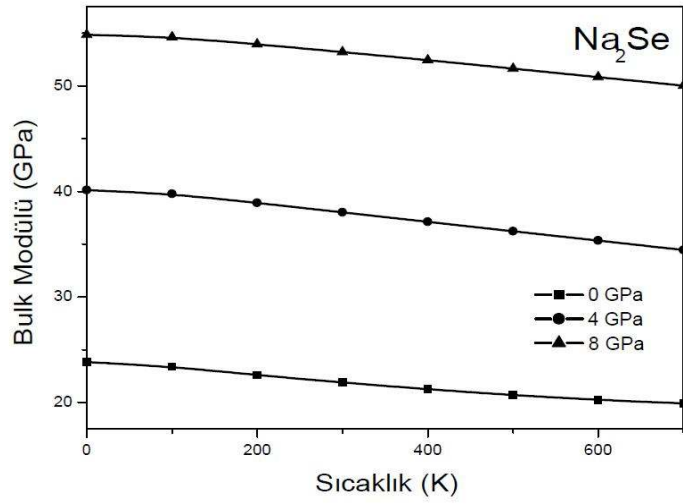
Şekil 5.41. TbN bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.



Şekil 5.42. TbP bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.



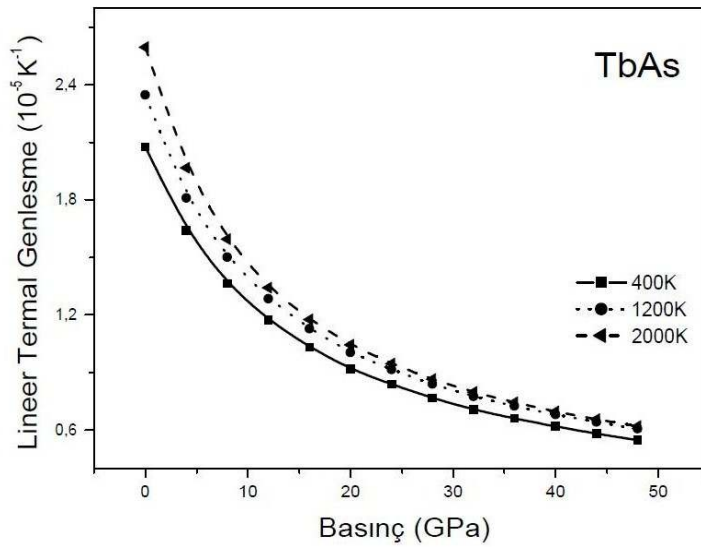
Şekil 5.43. TbSb bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.



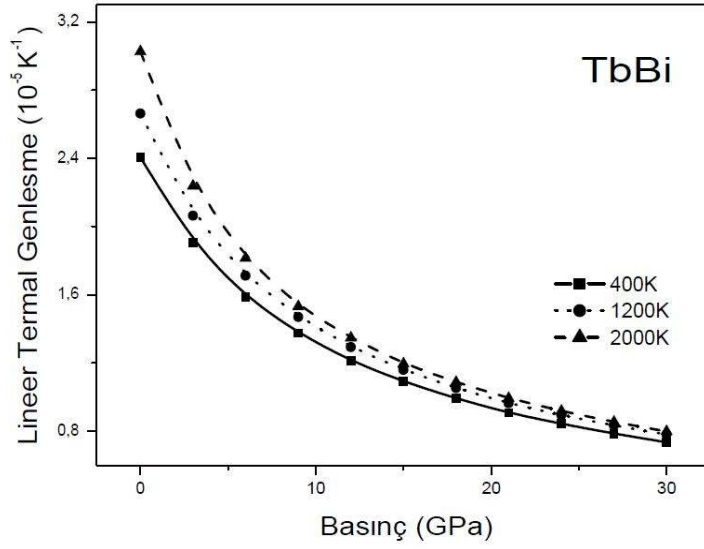
Şekil 5.44. Na₂Se bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.

Lineer termal genişlemenin farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi

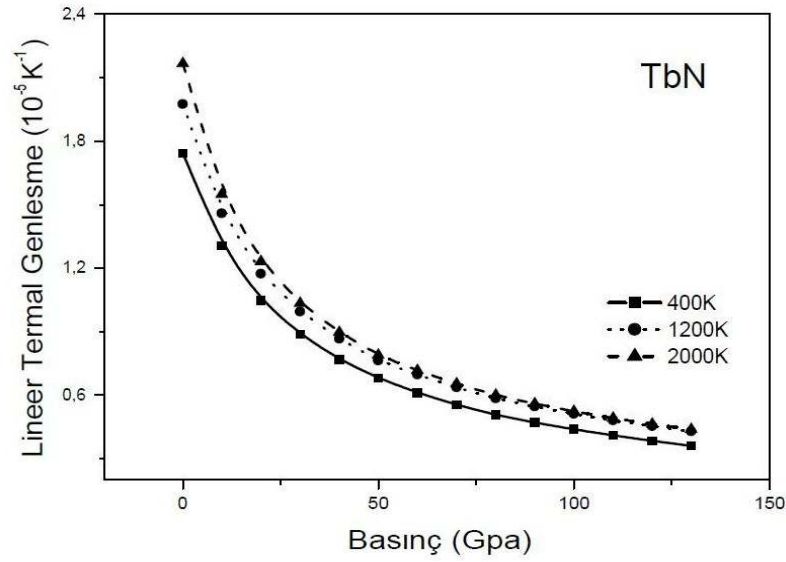
Terbiyum piniktiklerinden olan TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) bileşiklerinden TbAs, TbBi, TbP ve TbSb bileşikleri için kararlı olan NiAs (B8₁) kristal yapısında, TbN bileşiği için kararlı olan Wurtzite (B4) kristal yapısında ve Na₂Se bileşiği için NaTl (B32) kristal yapısında farklı sıcaklıklarda lineer termal genişlemenin basınçla değişimi incelenmiştir. Aşağıda her bileşik için lineer termal genişlemenin basınçla değişimi grafikleri verilmiştir. Çizilen bu grafiklere bakıldığında düşük basınçta termal genişleme katsayısının lineer olmayan bir şekilde artmakta, yüksek basınçta ise termal genişleme katsayısının lineere yakın bir şekilde azalmakta olduğu görülmektedir. Kısaca basınç arttıkça termal genişleme katsayısı azalıyor, basınç azaldıkça artıyor diyebiliriz. Ayrıca sıcaklık arttıkça termal genişleme katsayısının çok yavaş bir şekilde artışı görülmektedir.



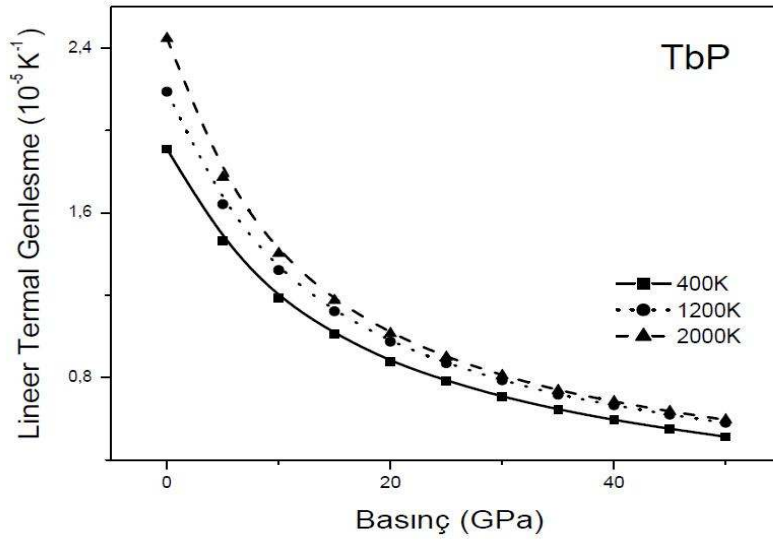
Şekil 5.45. TbAs bileşiğinin farklı sıcaklıklarda termal genişleme katsayısının basınçla değişimi.



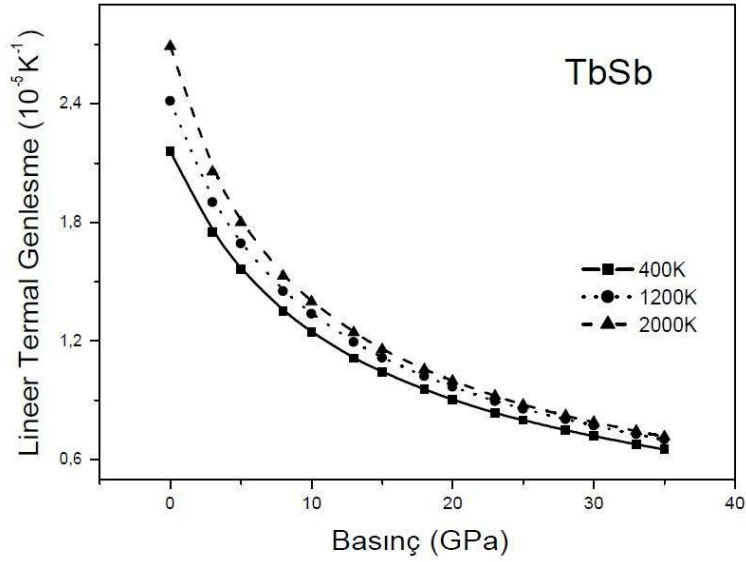
Şekil 5.46. TbBi bileşiğinin farklı sıcaklıklarda termal genleşme katsayısının basınçla değişimi.



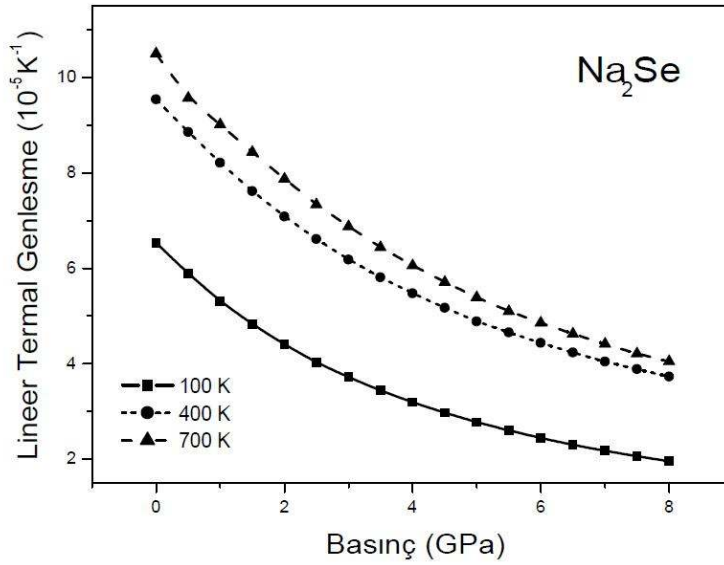
Şekil 5.47. TbN bileşiğinin farklı sıcaklıklarda termal genleşme katsayısının basınçla değişimi.



Şekil 5.48. TbP bileşiğinin farklı sıcaklıklarda termal genleşme katsayısının basınçla değişimi.



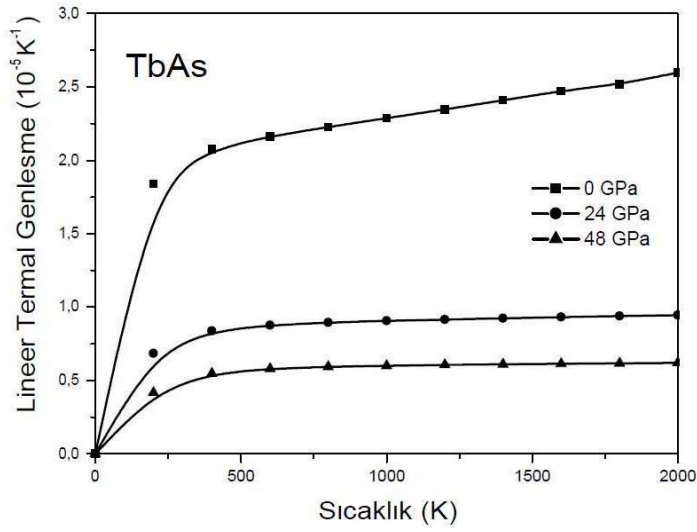
Şekil 5.49. TbSb bileşiğinin farklı sıcaklıklarda termal genleşme katsayısının basınçla değişimi.



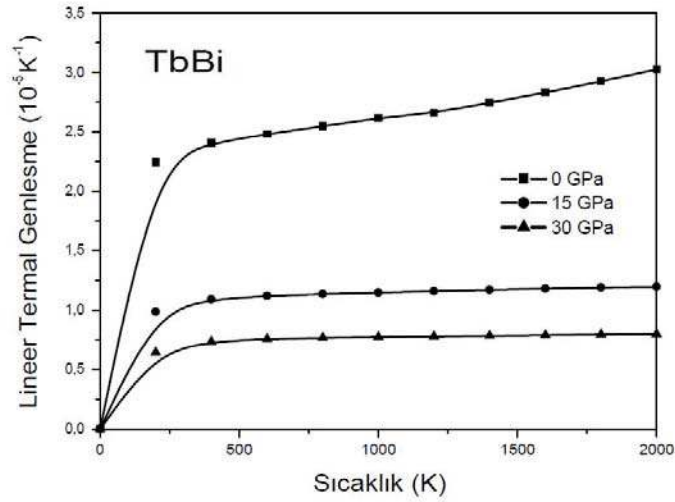
Şekil 5.50. Na_2Se bileşiğinin farklı sıcaklıklarda termal genleşme katsayısının basınçla değişimi.

Lineer termal genleşmenin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi

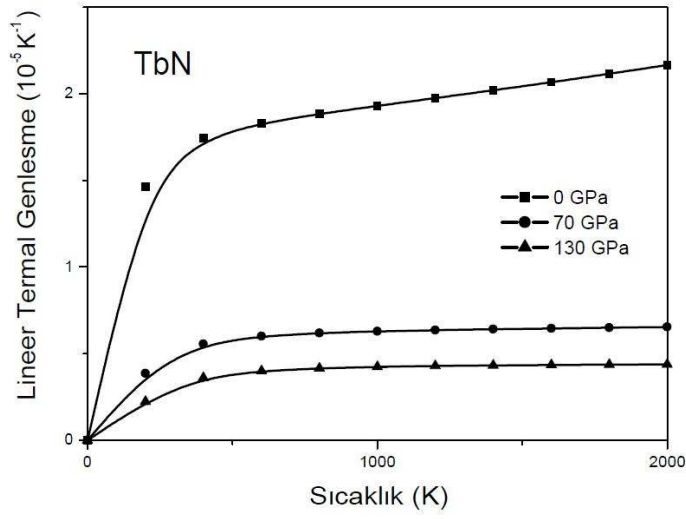
Terbiyum piniktiklerinden olan TbX ($X = \text{As}, \text{Bi}, \text{N}, \text{P}, \text{Sb}$) bileşiklerinden TbAs , TbBi , TbP ve TbSb bileşikleri için kararlı olan NiAs (B8_1) kristal yapısında, TbN bileşiği için kararlı olan Wurtzite (B4) kristal yapısında ve Na_2Se bileşiği için NaTl (B32) kristal yapısında farklı basınçlarda lineer termal genleşmenin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Aşağıda her bileşik için lineer termal genleşmenin sıcaklıkla değişimi grafikleri verilmiştir. Çizilen bu grafikler yardımıyla düşük sıcaklıklarda lineer termal genleşme katsayısının hızla artmakta (exponansiyel) olduğu, yüksek sıcaklıklarda ise daha yavaş bir şekilde artmakta olduğu söylenebilir. Termal genleşme katsayısındaki en hızlı artış $P=0$ GPa basınç değerinde, Terbiyum bileşikleri için $T < 500$ K ve Na_2Se bileşiği için $T < 300$ K sıcaklık değerlerinde olduğu görülmektedir. Ayrıca termal genleşme katsayısı basınç artışıyla birlikte hızlı bir şekilde azalmaktadır.



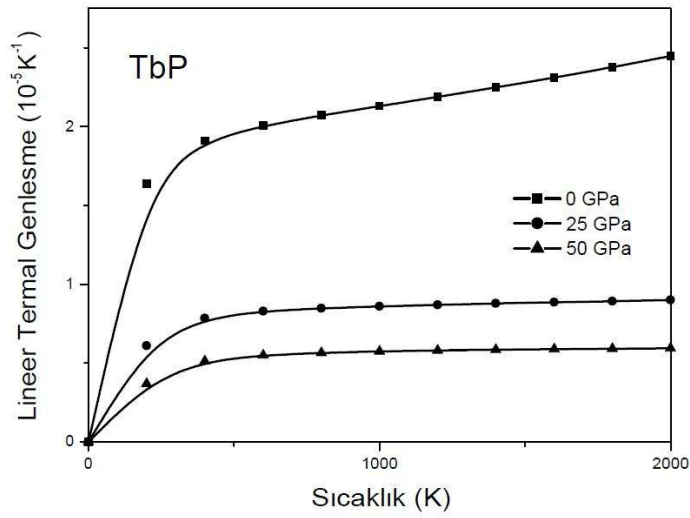
Şekil 5.51. TbAs bileşiğinin farklı basınçlarda termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi.



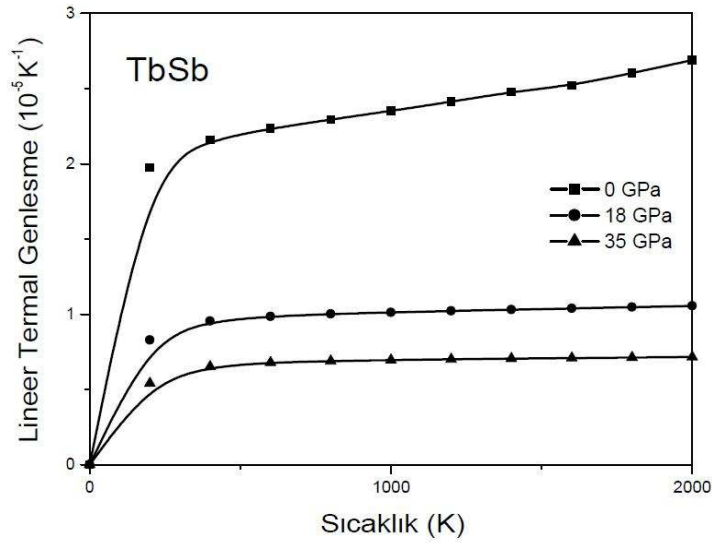
Şekil 5.52. TbBi bileşiğinin farklı basınçlarda termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi.



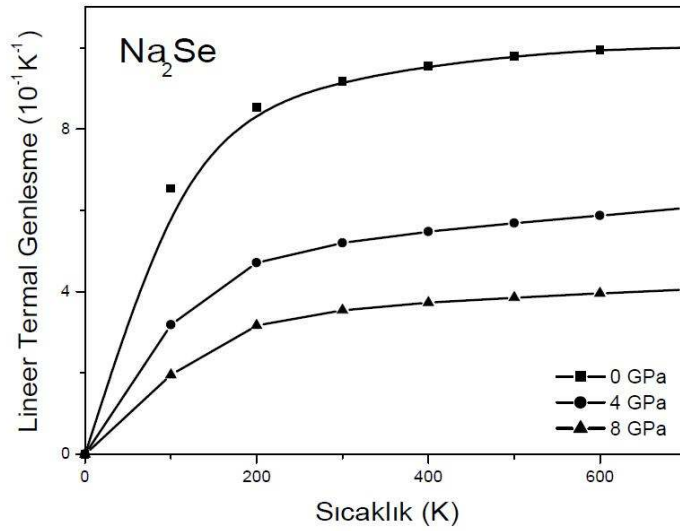
Şekil 5.53. TbN bileşiğinin farklı basınçlarda termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi.



Şekil 5.54. TbP bileşiğinin farklı basınçlarda termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi.



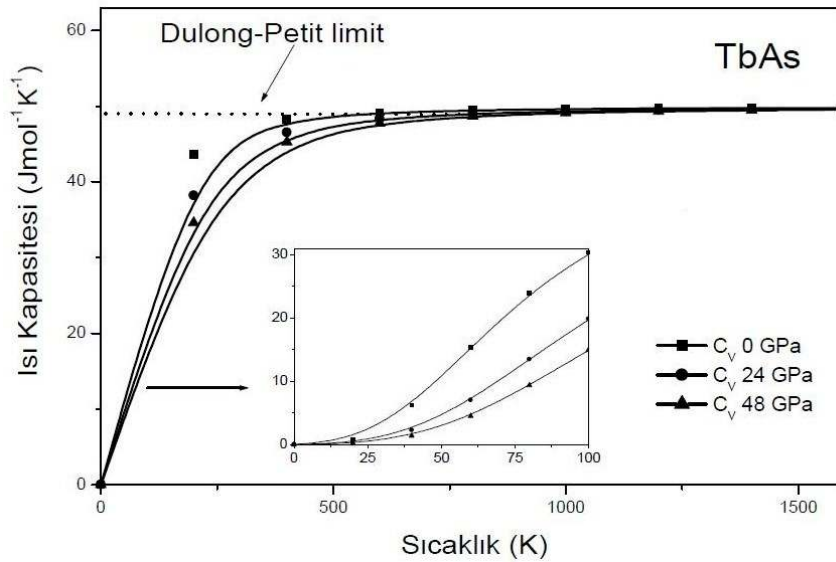
Şekil 5.55. TbSb bileşiğinin farklı basınçlarda termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi.



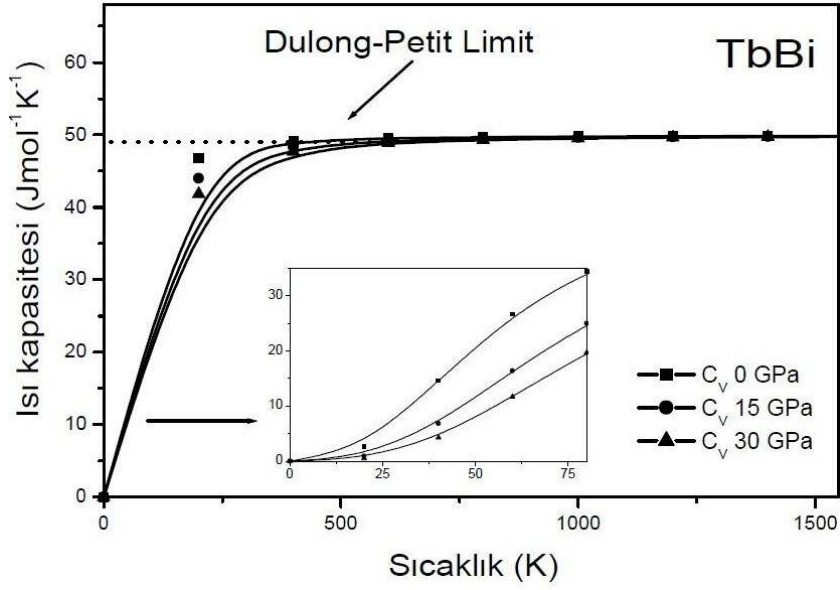
Şekil 5.56. Na₂Se bileşiğinin farklı basınçlarda termal genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi.

Isı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi

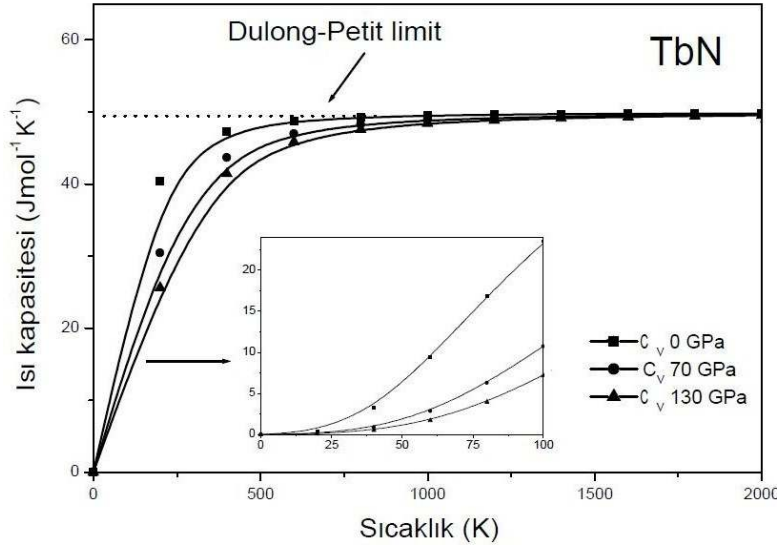
Terbiyum piniktiklerinden olan TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) bileşiklerinden TbAs, TbBi, TbP ve TbSb bileşikleri için kararlı olan NiAs (B8₁) kristal yapısında, TbN bileşiği için kararlı olan Wurtzite (B4) kristal yapısında ve Na₂Se bileşiği için NaTl (B32) kristal yapısında farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklığa göre değişimi incelenmiştir. Aşağıda her bileşik için ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi grafikleri verilmiştir. Çizilen bu grafikler incelendiğinde düşük sıcaklık bölgelerinde açıkça görülüyor ki ısı kapasitesi (C_v) T^3 yaklaşımını gösteriyor. TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) bileşikleri için ısı kapasitesi yaklaşık $T < 750$ K değerlerinde çok hızlı artarken, yaklaşık $T > 750$ K değerlerinde çok yavaş değiştiği görülüyor ve hemen hemen Dulong- Petit limitine ulaşıyor. Na₂Se bileşiği için ise ısı kapasitesi yaklaşık $T < 450$ K değerine kadar çok hızlı bir şekilde artarken, yaklaşık $T > 450$ K değerinden sonrasında çok yavaş artarak hemen hemen Dulong-Petit limitine ($C_v(T) : 3R$) ulaşıyor.



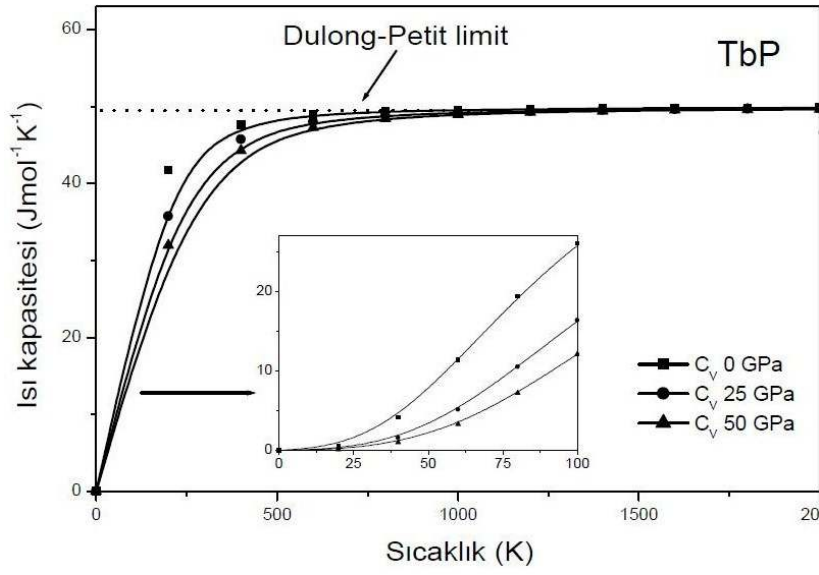
Şekil 5.57. TbAs bileşiğinin farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.



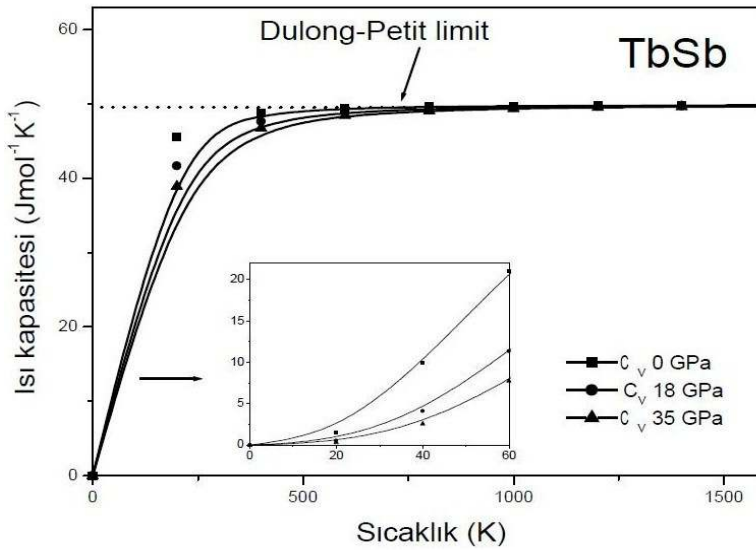
Şekil 5.58. TbBi bileşiğinin farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.



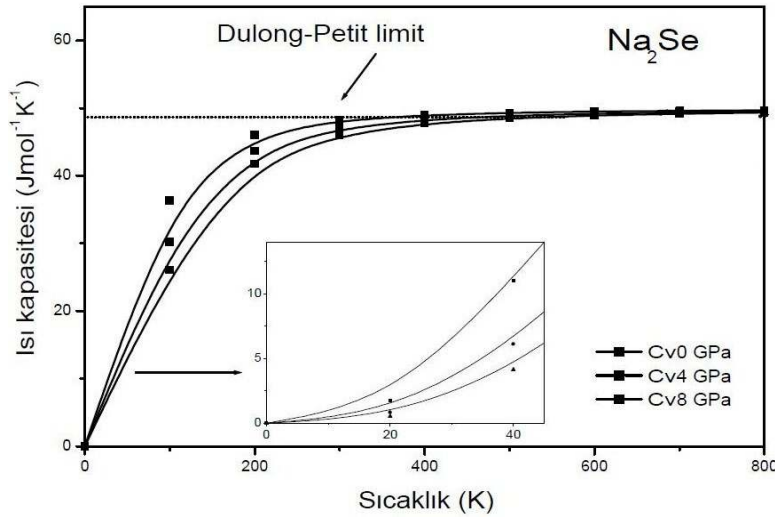
Şekil 5.59. TbN bileşiğinin farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 5.60. TbP bileşiğinin farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.



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

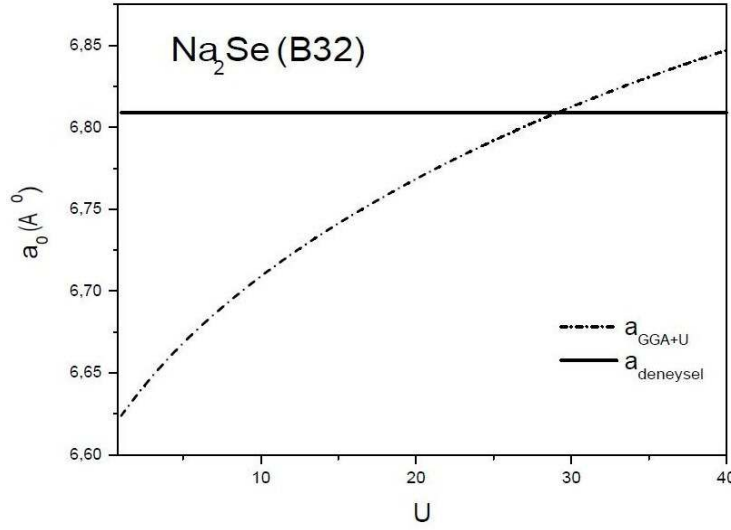


Şekil 5.62. Na₂Se bileşiğinin farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.

5.5. DFT+U Etkili Yapısal Özelliklerin İncelenmesi

5.5.1. Örgü parametresinin DFT+U etkisiyle değişiminin hesaplanması

DFT+U etkisi, bulunan örgü sabitinin deneysel değerinden küçük olduğu zaman deneysel değerine ne kadar yaklaştığını görmek için incelediğimiz bir özelliğidir. Örgü sabitini DFT+U etkisiyle geniş bir aralıkta inceleyerek deneysel değere ne kadar yaklaştığına bakarız. Bu çalışmada DFT+U etkisi genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) altında incelendi. Terbiyum piniktiklerinden olan TbX (X = As, Bi, P, Sb) bileşikleri için NaCl (B1) yapıda bu özellik araştırılmış ve bu etkiyle deneysel değere yaklaşım gözlenememiştir. Çünkü bileşiklerin deneysel örgü sabiti değerleri GGA+U etkisinde bulunan örgü sabiti değerlerinden küçüktür. Na₂Se bileşiği için ise GGA+U etkisinde bulduğumuz örgü sabiti değerleri deneysel değerinden küçük çıkmış ve U=29 değerinde deneysel değeriyle çakışmıştır. Bu beklenen bir sonuçtur. Aşağıda çizilen grafikte Na₂Se bileşiğinin örgü sabitinin GGA+U etkisiyle değişimi deneysel değer ile birlikte gösterilmektedir. Aynı zamanda TbX (X = As, Bi, P, Sb) ve Na₂Se bileşiklerinin GGA+U etkisiyle değişen örgü sabiti değerleri Çizelge 5.15’de verilmiştir.



Şekil 5.63. Na_2Se bileşiği için GGA+U etkisinde örgü sabitinin değişmesi.

Çizelge 5.17. TbX ($\text{X} = \text{As}, \text{Bi}, \text{P}, \text{Sb}$) bileşikleri ve Na_2Se bileşiği için GGA+U etkisinde hesaplanan örgü sabiti (a_0) değerleri.

Madde	Yapı	Referans	U=1	U=2	U=3	U=4	U=5	U=6	U=7	U=8
TbAs	B1	Bu çalışma	5,84755	5,85307	5,85853	5,86381	5,86883	5,87361	5,8782	5,8826
TbBi	B1	Bu çalışma	6,35556	6,35975	6,36406	6,36824	6,37225	6,37608	6,37978	6,38336
TbP	B1	Bu çalışma	5,70984	5,71487	5,71994	5,72486	5,72954	5,73401	5,73839	5,7425
TbSb	B1	Bu çalışma	6,22425	6,22947	6,2347	6,23971	6,24447	6,24902	6,25338	6,25755
Na_2Se	B32	Bu çalışma	6,62379	6,63646	6,64801	6,65856	6,66876	6,7741	6,68606	6,69405

5.5.2. Elastik sabitlerinin DFT+U etkisiyle değişiminin hesaplanması

Na_2Se bileşiğinin NaTl (B32) kristal yapısında DFT+U etkisi, genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) altında incelediğimiz örgü sabitinin deneysel değerle çakıştığı $U=29$ değerine kadar tek sayılarda elastik sabiti değerlerini hesapladığımızda, c_{11} elastik sabiti değerinin azaldığı, c_{12} ve c_{44} elastik sabiti değerlerinin ise genel olarak arttığı görülmüştür. Bu çalışmayla ilgili deneysel ve teorik çalışmalar olmadığı için karşılaştırma yapamadık.

Çizelge 5.18. Na₂Se bileşiği için GGA+U etkisinde hesaplanan elastik sabiti değerleri.

Madde	Yapı	Referans	U	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄
Na ₂ Se	B32	Bu çalışma	1	53,4225	23,5527	24,1778
			3	53,0879	23,4560	24,4812
			5	52,9213	23,5067	24,7783
			7	52,7179	23,5733	25,0474
			9	52,6150	23,7290	25,2470
			11	52,4860	23,8062	25,4066
			13	52,3616	23,8954	25,5361
			15	52,2187	23,9922	25,6421
			17	52,0832	24,0771	25,7268
			19	51,9311	24,0963	25,7661
			21	51,7643	24,1259	25,7759
			23	51,6345	24,1786	25,8023
			25	51,4917	24,2257	25,8031
			27	51,3254	24,2403	25,7897
			29	51,2259	24,2798	25,7269

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) altında düzlem-dalga pseudopotansiyel ve yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayanan ab-initio metodla Terbiyum piniktiklerinden olan TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) bileşiklerinin ve Na₂Se iyonik yapılu bileşiğin bazı yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özellikleri araştırıldı. Bu çalışmada Terbiyum piniktiklerinin incelenen sekiz kristal yapı içerisinde en kararlı yapıları olan TbAs, TbBi, TbP, TbSb bileşikleri için NiAs (B8₁) kristal yapısı ve TbN bileşiği için Wurtzite (B4) kristal yapısı incelendi. Na₂Se iyonik yapılu kristali için ise NaTl (B32) kristal yapısı incelendi. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Terbiyum bileşiklerinin NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B_h), CuAu (L1₀), PbO (B10), NiAs (B8₁) ile Wurtzite (B4) kristal yapılarında ve Na₂Se bileşiği için NaTl (B32) kristal yapısında örgü parametreleri, bulk modülleri ve bulk modüllerinin basınca göre birinci türevleri hesaplandı. Mevcut teorik ve deneysel çalışmalar ile karşılaştırıldı ve genellikle uyumlu olduğu görüldü. İlk defa bu çalışmada Terbiyum bileşiklerinin sekiz farklı kristal yapısı aynı anda incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda Terbiyum bileşikleri için düşünülen kararlı yapının aslında NaCl (B1) kristal yapısı olmadığı anlaşılmıştır. TbAs, TbBi, TbP, TbSb bileşikleri için en kararlı yapının NiAs (B8₁) ve TbN bileşiği için ise en kararlı yapının Wurtzite (B4) kristal yapısı olduğu görülmüştür.

Terbiyum bileşikleri için sekiz farklı kristal yapısında hesaplanan örgü sabiti değerlerinin TbN→TbBi doğru gidildikçe artmakta, bulk modüllerinin ise azalmakta olduğu görülmüştür.

Terbiyum bileşikleri için NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WC (B_h), CuAu (L1₀), PbO (B10), NiAs (B8₁) ve Wurtzite (B4) kristal yapılarında ve Na₂Se bileşiği için

NaTl (B32) kristal yapısında ilk defa bu çalışmada formation entalpileri (oluşum enerjisi) hesaplandığı için elde edilen sonuçlar başka çalışmalar ile karşılaştırılamadı.

Terbiyum bileşikleri için faz geçişinin olabileceği her yapıda geçiş basınçları hesaplandı. Deneysel ve teorik çalışmalar ile uyum içinde olduğu görüldü. Ayrıca faz geçişinin sağlandığı her durum için bileşiklerin hacimdeki bozunma (volume collapse) yüzdeleri hesaplanmıştır.

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

Bileşiklerin elastik sabitleri çok bilinen stres-strain (zor-zorlanma) ilişkisini orantı katsayısı olarak alan yöntemle sekiz farklı kristal yapı için hesaplandı. Terbiyum bileşiklerinin NaCl (B1), NiAs (B8₁) kristal yapılarında ve Na₂Se bileşiğinin NaTl (B32) kristal yapısında born kararlılık şartı olan $c_{12} > c_{44}$ kriterinin sağlanmadığı görüldü. Ayrıca bileşiklerin kararlı kristal yapılarında 10 ile 70 GPa basınç değeri aralığında elastik sabitlerinin basınçla değişimleri incelendi. Basınç arttıkça c_{44} elastik sabitinin TbAs bileşiğinde 60, 70 GPa ve TbP bileşiğinin 50, 60, 70 GPa basınç değerlerinde azaldığı görülmüştür. Genelde basınç arttıkça elastik sabitlerinin de arttığı gözlenmiştir.

Önemli elastik özelliklerden Young Modülü, Shear Modülü, Zener Anizotropi Faktörü ve Poisson Oranı hesaplandı. Bileşiklerin kararlı yapıları için bu özelliklerin hesabı ilk kez bu çalışmada yapıldı. Bundan dolayı TbN bileşiğinin NaCl (B1) kristal yapısı hariç başka çalışmalar ile karşılaştırılamadı.

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

Tüm bileşikler için bazı termodinamik özelliklerin basınç sıcaklık ilişkisini incelerken, indirgenmiş hacmin basınç arttıkça üstel olarak azaldığı, sıcaklık arttıkça ise çok yavaş bir azalmanın olduğu gözlenmiştir. Bulk modülü basınçla hızlı bir şekilde artarken, sıcaklıkla çok yavaş bir şekilde azaldığı görülmüştür. Lineer genleşme katsayısının ise basınç azaldıkça artmakta ve en hızlı artışın $P=0$ GPa basınç değerinde, Terbiyum bileşikleri için $T < 500$ K ve Na_2Se bileşiği için $T < 300$ K sıcaklık değerlerinde hızlı bir artışın olup, sonraki değerlerde yavaş bir şekilde artmanın olduğu görülmektedir.

Terbiyum bileşikleri için ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimini incelediğimizde ısı kapasitesi değeri yaklaşık $T < 750$ K değerlerinde çok hızlı bir şekilde artmasına karşın yaklaşık $T > 750$ K değerlerinde çok yavaş artıp Dulong-Petit limitine ulaşmıştır. Na_2Se bileşiği için Dulong-Petit limitine ulaştığı sıcaklık değeri ise yaklaşık 450 K'dir.

DFT+U Metodu kullanılarak tüm bileşiklerin yapısal ve elastik özellikleri genelleştirilmiş gradyent (GGA) yaklaşımı altında deneysel verilerin bulunmasından dolayı Terbiyum bileşikleri için NaCl (B1) ve Na_2Se için NaTl (B32) kristal yapısında araştırıldı. Örgü parametrelerinin deneysel değerinden küçük çıkması durumunda deneysel değere yaklaşmak için kullanılan bir metod olmasından dolayı Terbiyum bileşiklerinde inceleme yapılamamıştır. Na_2Se bileşiğinde ise inceleme olanağı bulunmuştur. Sonuçta GGA+U etkisinde örgü sabitinin arttığı gözlenmiştir.

Na_2Se bileşiğinin NaTl (B32) kristal yapısında GGA+U etkisinde elastik sabiti değerlerini incelediğimizde, c_{11} elastik sabiti değerinin azaldığını, c_{12} ve c_{44} elastik sabiti değerlerinin ise genel olarak arttığını gördük.

Terbiyum bileşiklerinin ve Na_2Se iyonik yapılu bileşiğinin pek çok özelliği bu çalışmada incelendi. Bu çalışmada önemli olan Terbiyum bileşiklerinin düşünülen en kararlı kristal yapısının aslında düşünülenenden farklı olmasıydı. Bu tez çalışmasında sekiz farklı kristal yapısı incelendi fakat incelenen kristal yapı sayısı arttıkça kararlı

yapının değişebileceğini dūřūnebiliriz. Bu bileşiklerinin özelliklerinin daha ayrıntılı bir şekilde sunulması için daha çok deneysel ve teorik çalışma yapılmalıdır.

İncelediğimiz bileşiklerden TbBi bileşiği ile ilgili  alışma [109] *Fizika* dergisinde yayınlandı. Ayrıca yapılan çalışmalar değişik ulusal ve uluslar arası kongrelerde sunuldu.

Bu çalışmada incelediğimiz özelliklerin ileride yapılacak araştırmalara sağlam veriler oluşturmasını ve bileşiklerin kullanım alanlarına g venilebilir bilgiler sunacağını umuyoruz.

KAYNAKLAR

1. İnternet: Wikipedia Ansiklopedisi “Terbiyum”
<http://tr.wikipedia.org/wiki/Terbiyum> (2010).
2. Morin, P., Schmitt, D., “Magnetic and quadrupolar phase transitions in cubic rare-earth intermetallic compounds”, *Physical Review B*, 27: 7 (1983).
3. Kötzler, J., “On the Possibility of Fluctuation-Driven First-Order Transition”, *Zeitschrift für Physik B-Condensed Matter*, 55: 119-129 (1984).
4. Aerts, C. M., Strange, P., Horne, M., Temmerman, W. M., Szotek, Z. and Svane, A., “Half-metallic to insulating behavior of rare-earth nitrides”, *Physical Review B*, 69: 045115 (2004).
5. Nakaniski, Y., Sakon, T. and Motokawa, M., “Elastic properties and phase diagram of the rare-earth monpnictide TbSb”, *Physical Review B*, 68: 144427 (2003).
6. Jakobsen, J. M., Madsen, G. K. H., Jorgensen, J. E., Staun Olsen, J., Gerward, L., “High pressure behaviour of TbN: an X-ray diffraction and computational study”, *Solid State Communications*, 121: 447-452 (2002).
7. Hulliger, F. and Stucki, F., “Lattice Distortions in Terbium Chalcogenides and Pnictides”, *Zeitschrift für Physik B*, 31: 391-393 (1978).
8. Buschbeck, A., Chojnowski, Ch., Kötzler, J., Sonder, R., Thummes, G. J., “Field-dependent phase transitions and magnetization of the type II-antiferromagnets TbP and TbSb”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 69: 171 (1987).
9. Raffius, G., Kötzler, J., “Field-dependence of the first-order phase transition in terbium phosphide”, *Physics Letters A*, 93: 423 (1983).
10. Knorr, K., Loidl, A., Kjems, J. K., “Soft modes and mode splitting in paramagnetic TbP”, : in: “Crystalline Electric Field and Structural Effects in f-electron Systems”, eds. J. E. Crow, R. P. Guertin and T. W. Mihalisin, New York, *Plenum Press*, 141 (1980).
11. Kötzler, J., Raffius, G., “Effect of quadrupolar interactions on the magnetic transitions of the terbium-monopnictides”, *Zeitschrift für Physik B-Condensed Matter*, 38: 139-146 (1980).
12. Knorr, K., Loidl, A., Kjems, J. K., “Singlet ground state magnetism: III. Magnetic excitons in antiferromagnetic TbP”, *Zeitschrift für Physik B-Condensed Matter*, 40: 287-292 (1981).

13. Loidl, A., Knorr, K., Vettier, C., "Magnetic excitations in TbP under hydrostatic pressure", : in: "Crystalline Electric Field Effects in f-electron Magnetism", eds. R. P. Guertin, W. Suski and Z. Zolnierok, New York: **Plenum Press**, 83 (1982).
14. Larsen C. C., Mackintosh, A. R., Bjerrum Moller, H., Legvold, S., Beaudry, B. J., "Rare earth solutes and the magnetic properties of Terbium", **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 54-57: 1165-1166 (1986).
15. Rotter, M., Loewenhaupt, M., Kramp, S., Reif, T., Pyka, N. M., Schmidt, W. and Van de Kamp, R., "Anisotropic magnetic exchange in orthorhombic RCu_2 compounds (R = rare earth)", **The European Physical Journal B**, 14: 29-42 (2000).
16. Loidl, A., Knorr, K., Kjems, J. K., Lüthi, B., "Singlet ground state Magnetism: II. Magnetic excitations in paramagnetic TbP", **Zeitschrift für Physik B-Condensed Matter**, 35: 253 (1979).
17. Trammell, G. T., "Magnetic Ordering Properties of Rare-Earth Ions in Strong Cubic Crystal Fields", **Physical Review**, 131: 3 (1963).
18. Myers, S. M., Narath, A., "Study of paramagnetic spin fluctuations in the rare-earth monophosphides via pulsed NMR", **Physical Review B**, 9: 1 (1974).
19. Knorr, K., Loidl, A., Kjems, J. K., Lüthi, B., "Magnetic excitations in TbP", **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 14: 270 (1979).
20. Kötzler, J., Raffius, G., Loidl, A., Zeyen, C. M. E., "Singlet-ground state Magnetism in TbP: I. Static Magnetic Properties", **Zeitschrift für Physik B-Condensed Matter**, 35: 125 (1979).
21. Birgeneau, R. J., Bucher, E., Maita, J. P., Passell, L., Turberfield, K. C., "Crystal Fields and the Effective-Point-Charge Model in the Rare-Earth Pnictides", **Physical Review B**, 8: 12 (1973).
22. İnternet: Periyodik Kullanım
<http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bilgipaket/periodydik/kullanım.html> (2010).
23. Hayashi, J., Shirogani, I., Tanaka, Y., Adachi, T., Shimomura, O., Kikegawa, T., "Phase transitions of LnSb (Ln=lanthanide) with NaCl-type structure at high pressures", **Solid State Communications**, 114: 561-565 (2000).
24. Abdulsalyamova, M. N., Rachmatov, O. I., "The Terbium-Bismuth Alloy System", **Z. Naturforsch**, 57a: 101-102 (2002).
25. Iandelli, A., **Rare Earth Research**, edited by Klever, E. V., Mac Millan Co, New York, 135-144 (1966).

26. Adachi, T., Shirotani, I., Hayashi, J., Shimomura, O., "Phase transitions of lanthanide monophosphides with NaCl-type structure at high pressures", *Physics Letters A*, 250: 389-393 (1998).
27. Demchyna, R., Leoni, S., Rosner, H., Schwarz, U., "High-pressure crystal chemistry of binary intermetallic compounds", *Z. Kristallogr.*, 221: 420-434 (2006).
28. Rukmangad, A., Aynyas, M., Sanyal, S., "Structural and elastic properties of rare-earth nitrides at high pressure", *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 47: 114-118 (2009).
29. Chun-Gang Duan, Sabirianov, R. F., Mei, W. N., Dowben, P. A., Jaswal, S. S., Tsymbal, E. Y., "Electronic, magnetic and transport properties of rare-earth monpnictides", *J. Phys.: Condens. Matter*, 19: 315220 (2007).
30. Faktor, M. M., Hanks, R., "Calculation of the third ionisation potentials of the lanthanons", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31: 1649-1659 (1969).
31. Lévy, F., "Effets magnétostrictifs spontanés de quelques composés des terres rares. Les combinaisons LnX", *Phys. Kondens. Mater.*, 10: 85-106 (1969).
32. Busch, G., Junod, P., Vogt, O., Hulliger, F., "Ferro-and metamagnetism of rare earth compounds", *Phys. Lett.*, 6: 79-80 (1963).
33. Child, H. R., Wilkinson, M. K., Cable, J. W., Koehler, W. C., Wollan, E. O., "Neutron Diffraction Investigation of the Magnetic Properties of Compounds of Rare-Earth Metals with Group V Anions", *Phys. Rev.*, 131: 922-931 (1963).
34. Wilkinson, M. K., Child, H. R., Koehler, W. C., Cable, J. W., Wollan, E. O., "Recent Magnetic Neutron Scattering Investigations at Oak Ridge National Laborator", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 17: 27-31 (1962).
35. Olcese, G. L., Bonino, G. B., "Struttura e proprieta magnetiche dei composti MX del terbio con i metalloidi del 5 e 6 gruppo", *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Rend.*, 30: 195-200 (1961).
36. Brixner, L. H., "Structure and electrical properties of some new rare earth Arsenides, Antimonides and Tellurides", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 15: 199-201 (1960).
37. Yoshihara, K., Taylor, J. B., Calvert, L. D., Despault, G. J. G., "Rare-earth Bismuthides", *J. Less-Common Met.*, 41: 329-337 (1975).
38. Yaguchi, K., "Magnetic and Electric Properties of GdP, TbP and DyP", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 21: 1226 (1966).
39. Klesnar, H. P., Rogl, P., "Phase relations in the ternary systems rare-earth metal (RE)-boron-nitrogen, where RE = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Sc and Y", *High Temp. - High Pressures*, 22: 453-457 (1990).

40. Schuster, J. C., "Über die verbreitung ternärer komplexnitride mit perowskitstruktur in SE-Al-N-systemen (SE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)", *J. Less-Common Met.*, 105: 327-332 (1985).
41. Brown, R. C., Clark, N. J., "Composition limits and vaporization behaviour of rare earth nitrides", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36: 2507-2514 (1974).
42. Klemm, W., Winkelmann, G., "Zur Kenntnis der Nitride der Seltenen Erdmetalle", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 288: 87-90 (1956).
43. Abdusalyamova, M. N., Shokirov, H. S., Rakhmatov, O. I., "Investigation of the rare earth monoantimonides", *J. Less-Common Met.*, 166: 221-227 (1990).
44. Abdusalyamova, M. N., Burnashev, O. R., Mironov, K. Y., "The alloy systems Ln-Sb", *J. Less-Common Met.*, 125: 1-6 (1986).
45. Abdusalyamova, M. N., Burnashev, O. R., Mironov, K. E., "The Terbium-Antimony alloy system", *J. Less-Common Met.*, 77: 81-88 (1981).
46. Holbourn, P. E., Woodhams, F. W. D., "A ^{121}Sb Mössbauer Investigation of the Rare Earth Antimonides", *J. Solid State Chem.*, 39: 186-194 (1981).
47. Samsonov, G. V., Abdusalyamova, M. N., Shokirov, K., "Thermal expansion of rare earth monoantimonides", *Inorg. Mater.*, 10: 790-791 (1974).
48. Samsonov, G. V., Abdusalyamova, M. N., Shokirov, K., Pryakhina, S. A., "Physicochemical properties of the rare earth monoantimonides", *Inorg. Mater.*, 10: 1672-1674 (1974).
49. İnternet: Teknolojik araştırmalar "Kullanım Alanları"
<http://www.teknolojikarastirmalar.com> (2010).
50. Erithiraj, R. D., Jaiganesh, G., Kalpana, G., "First –Principles Study of Electronic Structure and Ground-State Properties of Alkali-Metal Selenides and Tellurides (M_2A) [M: Li, Na, K; A: Se, Te]", *International Journal of Modern Physics B*, 23: 5027-5037 (2009)
51. İnternet: Kimyaevi "Sodyum Bileşikleri"
<http://www.kimyaevi.org> (2010).
52. İnternet: U.S. Naval Research Laboratory "Kristal yapılar"
<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/spcgrp/index.html> (2009).
53. Harding, J. H., "The energy of formation of alkali metal ion interstitials in zinc selenide", *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 14: 5094-5054 (1981).
54. Liu, Q., Chen, L., "A simple melting theory applied to alkali halide, alkaline-earth chalcogenide, and alkali chalcogenide compounds", *Can. J. Phys.*, 83: 653-660 (2005).

55. A. R. West (Editor). "CRC handbook of chemistry and physics 51 st ed.", **CRC Press**, Boca Raton, Fla. (1970-1971).
56. American Institute of Physics. American Institute of Physics handbook. 2nd ed. Coordinating Editor D. E. Gray. Section Editors B. H. Billings et al. McGraw-Hill Book Co., Inc., New York. (1969).
57. O. L. Anderson. Equations of state of solids for geophysics and ceramic science, **Oxford University Press**, Oxford. (1995).
58. Kresse, G. and Hafner, J., "Ab initio molecular dynamics for liquid metals", **Phys. Rev. B**, 47: 558-561 (1993).
59. Kresse, G. and Furthmüller, J., "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set", **Phys. Rev. B**, 54: 11169-11186 (1996).
60. Kresse, G. and Furthmüller, J., "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set", **Comp. Mat. Sci.**, 6: 15-50 (1996).
61. Kresse, G. and Furthmüller, J., "Files used by VASP", Vienna Ab-initio Simulation Package, **Institut für materialphysik**, Vienna, 33-147 (2005).
62. Velev, J., "Calculate the electronic structure of bulk-Nikel using VASP", **Electronic Structure Theory**, 401-03-9023.
63. İnternet: Wikipedia Ansiklopedisi "Kristal Yapı"
[http://tr.wikipedia.org/wiki/Kristal_yapı\(2009\)](http://tr.wikipedia.org/wiki/Kristal_yapı(2009)).
64. Durlu, T. N., "Katıhal Fiziğine Giriş", Üçüncü baskı, **Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları**, Ankara, 1-65 (1992).
65. Kittel C, "Introduction to Solid State Physics", **John Wiley and Sons**, New York 1-19 (1996).
66. Koç, H., "Sb₂S₃ ve SbI₃ kristallerinin enerji bant yapısı ve optik özellikleri: Ab-initio (temel prensip) hesaplamaları", Doktora Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 137 (2010).
67. Dikici, M., "Katıhal Fiziğine Giriş", **Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları**, Samsun, 1-21 (1993).
68. Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D., "Solid State Physics", **W.B. Saunders Company**, Philadelphia, 1-30 (1976).
69. Martin, R. M., "Electronic Structure", **Cambridge University Press**, Cambridge, 73-85 (2004).

70. İnternet: Go VASP dökümanları “(2009) brillouin zone”
<http://docu.govasp.com/pdf-files/brillouin.pdf> (2010).
71. Lundqvist, S. and March, N. H., “Theory of the Inhomogeneous Electron Gas”, *Plenum Press*, New York, 115-142 (1983).
72. Fermi, E., “A statistical method for determining some properties of the atom. I”, *Rend. Accad.*, 6: 602-7 (1927).
73. Thomas, L.H., “The calculation of atomic fields”, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 23: 542-550 (1927).
74. Fermi, E., “A statistical method for the determination of some properties of atoms. II. Application to the periodic system of the elements”, *Z. Phys.*, 48:73-79 (1928).
75. Hohenberg, P. and Kohn, W., “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.*, 136: B864 (1964).
76. Kohn, W. and Sham, L. J., “Self - Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.*, 140: A1133 (1965).
77. Kaplan, S., “ZrX (X=Zn, Os, Ru, Pt) Bileşiklerinin Sezyum Klorür Yapıda Yapısal, Elektronik ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İle İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 74 (2010).
78. Perdew, J. P., “Density - functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev. B*, 33: 8822-8824 (1986).
79. Hartree, D. R., “The wave mechanics of an atom with non-coulombic centralfield: parts I, II, III”, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24: 89, 111, 426 (1928).
80. Fock, V., “Näherungs methode zur Lösung des quanten-mechanischen Mehrkörper probleme”, *Z. Phys*, 61: 126-148 (1930).
81. Haug, A., “Theoretical Solid State Physics”, *Pergamon*, New York, 20 (1972).
82. Becke, A. D., “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior”, *Phys. Rev. A*, 38: 3098-3100 (1988).
83. Lee, C., Yang, W. and Parr, R. G., “Development of the Colle - Salvetti correlation-energy Formula into a functional of electron density”, *Phys Rev. B*, 37: 785-789 (1988).
84. Perdew, J. P. and Wang, Y., “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Phys. Rev. B*, 45: 13244-13249 (1992).

85. Perdew, J. P., Shevay, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J. and Fiolhais, C., "Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for Exchange and correlation", *Phys. Rev. B*, 46: 6671-6687 (1992).
86. Zhang, Y. and Yang, W., "Comment on: Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett.*, 80: 890 (1998).
87. Perdew, J. P., Burke, K., Ernzenhof, M., "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett.*, 77: 3865-3868 (1996).
88. Srivastava, G. P., "The physics of phonons", *Adam Hilger*, Bristol, 382-387(1990).
89. Burns, G., "Solid State Physics", *Academic Press*, New York, 140-165 (1925).
90. Dudarev, S. L., Botton, G. A., Savrasov, S. Y., Humphreys, C. J. and Sutton, A. P., "Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study", *Phys. Rev. B*, 57: 1505 (1998).
91. Kotani, A. and Yamazaki, T., "Systematic Analysis of Core Photoemission Spectra for Actinide Di-Oxides and Rare-Earth Sesqui-Oxides", *Progress of Theoretical Physics*, 108: 117-131 (1992).
92. Soleyevyev, I. V., Dederichs, P. H. and Anisimov, V. I., "Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of d impurities in Rb", *Phys. Rev. B*, 50: 16861- 16871 (1994).
93. Lichtenstein, A. I., Anisimov, V. I. and Zaanen, J., "Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators", *Phys. Rev. B*, 52: R5467 – R5470 (1995).
94. Rohrbach, A., Hafner, J. and Kresse, G., "Electronic correlation effects in transition-metal sulfides", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15: 979-996 (2003).
95. İnternet: "Ab initio yöntemleri"
www.gazi.edu.tr/web/nkaracan/inorglab/mm.pdf (2010).
96. Marder, M. P., "Condensed Matter Physics", *John Wiley & Sons* , New York, 229 (2000).
97. Deligöz, E., "Bazı İkili (CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi, BBi)Bileşiklerin Yapısal, Elektronik, Elastik, Termodinamik ve Titreşimsel Özelliklerinin Ab Initio Yöntemle İncelenmesi", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 155 (2007).

98. Perdew, J. P. and Zunger, A., “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”, *Phys. Rev. B*, 23: 5048–5079 (1981).
99. Monkhorst, H., Pack, J., “Special points for Brillouin-zone integrations”, *Phys. Rev. B*, 13: 5188-5192 (1976).
100. Murnaghan, F.D., “American Journal of Mathematics”, *Am. J. Math.*, 49:235 (1937).
101. Zoroddu, A., Bernardini, F. and Ruggerone, P., “First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: comparison of local and gradient-corrected density-functional theory”, *Cond. Mat.*, 2 (2000).
102. Haasen, P., “Physical Metallurgy”, *Cambridge University Pres.*, U.K., 78 (1992).
103. Grimvall, G., “Thermophysical Properties of Materials”, *North-Holland*, Amsterdam, 28-29 (1986).
104. Wu, Z., Zhao, E., Xiang, H., Hao, X., Liu, X., Meng, J., “Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles”, *Physical Review B*, 76, 054115 (2007).
105. Pettifor, D. G., “Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics”, *Mater. Sci. Technol.*, 8: 345-349 (1992).
106. Johnson, R. A., “Analytic nearest-neighbor model for fcc metals”, *Phys. Rev. B*, 37: 3924-3931 (1988).
107. Johnston, I., Keler, G., Rollins, R., Spicklemire, S., “Solid State Physics Simulation”, The Consortium for Upper-Level Physics Software, *John Wiley*, New York, 45-49 (1996).
108. İnternet: “Debye ve Erime Sıcaklıkları”
<http://www.dl.ac.uk/MEIS/periodictable> (2010).
109. Özayman, M., Ö. Çiftçi, Y., Çolakoğlu, K., Özışık, H., “A First-Principles Studies of TbBi”, *Azerbaijan Journal of Physics (Fizika)*, 16: 2 (2010).

EKLER

EK-1. VASP paket programının çalışabilmesi için gerekli olan dosyalar.

VASP paket programını çalıştırmak dört giriş dosyasıyla mümkündür. Bunlar POSCAR, INCAR, KPOINTS ve POTCAR dosyalarıdır.

POSCAR

Bu dosyada çalışılan elementin ya da bileşiğin kristal yapısının geometrisi ve atomlarının konumları oluşturulur. Ayrıca denge konumunda bulunan örgü sabitide bu dosyaya eklenir. Aşağıda örnek olarak TbAs bileşiğinin NiAs (B8₁) yapıda POSCAR dosyası verilmiştir.

```
TbAs_BULK                                (çalışılan bileşiğin adı)
  4.1982                                  (örgü sabiti)
0.5 -0.866025403  0.0000                  (kristal yapının örgü geometrisi)
0.5  0.866025403  0.0000
0.0  0.000000000  1.6354

2  2                                      (atom sayısı)
Selective Dynamics
Direct
0.00000000  0.00000000  0.00000000  f f f
0.00000000  0.00000000  0.50000000  f f f
0.33333333  0.66666667  0.25000000  f f f
0.66666667  0.33333333  0.75000000  f f f
```

INCAR

Bu dosya, sistemde hesaplamaya geçmeden önce çalıştığımız bileşiğin hangi özelliğini araştırcağsak o özelliğe ait bilgileri çalışılan malzemeye bağlı olarak belirler. Örnek bir INCAR dosyası aşağıda verilmiştir.

EK-1. (Devam) VASP paket programının çalışabilmesi için gerekli olan dosyalar.

SYSTEM = TbAs BULK

ISTART = 0

ICHARGE = 2

ISYM = 2

NSW = 0

IBRION = 1

EDIFF = 1E-6

ENCUT = 550

NBANDS = 36

POTIM = 0.05

Bu nitelikler çalışılan malzemeye ve incelenecek özelliklere göre değişebilir.

KPOINTS

Bu dosyada, Brillouin bölgesinde kaç tane k noktasının kullanacağı yazılır. Aşağıda örnek bir KPOINTS dosyası verilmiştir.

Monkhorst

0

Monkhorst

15 15 11

0 0 0

POTCAR

Bu dosyada, sistemimizde bulunan elementlerin pseudo potansiyellerini çalışılan malzemeye göre seçerek POTCAR dosyası altında birleştiririz. Örnek olarak Tb elementinin pseudo potansiyeli aşağıda verilmiştir.

EK-1. (Devam) VASP paket programının çalışabilmesi için gerekli olan dosyalar.

Tb_s (soft)

9.000000000000000000

Parameters from PSCTR are:

VRHFIN = Tb : [core=Xe4]

LEXCH = 91

EATOM = 641.4663 eV, 47.1464 Ry

TITEL = Tb_s (soft)

LULTRA = F use ultrasoft PP ?

IUNSCR = 1 unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no

RPACOR = 2.300 partial core radius

POMASS = 158.925; ZVAL = 9.000 mass and valenz

RCORE = 3.000 outmost cutoff radius

RWIGS = 3.000; RWIGS = 1.588 wigner-seitz radius (au A)

ENMAX = 155.659; ENMIN = 116.745 eV

RCLOC = 2.306 cutoff for local pot

LCOR = T correct aug charges

LPAW = T paw PP

EAUG = 280.305

DEXC = -.029

RMAX = 3.696 core radius for proj-oper

RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere

RDEP = 3.125 core radius for depl-charge

QCUT = -3.382; QGAM = 6.745 optimization parameters

Description

1	E	TYP	RCUT	TYP	RCUT
0	.000	23	3.000		
0	.500	23	3.000		
1	.000	23	3.000		

EK-1. (Devam) VASP paket programının çalışabilmesi için gerekli olan dosyalar.

```

1    .000    23    3.000
2    .000    23    3.000
2    .000    23    3.000

```

Error from kinetic energy argument (eV)

NDATA = 100

STEP = 20.000 1.050

66.0	63.0	61.5	58.4	56.8	53.6	50.4
45.6	42.4	40.8	37.7	34.7	31.7	28.9
23.7	21.3	19.0	15.9	14.0	12.3	9.98
7.41	5.83	4.52	3.78	2.86	2.12	1.54
773	.532	.359	.240	.140	.948E-01	.607E-01
372E-01	.320E-01	.282E-01	.244E-01	.205E-01	.165E-01	.127E-01
661E-02	.474E-02	.372E-02	.329E-02	.298E-02	.273E-02	.235E-02
346E-03	.260E-03	.199E-03	.168E-03	.153E-03	.143E-03	.122E-03
219E-04	.197E-04	.160E-04	.124E-04	.108E-04	.102E-04	.884E-04
577E-05	.541E-05	.476E-05	.383E-05	.319E-05	.300E-05	.259E-05
184E-05	.170E-05	.136E-05	.117E-05			

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖZAYMAN, Merve
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 19.07.1984, Kütahya
 Medeni hali : Bekâr
 e-mail : merve_ozayman@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	2011
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Fizik Bölümü	2008
Lise	Kütahya Lisesi	2002

Yabancı Dil

İngilizce

Kongre Sunumları

- Özayman M., Çiftçi Y. Ö., Çolakoğlu K. ve Deligöz E., “ A First-Principles Studies of TbSb ”, Türk Fizik Derneği, 26. Uluslararası Fizik Kongresi, 24-27 Eylül 2009 Bodrum/Muğla, Türkiye.
- Özayman M., Çiftçi Y. Ö., Çolakoğlu K. ve Bayhan Ü., “ TbN Bileşiğinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Termodinamik Özelliklerinin Ab-initio Yöntemle İncelenmesi ”, 16. Yoğun Madde Fiziği - Ankara Toplantısı, Gazi Üniversitesi, 6 Kasım 2009.

3. Özayman M., Çiftçi Y. Ö., Çolakoğlu K. ve Deligöz E., “ TbP Bileşiğinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Termodinamik Özelliklerinin Ab-initio Yöntemle İncelenmesi”, Adım Fizik Günleri-I, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar, 21-22 Mayıs 2010.
4. Özayman M., Çiftçi Y. Ö., Çolakoğlu K. ve Özışık H., “ A First-Principles Studies of TbBi ”, International Conferance ‘Physics 2010’, 30 Mayıs-2 Haziran, Bakü/Azerbeycan.
5. Özayman M., Çiftçi Y. Ö., Çolakoğlu K. ve Deligöz E., “ A First-Principles Studies of TbAs ”, Türk Fizik Derneği, 27. Uluslararası Fizik Kongresi, 14-17 Eylül 2010, İstanbul, Türkiye.
6. Özayman M., Çiftçi Y. Ö., Çolakoğlu K. ve Deligöz E., “ CaIn Bileşiğinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Termodinamik Özelliklerinin Ab-initio Yöntemle İncelenmesi ”, 17. Yoğun Madde Fiziği - Ankara Toplantısı, Ankara Üniversitesi, 5 Kasım 2010.