



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK
ANABİLİM DALI**

**TiSiSb, TiGeSb, ZrSiSb, ZrGeSb, HfSiSb ve HfGeSb
BİLEŞİKLERİNİN ELASTİK, ELEKTRONİK VE TİTREŞİMSEL
ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ümit Fuat ÖZYAR

**DANIŞMAN
Doç. Dr. Engin DELİGÖZ**

AKSARAY, 2014

T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KABUL ve ONAY BELGESİ

Ümit Fuat ÖZYAR'ın TiSiSb, TiGeSb, ZrSiSb, ZrGeSb, TiSiSb ve TiGeSb bileşiklerinin elastik, elektronik ve titreşimsel özellikleri başlıklı lisansüstü tez çalışması, aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalında **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Doç Dr. Engin Deligöz (Aksaray Üniversitesi)

Üye : Prof. Dr. Kemal Çolakoğlu (Gazi Üniversitesi)

Üye : Doç Dr. Engin Ateşer (Aksaray Üniversitesi)

Tezin Savunulduğu Tarih : 30.05.2014

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Selçuk REİS
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

TiSiSb, TiGeSb, ZrSiSb, ZrGeSb, HfSiSb ve HfGeSb bileşikleri antimon içeren üçlü bileşikler grubundadırlar. Bunlardan TiGeSb, ZrGeSb ve HfGeSb bileşiklerinin sentezi yapılmış olup, uygun termoelektrik özelliklerinden dolayı teknolojik ve endüstriyel uygulamalarda kullanılması beklenmektedir. Ancak bu malzemelerin teknolojide sağlıklı bir şekilde kullanılabilmeleri onların temel durum özelliklerinin detaylı bir şekilde incelenmesi ile mümkündür.

Deneysel olarak, bu bileşiklerin temel durum özellikleri doğrudan ölçülebilmektedir. Ayrıca, bu özellikler teorik yaklaşımlarla da hesaplanabilmektedir. Hatta bazı parametreler doğrudan ölçülemese bile, bunları teorik yaklaşımlarla elde etmek mümkündür. Çoğu zaman yüksek basınç, yüksek sıcaklık gibi bazı durumlara deneysel imkânlar ile ulaşmak mümkün değildir. Bu sebeplerden dolayı genelde, teorik çalışmalar deneysel çalışmaların bir aracı durumuna gelmiştir. Teoriksel bir yaklaşım olan temel prensipler yöntemi ile hesaplanan fiziksel özellikler, hemen hemen deneylerden elde edilen sonuçlarla uyum içinde olur. Hatta deneysel olarak ölçülemeyen fiziksel özellikler için de “doğruya yakın” bir referans olarak kabul edilir.

TiSiSb, TiGeSb, ZrSiSb, ZrGeSb, HfGeSb ve HfSiSb bileşiklerinin elastik, mekaniksel ve titreşimsel özellikleri ile ilgili literatürde herhangi bir bilgi bulunmamaktadır. Bu özelliklerinin belirlenmesi, bileşiklerin teknolojik uygulamaları açısından oldukça önemlidir. Bu tür malzemelerin karakterizasyonlarının önceden bilinmesi, uygun olmayanların elenmesi ve amaçlanan özelliklerin iyileştirilmesine yardımcı olduğundan zaman ve kaynak israfını azaltmaktadır.

Bu tez çalışması Aksaray Üniversitesi BAP Birimi tarafından 2013-58 no'lu ve “ZrSiSb, ZrGeSb, TiSiSb ve TiGeSb bileşiklerinin elastik, elektronik ve titreşimsel özelliklerinin temel prensipler yöntemiyle incelenmesi” başlıklı proje kapsamında desteklenmiştir.

Ümit Fuat ÖZYAR
AKSARAY, 2014

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında ve yüksek lisans öğrenimim boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen; bilgi ve deneyimini sabırla benimle paylaşan çok değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Engin DELİGÖZ'e teşekkür ederim.

Çalışmalarımın her aşamasında benden bilgi ve yardımını esirgemeyen, her alanda desteğini yanımda hissettiğim Sayın Yrd. Doç. Dr. Hacı ÖZİŞİK'a ve teşekkürü bir borç bilirim.

Bugüne kadar bana maddi ve manevi her konuda destek vererek sabırlarını esirgemeyen sevgili eşime ve kızıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖNSÖZ.....	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER DİZİNİ	xi
KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL ÖZELLİKLER	3
2.1. Kristal Yapılar	3
2.2. Elastik Sabitler	6
2.3. Mekaniksel Özellikler	9
2.3.1. Bulk modülü	9
2.3.2. Young modülü	10
2.3.3. Shear modülü	11
2.3.4. Poisson oranı.....	12
2.3.5. Anizotropi faktörü	13
2.3.6. Debye sıcaklığı ve ses hızı	14
2.3.7. Sertlik.....	15
2.3.8. B/G oranı.....	16
2.4. Örgü Dinamiği.....	16
3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ KURAMI.....	30
3.1. Çok Cisim Problemi	30
3.1.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı	30
3.2. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları	31

3.2.1.Hartree yaklaşımı	31
3.2.2. Hartree-Fock yaklaşımı.....	32
3.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları	33
3.3.1. Thomas-Fermi-Dirac yaklaşımı	33
3.3.2. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi	34
3.3.3. Hohenberg-Kohn yaklaşımı	35
3.3.4. Kohn-Sham yaklaşımı	38
3.3.5. Yerel yoğunluk yaklaşımı	40
3.3.6. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı.....	42
3.3.7. LDA ve GGA yaklaşımlarının sınırları	44
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	46
4.1. Yapısal Özellikler.....	46
4.2. Elastik Özellikler	51
4.3. Elektronik Özellikler	70
4.3.1. Elektronik band yapısı	70
4.3.2. Durum yoğunluğu hesaplamaları	74
4.4. Titreşimsel Özellikler	78
4.5. Termodinamik Özellikler	83
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	87
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	94

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TiSiSb, TiGeSb, ZrSiSb, ZrGeSb, HfSiSb ve HfGeSb BİLEŞİKLERİNİN ELASTİK,
ELEKTRONİK VE TİTREŞİMSSEL ÖZELLİKLERİ

Ümit Fuat ÖZYAR

T.C.

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Engin DELİGÖZ

Bu tez çalışmasında, tetragonal yapıdaki TiSiSb, TiGeSb, ZrSiSb, ZrGeSb, HfSiSb ve HfGeSb bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve titreşimsel özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayanan temel prensipler yöntemiyle incelendi. Bileşiklerin örgü parametreleri, bant yapıları, elastik sabitleri, bulk modülleri, Young modülleri ve shear modülleri, Poisson oranları, sertlikleri, Debye sıcaklıkları, ses hızları, anizotropi faktörleri, fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunlukları hesaplandı ve yorumlandı. Ayrıca bazı mekaniksel özelliklerin basınç altında değişimleri ve yönelimlere bağlılıkları incelendi. Aynı zamanda literatürde mevcut olan deneysel verilerle karşılaştırma yapıldı. Tüm bileşikler mekaniksel ve dinamiksel kararlılık göstermektedir.

2014, 94 Sayfa

Anahtar Kelimeler : Ab initio, Mekaniksel özellikler, Elastik anizotropi, Titreşimsel özellikler, Elektronik özellikler.

ABSTRACT

Master of Science

THE ELASTIC, ELECTRONIC AND VIBRATIONAL PROPERTIES OF TiSiSb,
TiGeSb, ZrSiSb, ZrGeSb, HfSiSb AND HfGeSb COMPOUNDS

Ümit Fuat ÖZYAR

T.R.

Aksaray University Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Engin DELİGÖZ

In this study of the structural, electronic, elastic and vibrational properties of TiSiSb, TiGeSb, ZrSiSb, ZrGeSb, HfSiSb and HfGeSb compounds in tetragonal structure have been investigated by using the first principles method based on density functional theory. The lattice parameters, band structures, elastic constants, bulk modulus, Young's modulus, shear modulus, poisson's ratios, hardness, Debye temperatures, sound velocities, anisotropy factors, phonon dispersion curves, and density of states for these compounds have been calculated and commented. Furthermore, the pressure and directional dependence of some mechanical properties have been analyzed. We have also made some comparisons with the available experimental data. The all compounds exhibit mechanical and dynamical stability.

2014, 94 pages

Keywords : Ab initio, Mechanical properties, Elastic anizotropy, Electronic properties, Vibrational properties.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Wigner-Seitz ilkel hücresi.....	4
Şekil 2.2. İki boyutlu kristalin örgü noktaları.....	5
Şekil 2.3. Bravais örgüleri.....	6
Şekil 2.4. Basınç etkisi altında katıda gerçekleşen sıkışma.....	9
Şekil 2.5. Bir çubuğun kuvvet altında boyca uzaması.....	10
Şekil 2.6. Bir kristalin shear modülüne göre şekil değişimi.....	11
Şekil 2.7. Tek boyutta tek atomlu bir örgüdeki titreşimler.....	16
Şekil 2.8. Atomların enine dalga hareketi.....	20
Şekil 2.9. Bir atomlu örgüde dispersiyon eğrisi.....	21
Şekil 2.10. Tek boyutta iki atomlu örgü.....	22
Şekil 2.11. İki atomlu örgü için fonon dispersiyon eğrisi.....	24
Şekil 2.12. $k=0$ 'da iki-atomlu doğrusal bir örgüdeki optik ve akustik dalgaların titreşimi.....	25
Şekil 2.13. Akustik ve optik dallar için B/A genlik oranlarının k ile değişimi	26
Şekil 2.14. Bir boyutlu zincir için klasik ve kuantum mekaniksel enerjilerin kıyaslanması.	28
Şekil 4.1. XYSb bileşiklerinin kristal yapısı.....	47
Şekil 4.2. XYSb bileşikleri için hesaplanan enerji-hacim eğrileri.....	48
Şekil 4.3. Elastik sabitlerin basınç altında değişimi.....	53
Şekil 4.4. Bulk modülünün basınç altında değişimi.	60
Şekil 4.5. Shear modülünün basınç altında değişimi.	60
Şekil 4.6. Young modülünün basınç altında değişimi.	61
Şekil 4.7. Sertliğin basınç altında değişimi.....	61
Şekil 4.8. Poisson oranının basınç altında değişimi.	62
Şekil 4.9. Ortalama ses hızının basınç altında değişimi.	62
Şekil 4.10. Debye sıcaklığının basınç altında değişimi.	63
Şekil 4.11. Sıkışabilirliğin yönelime bağlılığı.....	64
Şekil 4.12. Young modülünün yönelime bağlılığı.....	65
Şekil 4.13. Shear modülünün yönelime bağlılığı.....	66
Şekil 4.14. Sıkışabilirliğin üç boyutta gösterimi.....	67
Şekil 4.15. Shear modülünün üç boyutta gösterimi.....	68

Şekil 4.16. Young modülünün üç boyutta gösterimi.....	69
Şekil 4.17. TiSiSb için elektronik band yapısı.....	71
Şekil 4.18. TiGeSb için elektronik band yapısı.....	71
Şekil 4.19. ZrSiSb için elektronik band yapısı.....	72
Şekil 4.20. ZrGeSb için elektronik band yapısı.....	72
Şekil 4.21. HfSiSb için elektronik band yapısı.....	73
Şekil 4.22. HfGeSb için elektronik band yapısı.....	73
Şekil 4.23. TiSiSb için hesaplanan ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.....	74
Şekil 4.24. ZrSiSb için hesaplanan ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.....	75
Şekil 4.25. HfSiSb için hesaplanan ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.....	75
Şekil 4.26. TiGeSb için hesaplanan ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.....	76
Şekil 4.27. ZrGeSb için hesaplanan ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.....	77
Şekil 4.28. HfGeSb için hesaplanan ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.....	77
Şekil 4.29. TiSiSb için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrileri.....	79
Şekil 4.30. TiGeSb için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrileri.	80
Şekil 4.31. ZrSiSb için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrileri.....	80
Şekil 4.32. ZrGeSb için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrileri.....	81
Şekil 4.33. HfSiSb için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrileri.....	81
Şekil 4.34. HfGeSb için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrileri.....	82
Şekil 4.35. TiSiSb bileşiğinin iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	84
Şekil 4.36. TiGeSb bileşiğinin iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	84
Şekil 4.37. ZrSiSb bileşiğinin iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	85
Şekil 4.38. ZrGeSb bileşiğinin iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	85

Şekil 4.39. HfSiSb bileşiğinin iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	86
Şekil 4.40. HfGeSb bileşiğinin iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	86

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 4.1. XYSb bileşikleri için hesaplanan atomik koordinatlar.....	47
Çizelge 4.2. XYSb bileşikleri için hesaplanan örgü sabitleri (a ve c , Å), bulk modülü (B , GPa) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi (B') ve diğer çalışmalar.....	51
Çizelge 4.3. XYSb bileşikleri için hesaplanan elastik sabitler (C_{ij} , GPa).....	52
Çizelge 4.4. XYSb bileşikleri için hesaplanan bulk modülü (B , GPa), shear modülü (G , GPa), Young modülü (Y , GPa), poisson oranı (ν), B/G oranı, sertlik (H_v , GPa), yoğunluk (ρ , g/cm ³), Debye sıcaklığı (θ_D , K), boyuna ses hızı (v_l , m/s), enine ses hızı (v_t , m/s) ve ortalama ses hızı (v_m , m/s), anizotropi faktörleri (A_1 , A_2 , A_3), bulk (A_B) ve shear (A_G) modüllerinin elastik anizotropi değerleri.....	57
Çizelge 4.5. XYSb bileşikleri için gama noktasında hesaplanan fonon frekans değerleri.....	82

SİMGELER DİZİNİ

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

A	Anizotropi
A_B	Bulk modülünün elastik anizotropi yüzdesi
A_G	Kayma modülünün elastik anizotropi yüzdesi
B	Bulk modülü
B'	Bulk modülünün basınca göre birinci türevi
B_R	Bulk modülünün alt sınırı
B_V	Bulk modülünün üst sınırı
C_{ij}	Elastik sabitler
ε_{ij}	Zorlanma tensörü
E	Young's modülü
F	Kuvvet
G	Shear modülü
G_R	Shear modülünün alt sınırı
G_V	Shear modülünün üst sınırı
H	Sertlik
h	Planck sabiti
k_B	Boltzman sabiti
g_t	Boyuna ses hızı
g_m	Ortalama ses hızı
g_t	Enine ses hızı
V	Hacim
ρ	Yoğunluk
σ_{ij}	Zor tensörü
ν	Poisson oranı
θ_D	Debye sıcaklığı
v_p	Faz hızı
v_g	Grup hızı
F_s	Sürtünme kuvveti

KISALTMALAR DİZİNİ

1D	1 boyutlu
2D	2 boyutlu
3D	3 Boyutlu
DFT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
DOS	Durum yoğunluğu
E_{xc}	Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
GGA	Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı
LDA	Yerel yoğunluk yaklaşımı
VASP	Vienna Ab initio simulation package

1. GİRİŞ

Antimon (Sb) metalik, çok sert, son derece kırılğan, parlak, gümüş-beyaz renkli, kristal bir elementtir. Isıl ve elektriksel iletkenliği ise düşüktür. Son yıllarda antimonun; titanyum, silisyum, germanyum ve zirkonyum gibi elementlerle oluşturduğu üçlü bileşikler üzerine teorik ve deneysel olarak birçok çalışma yapılmıştır. Bu tip bileşikler uygun termoelektrik özelliklerinden dolayı teknoloji açısından önemli bileşiklerdir.

Termoelektrik malzemeler, genellikle yüksek elektriksel iletkenliğe, büyük Seebeck katsayısına ve düşük ısı iletkenliğine sahip malzemelerdir (Bell, 2008; Snyder ve Toberer, 2008; Peng-Xian ve Ling-Bo, 2013). Bu malzemeler birçok teknolojik ve endüstriyel alanlarda farklı uygulamalara sahiplerdir. Son yıllarda bu tip malzemeler üzerine pek çok deneysel ve teoriksel çalışma yapılmıştır (Bell, 2008; Snyder ve Toberer, 2008; Peng-Xian ve Ling-Bo, 2013; Lam ve Mar, 1997; 2009; Dashjav ve Kleinke, 2002; Soheilnia vd., 2007). Termoelektrik özellikler taşıyıcı yoğunluğu, hareketlilik, taşıyıcıların etkin kütlesi, yasak enerji aralığı, bağlanma karakteri gibi özelliklerinden belirlenir (Peng-Xian ve Ling-Bo, 2013). Genellikle çok küçük yasak enerji aralığına sahip malzemelerdir. Bu parametreler ise elektronik yapı ve örgü dinamiği gibi özelliklerden belirlenir (Peng-Xian ve Ling-Bo, 2013).

ZrGeSb, TiGeSb ve HfGeSb bileşikleri antimon içeren üçlü bileşikler grubuna dahil olup, uygun termoelektrik özelliklerinden dolayı teknolojik ve endüstriyel uygulamalarda kullanılması beklenmektedir. Bu bileşikler üzerine çok az sayıda deneysel çalışma bulunmaktadır. ZrGeSb (Lam ve Mar, 1997), TiGeSb (Lam ve Mar, 2009) ve HfGeSb (Dashjav ve Kleinke, 2002) bileşiklerinin tetragonal yapıda sentezi yapılmıştır. Tez çalışmamıza konu olan ZrSiSb, TiSiSb, ve HfSiSb bileşikleri üzerine ise literatürde şu ana kadar hiçbir çalışma bulunmamaktadır. ZrGeSb ve TiGeSb üzerine yapılan çalışmalarda (Lam ve Mar, 1997; 2009; Dashjav ve Kleinke, 2002; Soheilnia vd., 2007) kristal yapıları, bazı elektronik ve termoelektrik özellikleri incelenmiştir.

Kuantum mekaniğine dayalı hesaplama yöntemi olan ab-initio yöntemi son yıllarda oldukça popüler olmuştur. Bunun nedeni, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilmesidir. Bununla birlikte deneysel çalışma yapmanın çok zor olduğu kristallerin fiziksel özellikleri bu metotlarla belirlenerek, teknolojinin kullanımına

sunulabilir. Bu yöntem ile hesaplanan fiziksel özellikler, hemen hemen deneylerden elde edilen sonuçlarla uyum içinde olur. Bu şekilde yapılan teorik çalışmalar hem deneysel çalışmalara göre daha az masraflı ve daha hızlı olmakta hem de deneysel çalışmaların başarıya ulaşma olasılığını büyük oranda artırmaktadır.

Bu tez çalışmasında ZrSiSb, ZrGeSb, TiSiSb, TiGeSb, HfGeSb ve HfSiSb bileşiklerinin yapısal parametreleri, elektronik band yapıları, toplam ve ayrıntılı durum yoğunlukları, elastik sabitleri, bazı mekaniksel özellikleri, fonon dispersiyon eğrileri, fonon durum yoğunlukları temel prensipler yöntemi ile genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı altında hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar mevcut deneysel bulgularla karşılaştırılmış ve yorumlanmıştır. İncelediğimiz özelliklerin gelecekte yapılacak araştırmalar için bir referans teşkil edeceğini beklemekteyiz.

2. TEMEL ÖZELLİKLER

2.1. Kristal Yapılar

Bir katı, dışarıdan bakıldığında sürekli ve sert bir cisim olarak görünse de, deneyler katıların atomlar veya atom gruplarının oluşturduğu temel birimlerin düzenli tekrarı ile oluştuğunu göstermektedir. Bu temel birimler, katının içerisinde rastgele değil, birbirlerine göre oldukça düzenli konumlarda bulunurlar. Atom veya atom gruplarının böyle bir düzen içinde yerleştiği katı cisimlere kristal denir. Kısaca kristal, atomların üç boyutlu ve periyodik dizilişidir (Dikici, 1993). Bir kristal yapıda atomların denge konumları, kristal boyunca aynı desen tekrar edecek şekilde düzenlenir. Bu düzende atomların yerleri kolay bir şekilde belirlenebilir. Pek çok kristalin atomik yapısı yüksek bir simetriye sahip olması ile karakterize edilebilir ve çoğu zaman kristal yapılar gösterdikleri simetriye göre sınıflandırılır (Deligöz, 2007).

Üç boyutlu bir kristalde bir örgü, $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlanır. Buna göre $\mathbf{r}$ konumlu bir yerdeki atomdan baktığımızda kristalin görünümü nasıl ise, $\mathbf{r}'$ konumlu bir yerde de aynı olur ve konum vektörü,

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

şeklinde verilir. Buradaki n_1 , n_2 ve n_3 her değeri alabilen üç tamsayıdır. Herhangi iki $\mathbf{r}$ ve $\mathbf{r}'$ noktalarından bakıldığında, atomların dizilişi aynı olacak şekilde (n_1 , n_2 ve n_3) tamsayı üçlüsü bulunabiliyorsa $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ ve $\mathbf{a}_3$ vektörlerine ilkel öteleme vektörleri denir (Kittel, 1996). Buna göre kristalin yapıtaşı olabilecek en küçük hücre, bu ilkel örgü vektörleri ile oluşturulur.

Öteleme, kristallerin önemli bir özelliğidir. Tüm öteleme seti (takımı) uzayda bir örgü oluşturur ve bu uzaydaki herhangi bir ötelenme, ilkel vektörlerin tam-katları olarak,

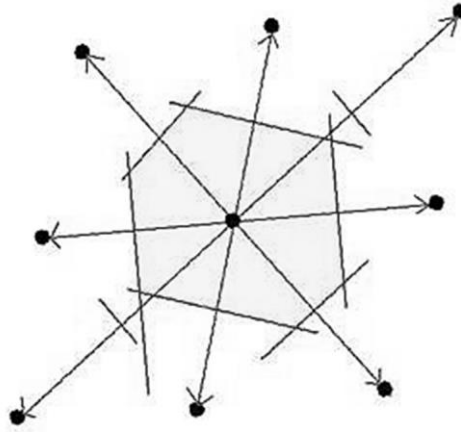
$$\mathbf{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.2)$$

ile gösterilen bir kristal öteleme vektörü ile tanımlanır. Örgü üzerindeki herhangi iki nokta bu tür vektörlerle birbirine ötelenebilir. $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ ve $\mathbf{a}_3$ ilkel eksenleriyle tanımlanan prizmaya ilkel hücre adı verilir. İlkel hücre, kristal öteleme işlemini tekrarlamak

suretiyle tüm uzayı doldurur (Kittel, 1996). Bu hücre aynı zamanda en küçük hacimli hücredir ve bu hacim;

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

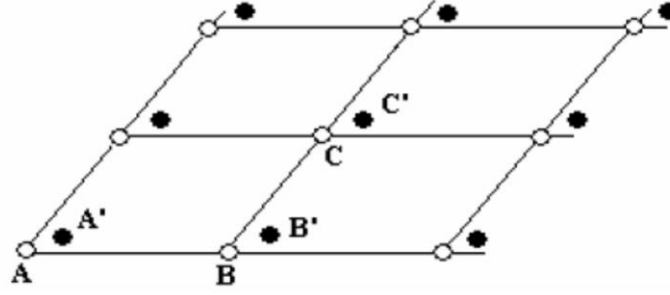
şeklinde ifade edilir. Başka bir ilkel hücre türü de Wigner-Seitz hücresidir. Bu hücre orijine göre simetrik ve mümkün olan en küçük alanlı hücredir. Düzlemde böyle bir hücreyi kurmak için, merkez olarak bir örgü noktası seçilir ve bu noktadan öteki en yakın diğer örgü noktalarına bir çizgi çizilir. Bunu izleyen her çizginin orta dikmeleri çizilir. Bu doğruların kapattığı bölge Wigner-Seitz hücresi olarak bilinir.



Şekil 2.1. Wigner-Seitz ilkel hücresi

(Kaynak: <http://www.lcst-cn.org/Solid%20State%20Physics/Ch24.html>)

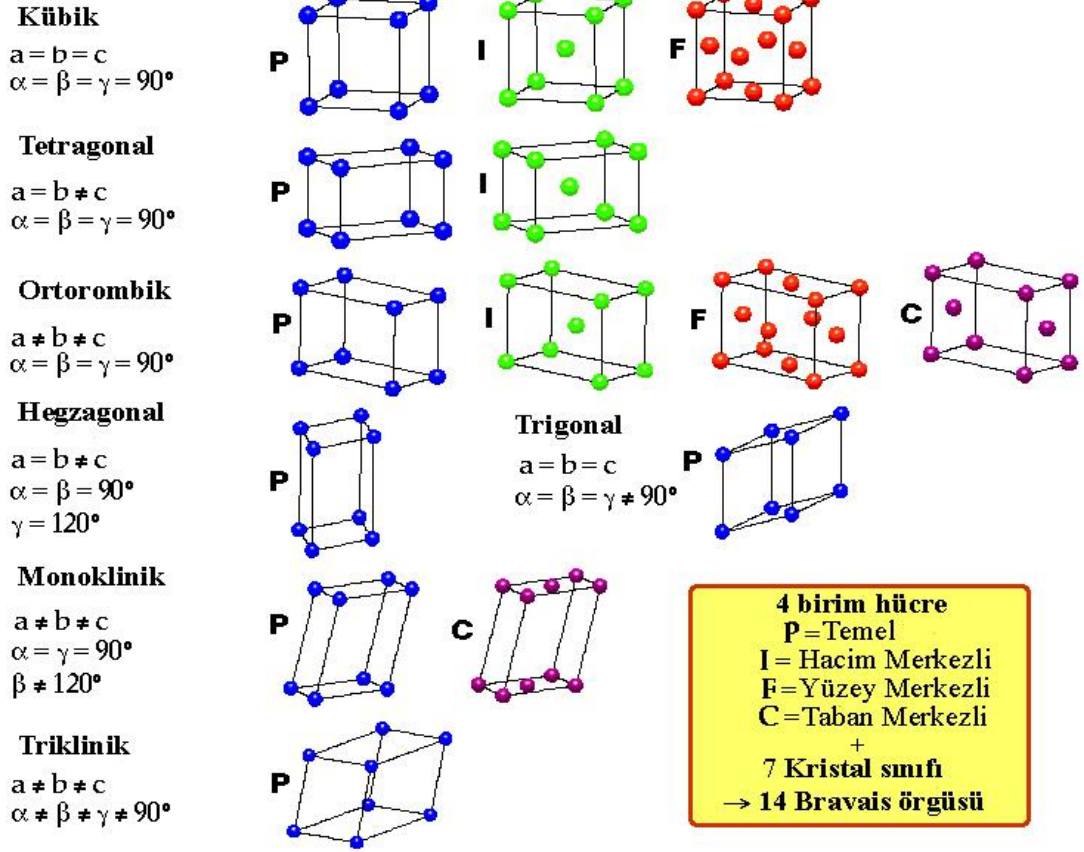
İlkel birim hücredeki atomların konumlarına ve tiplerine temel (motif) denir. Motifi tekrarlayarak periyodik kristali tümü ile oluşturan ötelenme işlemlerinin tümü, Bravais örgüsü denilen bir noktalar dizisi oluşturur.



Şekil 2.2. İki boyutlu kristalin örgü noktaları (Gezci, 1991)

Bir Bravais örgüde bütün örgü noktaları eşdeğerdir ve bunun sonucu olarak da kristaldeki bütün atomların aynı cins olması gerekir. Bravais olmayan örgüde, örgü noktalarının bazıları eşdeğer, bazıları da eşdeğer değildir. Bu durum Şekil 2.2’de gösterilmektedir. Şekildeki A, B, C,... örgü noktaları birbirine eşdeğerdir. Aynı şekilde A', B', C',... örgü noktaları da kendi aralarında eşdeğerdir. Bunun yanında A ve A', B ve B' gibi noktalar eşdeğer değildirler. A dan A'ne giden bir öteleme altında örgü değişmez değildir. Bu durum A ve A' atomları ister aynı cins ister farklı cins olsun hep aynıdır. Bir kristal için, Kristal yapı: Bravais örgü + temel ile verilir (Martin, 2004).

Bravais örgü sınıflandırmasında birim hücrenin şekil ve simetrisine bağlı 7 kristal sistem içinde gruplandırılır. Bunlar triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal ve hekzagonal kristal sistemleridir (Dikici, 1993) (Şekil 2.3). Denklem (2.2)’deki $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ ve $\mathbf{a}_3$ vektörleri kristalin eksenlerini oluşturur. Bu vektörler birbirine dik olabileceği gibi aralarında birbirinden farklı açılarda olabilir. Vektör uzunlukları ile açıların kristale göre değişmesi kristalin özelliğini belirler. Vektör uzunluklarının birbirine eşit ya da eşit olmama durumları ile aralarındaki açıların farklı durumları göz önüne alındığında 14 değişik şekil ortaya çıkacaktır (Durlu, 1992).



Şekil 2.3. Bravais örgüleri

2.2. Elastik Sabitler

Esneklik, bir kristalin dıştan gelen bir etkiye karşı gösterdiği tepkidir. Elastik sabitler en yakın komşu atom arasındaki bağın şiddeti hakkında önemli bilgiler verir. Bu yüzden, esneklik sabitlerinin doğru bir şekilde hesaplanmasından elde edilen bilgiler, kristalin makroskobik mekaniksel özelliklerinin anlaşılmasında çok önemli rol oynar. Küçük atomik yer değiştirmeler için atom içi kuvvetlerin titreşim yapısı, katıların makroskobik davranışına da bir anlam kazandırır (Deligöz, 2007).

Bir katının sıkışması veya genişmesi, esneklik sınırı geçilmediği sürece kristalin yüzeyine uygulanan kuvvetle orantılıdır. Yüzeye uygulanan kuvvet, zor (σ) tensörü ile; katının şeklinde oluşan değişme, zorlanma (ϵ) tensörü ile ifade edilir. Bu iki tensörü birbirine bağlayan katsayıya esneklik sabiti (C) denir. Katının önemli mekanik özellikleri bu sabitlere bağlıdır (Deligöz, 2007).

Malzemeye kuvvet uygulandığında, metalik kristaller deforme olur ve uygulanan kuvvetin büyüklüğüne göre şekli bozulabilir. Metalik olmayanlar ise deforme olmalarına karşılık kuvvet ortadan kalktığında eski haline gelebilir.

Yukarıdaki tanımlamalar ışığında zorlanma ile zor arasında,

$$\sigma = C \epsilon \quad (2.4)$$

bağıntısı vardır. Buradaki C elastik sabiti gerçek anlamda cisme uygulanan kuvvet sonucunda malzemenin verdiği tepkidir (ya da bozulma miktarıdır) (Serway ve Beichner, 2011).

Denklem (2.4)'de kuvvetin yönü i ve etki ettiği yüzeyi j ile ifade edersek,

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (2.5)$$

genel ifadesine ulaşırız. 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.

Denklem (2.5)'de yer alan C esneklik 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.

Malzeme üzerine etki eden kuvvet herhangi bir alanı etkiler. Bu nedenle zor örneğin σ_{ij} şeklinde ifade edilir. Zorlanma da o zaman ϵ_{kl} olur. Böylece genel denklemimiz;

$$\sigma_{ij} = \sum C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (2.6)$$

olacaktır. Burada i ve j 1,2,3,4,5,6 olarak alınırsa;

$$\begin{array}{cccccc}
C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\
C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\
C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\
C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\
C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\
C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66}
\end{array}$$

matrisine ulaşılır.

Tetragonal yapıda elastik sabitler ise (Nguyen ve Pettifor, 1999);

$$\begin{array}{cccccc}
C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\
C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\
C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66}
\end{array}$$

şeklinde tanımlanır.

Bir kristalin mekaniksel olarak kararlı olabilmesi için ikinci mertebeden elastik sabitlerinin pozitif olması gerekir. Born kararlılık kriteri olarak bilinen bu tanıma göre tetragonal yapılar için (Wallace, 1972) kararlılık ilkesi;

$$\begin{aligned}
C_{11}-C_{12}>0, \quad C_{11}-2C_{13}+C_{33}>0, \quad C_{11}>0, \quad C_{11}>0, \quad C_{33}>0, \\
C_{44}>0, \quad C_{66}>0, \quad 2C_{11}+2C_{12}+4C_{13}+C_{33}>0
\end{aligned} \tag{2.7}$$

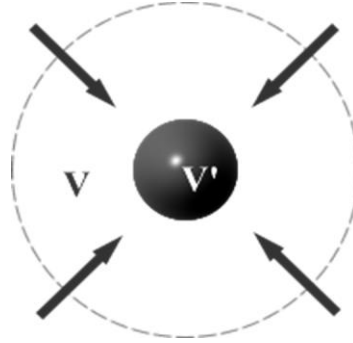
şeklindedir.

Temel prensipler toplam enerji yönteminden yararlanarak elastik sabitler hesaplanabilir. Kullanılan yöntemlerden biri malzemenin birim hacmini değiştirmeyecek kadar küçük ve belirli bir deformasyon uygulamaktır. Diğer yöntem ise Hooke Yasası yardımıyla yani zor-zorlanma ilişkisindeki orantı katsayısını ele almaktır. Bu çalışmada ikinci yöntem kullanılarak elastik sabitler hesaplanmıştır.

2.3. Mekaniksel Özellikler

2.3.1. Bulk modülü

Kristalin bir dış basınç etkisi altında hacminde oluşacak değişime karşı gösterdiği dirence bulk modülü denir. Bulk modülü, özellikle kübik kristallerin sertliğini gösteren önemli özelliktir. Bulk modülü, malzemenin sertliği ile doğrudan ilişkili olduğu için basınç ile değişimi önemlidir.



Şekil 2.4. Basınç etkisi altında katıda gerçekleşen sıkışma

Bir kristalin bozulması sırasında hacmi değişirken şekli aynı kalır. Hacim zoru yüzeye uygulanan dik kuvvetin (F) alana (A) oranı olarak tanımlanır: $P=F/A$. Buradaki P basınçtır. Malzemeye uygulanan basınç ne kadar değişirse hacim de o oranda değişecektir: $\Delta P= \Delta F/\Delta A$. Hacim zorlanması, hacimdeki değişimin ilk hacme oranına eşittir. Böylece hacimdeki küçülme yani bulk modülü,

$$B = \frac{\text{Hacim zoru}}{\text{Hacim zorlanması}} = - \frac{F/A}{\Delta V/V_i} = - \frac{\Delta P}{\Delta V/V_i} \quad (2.8)$$

şeklinde tanımlanır. Tanımdaki eksi işareti B 'nin artı işaretli olmasını sağlamak için kullanılmıştır. Basınçtaki artma (artı ΔP), hacim küçülmesine (eksi ΔV) neden olur. Bulk modülünün tersine ise sıkışabilirlik denir (Serway ve Beichner, 2011).

Tetragonal yapı için bulk modülü aşağıda verilen denklemlerden hesaplanır (Hill, 1952). Bu hesaplamada Bulk modülü Voight adı verilen üst sınır (B_V) ve Reuss adı verilen alt sınır (B_R) olmak üzere (Wu Z. vd., 2007) iki sınırın ortalaması alınarak hesaplanır (Dieter, 1988).

$$B_v = \frac{2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}}{9} \quad (2.9)$$

$$B_R = \frac{C^2}{M} \quad (2.10)$$

$$B = \frac{B_v + B_R}{2} \quad (2.11)$$

Denklem (2.10)'daki M ve C^2 sabitleri ise;

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (2.12)$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12}) C_{33} - 2C_{13}^2 \quad (2.13)$$

denklemleri ile bulunur.

2.3.2. Young modülü

Young modülü, malzemenin tek doğrultusu (örneğin uzunluğu) boyunca bir gerilme veya sıkışma kuvveti durumunda oluşan *zor/zorlanma* oranı olarak tanımlanan uzunluk esnekliğidir.



Şekil 2.5. Bir çubuğun kuvvet altında boyca uzaması

Şekil 2.5'deki gibi L uzunluğunda ve A kalınlığında bir çubuk düşünelim. Çubuğun bir ucu sabitlenip diğer ucuna F kuvveti uygulandığında çubuğun içindeki kuvvetler uzunluk değişimine karşı koymaya çalışır. Sonuçta çubuk bir dengeye ulaşır, yani dış ve iç kuvvetler dengelenir. Denge durumundaki çubuğun boyu ΔL kadar artarak L_{son} uzunluğuna gelir. F'nin büyüklüğünün çubuğun A kesitine oranına *gerilme zoru* diyebiliriz. Bu durumda gerilme zoru çubuğun uzunluğundaki ΔL değişiminin, çubuğun ilk boyuna, yani L'ye oranıdır. Böylece Young modülü için,

$$Y = \frac{\text{Gerilme zoru}}{\text{Gerilme zorlanması}} = \frac{F/A}{\Delta L/L} \quad (2.14)$$

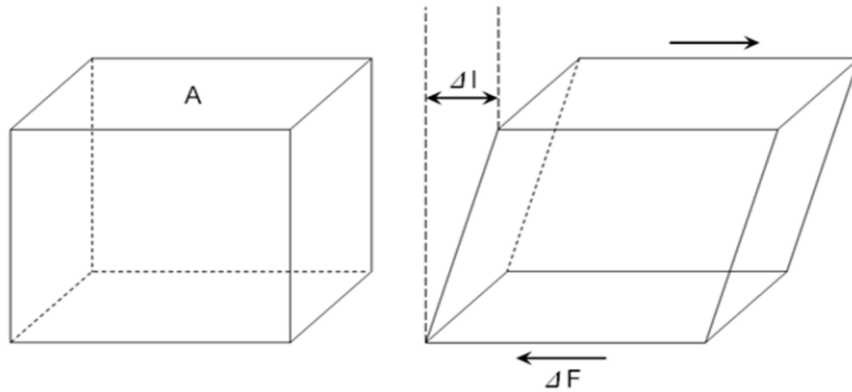
eşitliğine ulaşılır. Bu nicelik genellikle, gerilme veya sıkıştırılma sonucu zor etkisi altında bırakılan bir çubuk veya teli karakterize etmek için kullanılır. Zorlanma boyutsuz bir nicelik olduğundan Y birim alan başına kuvvet birimine sahiptir (Serway ve Beichner, 2011).

Young modülü yüksek olan malzeme bükülemez olarak nitelendirilir. Young modülü aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanabilir (Hill, 1952).

$$Y = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (2.15)$$

2.3.3. Shear modülü

Cismin bir yüzü F_s sürtünme kuvveti ile sabit bir konumda tutulup diğer yüzüne yüzeye teğet bir F kuvveti uygulandığında farklı bir bozulma gerçekleşir. Cisim başta dikdörtgenler prizması şeklindeyse kesme zoru cismin şeklini ara kesiti paralelkenar olan bir yapıya dönüştürür. Bu durumun doğmasına neden olan zora kesme (makaslama) zoru denir.



Şekil 2.6. Bir kristalin shear modülüne göre şekil değişimi

(Kaynak: <http://skyobserver.net/files/attach/images/5772/852/007/fdc73b71bc37dcc8bb18eb4a5795aa98.png>)

Kesme zorunun uygulandığı yüzeyin alanı A ise kesme zoru teğet kuvvetinin yüzeyin alanına oranı olarak F/A şeklinde tanımlanır. Kesme zorlanması ise $\Delta l/h$ oranı olarak bilinir. Burada Δl kesilen yüzün uygulanan kuvvet doğrultusundaki yer değiştirmedir.

h ise cismin yüksekliğidir. Böylece shear modülü,

$$G = \frac{\text{Kesme zoru}}{\text{Kesme zorlanması}} = \frac{F/A}{\Delta\ell/h} \quad (2.16)$$

olur (Serway ve Beichner, 2011).

Kayma (Shear) modülü bir malzemenin sertlik ölçüsünü belirleyen en önemli parametrelerden biri olup yüzeyi üzerine başka bir malzemenin girginliğine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür.

İzotropik kayma modülü ise G değerlerinin üst sınırına karşılık gelen Voigt's kayma modülleri (G_V) ve alt sınırına karşılık gelen Reuss's kayma modülleri (G_R);

$$G_R = \frac{15}{(18B_V/C^2) + 6/(C_{11} - C_{12}) + 6/C_{44} + 3/C_{66}} \quad (2.17)$$

$$G_V = \frac{M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}}{30} \quad (2.18)$$

şeklindedir (Hill, 1952).

Bu sınırların ortalaması ise shear modülünü verir (Dieter, 1988),

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (2.19)$$

2.3.4. Poisson oranı

Poisson oranı bir yüzeyi serbest örneğe, tek taraftan bir kuvvet ya da basınç uygulandığında kesit çapındaki azalma olarak tanımlanır. Poisson oranı 0,5 değerine yaklaştıkça, hacim modülü kayma modülünden çok büyük hale gelir ve malzeme sıkıştırılmaz olarak nitelendirilir. Poisson oranı 1 değerine yaklaştığında ise malzeme son derece sıkıştırılabilir olurken, kesme gerilmeleri altında şekil değişikliğine karşı

direnci aşırı bir şekilde artar. Ayrıca poisson oranı bir malzemenin bağ kuvvetleri hakkında diğer elastik sabitlerine göre daha çok bilgi verir.

Poisson oranı;

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (2.20)$$

ile hesaplanabilir (Hill, 1952). Eşitlikteki ν poisson oranı, B bulk modülü ve G shear modülüdür.

2.3.5. Anizotropi faktörü

Fiziksel özellikleri yönden bağımsız olan malzemeler izotrop malzeme olarak adlandırılır. Fiziksel özellikleri yöne bağlı olan malzemelere ise anizotrop malzeme adı verilir. Bu durum kristal doğrultularında atom yoğunluklarının farklı olmasından kaynaklanır. Yapısal simetri azaldıkça anizotropi artar (Callister ve Rethwisch, 2013) Örneğin, çatlaklar ve çıkıklar (dislokasyonlar) elastik anizotropi tarafından etkilenen olaylardır (Miao vd., 2011). Kayma anizotropik faktörleri, farklı yüzeylerde atomlar arasındaki bağlanma anizotropisinin bir ölçüsüdür. İzotropik kristal için A_1 , A_2 ve A_3 değerleri bire (1) eşittir ($A_1=A_2=A_3=1$). Bu değerlerin 1'den küçük veya büyük olması anizotropi derecesinin bir ölçüsüdür (Ozisik, 2012).

Tetragonal yapı için anizotropi faktörleri (Liu vd., 2010) için, (010) ya da (100) düzlemleri;

$$A_1 = \frac{C_{44}(C_{11}+2C_{13}+C_{33})}{C_{11}C_{33}-C_{13}^2} \quad (2.21)$$

(1 $\bar{1}0$) düzlemi için,

$$A_2 = \frac{C_{44}(C_L+2C_{13}+C_{33})}{C_L C_{33}-C_{13}^2} \quad (2.22)$$

(001) düzlemi için,

$$A_3 = \frac{2C_{66}}{C_{11} - C_{12}} \quad (2.23)$$

ile hesaplanır. Burada,

$$C_L = C_{66} + (C_{11} + C_{12})/2 \quad (2.24)$$

'dir.

Yüzde elastik anizotropiler bulk modülü ve shear modülü cinsinden,

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \quad (2.25)$$

ve

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \quad (2.26)$$

denklemleri ile hesaplanabilir. Sonuçlarda % 0 değeri elastik izotropiyi, % 100 değeri ise en büyük elastik anizotropiyi gösterecektir (Chung ve Buessem, 1968).

2.3.6. Debye sıcaklığı ve ses hızı

Debye sıcaklığı; öz ısı, elastik sabitler ve erime sıcaklığı ile ilişkili olan 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, eğer $T < \theta_D$ ise yüksek frekans modlarının donmuş olduğu söylenir (Chrisman, 1988). Yani Debye sıcaklığının üzerinde fononların dalga boyları küçük, altında ise büyüktür. Titreşimsel uyarılma düşük sıcaklıklarda sadece akustik titreşimlerden dolayı oluşur. Debye sıcaklığı elastik sabitlerden yararlanılarak (Johnston vd., 1996),

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (2.27)$$

ile hesaplanabilir. Eşitlikteki h Planck sabiti, k Boltzman sabiti, n moleküldeki atom sayısı, N_A avogadro sayısı, M kütle, v_m ortalama ses hızı ve ρ ise yoğunluktur.

Ortalama ses hızı,

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_\ell^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (2.28)$$

ile hesaplanır. Eşitlikteki v_t enine ve v_ℓ boyuna ses hızı olup Navier denklemleri (Schreiber vd., 1973) ile hesaplanır:

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (2.29)$$

$$v_\ell = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad (2.30)$$

2.3.7. Sertlik

Bir kristalin sertliği (Miao vd., 2011),

$$H_v = \frac{Y(1-2\nu)}{6(1+\nu)} \quad (2.31)$$

ile hesaplanabilir. Denklem (2.31)'deki Y Young modülü, ν ise poisson oranıdır. Genel olarak maddenin sertliği 10 GPa'dan küçükse yumuşak, 10-40 GPa arasında ise sert ve 40 GPa'dan büyükse çok sert olarak nitelendirilir.

2.3.8. B/G oranı

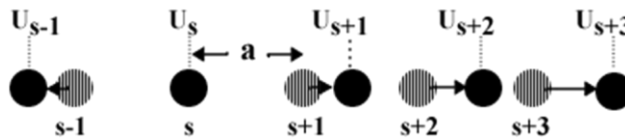
B/G oranı sertlik için önemli bir kriterdir. Pugh kriterlerine göre B/G oranı 1,75'den küçükse malzemenin kırılğan, yüksek ise esnek olması beklenir (Pugh, 1954).

2.4. Örgü Dinamiği

Bir kristali oluşturan atomlar, rastgele ve karmaşık termal hareket yaparlar. Bunlar, her bir atoma ait bireysel hareketlerdir ve öteki atomların hareketlerinden bağımsızdır. Kristallerdeki bu tür hareketler uzun süre devam etmez ve bunlara kristal örgünün titreşimleri olarak bakılmaz. Fakat kristallerde bazı tür hareketler vardır ki, bunlara kristaldeki bütün atomların hareketleri olarak bakılabilir. Atomlararası bağlanma kuvvetleri veya yay kuvvetleri yüzünden bir atomun hareketi esnek dalga formundaki tüm atomların kollektif hareketine dönüşecektir. Böyle hareketlere kristalin normal titreşimleri veya titreşimin örgü modları denir. Normal titreşimlerin sayısı, kristaldeki atomların serbestlik derecesi sayısına eşittir. Her bir atomun *üç* tane serbestlik derecesi vardır ve kristalde N tane atom varsa, serbestlik derecesinin sayısı $3N$ 'e eşit olur. İki boyutlu (2D) kristallerde, her bir atomun serbestlik derecesi sayısı iki, 1D kristallerde her bir atomun serbestlik derecesi sayısı bir tanedir (Singh, 2011).

2.4.1. Tek atomlu örgü titreşimleri ¹

Açıklaması kolay olan bir boyutlu (1D) ve tek atomlu bir örgünün titreşimini düşünelim. Böyle bir örgü, her biri m kütleli, birbirine esnek yaylarla bağlı bir zincir demektir. Yani örgüdeki atomlararası oluşan kuvvet, denge konumundan olan izafi yer değiştirmelerle orantılıdır. Bu şarta *harmonik yaklaşım* denir ve yer değiştirmeler küçükse her zaman geçerli olur. 1D'li tek atomlu bir örgü Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Tek boyutta tek atomlu bir örgüdeki titreşimler.

¹ Bu kısım Singh, R.J., 2011, Solid State Physics, Pearson Education adlı kitaptan özetlenmiştir.

1D, tek atomlu örgü titreşimlerini incelemek üzere; özdeş atomlar M kütleli, atomlararası uzaklık a , birbirine Hooke yasasına uyan kuvvetler uygulasin ve atomların koordinatları $x = sa$ gibi olsun. Yani sa , s . atomun konumunu gösterebilir. Benzer şekilde $(s+1)a$ ise $(s+1)$. atomun konumu olacaktır. U_s , s . atomun denge konumundan olan yer değiştirmesi, U_{s+1} de $(s+1)$. atomun yer değiştirmesidir. Bu hesaplamada sadece en yakın komşu etkileşimleri dikkate alınacaktır. Böyle bir yaklaşım uygun sonuçlar verir. Çünkü ikinci ve sonraki komşulukların katkısı çok az olur. Daha gerçekçi hesaplamalar yaparken bütün atomlardan gelecek katkılar hesaba katılır. O zaman matematiksel olarak her bir atomun hareket denklemi yazılır, bunun sonunda da s atom sayısı kadar diferansiyel denklem seti oluşur. Ayrıca sınır şartları da dikkate alınır. Bir atom üzerindeki kuvveti hesaplarken mesela n . atoma etkiyen kuvvet, bu atomun ve iki yakın komşusunun yer değiştirmesi vasıtası ile yazılacaktır. Kuvvet sabiti β ile gösterilirse,

$$F_s = \beta [U_{s+1} - 2U_s + U_{s-1}] \quad (2.32)$$

elde edilir.

Atomun kütlesi M olmak üzere, hareket denklemi,

$$F_s = M \frac{\delta^2 U_s}{\delta t^2} = \beta [U_{s+1} - 2U_s + U_{s-1}] \quad (2.33)$$

şeklinde olur.

Bu denklemin çözümü için,

$$U_s = U_0 e^{i(\omega t - ksa)} \quad (2.34)$$

kullanılabilir. Burada k dalga vektörü olup değeri $2\pi/\lambda$ ile gösterilir. sa ise s . atomun denge noktasıdır. Bu, tüm atomların ω frekansta ve U_0 genliğinde ve aynı dalga vektörüyle titreştiği ilerleyen bir dalga denklemdir. Buna göre,

$$U_{s+1} = U_0 e^{i[\omega t - k(s+1)a]} \quad (2.35)$$

$$U_{s-1}=U_0 e^{i[\omega t-k(s-1)a]} \quad (2.36)$$

yazılabilir. Denklem (2.34), Denklem (2.35) ve Denklem (2.36), Denklem (2.33)'de yerine konulursa sol taraf,

$$M \frac{\partial^2}{\partial t^2} (U_0 e^{i(\omega t - ksa)}) = M(i)^2 \omega^2 U_s = -M\omega^2 U_s \quad (2.37)$$

olacaktır. Denklemin sağ tarafı ise,

$$[\beta U_0 e^{i(\omega t - ksa)}] [e^{(-ika)} - 2 + e^{ika}] = -2\beta U_s [1 - \cos ka] \quad (2.38)$$

olur. Sağ kısma ve sol kısma ait denklemler karşılaştırılıp gerekli işlemler yapıldığında frekans,

$$\omega = 2\omega_M \sin \frac{ka}{2} \quad (2.39)$$

olacaktır. Burada $\omega_M = 2\sqrt{\beta/M}$ olup frekansın maksimum değeridir. Uzun dalga boyu sınırında,

$$ka = \frac{2\pi}{\lambda} a \quad (2.40)$$

olup, uzun dalga boyu sınırında λ çok büyükse, ka çok küçük olur. Bu durumda,

$$2\sqrt{\frac{\beta}{M}} \sin \frac{ka}{2} = ka \sqrt{\frac{\beta}{M}} \quad (2.41)$$

denklemini alınabilir. Bu durumda Denklem (2.39)'dan;

$$\omega = ka \sqrt{\frac{\beta}{M}} = \omega_M k \quad (2.42)$$

$$g=a\sqrt{\frac{\beta}{M}} \quad (2.43)$$

elde edilir. Doğrusal bir örgü için,

$$g=\sqrt{\frac{Y}{\rho}} \quad (2.44)$$

yazılır. Burada Y Young modülü, ρ ise malzemenin yoğunluğudur. Buradan $\omega=9k$ eşitliği göz önünde tutulursa,

$$\omega=k\sqrt{\frac{Y}{\rho}} \quad (2.45)$$

yazılabilir. Böylece;

$$\frac{1}{a}\sqrt{\frac{Y}{\rho}}=\sqrt{\frac{\beta}{M}} \quad (2.46)$$

olur. Buna göre ω bağıntısı için aşağıdaki sonuç elde edilir.

$$\omega=2\sqrt{\frac{\beta}{M}}\cdot\sin\frac{ka}{2} = \frac{2}{a}\sqrt{\frac{Y}{\rho}}\cdot\sin\frac{ka}{2} = \frac{2}{a}\cdot v_s \cdot\sin\frac{ka}{2} \quad (2.47)$$

Burada v_s ortamdaki ses hızı olup değeri $\sqrt{Y/\rho}$ ile bellidir. Denklem (2.43) ve Denklem (2.45)'den yararlanarak;

v_p faz hızı olmak üzere,

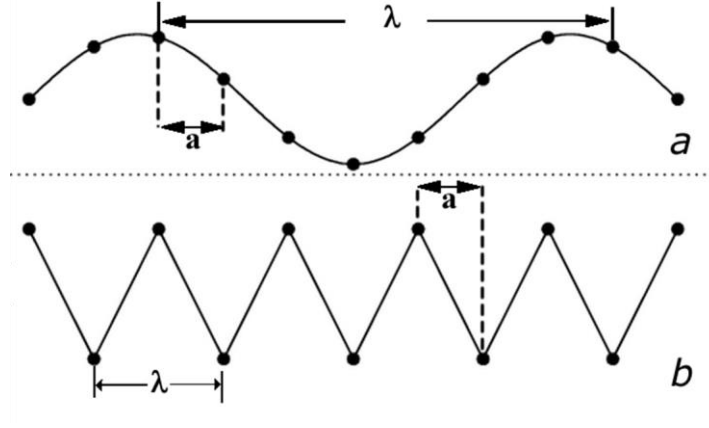
$$v_p = \frac{\omega}{k} = a \cdot \sqrt{\frac{\beta}{M}} = v_s \quad (2.48)$$

ve v_g grup hızı olmak üzere,

$$v_g = \frac{\delta\omega}{\delta k} = a \cdot \sqrt{\frac{\beta}{M}} = v_s \lambda \quad (2.49)$$

eşitliklerine ulaşılır. Burada dikkat edilirse $v_p=v_g$ 'dir. Yani, uzun dalgaboyu için kesikli ya da sürekli ortamlar arasında bir fark yoktur. Açıkça, dalgaboyu çok büyükken çok sayıda atomun oluşturacağı tekil çizgi, aynı tip yerdeğiştirme gösteren homojen bir

çizgiye dönüşür (Şekil 2.8). Burada Şekil 2.8-a'daki hareket bir doğrusal zincire benzer. Şekil 2.8-b'de ise $\lambda=2a$ 'dır ve atomlar ileri-geri titreşerek bir kararlı dalga hareketi yapmaktadır.



Şekil 2.8. Atomların enine dalga hareketi

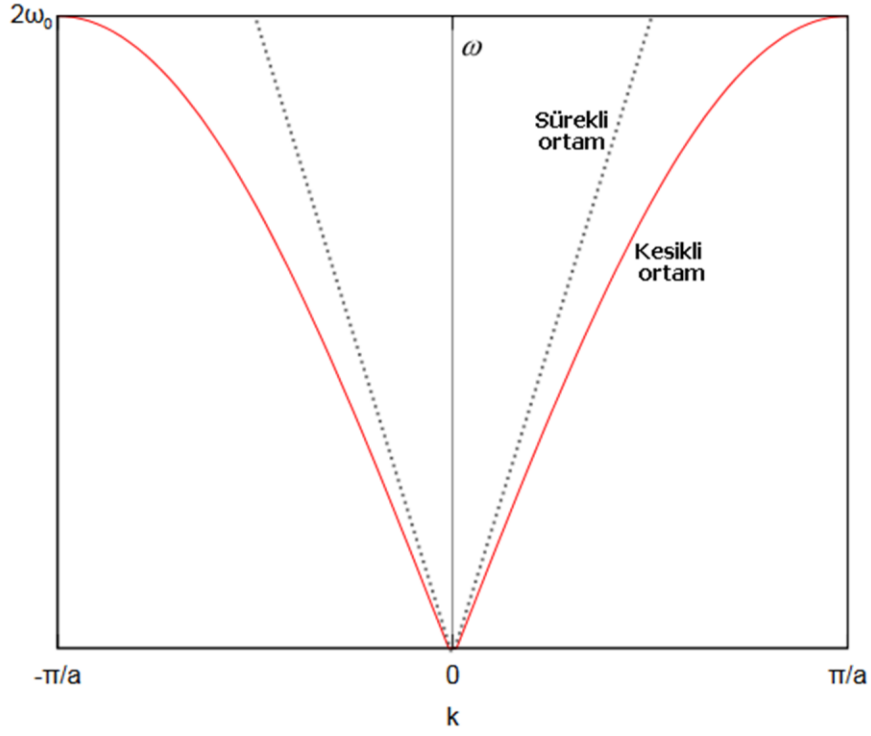
Yüksek frekanslar için ise,

$$v_p = \frac{\omega}{k} = \frac{2}{ka} \cdot v_s \cdot \sin \frac{ka}{2} \quad (2.50)$$

ve

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = v_s \cdot \cos \frac{ka}{2} \quad (2.51)$$

olur. Görüldüğü gibi her iki hız frekansa bağlıdır. Bu olaya dispersiyon ortamına ise dispersif denir. Dispersiyon olayı genellikle ışığın bir ortamdan diğerine geçişi ile ilgilidir. Bu süreçte ışık, frekansın değerine bağlı olarak iki bileşene ayrılır ve farklı frekanslar o ortamda farklı kırılma indislerine ve hatta farklı hızlara sahip olurlar.



Şekil 2.9. Bir atomlu örgüde dispersiyon eğrisi

Şekil 2.9'da² uzun dalgaboyu halinde $k \rightarrow 0$ limit halinde atomlar arası uzaklık dalga boyuna göre o kadar küçük olur ki, ortam sürekliymiş gibi görünür. Kesikli çizgi $k \rightarrow 0$ için, düz çizgi daha yüksek frekanslar içindir. Bu durumda $\omega \propto k$ veya $f \cdot \lambda = v$ (hız) olur ki o zaman da $\omega-k$ grafiği kesikli çizgi olmuş olur. Fakat dalga boyu küçülürse k büyür ve örgünün kesikliliği daha belirgin hale gelir. Çünkü, atomlar artık dalganın saçılmasına sebep olur. Bu etki dispersiyon eğrisini aşağı doğru eğer (sürekli çizgi halî); eğrinin eğimi dalganın hızını temsil eder.

Maksimum frekansta $\omega = \sqrt{4/M}$ olur; ayrıca burada (yani $k = \pi/a$) $v_g = \partial\omega/\partial k = 0$, ve $v_p = \omega/k = \text{sonlu}$ olur. Grup hızı (v_g)'nin sıfır olması, maksimum frekansta enerji transferinin olmadığı anlamına gelir; dolayısı ile dalga bir kararlı dalga gibi davranır. Bu şart Bragg yansıma yasasına benzer. Böyle bir hareket Şekil 2.8-b'de gösterilmiştir (Singh, 2011).

² Kaynak: http://en.m.wikipedia.org/wiki/File:Monoatomic_chain_phonon_dispersion.svg

2.4.2. Bir boyutta iki-atomlu örgü titreşimleri

Birim hücresinde atomlararası uzaklığı a olan M_1 ve M_2 kütleli iki atom bulunan bir boyutlu örgü düşünelim (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Tek boyutta iki atomlu örgü

Burada iki atom bulunduğundan iki hareket denklemi geçerlidir:

$$M_1 \frac{d^2 U_s}{dt^2} = \beta (U_{s+1} + U_{s-1} - 2U_s) \quad (2.52a)$$

$$M_2 \frac{d^2 U_{s+1}}{dt^2} = \beta (U_{s+2} + U_s - 2U_{s+1}) \quad (2.52b)$$

Bu iki denklemin çözümleri aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$U_s = A e^{i(\omega t - ksa)} \quad (2.53)$$

$$U_{s+1} = B e^{i[\omega t - k(s+1)a]} \quad (2.54)$$

Bu denklemlere göre U_{s+2} ve U_{s-1} çözümleri de;

$$U_{s+2} = A e^{i[\omega t - k(s+2)a]} \quad (2.55)$$

$$U_{s-1} = B e^{i[\omega t - k(s-1)a]} \quad (2.56)$$

olsun. Denklem (2.52a) ve Denklem (2.53) ile;

$$M_1 \frac{d^2 U_s}{dt^2} = M_1 \frac{d^2}{dt^2} [A e^{i(\omega t - ksa)}] \quad (2.57)$$

bulunur. Denklem (2.52a)'nın sol kısmı için;

$$-M_1\omega^2 A e^{i(\omega t - ksa)} \quad (2.58)$$

bulunacaktır. Benzer şekilde Denklem (2.52a)'nın sağ tarafında U_s , U_{s+1} ve U_{s-1} 'in değerleri kullanılırsa,

$$\beta\{Be^{-ika} + Be^{ika} - 2A\}e^{i(\omega t - ksa)} \quad (2.59)$$

elde edilir. Denklem (2.52a)'nın sol tarafı eşitlenirse,

$$-M_1 A \omega^2 = \beta\{Be^{-ika} + Be^{ika} - 2A\} = \beta(2B \cos ka - 2A) = 2\beta(B \cos ka - A) \quad (2.60)$$

yazılabilir. Benzer şekilde Denklem (2.52b) için de,

$$-M_2 B \omega^2 = 2\beta(\cos ka - B) \quad (2.61)$$

Olur. Denklem (2.60) ve Denklem (2.61) aynı zamanda;

$$(M_1\omega^2 - 2\beta)A + 2\beta \cos ka B = 0 \quad (2.62)$$

$$2\beta \cos ka A + (M_2\omega^2 - 2\beta)B = 0 \quad (2.63)$$

şeklinde de yazılabilir.

Denklem (2.62) ve Denklem (2.63)'ün matris çözümü ise,

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2\beta(M_1 + M_2)\omega^2 + 4\beta^2 \sin^2 ka = 0 \quad (2.64)$$

şeklinde dir. Denklem (2.64) ω^2 'ye göre ikinci dereceden bir polinomdur. Çözümü ise,

$$\omega^2 = \beta \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm \beta \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 ka}{M_1 M_2}} \quad (2.65)$$

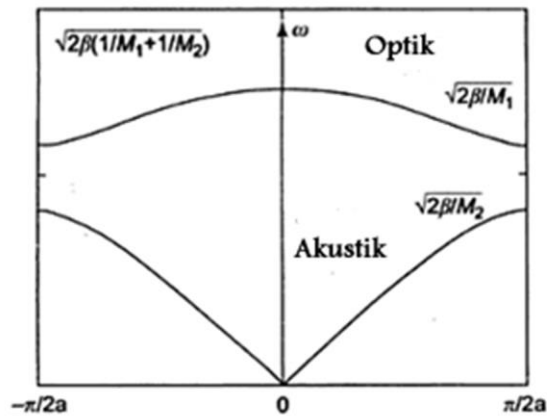
olacaktır. O halde iki cins atomlu doğrusal bir örgüde her bir k değeri için, ω_+ ve ω_- şeklinde gösterilen iki frekans değeri vardır; bu frekanslar Denklem (2.65)'deki (+) ve (-) işaretlerine karşılık gelir. Doğrusal tek- atomlu örgüde her bir k için bir tane ω ve $\omega-k$ eğrisinde bir dal vardı.

Şimdi, $k=0$ ve $k=\pi/2a$ 'da oluşan ω_+ ve ω_- 'nin değerlerini inceleyelim. Denklem (2.65)'den,

$$\begin{aligned} \omega_+(k=0) &= \sqrt{2\beta \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \\ \omega_+(k=\frac{\pi}{2a}) &= \sqrt{\frac{2\beta}{M_1}} \end{aligned} \quad (2.66)$$

$$\begin{aligned} \omega_-(k=0) &= 0 \\ \omega_-(k=\frac{\pi}{2a}) &= \sqrt{\frac{2\beta}{M_2}} \end{aligned} \quad (2.67)$$

olurlar. Böylece ω_+ ve ω_- için dispersiyon eğrileri Şekil 2.11'deki gibi elde edilir.



Şekil 2.11. İki atomlu örgü için fonon dispersiyon eğrisi

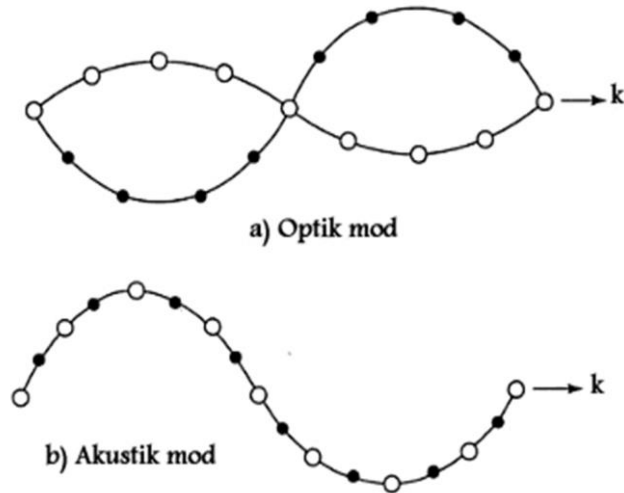
Şekil 2.11'de görülen eğrilerden alttakine akustik dal, üstekine optik dal denir. Akustik dalda $k=0$ iken $\omega=0$ 'dır. Optik dalda ise $k=0$ iken $\omega=\sqrt{2(1/M_1+1/M_2)}$ olur. Akustik ve optik dallar arasındaki farklılıklar $k=0$ 'daki değerleri karşılaştırılarak görülebilir. Denklem (2.62) $\omega=0$ ve $k=0$ yerine konulursa,

$$-2A+2B=0$$

bulunur. Bu da $A=B$ demektir. Yani M_1 ve M_2 kütleli her iki atomun hareket genliği ve titreşim yönünün aynı olması demektir. O halde M_1 ve M_2 gibi iki atomdan oluşan bir molekül, bir katı cisim gibi titreşir (boyuna ses dalgası gibi). Yine Denklem (2.61)'de optik dal için $k=0$ konursa $\omega=\sqrt{2(1/M_1+1/M_2)}$ olur ki bunlardan

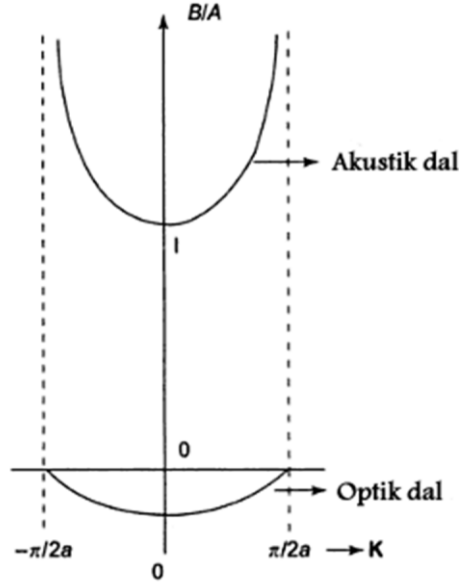
$$\begin{aligned} 2\beta A + M_2 \left[2\beta \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right] B - 2\beta B &= 0 \\ M_1 A + M_2 B &= 0 \end{aligned} \quad (2.68)$$

yazılabilir. Yani optik titreşim, iki atomlu molekülün kütle merkezi sabit olacak şekilde oluşur. Bu molekülün titreşim frekansları kızılötesi bölgeye düşer ve atomlar ters yönlerde hareket ederler. Bu yüzden bunlara optik titreşimler, bölgeye de optik bölge denir. Akustik ve optik bölgelerdeki titreşimlerin doğası Şekil 2.12' de gösterilmiştir.



Şekil 2.12. $k=0$ 'da iki-atomlu doğrusal bir örgüdeki optik ve akustik dalgaların titreşimi

Optik ve akustik dallar arasındaki fark, A ve B genliklerinin oranları hesaplanarak incelenebilir. $k=0$ 'da akustik dal için $A=B$, optik dal için $-M_1A=M_2B$ olacaktır. k 'nın başka değerleri için A/B , Denklem (2.60), (2.61) ve (2.65) 'i kullanarak hesaplanabilir. Sonuçlar Şekil 2.13'de gösterilmiştir. Burada A hafif (M_1) atomun, B ise ağır (M_2) atomun genliğidir.



Şekil 2.13. Akustik ve optik dallar için B/A genlik oranlarının k ile değişimi

Akustik dalın son sınırlarında ($\pm k=\pi/2a$ 'da) $B/A \rightarrow \infty$ giderken, optik dal için $B/A \rightarrow 0$ 'a gider. Bu sonuçlar, akustik daldaki bütün hafif atomların (M_1) durgun olduğunu ($A = 0$), optik daldaki bütün ağır atomların (M_2) durgun olduğunu ($B = 0$) gösterir. O halde Brillouin bölgesi sınırlarında alt örgülerden biri titreşir. Fakat $k < \pi/2a$ olan yerlerde her iki örgü titreşirler.

Akustik modun titreşimlerine bir kuvvet neden olabilir, bu kuvvet kristalin atomlarını aynı yönde hareket ettirir. Bir kristal yüzeyine gelen ses dalgaları bu tür titreşimleri uyandırabilir. Bunlara akustik titreşimler denmesinin sebebi budur. Optik daldaki titreşimlere neden olan kuvvet ise komşu atomları ters yönde hareket etmeye zorlar. Kristal üzerine düşen optik radyasyonlar bu türden titreşimleri uyandırabilirler; optik dal denilişinin nedeni de budur. Optik dalın tabanı ile akustik dalın tepesi arasında kalan bölgede, Denklem (2.53) türden bir dalga çözümünün uyaramadığı bir frekans bandı bulunur. Buraya frekans aralığı (gap) denir. O halde iki atomlu bir örgü, bantları süzen bir mekanik filtre gibi davranır (Singh, 2011).

2.4.3. Fononlar

Fononların karakteristiklerini daha kolay anlayabilmek için bazı önemli özellikleri aşağıda sıralanmıştır:

1. Elektromanyetik dalganın enerjisi kuantizedir ve enerji kuantumuna foton denir. Benzer şekilde kristallerdeki örgü titreşimlerinin veya esnek dalgaların enerjisi de kuantizedir ve bu enerji kuantumuna fonon denir. Fononların farklı tipleri vardır. Örneğin termal titreşimler ısı (termal) olarak uyarılan fononları, ses dalgaları akustik fononları ve kristallerdeki optik dalın uyarılmaları optik fononları oluşturur. Fotonlarla fononlar dalga-parçacık ikilemine sahiptirler; ve her ikisi de yarı-parçacık olarak sınıflandırılırlar. Yarı-parçacıkların tümüne aynı matematik formülasyonlar uygulanır.

2. Harmonik osilatörün enerjisi,

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (2.69)$$

şeklindedir.

Aynı şekilde, kristal örgü titreşimlerinin enerjisi de buna çok benzer bir ifade ile verilir; fakat ilgili enerjiler farklı tiplerde ve farklı büyüklüklerde olur. Bir enerji seviyesinin enerjisi Denklem (2.69) ile verilirse, bu seviyeyi n tane fotonun işgal ettiğini; ya da fonon enerjisinin $\hbar$ olduğunu söyleriz. $1/2 \hbar$ 'ye sıfır-nokta enerjisi denir. Bu enerjinin varlığını Heisenberg belirsizlik ilkesi öngörür.

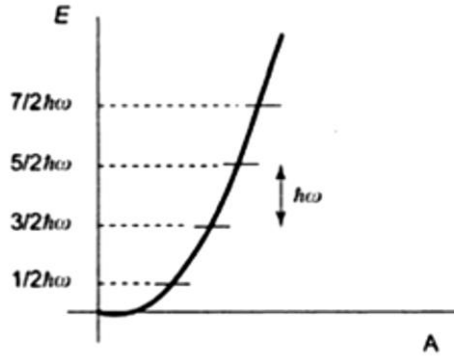
3. Fononların sayısı cismin sıcaklığı ile değişebilir; ve T sıcaklığındaki bir titreşim modundaki ortalama fonon sayısı ($\bar{n}$) sıcaklığa aşağıdaki gibi bağlıdır:

$$\bar{n} = e^{(\hbar \omega / kT)} - 1 \quad (2.70)$$

4. Bir fonon dalgasının frekansı 10^4 ile 10^{12} GHz arasında değişir. Fononlar ayırt edilemez parçacıklar olduğundan Bose-Einstein istatistiğine uyarlar.

5. Kuantum mekanikte bir titreşim düzeyinin enerjisi denklem (2.69) ile verilir; fakat klasik mekanikte titreşim $U = A \exp i(kx - \omega t)$ ile ifade edildiğinde bunun enerjisi,

$$E = \frac{1}{2} M \omega^2 A^2 \quad (2.71)$$



Şekil 2.14. Bir boyutlu zincir için klasik ve kuantum mekaniksel enerjilerin kıyaslanması

olacaktır. Bu ifade, titreşimin genliği, frekansı ve modun fonon doluluğu arasında bir ilişkinin varlığını gösterir. Klasik mekanikte genlik her değeri alabiliyorken kuantum mekanikte enerji sadece kesikli değerler alabilir, bu yüzden genlik de kesikli değerler alır. Bu durum Şekil 2.14’de gösterilmiştir.

6. Daha önce de bahsedildiği gibi, örgünün ilkel hücresinde s tane atom varsa $3s$ tane titreşim olacaktır. Bunlar da genellikle $\omega_p(k)$ şeklinde belirtilir; buradaki $p=1,2,3,\dots,s$ değerlerini alır. Bu modun enerjisi ise,

$$E = \left[n_p(k) + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_p(k) \quad (2.72)$$

gibi ifade edilir; buradaki $n_p(k)$ modun doluluk sayısıdır. Kristalin toplam titreşim enerjisi,

$$E_{\text{Toplam}} = \sum_{pk} E = \sum_{pk} \left[n_p(k) + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_p(k) \quad (2.73)$$

ile verilir.

7. Fononlar, momentumu $\hbar\omega$ olan, foton, nötron, elektron vs. gibi başka parçacıklarla etkileşebilir. Fononların gerçek momentumu yoktur; çünkü kristalin kütle merkezi fonon emisyonu veya absorpsiyonu sonucu değişmez. Fonon etkileşmesi, tıpatıp iki materyal parçacığı arasındaki etkileşmeye benzer (Singh, 2011).

3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ KURAMI

1927'de Thomas ve Fermi ile başlatılan kuram (Fermi, 1927; Thomas, 1927; Fermi 1928) daha sonra Dirac, Hohenberg-Kohn (Hohenberg ve Kohn, 1964) ve Kohn-Sham (Kohn ve Sham, 1965) varsayımlarıyla oluşturulmuştur. Kuram çok elektronlu sistemlerin taban durumu özelliklerini belirlemek amacıyla elektron yük yoğunluğu olan ρ 'yu temel değişken olarak kabul eder. Bu bölümde kuramın gelişimi ele alınmıştır.

3.1. Çok Cisim Problemi

Katıhal fiziğinde Hamiltonyen

$$H = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J>I}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (3.1)$$

ile verilir. Denklem (3.1)'de ilk terim elektronun, ikinci terim çekirdeğin kinetik enerjisidir. Çekirdek ve elektronlar arasındaki etkileşim kuvveti üçüncü terimle gösterilir. Dördüncü terim elektronlar arasındaki ve son terim çekirdekler arasındaki Coulomb itme kuvvetidir. Denklem (3.1)'deki Z_I atom sayısını, M_I kütle, $\vec{r}_i$ elektronun ve $\vec{R}_I$ çekirdeğin koordinatlarıdır. Bu denklemin çözümü oldukça karmaşık olduğundan çözümü için ek yaklaşımlar gerekir. Bunlardan biri Born-Oppenheimer yaklaşımıdır (Deligöz, 2007). Bu yaklaşım çekirdeğin klasik potansiyel gibi davrandığını ifade eder.

3.1.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımı, bir veya iki elektronlu olanlara göre daha karmaşık yapıdaki sistemlerin Schrödinger denklemini çözmeye çalışan yaklaşımlardan birisidir.

Bu yaklaşımda (Born ve Oppenheimer, 1927) elektron ve çekirdeğin hareketi ayrı ayrı ele alınır. Çekirdeğin kütlesi elektron kütlesinin 1836 katıdır. Bu nedenle elektronların, elektrona göre sabit kabul edilen çekirdek çevresinde hareket ettiği düşünülür. Bu yaklaşım düzgün katılar için yani elektron ve çekirdekler düzenli yerleşmişse kullanılabilir.

Yaklaşımına ait Denklem (3.1) dikkate alındığında;

$$\hat{H}\psi = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{l=1}^N \nabla_l^2 \psi + \sum_{l=1}^N V_{iyon}(\vec{r}_l) \psi + \sum_{l < l'} \frac{e^2}{|\vec{r}_l - \vec{r}_{l'}|} \psi = E\psi \quad (3.2)$$

elde edilir. Denklem (3.2) biraz daha basit hale gelmiş gibi görülebilir. Ancak en basit katıdaki elektron sayısı göz önüne alındığında bile (özellikle Coulomb etkileşmesi olan üçüncü terimden dolayı) çözümü olanaksızdır.

3.2. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları

3.2.1. Hartree yaklaşımı

Kristal içindeki elektronların davranışını hesaplamak için sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu çözmek gerekir. Bu zamansız Schrödinger denkleminde elde edilebilir. Fakat potansiyel, elektronların etkileşimiyle bulunur. Birbirine yakın elektronlar uzaktakilere göre daha kuvvetli etkileşim içindedir. Sistemdeki tüm elektronları gözönüne alırsa yaklaşık 10^{23} tane Schrödinger denklemi çözmek gerekir ki günümüz teknolojisinin ürettiği bilgisayarlarla bunu yapmanın olanağı yoktur (Şimşek, 2011).

Çözüme ilişkin ilk yaklaşım Douglas Hartree (1897-1958) tarafından oluşturuldu. Hartree, Coulomb etkileşmesi olan

$$\sum_{l < l'} \frac{e^2}{|\vec{r}_l - \vec{r}_{l'}|} \quad (3.3)$$

teriminin yerine elektron-elektron potansiyelinin alınması gerektiğini söylemiştir (Hartree, 1928). Bu yaklaşımda bir elektronun sistemdeki tüm elektronlarca oluşturulan alan içinde hareket ettiği varsayılır. Böylece $V(r)$ potansiyeli;

$$V(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) \quad (3.4)$$

olacaktır. Klasik mekaniğe göre Coulomb etkileşimi,

$$V_{ee}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.5)$$

ile verilir. Denklem (3.5)'deki n elektron yoğunluğu olup,

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.6)$$

ile verilir. Bu ifadeler eşliğinde Schrödinger denkleminin Hartree hali;

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_l + [V_{iyon}(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r})] \psi_l = E_l \psi_l \quad (3.7)$$

olur.

Buna göre N elektronlu sistem için N tane denklem vardır. N tane tek elektron dalga fonksiyonlarının her biri, çarpım şeklinde çok-elektron dalga fonksiyonunu oluşturur. Bu denklemler ise zamansız Schrödinger denklemine benzer. Dolayısıyla Hartree yaklaşımı kristaldeki elektronların tek-parçacık dalga fonksiyonlarının hesaplanmasını sağlar. Ancak Hartree yaklaşımı nötr homojen bir sistemdeki elektronları bağlayan bağlanma enerjisinin olamayacağını söylediğinden doğru sonuçlar vermez. Aynı zamanda bu varsayım elektronları kristalden koparmak için onlara enerji verilmesi gerektiğini gösteren deneysel veriler ile de ters düşmektedir.

3.2.2. Hartree-Fock yaklaşımı

Hartree yaklaşımının en büyük sorunu Pauli dışarlama ilkesini gözönüne almamasıdır (Marder, 2000). Bu ilkeye göre atomdaki iki elektron aynı enerji seviyesinde olmamalıdır ve böyle bir durumda çok dalga fonksiyonu denklemi sonucu sıfır olmalıdır. Bu nedenle elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu, Pauli dışarlama ilkesi gereğince iki elektronun yerdeğiştirmesi altında asimetrik olmalıdır.

$$\psi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = -\psi(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (3.8)$$

Bu denklemi sağlayan dalga fonksiyonunun en basit şekli Slater determinantı ile verilir.

$$D(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_n) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(\vec{r}_1) & \psi_n(\vec{r}_2) & \dots & \psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (3.9)$$

Denklem (3.7) ile benzerlik gösteren Hartree-Fock denklemi enerji beklenen değerini en küçük yapan Denklem (3.10) deki tek elektron dalga fonksiyonunu verir.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) + \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) - \sum_j \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int d\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.10)$$

Denklemdaki son kısım değiş-tokuş terimidir ve σ_i ile σ_j spinleri aynı olduğunda sıfırdan farklıdır. Değiş-tokuş terimi elektronla ortalama elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb etkileşmesini tanımlayan Hartree potansiyelidir.

Bu yaklaşımın tek elektron dalga fonksiyonunu kullanan Slater determinantına sahip olması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden deneme dalga fonksiyonu kullanması avantajlarıdır. Ancak Hartree-Fock yöntemi elektronlar arasındaki ilişkiyi (korelasyon) dikkate almaz. Değiş-tokuş terimi de yerel değildir. Bu nedenle denklemin çözümü yoğunluk fonksiyonel kuramına göre hem zor hem de uzundur (Deligöz, 2007).

3.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları

3.3.1. Thomas-Fermi-Dirac yaklaşımı

1927'de L. Thomas ve E. Fermi tarafından 1927'de oluşturulmuş yarı klasik yaklaşımdır (Martin, 2004). Thomas ve Fermi atomun kinetik enerjisini elektron yoğunluğunun fonksiyoneli şeklinde ifade ederek bir atomun enerjisini hesapladılar. Sonra bunu çekirdek-elektron ve elektron-elektron etkileşmelerini içeren klasik ifadelerle birleştirdiler (Deligöz, 2007). Homojen gaz içinde birbiriyle etkileşmeyen elektronların yoğunluğu aynı zamanda yerel yoğunluğa eşittir. Thomas ve Fermi'nin hesaplamalarında gözardı ettiği değiş-tokuş ilişkisi 1930 yılında Dirac tarafından eklenmiş ve çoğu uygulamada doğru sonuç verdiği gözlenmiştir. Dirac değiş-tokuş

ilişkisini bugün kullanılan biçimde belirlemiştir. Dış potansiyel etkisindeki elektronlar için enerji fonksiyoneli gerektiğini göstermiştir. Böylece denklem,

$$E(n)=A_1\int d^3r n(\vec{r})^{5/3}+\int d^3r V_{dış}(\vec{r})n(\vec{r})+A_2\int d^3r n(\vec{r})^{4/3}+\frac{1}{2}\int d^3r\int d^3r'\frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (3.11)$$

şeklini almıştır. Denklemdaki A_1 kinetik enerjinin yerel yaklaşım eklentisi, A_2 değiş-tokuş ilişkisini ve son terim klasik elektrostatik Hartree enerjisidir. Katsayıların açık hali aşağıda verilmiştir.

$$A_1=\frac{3}{10}(3\pi^2)^{(2/3)} \quad \text{ve} \quad A_2=-\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \quad (3.12)$$

3.3.2. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi

Kısaca DFT olarak bilinen kuram atom, molekül ve katıların elektronik yapılarını hesaplar. Temel kuantum mekanik yasalarından yararlanarak malzeme özelliklerini nicel olarak anlamayı amaçlar. Geleneksel elektronik yapı yöntemleri, atom çekirdeklerince oluşturulan elektrostatik potansiyel gibi bir dış potansiyel alanında hareket eden N tane elektronun Schrödinger denklemini yaklaşık olarak çözmeye çalışır.

$$\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\psi(r)+V_{dış}(r)\psi_i(r)=E_i\psi_i(r) \quad (3.13)$$

Fakat bu yaklaşımların çok ciddi sınırlamaları vardır. Örneğin N sayısı çok küçük alınsa da net sonuca ulaşılmaz, bileşke dalga fonksiyonları da karma karışık olur. Ya da N arttıkça hesaplama süresi çok hızlı bir şekilde artar, dolayısı ile büyük bir N 'ye sahip sistemlerin çözümü de buna bağlı olarak zorlaşır.

Bu sorunlardan dolayı DFT'nin kullandığı yaklaşımda temel değişken olarak, çok-cisim dalga fonksiyonu yerine, tek cisim yoğunluğu kullanılır. $\rho(\vec{r})$ yoğunluğu sadece üç tane uzaysal koordinatın (dalga fonksiyonunun ya da N tane koordinatının değil) fonksiyonu olduğundan, DFT çok büyük sistemleri bile hesaplama kolaylığı getirir.

Çekirdek ve sistemdeki tüm diğer elektronlarla etkileşim halinde olan bireysel elektronların etkileşmelerini ele alarak çözmeye çalışan Hartree-Fock kuramının tersine, yoğunluk fonksiyoneli kuramında bütün elektron sistemi göz önüne alınır (Deligöz, 2007).

3.3.3. Hohenberg-Kohn yaklaşımı

Bir $\mathbf{r}$ noktasında bulunan N elektronlu $V_{dış}$ potansiyeline sahip bir atomu ele alalım. Sistemin temel özellikleri için Schrödinger denklemi kullanılabilir. Bu atom için Hamiltonyen;

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i (\nabla_i^2) + \sum_i V_{dış}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (3.14)$$

şeklinde (Martin, 2004). Bu ifade tek elektronlu sistem için yazıldığında,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{dış}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (3.15)$$

Schrödinger denkleminin indirgenmiş şekli elde edilir. Denklemden elektronun dalga fonksiyonu $\psi_i(\vec{r})$ ile tüm etkileşimlerini veren potansiyel $V_{dış}(\vec{r})$ ile gösterilmiştir.

Bu potansiyelin açık hali aşağıdaki gibidir:

$$V(\vec{r}) = V_{dış}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (3.16)$$

Eşitlikteki ilk terim elektronlarla iyonlar arasındaki etkileşimi, ikincisi elektronların çevresindeki elektronlarla etkileşimi ve son terim değiş-tokuş ve korelasyon ilişkisini verir.

Homojen olmayan elektron sisteminin taban durumunu bulmak için Hohenberg ile Kohn DFT'yi geliştirmiştir. Bu sistem için parçacık yoğunluğu,

$$\rho(\vec{r})=N\int|\psi_0(\vec{r}_1,\vec{r}_2,...,\vec{r}_N)|^2d\vec{r}_1...d\vec{r}_N \quad (3.17a)$$

$$=\langle\psi|\psi_{el}^*(\vec{r})\psi_{el}(\vec{r})|\psi\rangle \quad (3.17b)$$

olacaktır. ψ_0 taban durumu dalga fonksiyonudur.

Hohenberg ve Kohn'un ele aldığı ilk çalışma (Hohenberg-Kohn, 1964), Schrödinger denklemini çözmek için kullanılabilecek bir elektron yoğunluğu fonksiyonelinin olduğunu göstermesine karşılık fonksiyonel hakkında bilgi vermez. Hohenberg-Kohn'un ilk çalışmasında Hamiltonyen aşağıdaki gibi verildi.

$$H=T+V+U \quad (3.18)$$

$$T=\frac{1}{2}\int\vec{\nabla}\psi^*(\vec{r})\vec{\nabla}\psi(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.19)$$

$$V=\int u(\vec{r})\psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.20)$$

$$U=\frac{1}{2}\int\frac{d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}')\psi(r) \quad (3.21)$$

Hohenberg ve Kohn bu çalışmasında elektron kümesinin bir $V_{dış}(\vec{r})$ dış potansiyeli etkisinde olduğunu varsaydılar. Bunun sonucunda Denklem (3.17b)'deki $\rho(\vec{r})$ nin $V_{dış}(\vec{r})$ dış potansiyele bağlı olduğu görülüyor.

Şimdi aynı yük yoğunluğunu veren ancak farklı iki dış potansiyelin var olduğunu kabul edelim. Dış potansiyeller sırasıyla $V(\vec{r})$ ve $V'(\vec{r})$ olsun. Denklem (3.17)'ye göre elde edilecek yoğunluk denkleminin dalga fonksiyonuna nasıl bağlı olması gerektiği görülmektedir. Elbette Ψ temel durumundaki daha önceki sonuçlar ve Ψ' neden olan daha sonraki durumlar dejenere olmayan elektron sistemi ile ilişkilidir. Gerçek Hohenberg-Kohn ispatının dejenere olmayan temel durumlarına getirilen kısıtlama daha sonra kaldırılacaktır. Potansiyeller en az bir sabitle birbirinden farklı olmasaydı, farklı Schrödinger denklemlerini sağlamadıkları için Ψ' , Ψ ile eşit olamazdı (Şimşek, 2011).

$V(\vec{r})$ dış potansiyeline karşılık gelen temel durum enerjisi,

$$E' = \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H | \psi \rangle = \langle \psi' | H + V' - V | \psi \rangle \quad (3.22)$$

olarak yazılabilir. Burada doldurulmuş nicelikler ψ' ile karakterize edilen sisteme aittir ve doldurulmamış niceliklerde ψ aittir. Hamiltonyen sadece dış potansiyeller içinde farklı olduğu için,

$$E' = E + \int [V'(\vec{r}) - V(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.23)$$

doldurulan ve doldurulmayan niceliklerde değişme aşağıdaki aynı işlemle bulunur.

$$E = E' + \int [V(\vec{r}) - V'(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.24)$$

Bu iki denklemin toplamı tutarsız sonuç verir.

$$E + E' < E + E' \quad (3.25)$$

Bu nedenle aynı temel durum elektron yoğunluğunu sağlayan iki farklı potansiyel olmayabilir. Ayrıca, sabit $V(\vec{r})$ içinde $\rho(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyonudur.

Hohenberg-Kohn'un ikinci varsayımı ise değişken teorem olarak adlandırılır. Bu teoreme göre E enerjisi $\rho(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyonu olup kinetik ve elektron-elektron etkileşim enerjisidir. Bu nedenle temel durum enerjisi temel yük yoğunluğu terimine bağlı olarak iki kısımda incelenir.

$$E[\rho] = \int V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho] \quad (3.26)$$

Denklem (3.26)'da,

$$F[\rho] = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (3.27)$$

olarak verilir.

$F[\rho]$ Hohenberg-Kohn fonksiyonudur ve elektron sisteminin tüm iç enerjisini (kinetik+potansiyel) içerir. Yani bu fonksiyon elektron sayısı (N), çekirdek koordinatı $\vec{R}_k$ ve çekirdek yükü Z_k 'den bağımsızdır.

Birinci teoreme göre Hohenberg-Kohn fonksiyoneli tek bir taban durumunda Hamiltonyeni beklenen değerine eşitlenir.

$$E=E[\rho]=\langle\psi|H|\psi\rangle \quad (3.28)$$

Farklı bir dalga fonksiyonu olan Ψ' ye karşılık gelen ρ' yoğunluğu söz konusu olursa ne olacağına bakalım. Bu durumda E' elbette E den daha büyük olacaktır.

$$E=\langle\psi|H|\psi\rangle<\langle\psi'|H|\psi'\rangle=E' \quad (3.29)$$

Yani taban durumu için yazılan Denklem (3.26)'da verilen enerji farklı bir yoğunluk için elde edilen değerden daha küçüktür. Sonuç olarak teorem $E[\rho]$ fonksiyoneli kesin taban durum enerjisi ve yoğunluğu belirlemek için yeterlidir.

3.3.4. Kohn-Sham yaklaşımı

Hartree-Fock ve Born-Oppenheimer yaklaşımları değişim ilkesine bağlıdır. Hohenberg ve Kohn ise farklı bir yöntem önerdiler ve temel değişken olarak da elektron yoğunluğunu aldılar (Kohn-Sham, 1964). Bu durumda toplam enerji elektron yoğunluk dağılımıyla tanımlanırken, örgü sabiti gibi sistemin diğer temel durum özellikleri de elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak alındı. Yani eğer temel durum elektron yoğunluğu bilinirse sistemin tüm özellikleri hesaplanabilirdi. Kohn ve Sham bu yaklaşımı ele alarak 1965 yılında bir Hamiltonyen denklemi yazdılar. Zamansız Schrödinger denklemine benzeyen denklem Kohn-Sham denklemi olarak bilinir. Aradaki fark ise elektron potansiyelinin elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmesidir. Elektron-iyon etkileşmelerinden kaynaklanan katkı eklenerek elektron-elektron etkileşme potansiyeli iki kısma ayrılır: Hartree potansiyeli ve değiş-tokuş bağlanma korelasyon potansiyeli. Buna karşılık değiş-tokuş korelasyon potansiyelinin formu genelde bilinmez (Ünlü, 2008).

Aralarında etkileşme olmayan parçacıklar için Hamiltonyen denklemi:

$$H=T+V_{dış}=\sum_i \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{dış}(r_i) \right] \quad (3.30)$$

ve dalga fonksiyonu;

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (3.31)$$

şeklinde. Bir parçacık için Schrödinger denklemi, Denklem (3.13) deki gibidir. Elektron dalga fonksiyonlarının simetri özelliği düşünüldüğünde sistem için kesinleşmiş sonuç Ψ dalga fonksiyonundan oluşan Slater determinantı ile belirlenir. Böylece elektron yoğunluğu;

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (3.32)$$

biçiminde olur. Burada N en düşük enerji seviyesi üzerinden toplam değerdir. $\psi_i(\vec{r})$ ise Kohn-Sham orbitalleridir. Bu orbitaller sadece yük yoğunluğu açılımı için bir araçtır ve tek-parçacık durumları şeklinde yorumlanmaz. Kohn-Sham orbitalleri için kinetik enerji değeri olan T;

$$T[\rho(\vec{r})] = -\sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.33)$$

olacaktır. Çift olarak işgal edilmiş Ψ_i elektron durumları için Kohn-Sham toplam enerji fonksiyonu;

$$\begin{aligned} E[\psi_i] = & -\sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d\vec{r} + \int V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho'(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \\ & + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + E_{çek}(\vec{R}_k) \end{aligned} \quad (3.34)$$

olur. Denklemdaki $E_{çek}$, $\vec{R}_k$ konumlarına denk gelen çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşmesi, $V(\vec{r})$ toplam elektron-iyon etkileşim potansiyeli ve $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonudur.

Kohn-Sham enerji fonksiyonlarının en düşük değeri sistemin temel durum enerjisine eşittir. Başkaca fiziksel bir anlamı da yoktur. Bu açıdan Kohn-Sham enerji fonksiyonunu minimize ettiğinden $\psi_i(\vec{r})$ orbitallerinin gösterilmesi gerekir. Bunlar ise Kohn-Sham denklemlerine öz-uyumu çözümler olarak elde edilebilir.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.35)$$

Denklemdaki $V_H(\vec{r})$, Hartree potansiyelidir ve değeri;

$$V_H = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (3.36)$$

ile bulunur (Mete, 2003).

3.3.5. Yerel yoğunluk yaklaşımı

Elektronlar, aralarındaki Coulomb etkileşmesi nedeniyle birbirine yaklaşmaz. Bu ise çok-cisim dalga fonksiyonlarının birbiriyle etkileşmeyen elektronların basit bir varsayımının ortaya çıkmasına engeldir. Elektronlar aynı zamanda fermiyon grubundadır. Bu da iki elektronun değişimine uygun asimetrik bir dalga fonksiyonunun olması gerektiği anlamındadır. Yani aynı spine sahip elektronlar Pauli dışarlama ilkesi gereğince birbirine yaklaşamaz.

Denklem (3.37) iki kısımdan oluşur: Hartree potansiyeli ve değiş-tokuş korelasyonu.

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (3.37)$$

İlk terim Hartree enerjisi, ikincisi ise değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Buna karşılık çok-dalga fonksiyonu karmaşık olduğundan bir sonuca ulaşmak çok zordur. Kohn-Sham denklemi bu açıdan kullanışlı değildir. Çözüm ise bir başka yaklaşımla gelmiştir.

Yerel yoğunluk yaklaşımında (Local Density Approximation, LDA) kristalin her noktasındaki elektronun çevresindeki elektronlarla eşit değerde etkileştiği kabul edilir. Bu durumda kristalin toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi, hacim üzerinden alınan integrale belirlenir. LDA'daki değiş-tokuş korelasyon enerjisi;

$$E_{XC}^{LDA}[n]=\int d^3r n(r)e_{XC}^{unif}(n(r)) \quad (3.38)$$

şeklinde verilir. Buradaki e_{XC}^{unif} terimi düzgün yoğunluktaki elektron bulutunda parçacık başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Bu enerji ise Monte-Carlo hesaplamalarından elde edilir. Bu enerjinin uzaysal olarak yavaşça değişen yoğunluklar için LDA'nın iyi bir yaklaşım olması beklenir. Gerçekte elektronik sistemlerle birebir uyuşmamasına karşılık LDA'nın pek çok yapılar için doğruya çok yakın sonuçlar verdiği görülmüştür (Deligöz, 2007).

Bir hacim elemanından gelen katkı, yerel elektron yoğunluğuna bağlı olarak farklı olabilir. Denklem (3.39)'da yer alan E_{XC} literatürde farklı yöntemlerle hesaplanmıştır. Bunlardan biri olan en sık ilgi gören yaklaşım Ceperley-Alder (1980) yaklaşımıdır. E_{XC} iki kısma ayrıldığında

$$E_{XC}=E_X+E_C \quad (3.39)$$

şeklinde verilir. Denklemdeki E_X ve E_C 'nin açılımı aşağıda verilmiştir.

$$E_X=\frac{0,4582}{\tau_s} \quad (3.40)$$

$$E_C=\begin{cases} -0,048+0,03111\ln\tau_s, & \tau_s \geq 1, \\ -0,0116\tau_s+0,002\tau_s \ln\tau_s, & \tau_s < 1, \end{cases} \quad (3.41)$$

Burada τ_s yoğunluğa bağlı olup aralarında,

$$\rho=\frac{3}{4\pi\tau_s^3} \quad (3.42)$$

ilişkisi vardır.

Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli ise,

$$V_{XC}=E_{XC}-\frac{\tau_s}{3}\frac{dE_{XC}}{d\tau_s} \quad (3.43)$$

şeklindedir.

LDA yaklaşımı özellikle band hesaplamalarında yaygın olarak kullanılır. LDA örgü sabiti, bulk modülü gibi temel durum özelliklerini iyi bir şekilde açıklayabilmektedir. Mikroskobik düzeyde oldukça başarılı sonuçlar veren LDA aynı başarıyı moleküler hesaplarda gösterememektedir. LDA'nın eksik kaldığı noktalar ise;

- a) LDA ile hesaplanan enerji durumları, yarıiletkenler ve yalıtkanlarda band aralıkları gerçek değerın altındadır. Bunun nedeni yoğunluk değişimi fonksiyoneline temel durum seviyesinin esas alınmasıdır.
- b) Kohesif enerjiler gerçek değerinden fazla çıkarken örgü sabitleri ise gerçek değerden az çıkar. Bu farklılık % 3 dolayındadır.
- c) Bazı durumlarda gerçek olmayan manyetik sistemler önerir. Örneğin Fe, cisim merkezli kübik ve ferromanyetik olması gerekirken LDA hekzagonal ve anti-ferromanyetik önerir.
- d) LDA, Van der-Waals bağını da yeterli ölçüde öngöremez. Son zamanlarda bunu gidermek için çeşitli düzeltme önerileri getirilmiştir.

3.3.6. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı

Yerel yaklaşımların yanı sıra, çok sayıda yerel-olmayan yaklaşımlar da önerilmiştir. Bunun nedeni, bazı kristallerde yoğunluk gradyentinin büyük değerlere sahip olmasıdır. Yoğunluğun uzaysal değişimini hesaba katan yaklaşımlara genellikle Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımları (GGA) denilmektedir (Perdew ve Burke, 1996).

GGA, her sistemde LDA'dan daha iyi sonuçlar vermez, fakat GGA'nın LDA'ya göre çok sistem için özellikle bağ uzunlukları ve toplam enerjiyi daha iyi tahmin ettiği gösterilmiştir. Daha da geliştirilmiş fonksiyoneller araştırmalarında önemli bir ilerleme, genelleştirilmiş gradyent yaklaştırması sayesinde olabilmektedir. GGA'da spin polarizesiz sistemler için değiş-tokuş korelasyon enerjisi:

$$E_{XC}^{GGA}[n]=\int d^3r f(n(r),\nabla n(r)) \quad (3.44)$$

şeklinde verilir. LDA'da e_{XC}^{unif} girdisi “tek” olmasına karşılık, GGA'da f fonksiyonu “tek” değildir ve pek çok farklı form önerilmiştir. GGA'yı kurarken, tam fonksiyonelin bilinen birçok özelliği, yaklaştırmanın sınırlı fonksiyoneline katmaya, ona dahil etmeye çalışılır (Deligöz, 2007).

Daha önce LDA yaklaşımında elektron yoğunluğunun yavaş değişmesi bir şart olarak alınmıştı. Oysa moleküller içinde yoğunluk varsayılandan daha yavaş olarak değişmemektedir. Bu yüzden LDA fonksiyonlarının ötesinde bir yaklaşım fonksiyonu gereklidir. Bu fonksiyon ise GGA yaklaşımı olarak tanımlanmaktadır.

Son yıllarda GGA doğrultusundaki gelişmeler devam etmektedir; hatta yeni bir sınıf olan “meta-GGA” fonksiyonelleri önerilmiştir. meta-GGA fonksiyonelleri, yoğunluk ve birinci mertebeden gradyente bağlılığın yanında,

$$E_{XC}^{MGGA}[n]=\int d^3r g(n(r),\tau(r)) \quad (3.45)$$

şeklinde olmaktadır. Yeni bir değişkenin tanımlanması ile fonksiyonel formda kazanılan ilave esneklik, yaklaşıma daha fazla özelliğin dahil edilmesine olanak sağlar. Bu yolla, diğer sonuçları etkilemeden bazı fiziksel özellikler için GGA'nın doğruluğunu artırmak mümkün olabilmektedir.

LDA ve GGA açıkça yoğunluğun fonksiyoneli olmasına karşılık, meta-GGA'lar açıkça Kohn-Sham orbitallerine de bağlıdır. Bu hali ile hâlâ DFT bölgesi içinde bulunduğumuzu belirtmek önemlidir; çünkü Kohn-Sham denkleminde orbitaller Kohn-Sham potansiyelinin fonksiyoneli ve Hohenberg-Kohn kuramı nedeniyle de ayrıca yoğunluğun fonksiyonelleridir.

Bu tür orbital fonksiyonelleri veya gerçek yoğunluk fonksiyonelleri aktif ve yoğun araştırma alanları olmuştur. Belki de en iyi bilinen orbital fonksiyoneli aşağıdaki “tam değiş-tokuş enerji” fonksiyoneli (Deligöz, 2007).

$$E_X^{EXX}[n] = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int d^3r \int d^3r' x \sum_{ij}^{OCC} \frac{\varphi_{i\sigma}(r) \varphi_{i\sigma}^*(r') \varphi_{j\sigma}^*(r)}{|r-r'|} \quad (3.46)$$

Değiş-tokuş fonksiyoneli kullanılıp korelasyon gözardı edilirse, oluşacak toplam enerji fonksiyoneli tam olarak Hartree-Fock fonksiyoneli olacaktır. Fakat tam değiş-tokuş, Hartree-Fock orbitallerinden daha çok Kohn-Sham denklemi ile hesaplanır. Ayrıca Hartree-Fock orbitalleri, bir sınırlama olmaksızın (ortonormalite hariç) minimizasyondan elde edilir. Bu orbitaller bizi, yerel olmayan Hartree-Fock potansiyeline götürür. Diğer taraftan tam değiş-tokuş orbitalleri, ek sınırlamalara tabi tutarak aynı fonksiyoneli minimize ederek elde edilir ve bu durumda tek-parçacık orbitalleri yerel potansiyelden gelir. Bu nedenle, toplam Hartree-Fock enerjisi her zaman tam değiş-tokuş toplam enerjisinden daha azdır, fakat bu enerji farkı çok azdır. Ancak orbitalleri ve orbital öz değerleri gibi tek parçacık özellikleri her iki yaklaşımda da oldukça farklıdır. Örneğin, Kohn-Sham tam enerji spektrumları, deneysel sonuçlara Hartree-Fock spektrumlarından daha yakındır. Bu da tam değiş-tokuş DFT'nin korelasyonu dahil etmek açısından, Hartree-Fock spektrumundan daha iyi bir çıkış noktası olduğu anlamındadır (Deligöz, 2007).

3.3.7. LDA ve GGA yaklaşımlarının sınırları

Katılarda ve moleküllerde GGA hesaplarında bağ uzunlukları ve örgü sabitleri deneysel sonuçlardan büyük, bulk modülü ise küçük çıkmaktadır. GGA'nın en iyi başarısı demirin manyetik momenti üzerinde olmuştur. GGA, *bcc* demirin taban durumunu ferromanyetik olarak önerdiği halde, LDA taban-durumu *fcc* ve manyetik olmadığını önermiştir. Ayrıca GGA yaklaşımı özellikle hidrojen bağlarının tanımlanmasında önemli sonuçlar vermiştir. Yüzey enerji hesaplamalarında ise LDA'dan daha düşük sonuçlar vermektedir. Bunun nedeni ise muhtemelen GGA'nın zayıf bağlar öngörmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca kohesif enerji hesaplamalarındaki doğruluk GGA'da LDA'dan biraz daha iyidir.

LDA ve GGA basit metallerin bant yapılarını deneysel sonuçlara çok yakın bulmasına rağmen, yarı iletkenlerde hem LDA hem de GGA uygulandığında da band aralığı deneysel değerlerden daha düşük hesaplanmaktadır. Bunun sebebinin DFT'nin kendisinde olduğu iddia edilmesine rağmen DFT'nin tam çözümünün yapıp yapılamayacağı da açık bir sorudur. Eğer tam çözüm yapılabilirse daha doğru sonuçlar verebilecektir. Band aralığı

hesaplamalarında, tam değişim ve zamana bağlı DFT (ZB-DFT) ve Green Fonksiyonu (GW) metotları daha iyi sonuçlar vermektedir.

Bu metotlar uygulama aşamasında pahalı bilgisayar sistemleri gerektirmektedir. Bu eksiklik, meta-GGA veya hibrid fonksiyoneller gibi “tam değiş-tokuş fonksiyoneli” kullanılarak giderilebilir (Deligöz, 2007).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, XYSb (X: Ti, Zr, Hf; Y: Si, Ge) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve titreşimsel özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisindeki (DFT) temel prensipler yöntemiyle incelendi. Hesaplamalarda VASP program paketi (Kresse ve Furthmüller, 1996; Kresse ve Joubert, 1999) kullanıldı. Elektron-elektron etkileşiminde değiş-tokuş terimi için GGA-PBE (Perdew vd., 1996) ve elektron-iyon etkileşimi için PAW (Kresse ve Joubert, 1999) yöntemi kullanıldı. Tetragonal yapıda kristalleşen bu bileşiklerin fiziksel özelliklerinin incelenmesinde $8 \times 8 \times 4$ Monkhorst–Pack (Monkhorst ve Pack, 1976) k-point gridleri ve 500 eV kesme enerjisi yeterli görüldü.

4.1. Yapısal Özellikler

XGeSb bileşiklerinin sentezi tetragonal kristal yapıda yapılmıştır (Lam ve Mar, 1997; 2009), (Dashjav ve Kleinke, 2002). Bu kristal yapının uzay grubu $P4/nmm$ (No:129)'dir. Çalışmamıza konu olan diğer XSiSb (X=Ti, Zr, Hf) bileşikleri de aynı kristal yapıda düşünüldü.

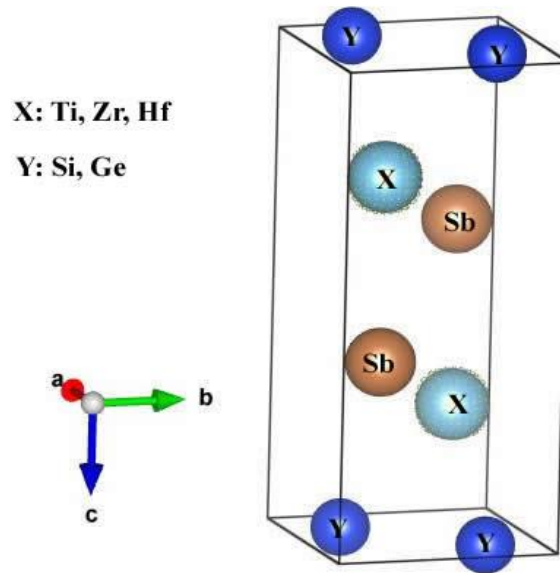
Bileşiklerin denge durumundaki örgü sabitlerini bulmak için, kristallerin toplam enerjileri farklı hacimlerde hesaplandı. Optimize edilmiş atomik koordinatlar Çizelge 4.1'de verildi. Hesaplanan toplam enerji ve hacim değerleri Murnaghan denkleminde (Murnaghan, 1944) fit edilerek örgü sabitleri (a ve c), bulk modülü (B) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi (B') belirlendi. Elde edilen örgü parametreleri ve atomik koordinatlar kullanılarak oluşturulan XYSb bileşiklerinin kristal yapısı Şekil 4.1'de, enerji-hacim eğrileri Şekil 4.2'de, sonuçlar ise Çizelge 4.2'de verildi. Yapılan bütün hesaplamalarda optimize edilmiş örgü sabitleri ve atomik koordinatlar kullanıldı.

Çizelge 4.1. XYSb bileşikleri için hesaplanan atomik koordinatlar

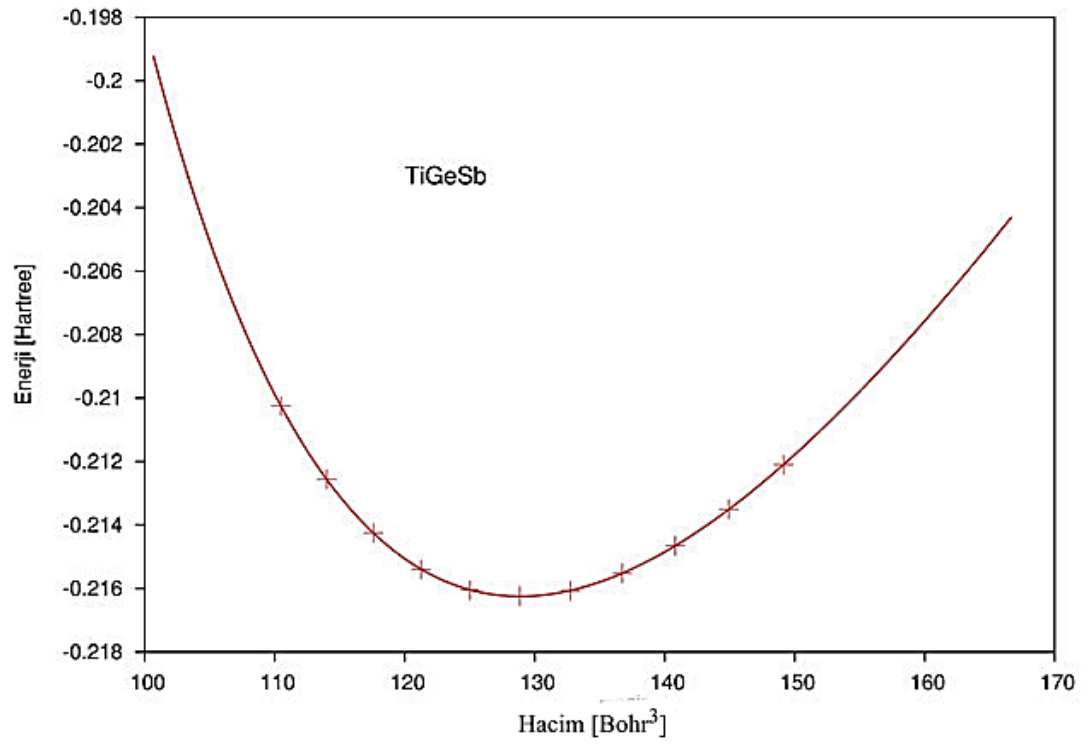
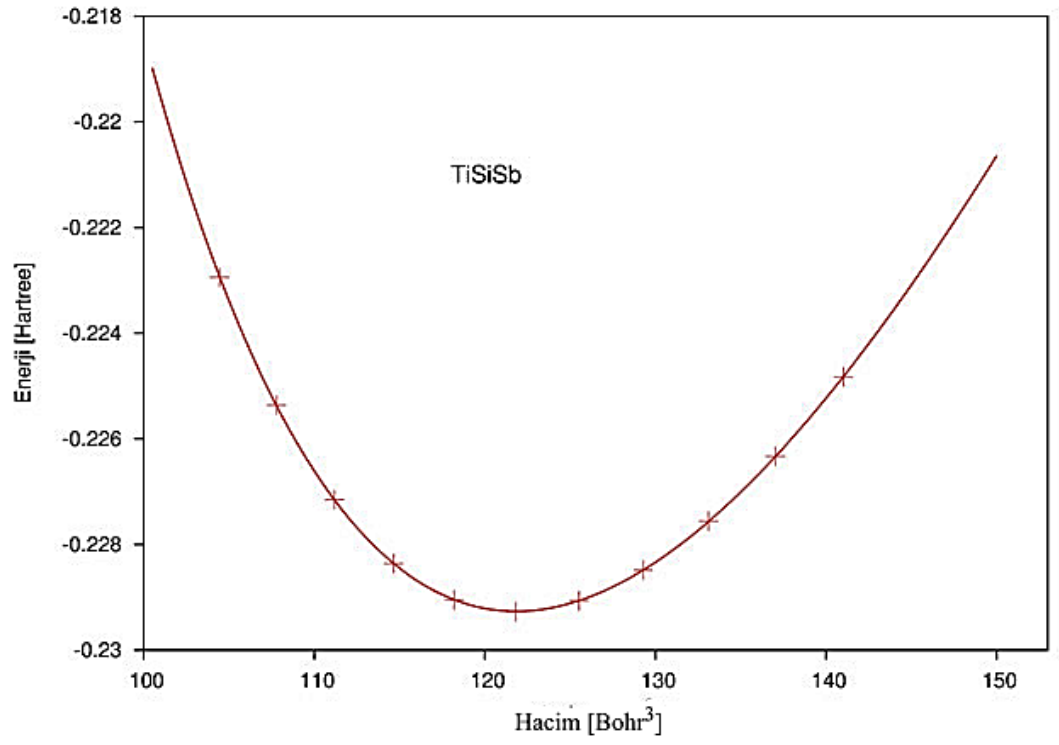
Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Ti (2c)	0.25	0.25	0.2404	Ti (2c)	0.25	0.25	0.2476
Si (2a)	0.75	0.25	0.00	Ge (2a)	0.75	0.25	0.00
Sb (2c)	0.25	0.25	0.6175	Sb (2c)	0.25	0.25	0.6173

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Zr (2c)	0.25	0.25	0.2433	Zr (2c)	0.25	0.25	0.2499
Si (2a)	0.75	0.25	0.00	Ge (2a)	0.75	0.25	0.00
Sb (2c)	0.25	0.25	0.6094	Sb (2c)	0.25	0.25	0.6121

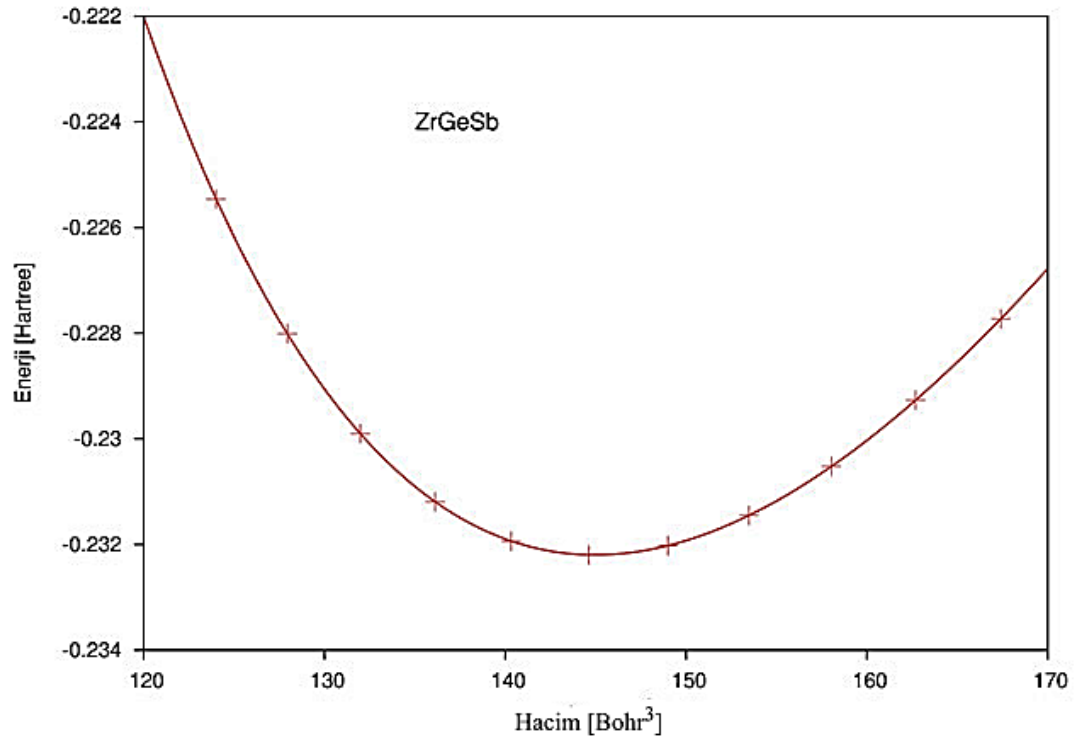
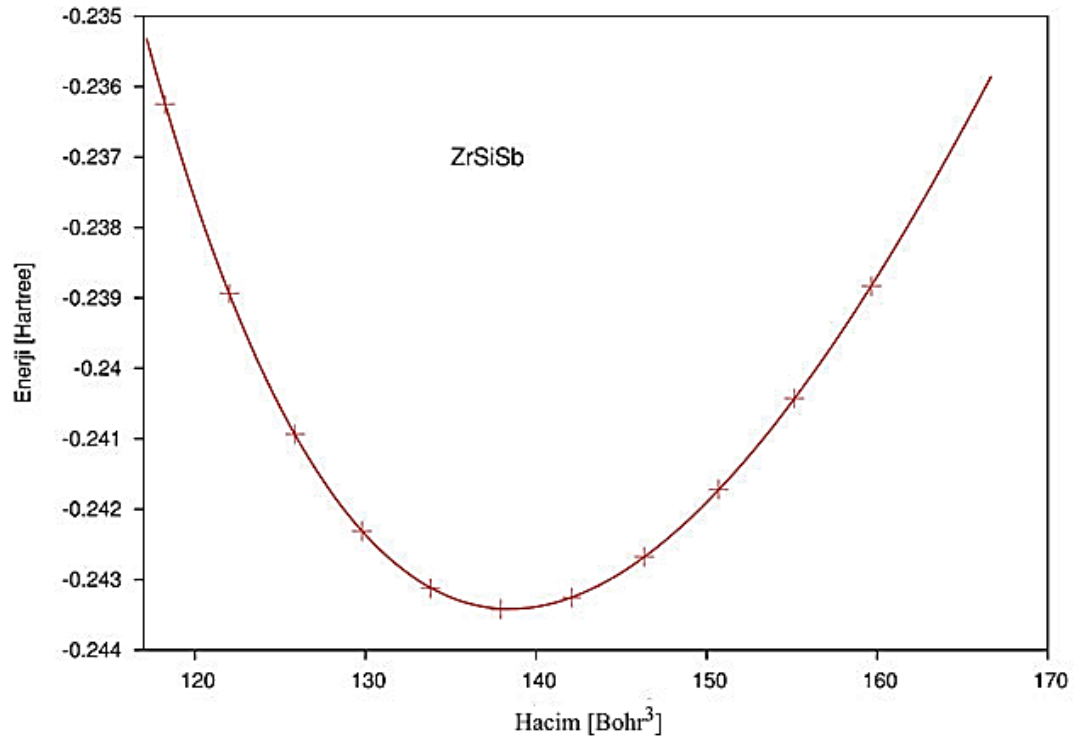
Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Hf (2c)	0.25	0.25	0.2420	Hf (2c)	0.25	0.25	0.2491
Si (2a)	0.75	0.25	0.00	Ge (2a)	0.75	0.25	0.00
Sb (2c)	0.25	0.25	0.6112	Sb (2c)	0.25	0.25	0.6138



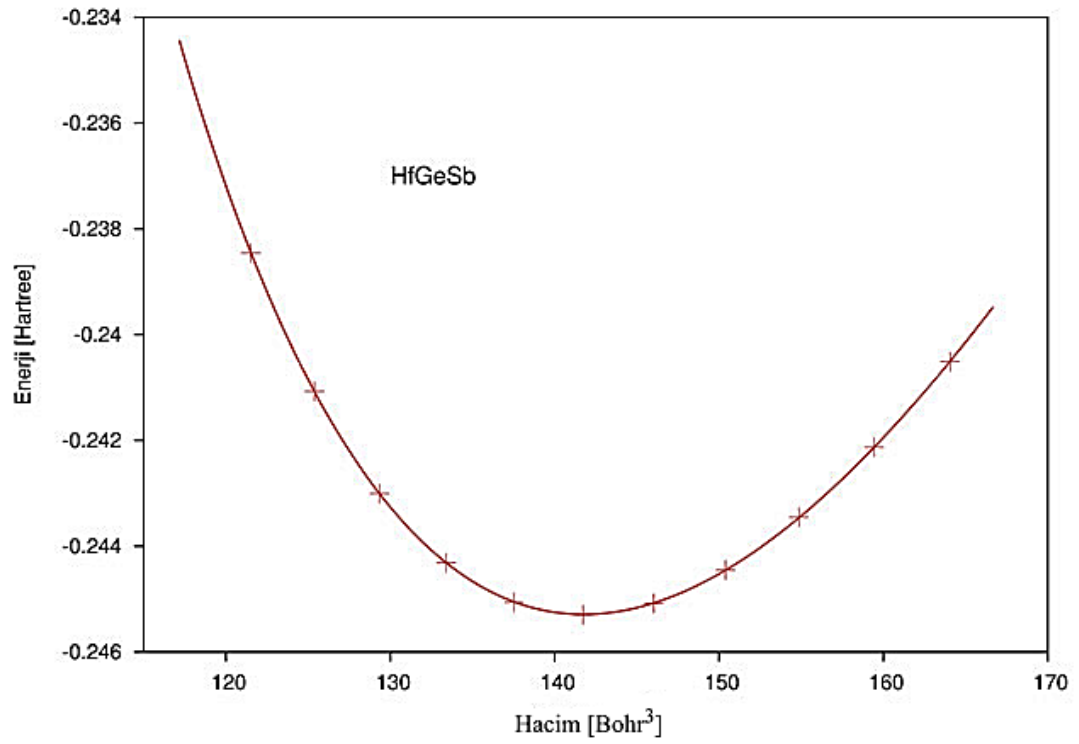
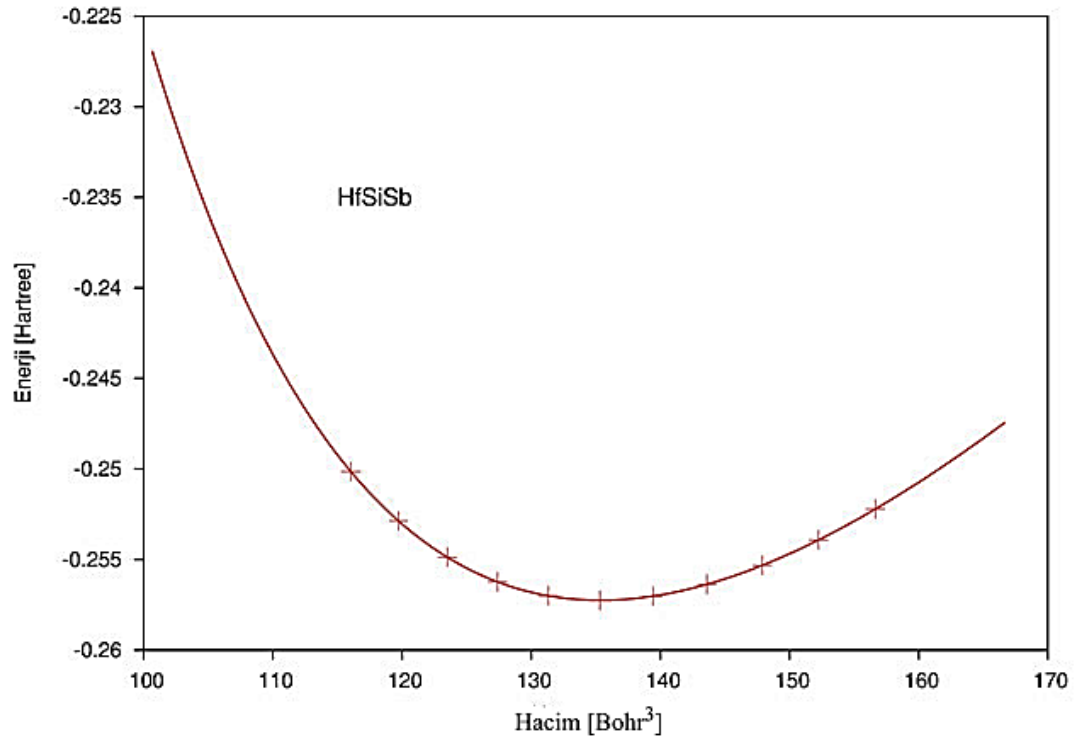
Şekil 4.1. XYSb bileşiklerinin kristal yapısı



Şekil 4.2. XYSb bileşikleri için hesaplanan enerji-hacim eğrileri



Şekil 4.2. XYSb bileşikleri için hesaplanan enerji-hacim eğrileri



Şekil 4.2. XYSb bileşikleri için hesaplanan enerji-hacim eğrileri

Çizelge 4.2. XYSb bileşikleri için hesaplanan örgü sabitleri (a ve c, Å), bulk modülü (B, GPa) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi (B') ve diğer çalışmalar.

Bileşikler	a	c	B	B'	Kaynak
TiSiSb	3,634	8,203	112,23	4,488	Bu çalışma
TiGeSb	3,727	8,249	99,82	4,586	Bu çalışma
	3,702	8,214			Deneyssel*
	3,706	8,209			Deneyssel**
ZrSiSb	3,756	8,692	106,71	4,39	Bu çalışma
ZrGeSb	3,841	8,715	97,60	4,447	Bu çalışma
	3,845	8,634			Deneyssel***
HfSiSb	3,740	8,603	114,07	4,389	Bu çalışma
HfGeSb	3,825	8,616	104,08	4,488	Bu çalışma
	3,810	8,550			Deneyssel**

*: Lam R. and Mar A., 2009

** : Dashjav E. ve Kleinke H., 2002

***: Lam R. ve Mar A., 1997

Elde edilen örgü sabitleri deneysel sonuçlara göre % 1-2 oranında daha büyüktür. Bu durum GGA yaklaşımında beklenen bir sonuçtur. Hesaplanan en büyük örgü sabiti ZrGeSb 'ye aitken, en küçük örgü sabiti TiSiSb bileşiğine aittir. Hesaplanan bulk modülü değerleri bu bileşiklerin sert malzemeler olduğunu gösterir.

4.2. Elastik Özellikler

Zor-zorlanma (Page ve Saxe, 2002) ilişkisinden yararlanarak XYSb (X: Ti, Zr, Hf, Y:Si, Ge) bileşikleri için elastik sabitler VASP program paketi (VASP manual, 2014) kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan elastik sabitler Çizelge 4.3.'de verildi. Tetragonal kristal yapı birbirinden bağımsız altı elastik sabit (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} ve C_{66}) içerir ve bu yapının mekaniksel kararlılık ilkesi;

$$C_{11}>0, C_{33}>0, C_{44}>0, C_{66}>0, (C_{11}-C_{12})>0, \\ (C_{11}+C_{33}-C_{13})>0, (2C_{11}+C_{33}+2C_{12}+4C_{13})>0$$

şeklindedir (Wu Z. vd., 2007).

Hesaplanan elastik sabitler yukarıda verilen mekanik kararlılık ilkelerini sağlamaktadır. Bu nedenle XYSb bileşikler mekaniksel olarak kararlıdır.

Çizelge 4.3. XYSb bileşikler için hesaplanan elastik sabitler (C_{ij} , GPa).

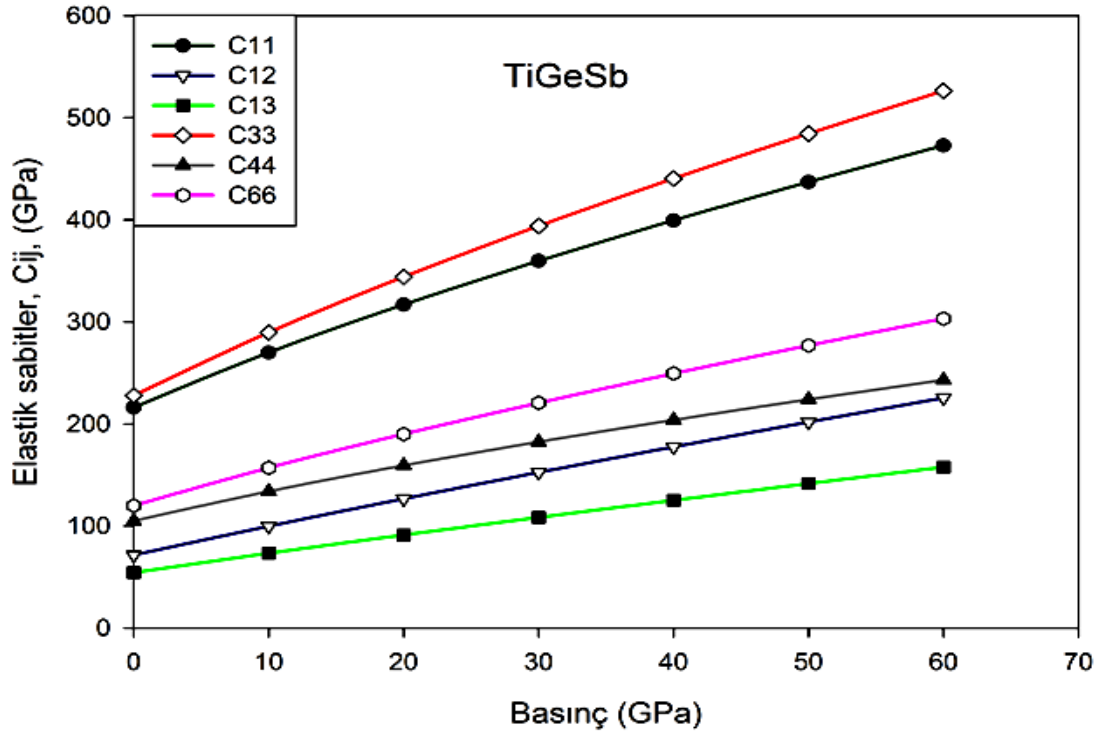
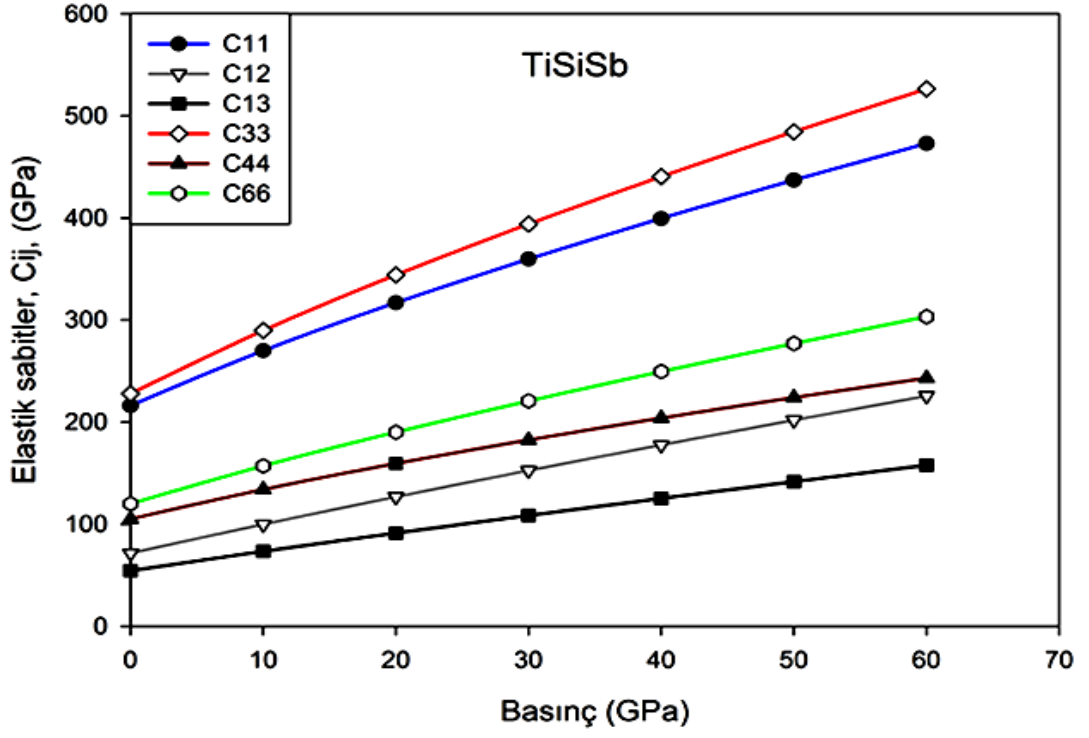
Bileşikler	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
TiSiSb	210,63	72,82	57,72	213,5	101,23	119,99
TiGeSb	181,98	73,19	48,91	200,62	79,55	98,24
ZrSiSb	189,79	60,38	63,58	209,55	91,43	111,61
ZrGeSb	163,36	67,99	53,14	193,69	73,03	93,56
HfSiSb	187,72	75,96	67,81	217,47	94,22	103,71
HfGeSb	166,69	80,18	58,24	209,03	73,39	95,75

Elastik sabit C_{11} , [100] ve [010] doğrultularında, C_{33} [001] doğrultusunda meydana gelen deformasyona karşı direnci gösterir. Tüm bileşikler için $C_{33}>C_{11}$ olduğundan, bu bileşikler [100] ve [010] doğrultularında deformasyona karşı daha az direnç gösterirler.

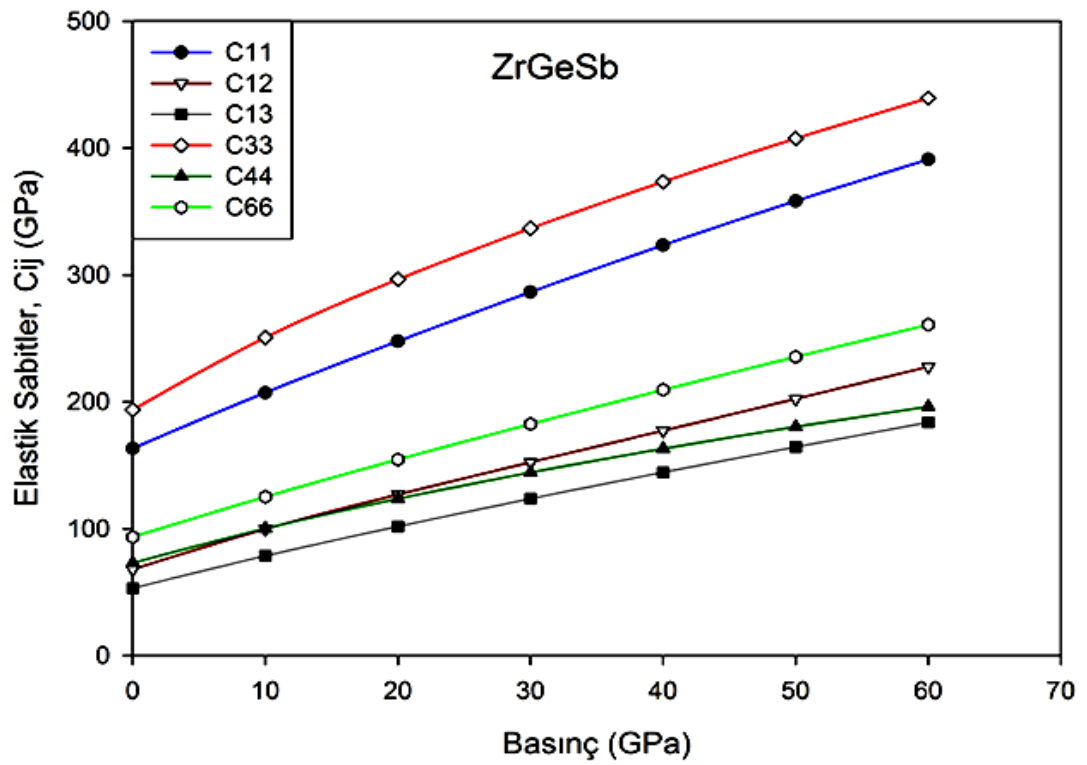
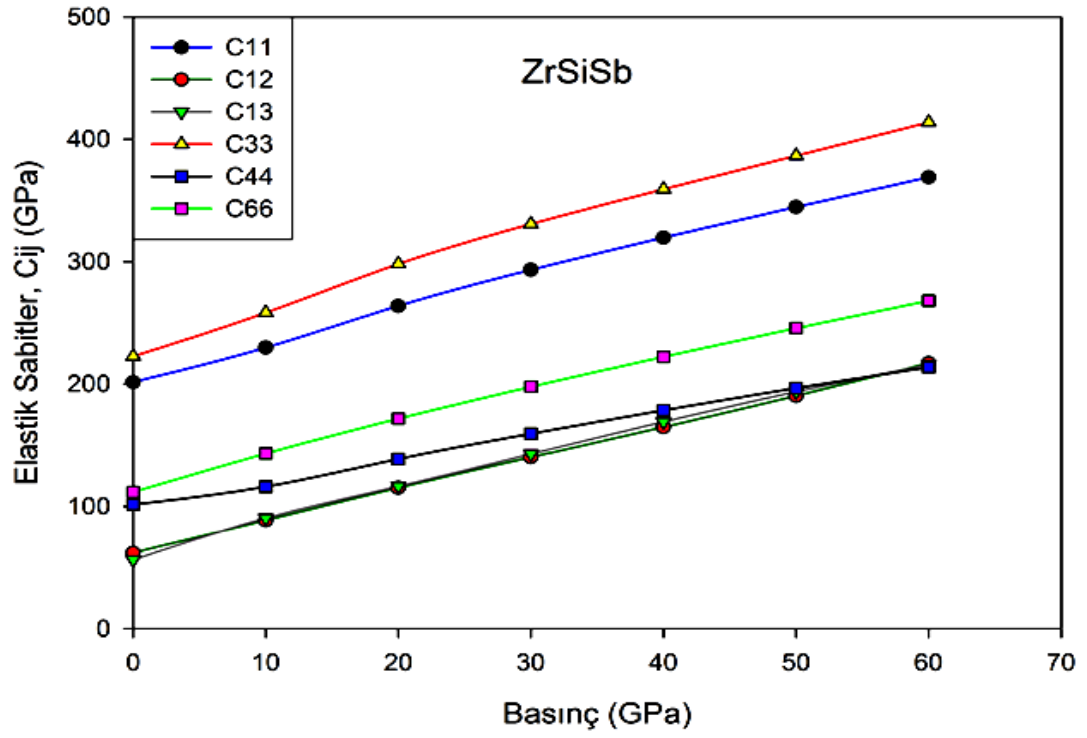
Elastik sabit C_{44} ise yönlü bağın (kovalent) varlığını gösterir. Bileşiklerden TiSiSb bileşiğinin hesaplanan C_{44} sabiti diğerlerinden daha büyük olduğu için bu bileşikte daha fazla yönlü bağ olduğunu söyleyebiliriz.

Elastik sabitlerden C_{44} aynı zamanda bir malzemenin sertliği ile ilişkili bir sabittir. Genellikle en yüksek C_{44} değerine sahip malzemenin en sert olması beklenir. Çizelge 4.3'e göre TiSiSb bileşiğinin C_{44} değeri en yüksektir. Bu malzemenin diğerlerine göre en sert malzeme olması beklenir.

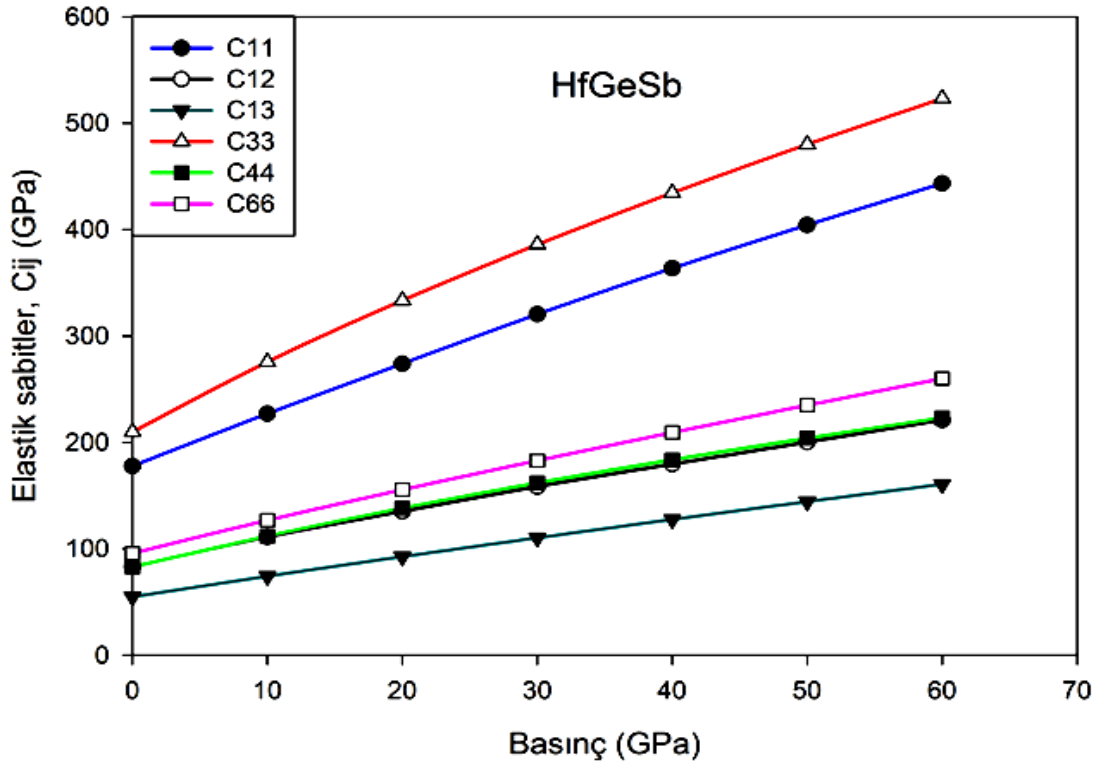
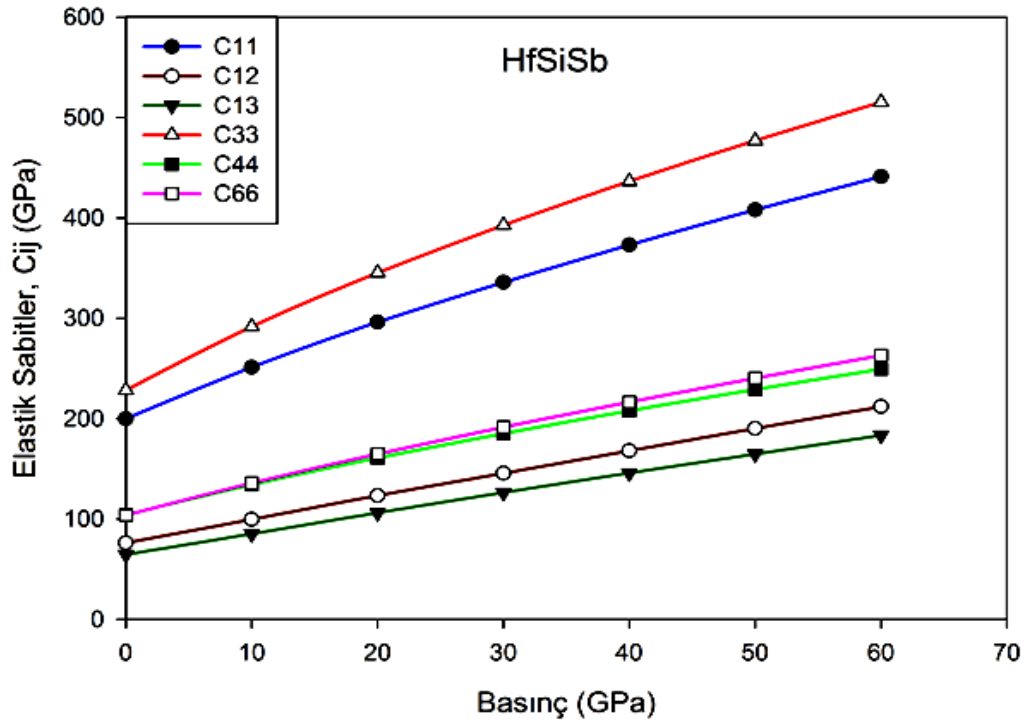
Bileşiklerin mekaniksel kararlılığını kontrol etmek için elastik sabitlerin basınç altında değişimi 60 GPa'a kadar hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3'de verildi. Hesaplanan elastik sabitler basınç altında doğrusal olarak artmaktadır. C_{33} ve C_{11} 'deki değişim diğerlerine göre daha fazladır. Doğrusallıkta bir sapma olmadığı için bileşikler 60 GPa'a kadar mekaniksel olarak kararlıdır.



Şekil 4.3. Elastik sabitlerin basınç altında değişimi



Şekil 4.3. Elastik sabitlerin basınç altında değişimi



Şekil 4.3. Elastik sabitlerin basınç altında değişimi

Denklem (2.9-31) kullanılarak hesaplanan bulk modülü, shear modülü, Young modülü, poisson oranı, B/G oranı, sertlik, yoğunluk, boyuna ses hızı, enine ses hızı ve ortalama ses hızı Çizelge 4.4.'de verildi. Bulk modülü hacimdeki değişime karşılık gelen direnci ifade eder. Bu değer 100 GPa'dan büyük ise bu malzemenin sert olabileceğinin bir göstergesidir. Çizelge 4.4.'e göre HfSiSb en yüksek bulk modülüne sahiptir. Dolayısıyla bu bileşik sıkıştırılmaya karşı en yüksek direnci gösterir. Tüm malzemeler için hesaplanan bulk modülleri 100 GPa dolayında olduğu için bu malzemeler sert malzeme olarak nitelendirilebilir.

Murnaghan hal denkleminde (Murnaghan, 1944) elde edilen bulk modülleri (Çizelge 4.2) ile Denklem (2.9-11) ile hesaplanan bulk modülleri ile (Çizelge 4.4) uyum içerisindedir.

Çizelge 4.4. XYSb bileşikleri için hesaplanan bulk modülü (B , GPa), shear modülü (G , GPa), Young modülü (Y , GPa), poisson oranı (ν), B/G oranı, sertlik (H_v , GPa), yoğunluk (ρ , g/cm³), Debye sıcaklığı (Θ_D , K), boyuna ses hızı (v_l , m/s), enine ses hızı (v_t , m/s) ve ortalama ses hızı (v_m , m/s), anizotropi faktörleri (A_1 , A_2 , A_3), bulk (A_B) ve shear (A_G) modüllerinin elastik anizotropi değerleri.

Material	B	G	Y	ν	B/G	H_v	ρ	Θ_D	v_l	v_t	v_m	A_1	A_2	A_3	A_B (%)	A_G (%)
TiSiSb	112,3	92,5	217,7	0,18	1,21	19,9	6,06	488	6233	3905	4300	1,31	1,16	1,74	0,03	1,92
TiGeSb	100,7	76,3	182,8	0,20	1,32	15,4	7,03	405	5368	3296	3637	1,12	1,00	1,80	0,008	1,80
ZrSiSb	107,0	84,0	199,7	0,19	1,27	17,4	6,53	430	5790	3585	3953	1,35	1,15	1,72	0,13	2,03
ZrGeSb	96,5	69,4	167,9	0,21	1,39	13,4	7,38	363	5060	3065	3388	1,17	0,98	1,96	0,07	2,37
HfSiSb	112,8	81,7	197,4	0,21	1,38	15,9	9,07	363	4946	3002	3317	1,40	1,24	1,86	0,10	2,62
HfGeSb	103,6	69,0	169,5	0,23	1,50	12,6	9,83	316	4461	2650	2934	1,16	1,02	2,13	0,076	3,34

Young modülü, malzemeye bir gerilme kuvveti uygulanması durumunda gerilme zorunun gerilme zorlanmasına oranı şeklinde tanımlanır. Malzemenin rijitliğinin (stiffness) bir ölçüsüdür. Young modülünün yüksek olması malzemenin rijit olduğu ya da uygulanan bir gerilme sonucu oluşan elastik birim şekil değişiminin küçük olacağı anlamına gelir (Callister ve Rethwisch, 2013). TiSiSb'nin en büyük Young modülüne ZrGeSb'nin ise en küçük Young modülüne sahip olduğu gözlemlendi.

Shear modülü malzemenin bir yüzeyi üzerine başka bir malzemenin girginliğine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Genellikle yüksek shear modülüne sahip malzemelerin atomları arasındaki bağlar daha sağlamdır. Çizelge 4.4'e göre TiSiSb en yüksek, HfGeSb en düşük shear modülü değerine sahiptir. Yüksek shear modülünden dolayı TiSiSb'deki atomlar arası bağlar daha güçlüdür.

Poisson oranı bir malzemede enine kısalmanın boyuna uzamaya oranı şeklinde tanımlanır. Başka deyişle enine birim deformasyonunun boyuna birim deformasyonuna oranıdır. -1 ile 0,5 arasında değerler alır. Poisson oranı 0,5 değerine yaklaştıkça malzeme plastik özellik gösterir. Çizelge 4.4'e göre en fazla plastik özellik gösteren malzeme HfGeSb'dir. Poisson oranı, kovalent bağın baskın olduğu kristallerde 0,1 dolayında ve iyonik bağın baskın olduğu kristallerde ise 0,25 civarındadır (Bannikov vd., 2007). Çizelge 4.4'e göre bileşiklerin poisson oranları 0,25 değerine daha yakın olan bileşiklerde iyonik bağın kovalent bağa göre daha baskın olduğu şeklinde yorumlanabilir. Özellikle HfGeSb'nin iyonikliği, TiSiSb'nin kovalentliği diğerlerine göre daha yüksektir.

B/G oranı sertlik için önemli bir kriterdir ve Pugh kriterlerine göre bu değer 1,75'den azsa malzeme kırılgan, yüksek ise esnek olduğu anlamına gelir (Pugh, 1954). Buna göre tüm malzemelerin hesaplanan B/G oranı 1,75'den küçük olduğundan malzemeleri kırılgan olarak sınıflandırabiliriz. Bileşiklerden TiSiSb en küçük B/G oranına sahip olduğu için diğerlerine göre daha kırılgandır. B/G oranı aynı zamanda malzemenin sertliğinin bir ölçüsüdür. Genellikle düşük B/G oranına sahip malzemeler yüksek sertliğe sahiptirler. Bu nedenle TiSiSb'nin diğerlerine göre daha sert olması beklenir.

Genel olarak bir malzemenin sertliği 10 GPa'dan küçükse yumuşak, 10-40 GPa arasında ise sert ve 40 GPa'dan büyükse çok sert olarak nitelendirilir. Hesaplanan sertliklerin tamamı 10-40 GPa arasında olduğu için bu malzemeler sert olarak nitelendirilir. En sert malzeme ise TiSiSb'dir.

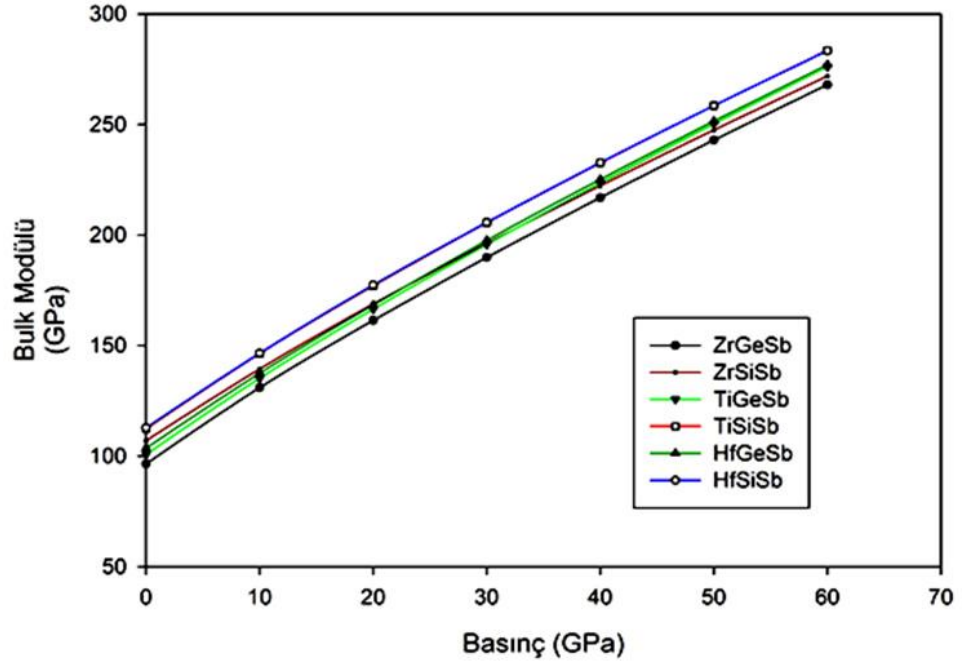
Hesaplanan ses hızları için TiSiSb'nin en yüksek, HfGeSb'de ise en düşük ses hızına sahip olduğu görüldü. Bu durum hesaplanan yoğunluklarla da uyumludur.

Malzemelerin yoğunluklarına bakıldığında ise yoğunluğu en küçük olan TiSiSb iken en yüksek olan malzemenin ise HfGeSb olduğu görüldü. Küçük yoğunluğa ve büyük elastik sabitlere sahip bir malzemenin yüksek ses hızlarına sahip olması beklenir. Bu da TiSiSb için elde edilen sonuçla uyumludur.

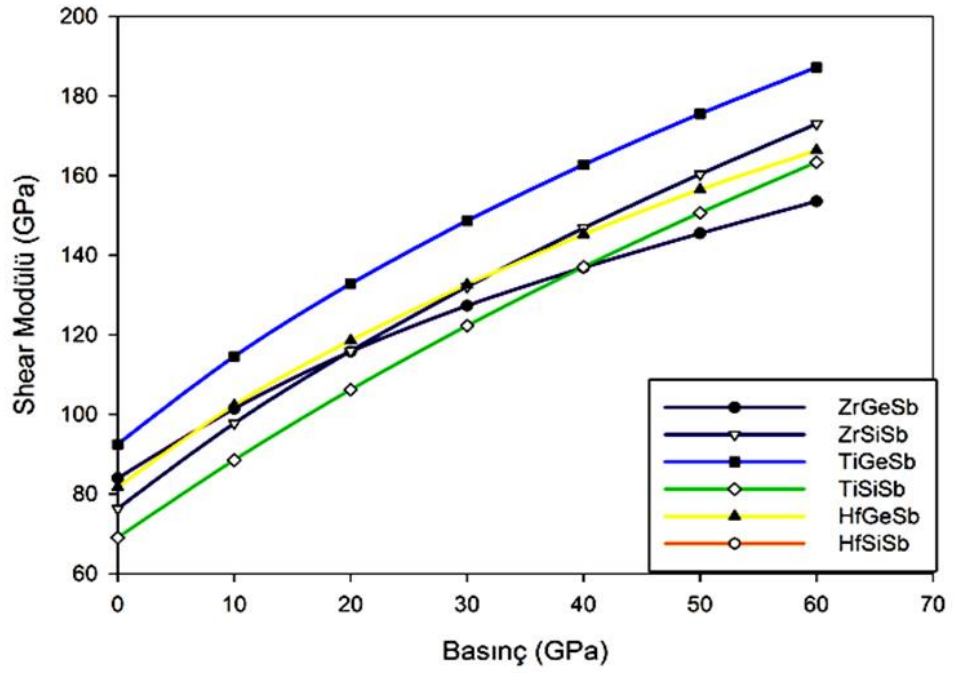
Debye sıcaklığı bir katıda yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerini ayırtetmek için kullanılabilir. Eğer $T > \theta_D$ ise tüm modlar $k_B T$ enerjisine sahiptir. Tam tersi $T < \theta_D$ ise yüksek frekanslı modla donmuştur. Yüksek Debye sıcaklığına sahip olan maddenin termal iletkenliği daha yüksektir. Malzemelerden Debye sıcaklığı en yüksek olanı TiSiSb, en düşük olanı ise HfGeSb'dir. Bu nedenle TiSiSb'nin diğerlerine göre termal iletkenliği daha yüksektir ve kristal yapısındaki kimyasal bağlanma daha güçlüdür.

Anizotropi faktörlerine (A_1 , A_2 , A_3) bakıldığında ise bileşiklerin tamamı anizotropdur. Burada A_1 değeri (100) düzlemi, A_2 değeri (010) düzlemi, A_3 değeri ise (001) düzlemleri için anizotropi faktörünü göstermektedir. Bu faktörlerin 1'den farklı olması bileşiklerin anizotrop olduğunu gösterir. Tüm malzemeler (001) düzleminde daha fazla anizotropluk göstermektedir. En fazla anizotropi (001) düzleminde HfGeSb'de gözlemlenmiştir. TiGeSb bileşiği ise (100) düzleminde hemen hemen izotropiktir. Yüzde anizotropi değeri % 0 ise malzeme elastik izotropi ve % 100 ise malzeme en büyük elastikan izotropiyi gösterir. Bulk ve shear modüllerinin elastik anizotropi yüzdesi tüm bileşikler için sıfıra oldukça yakındır. Dolayısıyla bu bileşiklerin bulk ve shear modüllerine göre izotropik olduğu söylenebilir.

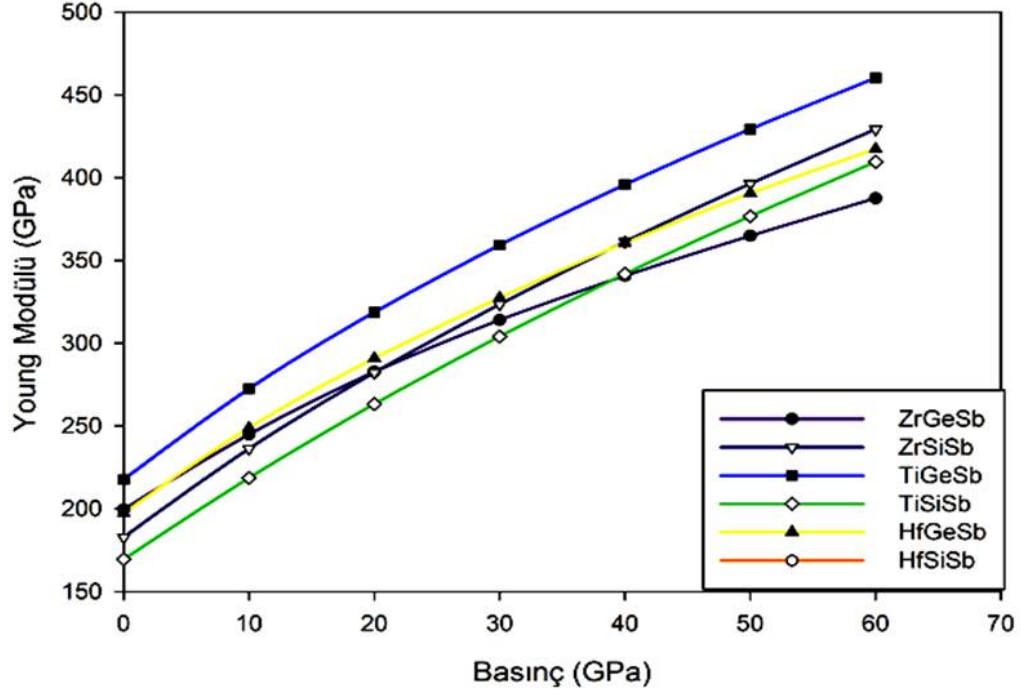
Hesaplanan bazı mekaniksel özelliklerin basınç altında değişimi incelendi. Şekil 4.4.'de bulk modülünün, Şekil 4.5'de shear modülünün, Şekil 4.6'da Young modülünün, Şekil 4.7'de sertliğin, Şekil 4.8'de poisson oranının, Şekil 4.9'da ortalama ses hızlarının ve Şekil 4.10 Debye sıcaklığının basınç altında değişimi gösterildi. İncelenen özellikler genel olarak basınç altında doğrusal olarak artmaktadır. ZrSiSb bileşiğinin sertliğinin 20 GPa'dan itibaren artış oranının düşük olduğu gözlemlendi.



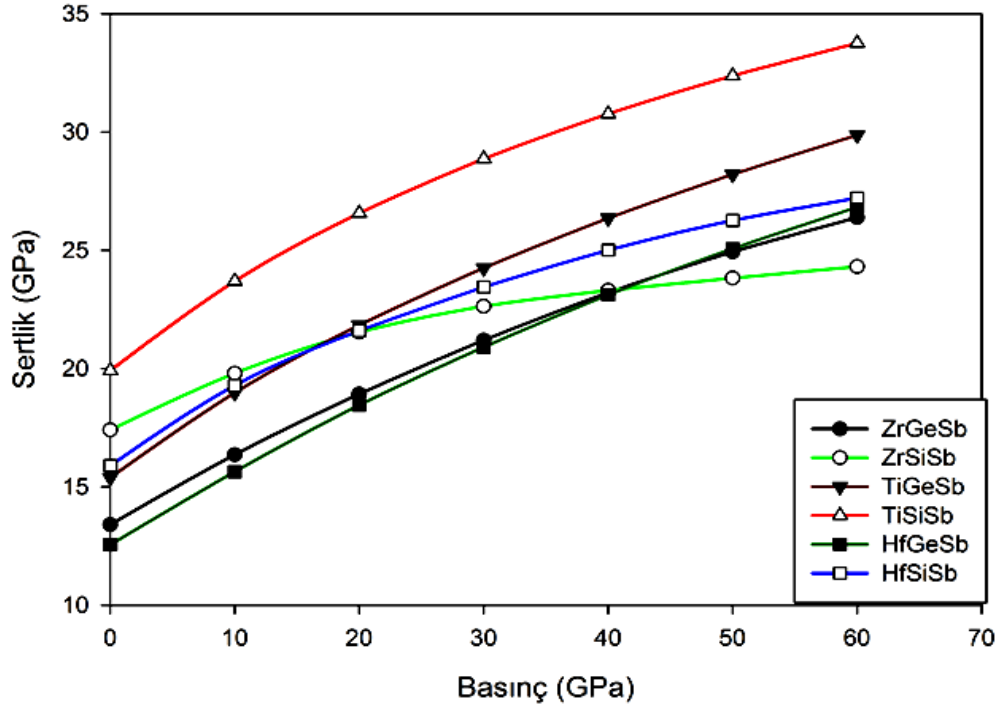
Şekil 4.4. Bulk modülünün basınç altında değişimi



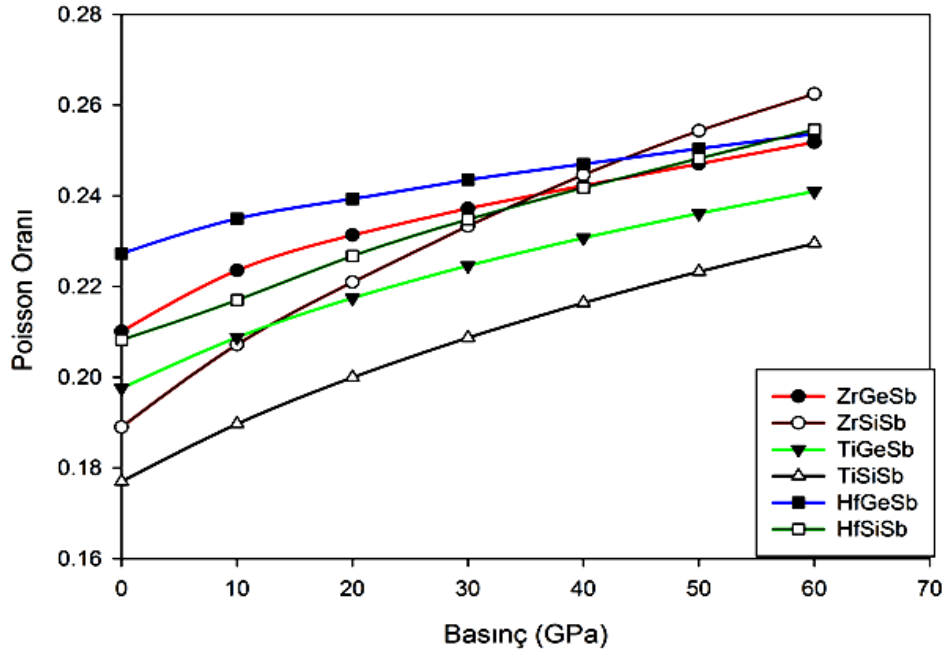
Şekil 4.5. Shear modülünün basınç altında değişimi



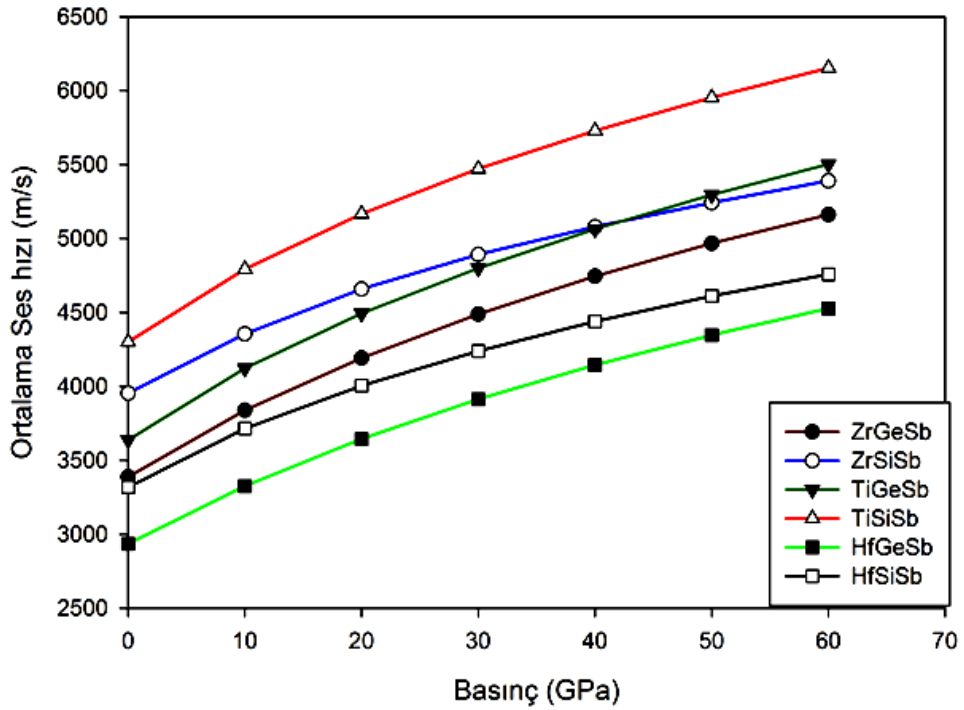
Şekil 4.6. Young modülünün basınç altında değişimi



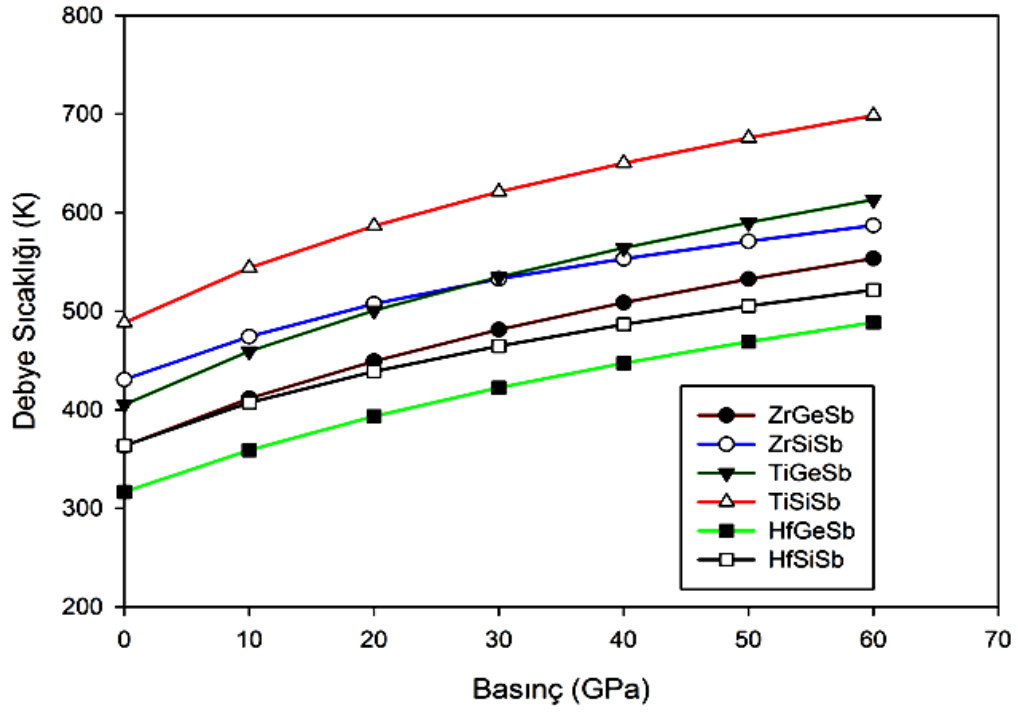
Şekil 4.7. Sertliğin basınç altında değişimi



Şekil 4.8. Poisson oranının basınç altında değişimi

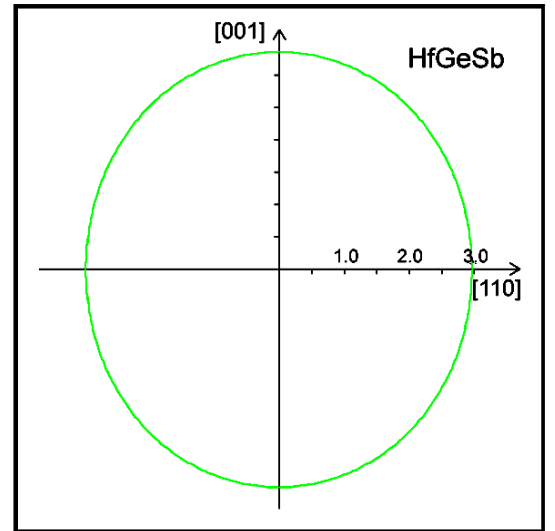
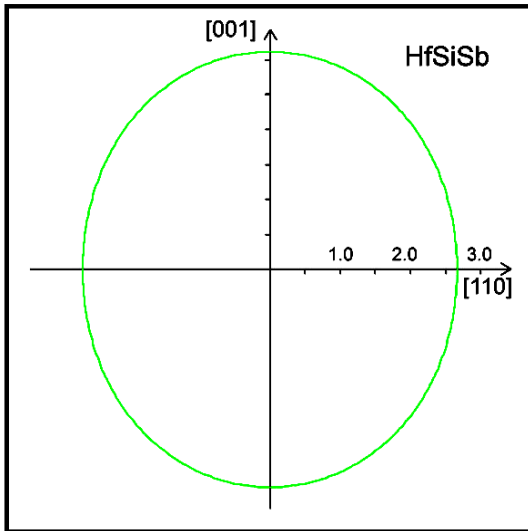
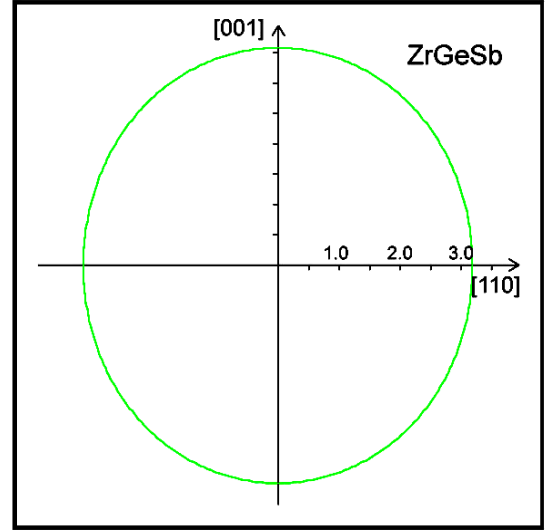
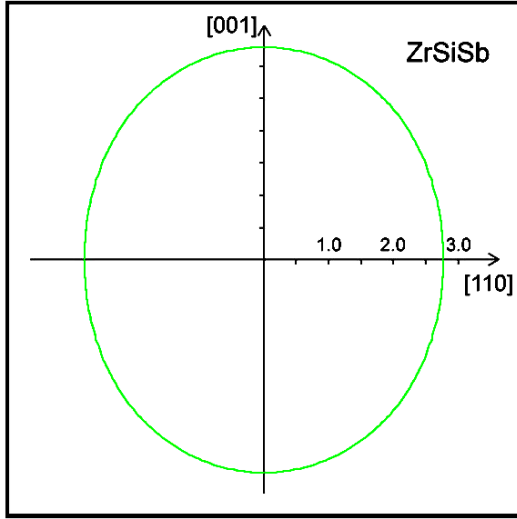
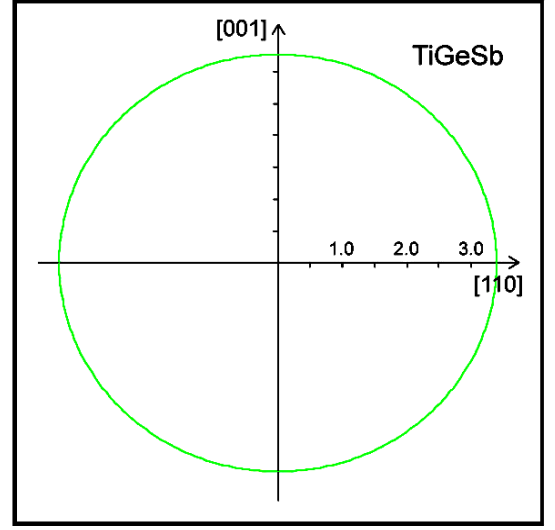
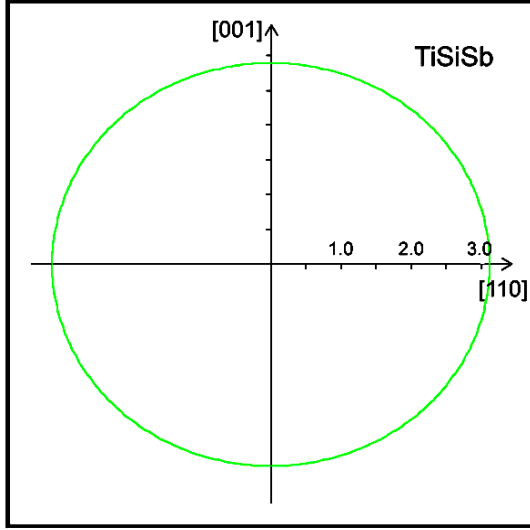


Şekil 4.9. Ortalama ses hızının basınç altında değişimi

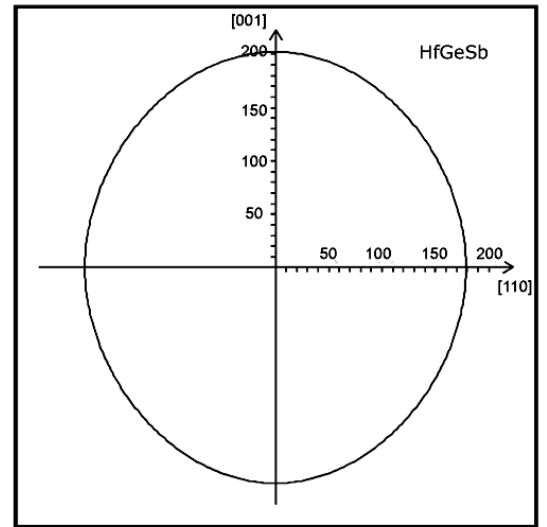
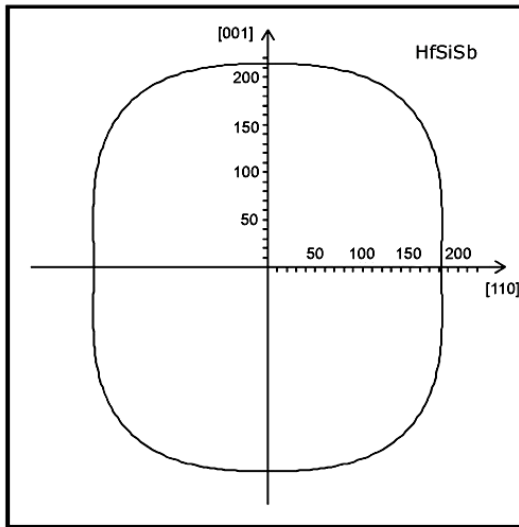
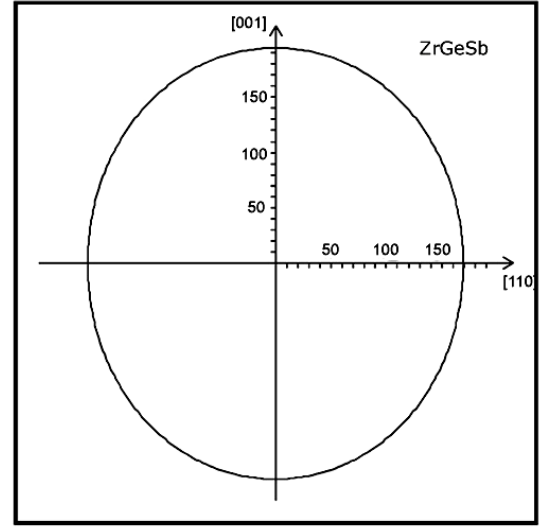
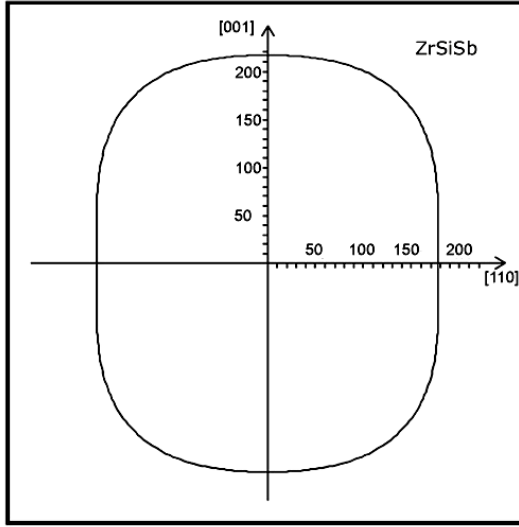
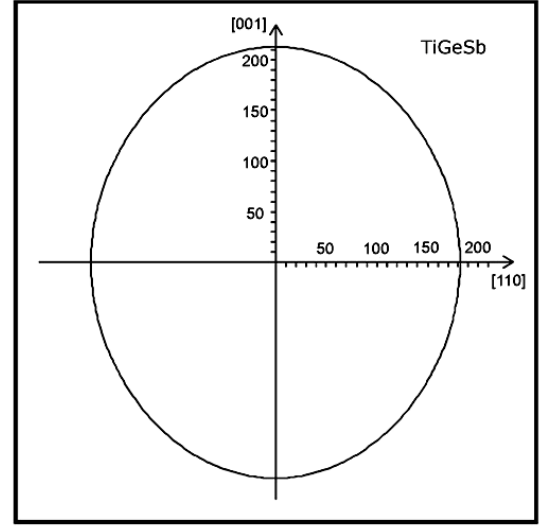
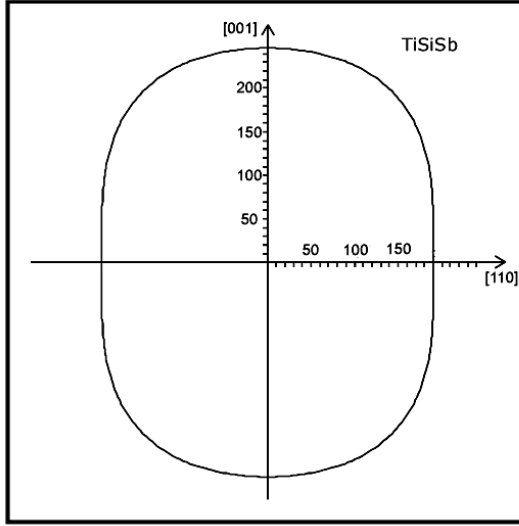


Şekil 4.10. Debye sıcaklığının basınç altında değişimi

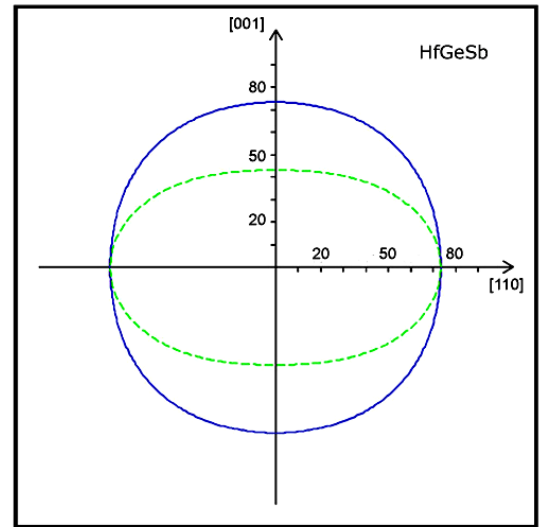
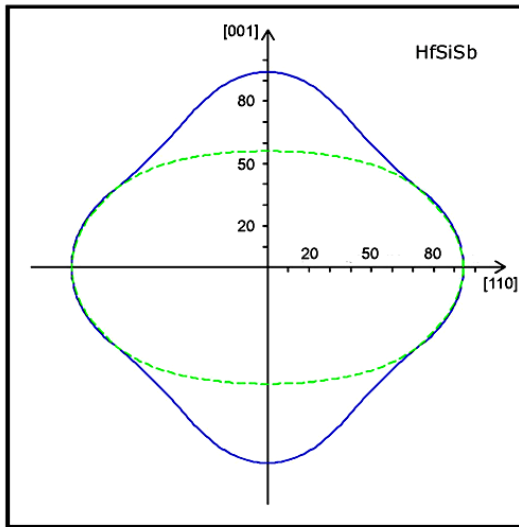
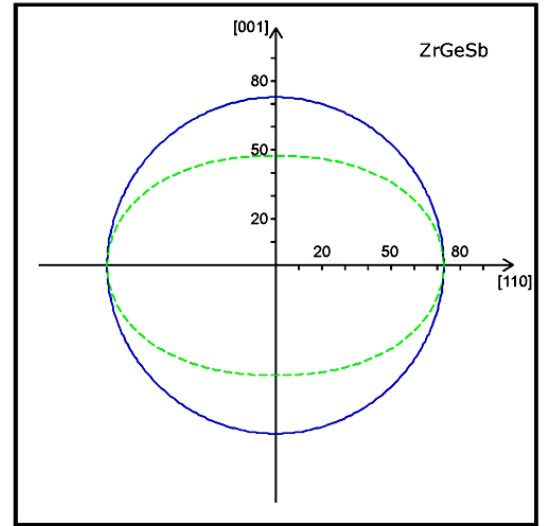
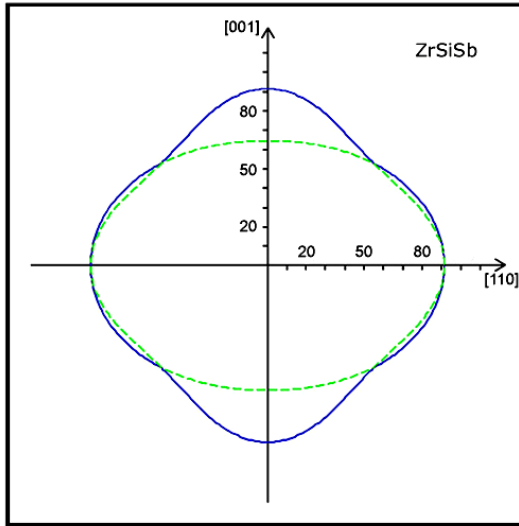
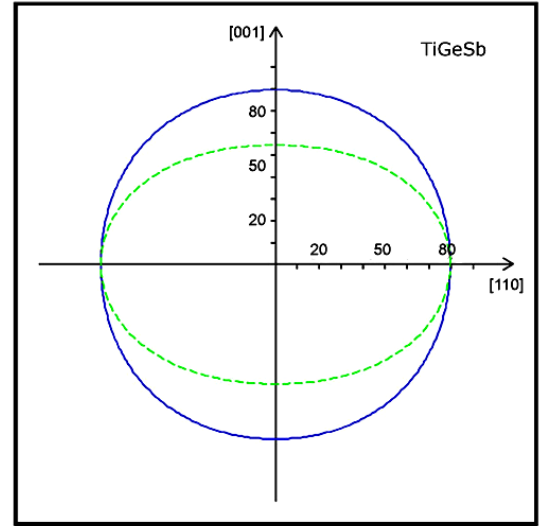
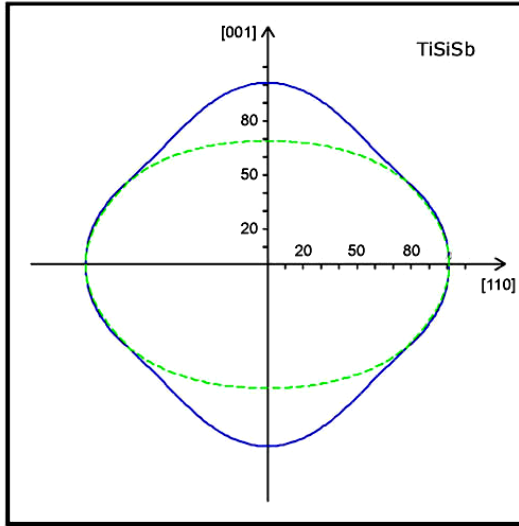
Elastik anizotropiyi ayrıntılı incelemek için EIAM (Marmier vd., 2010) programı kullanılarak sıkışabilirlik, Young modülü ve shear modülünün yönelime bağlı değişimleri gösteren 2D ve 3D grafikleri elde edildi. İki boyutlu grafikler Şekil 4.11-13 ve üç boyutlu grafikler ise Şekil 4.14-4.16'da verildi.



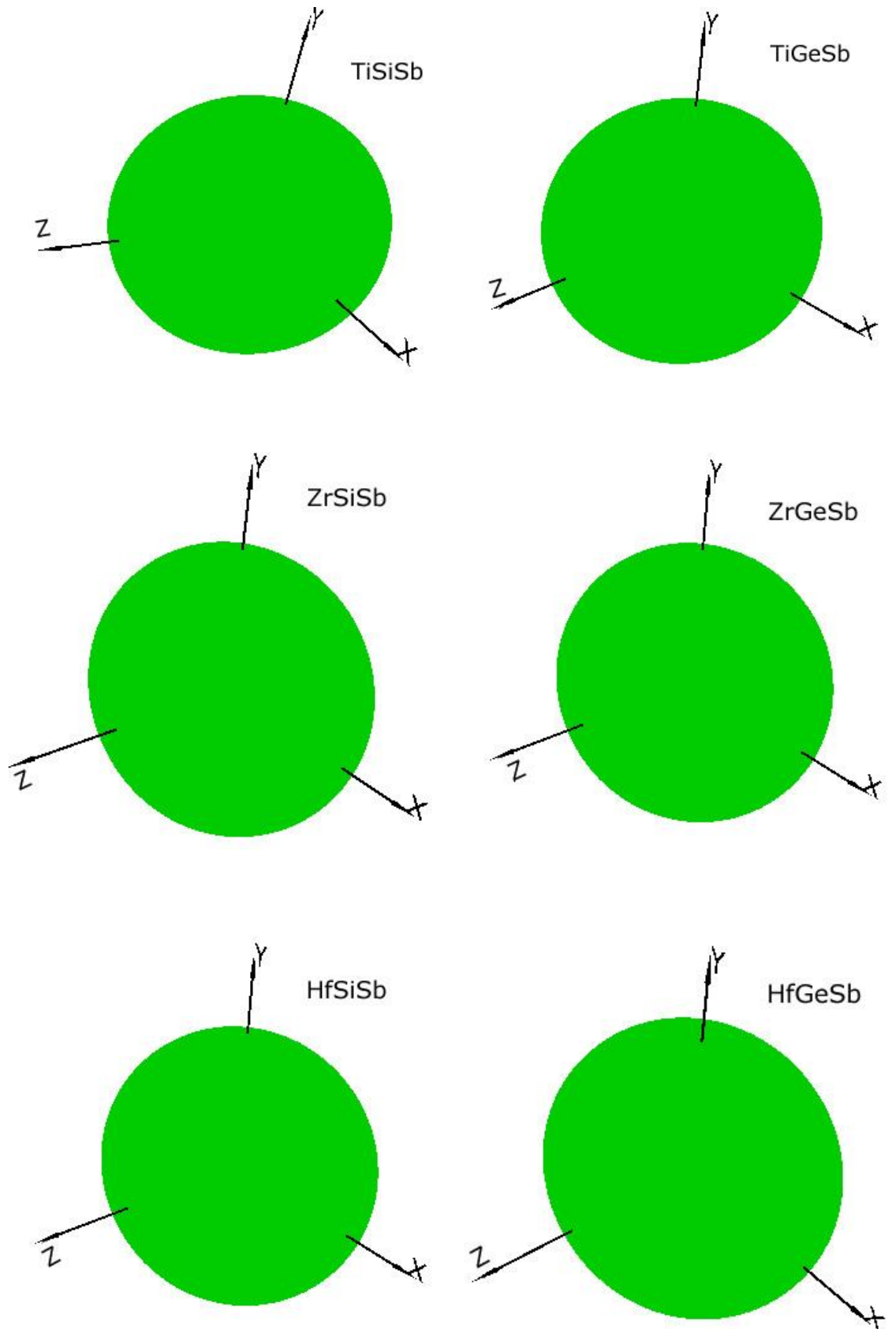
Şekil 4.11. Sıkışabilirliğin yöneline bağlılığı (1/GPa biriminde)



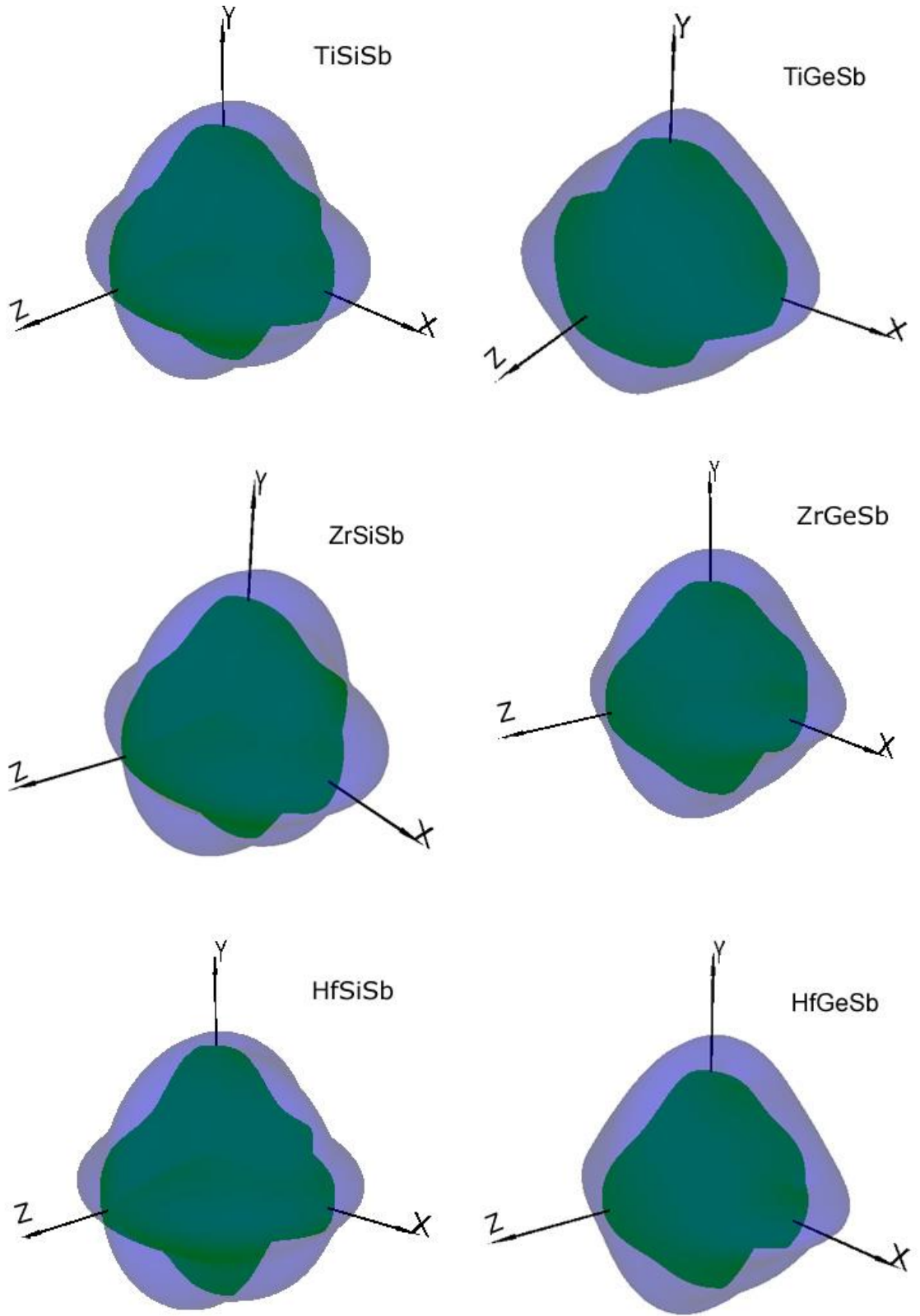
Şekil 4.12. Young modülünün yöneline bağlılığı (GPa biriminde)



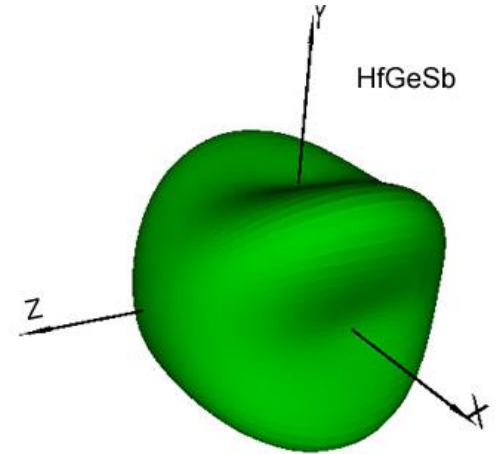
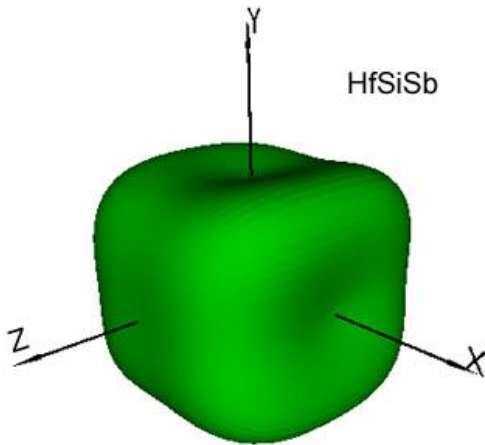
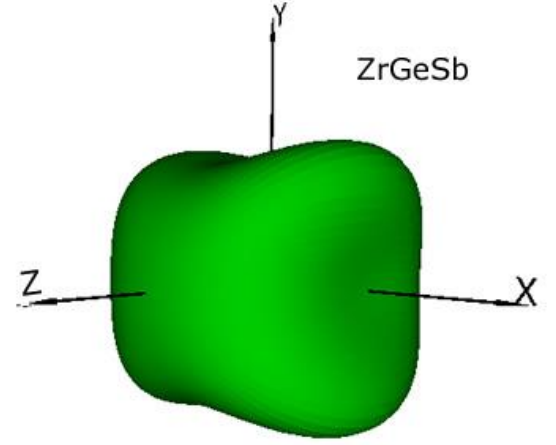
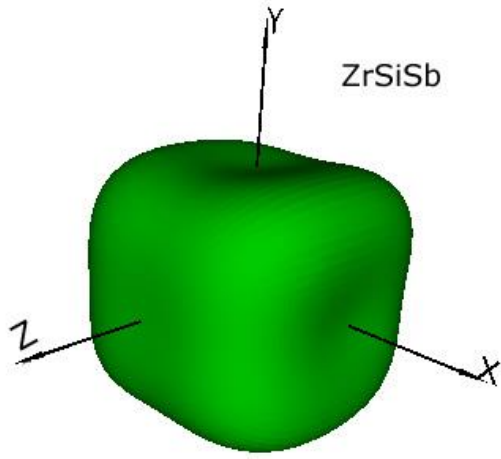
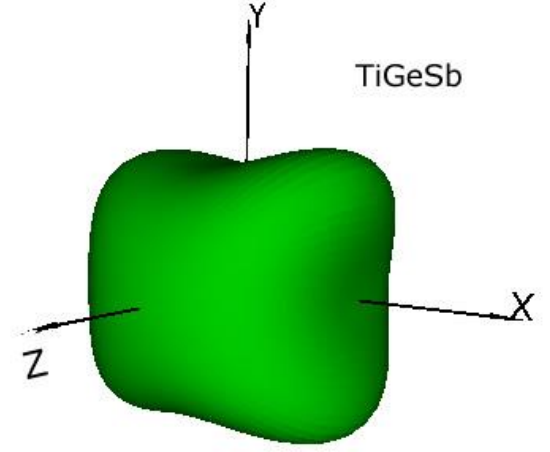
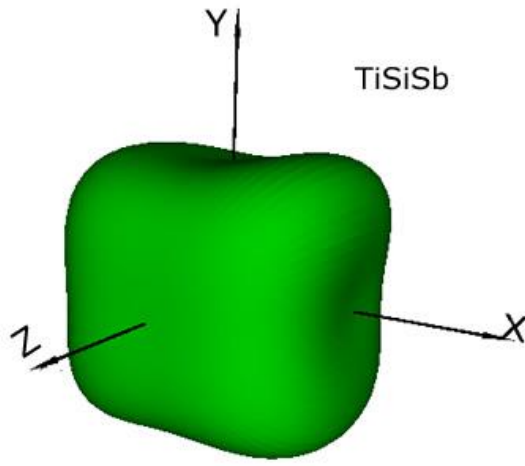
Şekil 4.13. Shear modülünün yöneline bağlılığı (GPa biriminde)



Şekil 4.14. Sıkışabilirliğin üç boyutta gösterimi



Şekil 4.15. Shear modülünün üç boyutta gösterimi



Şekil 4.16. Young modülünün üç boyutta gösterimi

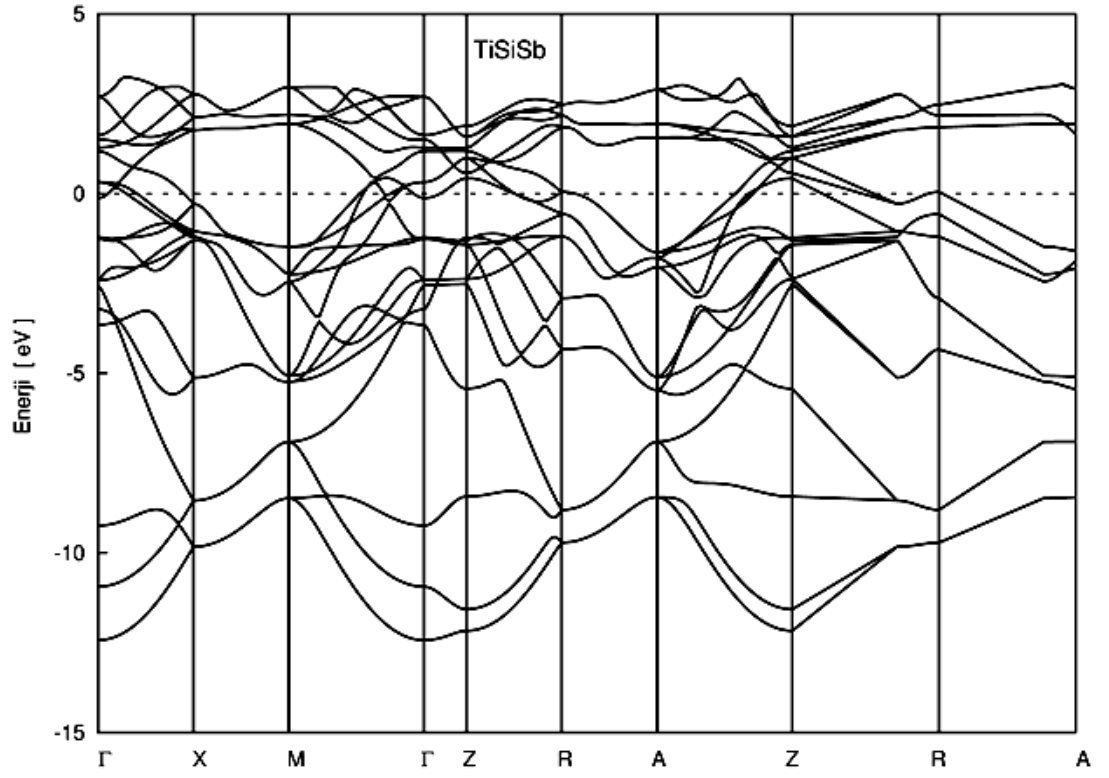
İzotropik bir malzemenin mekaniksel özelliklerinin 2D gösteriminin dairesel olması beklenir. Buna göre sıkışabilirlik grafikleri incelendiğinde, sıkışabilirlik yönünden en fazla anizotrop malzemenin HfYSb ve ZrSiSb bileşikler olduğu görülmektedir. Shear modülü grafikleri incelendiğinde [110] yönündeki anizotropinin [001] yönüne göre daha fazla olduğu görülmektedir.

Mekaniksel özelliklerin 3D gösteriminde izotropik bir malzemenin şekli küreseldir. Küreden sapmalar malzemenin anizotropinin bir ölçüsüdür. Şekil 4.14-4.16'da gösterildiği üzere sıkışabilirlik, Young modülü ve shear modülü az miktarda elastik anizotropi göstermektedir. Tüm bileşikler için xy yönündeki anizotropi z yönündeki anizotropiden daha fazladır. Bunun nedeni tüm bileşikler için elastik sabit C_{33} 'ün C_{11} 'den daha yüksek olmasından kaynaklanır. Malzemeler xy yönünde daha fazla sıkıştırılabilir. Özellikle HfGeSb bileşiği x ve y yönlerinde daha fazla anizotropiye sahiptir. Çünkü C_{33} ile C_{11} arasındaki fark en fazladır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'te verilen anizotropi faktörleri (A_1, A_2, A_3) değerleri ile uyum içerisinde dir.

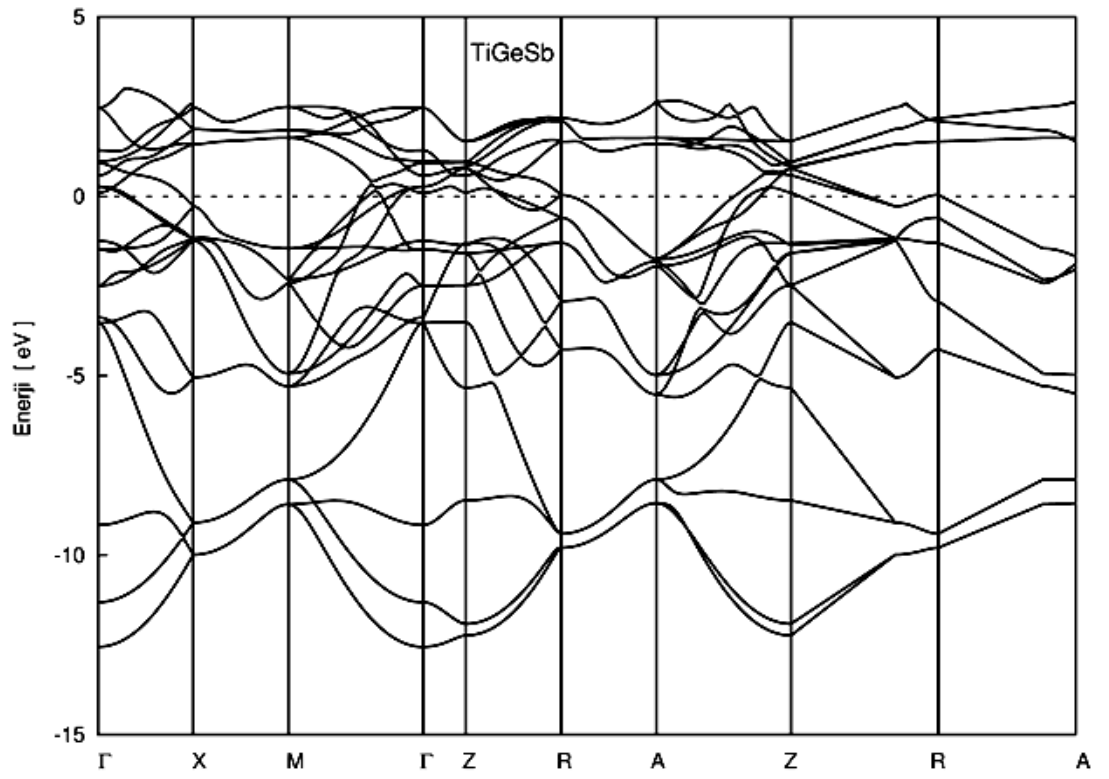
4.3. Elektronik Özellikler

4.3.1. Elektronik band yapısı

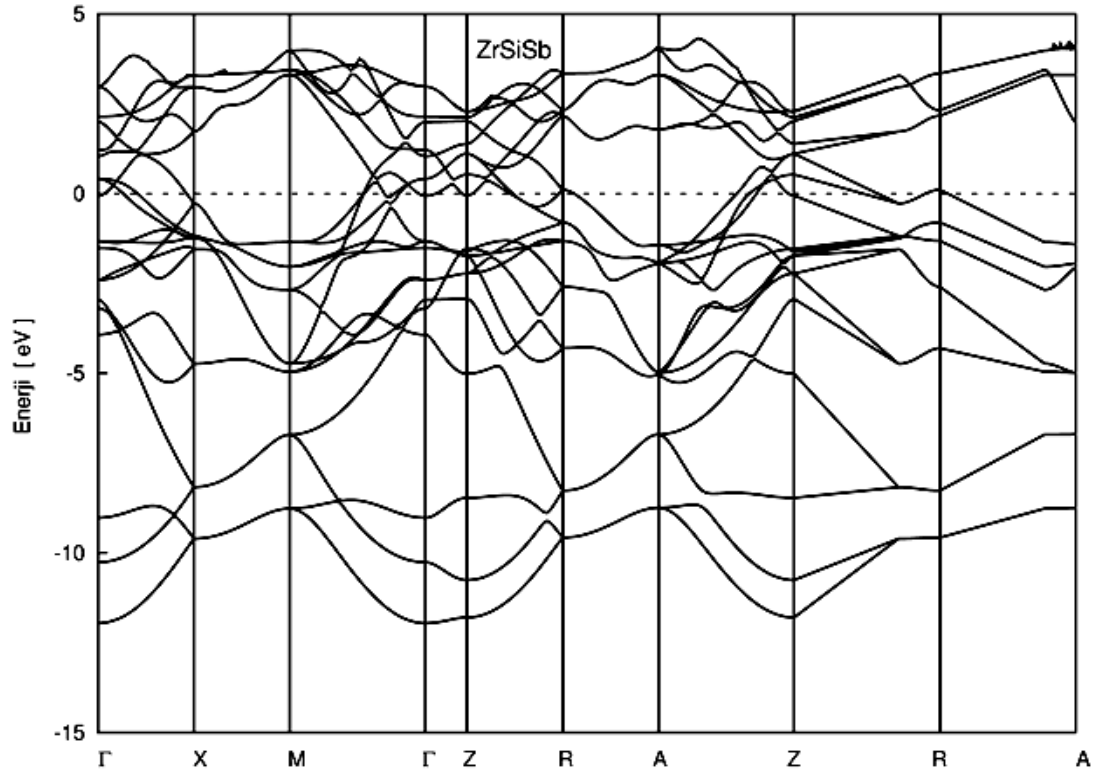
XYSb (X=Ti, Zr, Hf; Y=Si, Ge) bileşikler için Brillouin bölgesinin yüksek simetri noktalarında hesaplanan elektronik band yapıları Şekil 4.17-4.22'de verildi. Yüksek simetri noktaları tetragonal yapı için $\Gamma(0,0,0)$; X(0,0.5,0); M(0.5,0.5,0); $\Gamma(0,0,0)$; Z(0,0,0.5); R(0,0.5,0.5); A(0.5,0.5,0.5); Z(0,0,0.5); R(0,0.5,0.5); A(0.5,0.5,0.5) şeklinde alınmıştır. Fermi seviyesi 0 eV olarak ayarlanmıştır. Tüm bileşikler için iletkenlik ve valans bandları üst üste geldikleri için XYSb bileşikler metalik doğaya sahiptirler. Ancak meta GGA ile yapılan yeni bir çalışmada ZrGeSb için 0,02 eV'luk band aralığı gözlenmiştir (URL-1).



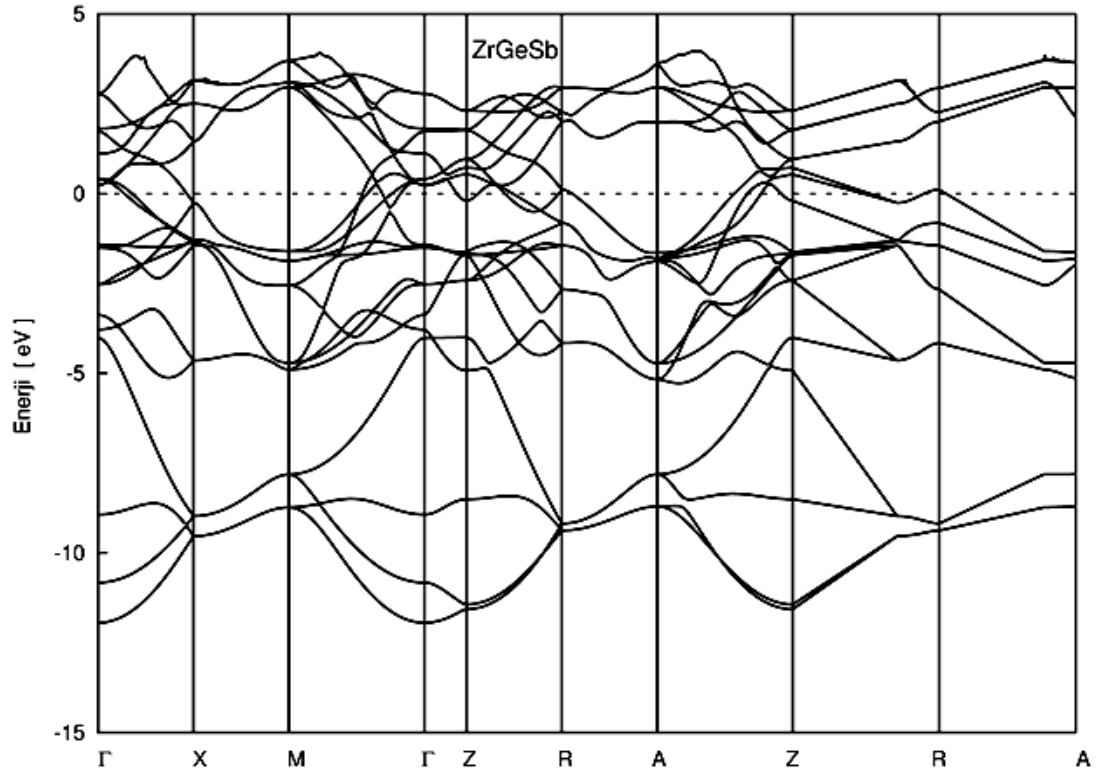
Şekil 4.17. TiSiSb için elektronik band yapısı



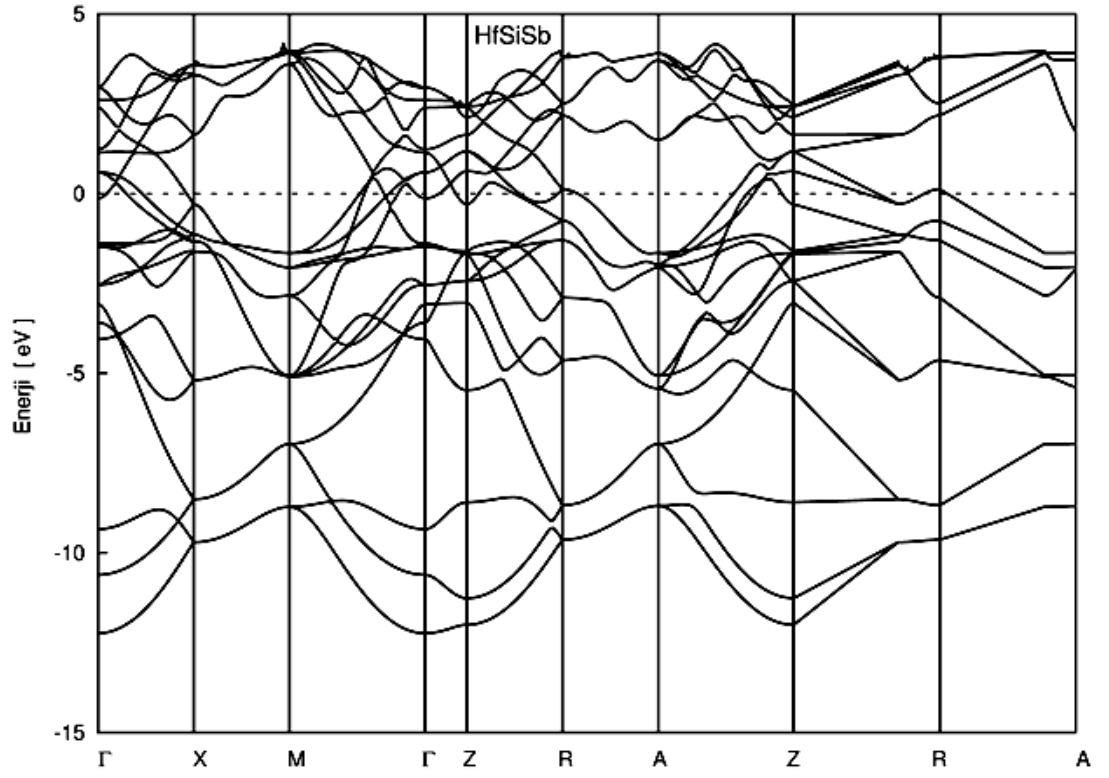
Şekil 4.18. TiGeSb için elektronik band yapısı



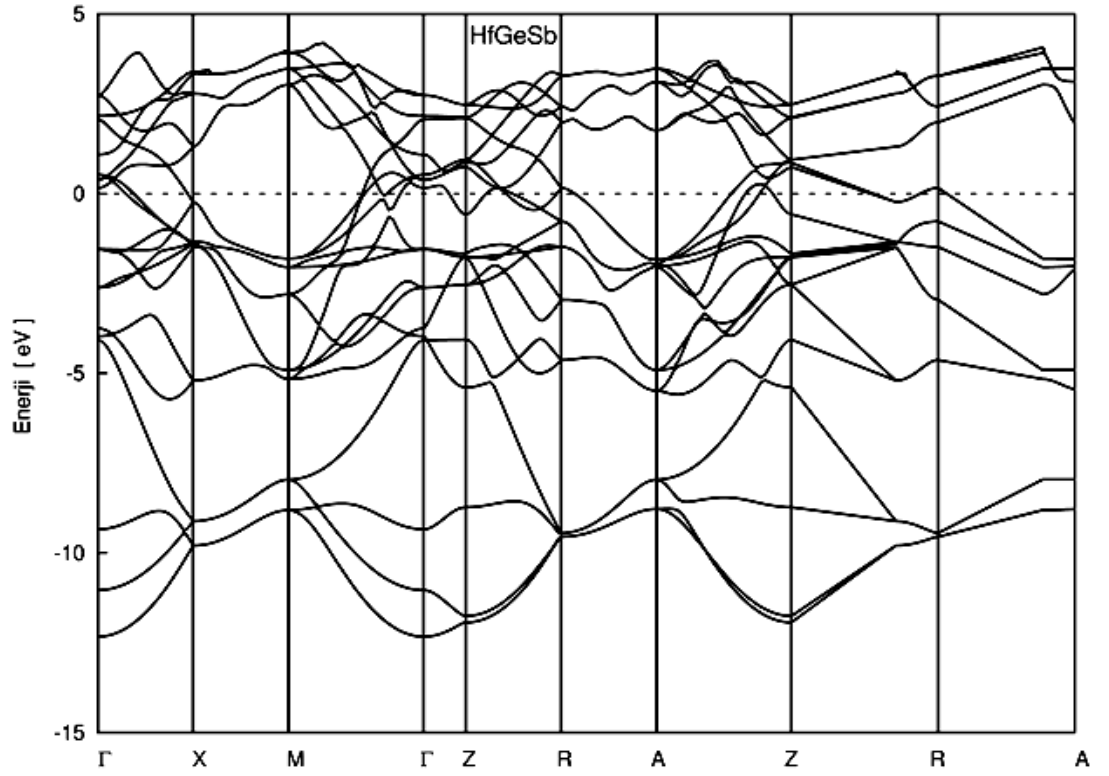
Şekil 4.19. ZrSiSb için elektronik band yapısı



Şekil 4.20. ZrGeSb için elektronik band yapısı



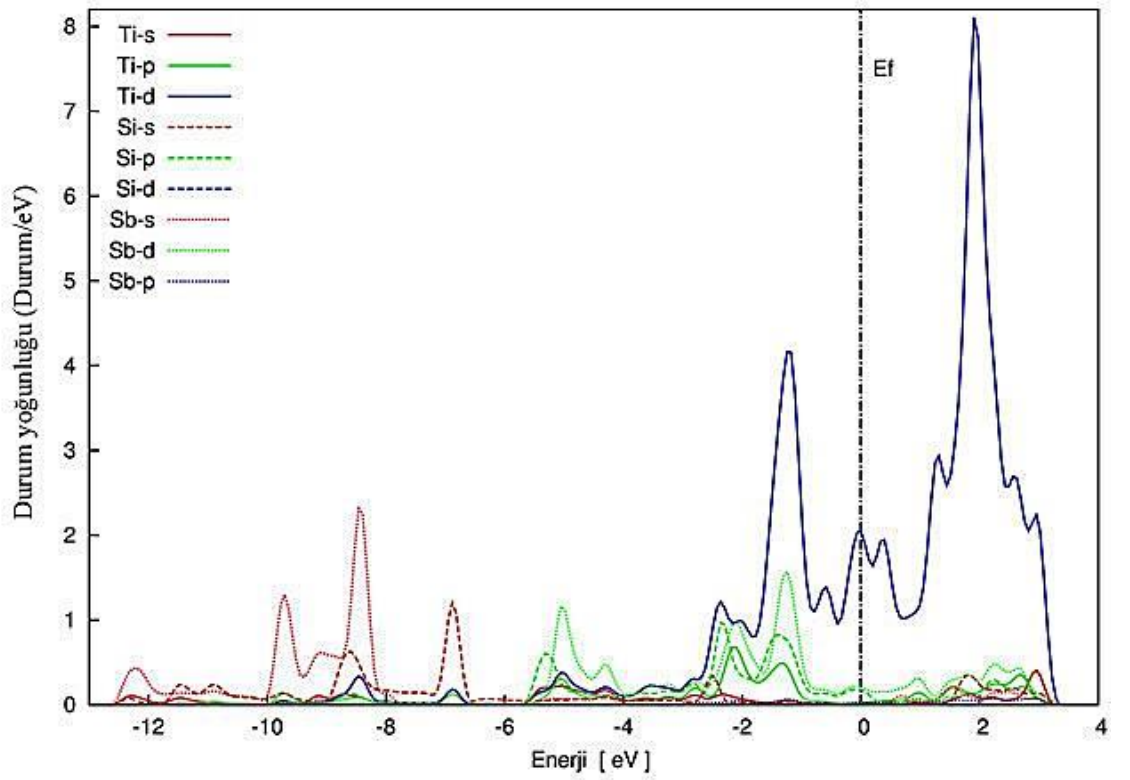
Şekil 4.21. HfSiSb için elektronik band yapısı



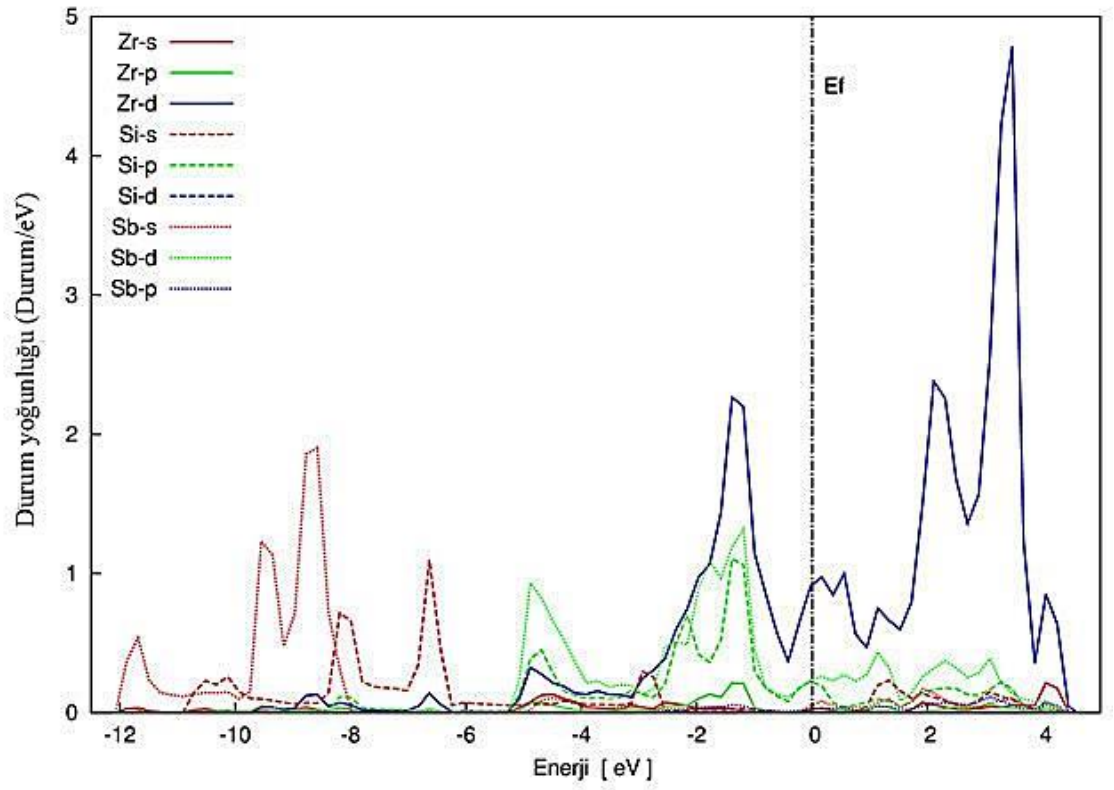
Şekil 4.22. HfGeSb için elektronik band yapısı

4.3.2. Durum yoğunluğu hesaplamaları

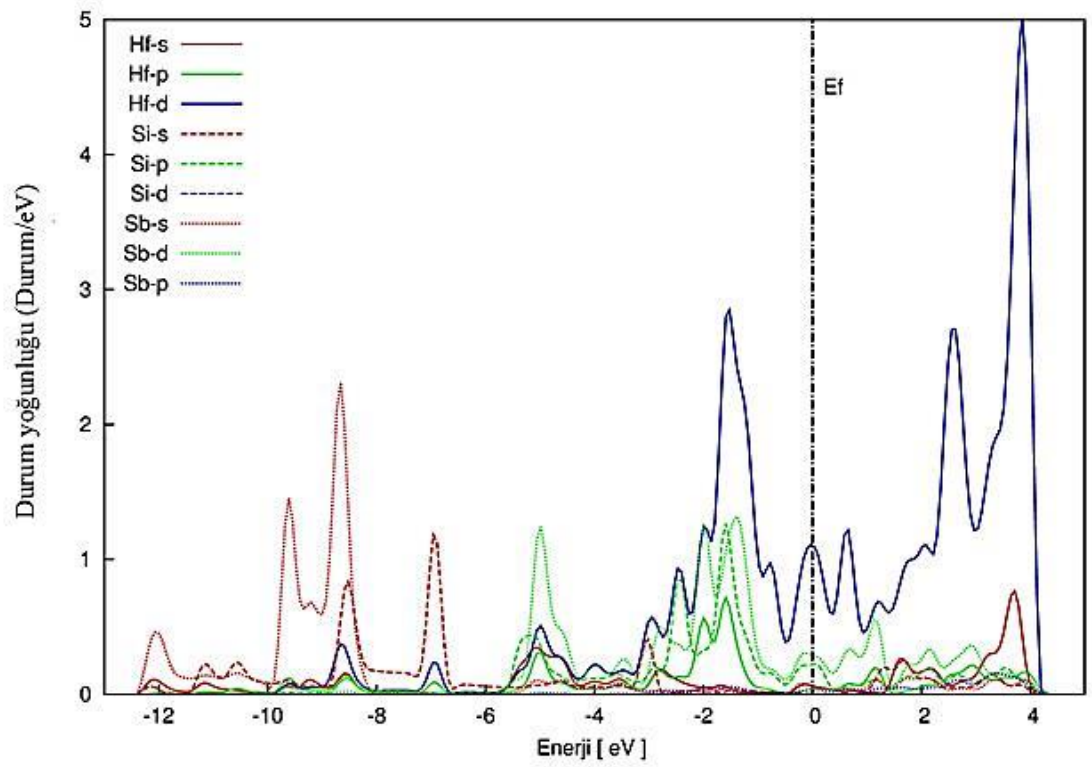
XSiSb (X=Ti, Zr, Hf) bileşikleri için hesaplanan ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi Şekil 4.23-25'de verildi. Valans bandının -12 eV ile -8 eV enerji aralığında asıl katkı Sb atomunun s yörüngesinden, -8 eV ile -6 eV enerji aralığında ise asıl katkı Si atomunun s yörüngesinden kaynaklanmaktadır. -6 eV ile -3 eV enerji aralığında asıl katkı Sb atomunun *d* yörüngesinden kaynaklanmaktadır. Ancak X atomunun *d* ve Si atomunun *p* yörüngelerinden de katkı gözlenmektedir. Fermi enerjisinin hemen altında (-3 eV ile 0 eV arası) X atomunun *d* yörüngesinden gelen etki baskındır. Bu aralıkta X atomunun *d* yörüngesinin Sb atomunun *d* yörüngesi ve Si atomunun *p* yörüngesi ile hibritleşmesi gözlenmektedir. İletkenlik bandında ise X atomunun *d* yörüngesinden gelen katkı baskındır.



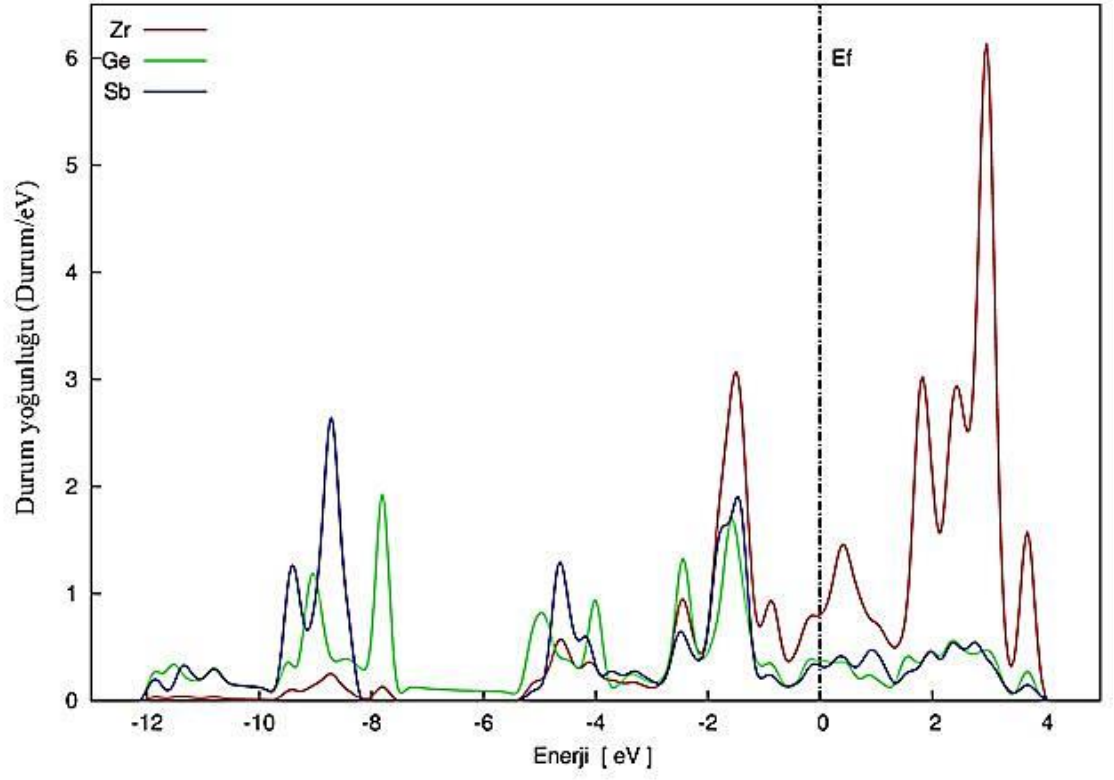
Şekil 4.23. TiSiSb için hesaplanan ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi



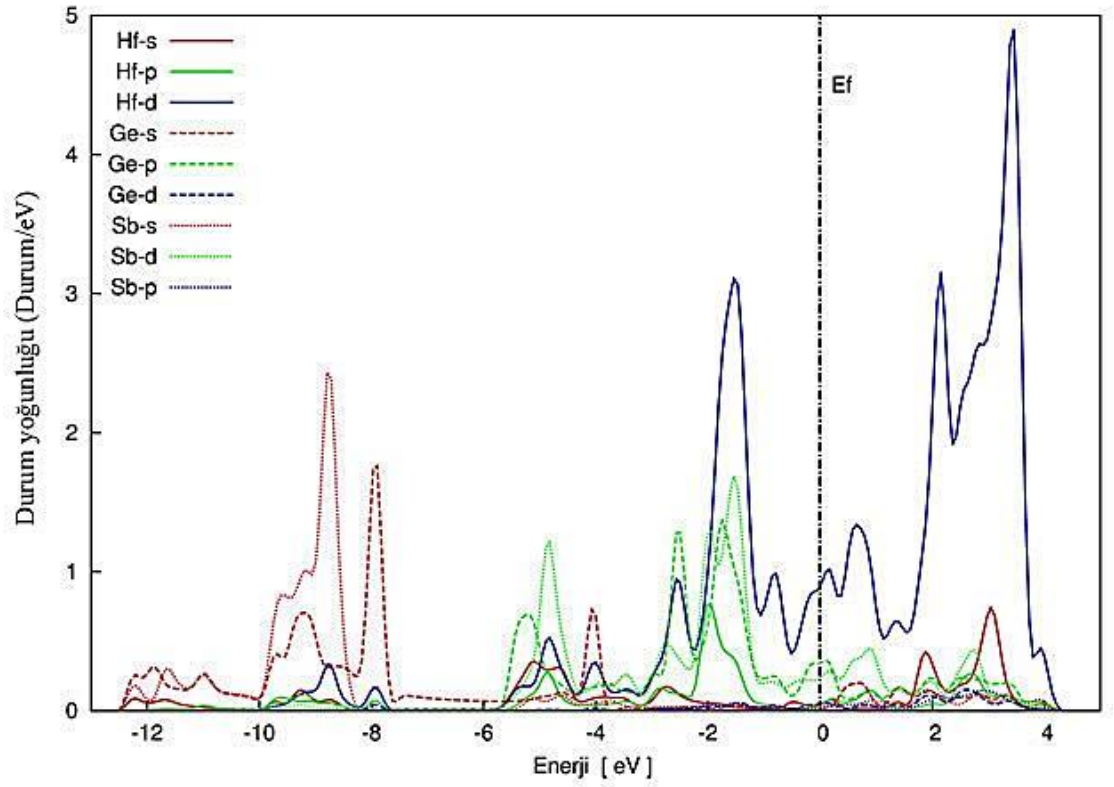
Şekil 4.24. ZrSiSb için hesaplanan ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi



Şekil 4.25. HfSiSb için hesaplanan ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi



Şekil 4.27. ZrGeSb için hesaplanan ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi



Şekil 4.28. HfGeSb için hesaplanan ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi

4.4. Titreşimsel Özellikler

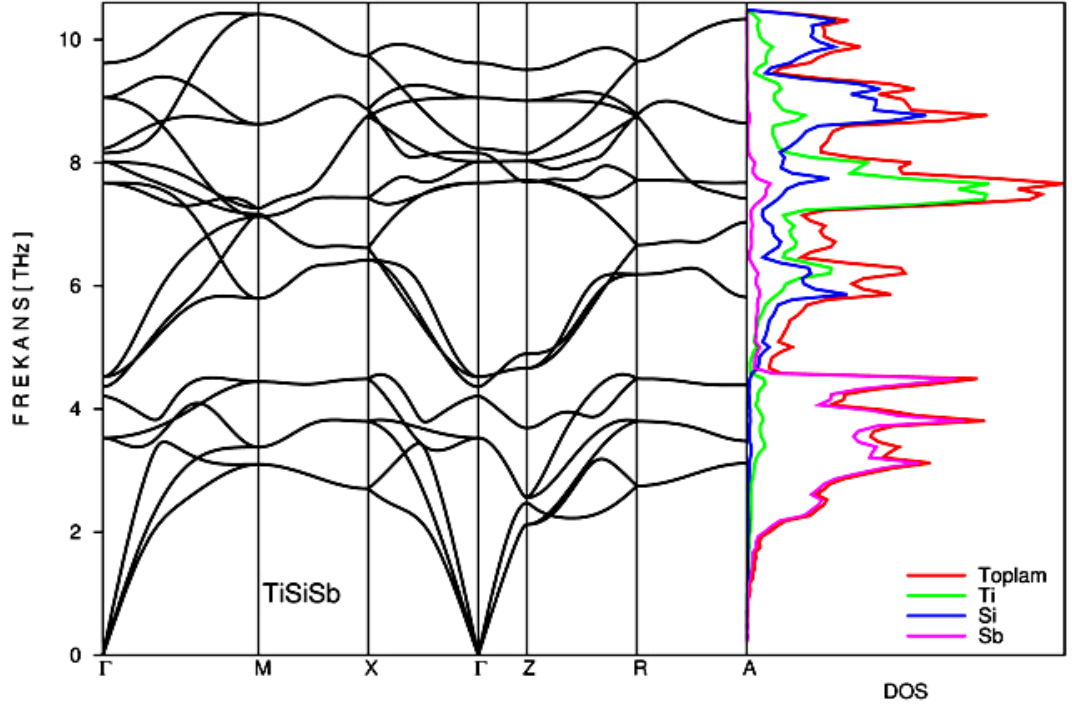
XYsSb bileşikleri için PHONON programı (Parlinski, 2013; Parlinski vd., 1997) kullanılarak fonon dispersiyon eğrileri elde edildi. Hesaplamalarda $2 \times 2 \times 2$ 'lik süper hücre (48 atom) kullanıldı ve 0,03 Å'luk yer değiştirmelere izin verildi. Ayrıca x,y ve z yönlerinde pozitif ve negatif yer değiştirmeler dikkate alındı.

Elde edilen fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.29-34'de verildi. Birim hücrede 6 atom olduğu için 18 adet dispersiyon eğrisi oluştu. Bunların 3 tanesi akustik 15'i ise optik dispersiyon eğrisidir. Eğrilerde negatif mod gözlemlenmediği için XYsSb bileşikleri tetragonal yapıda dinamiksel olarak kararlıdır.

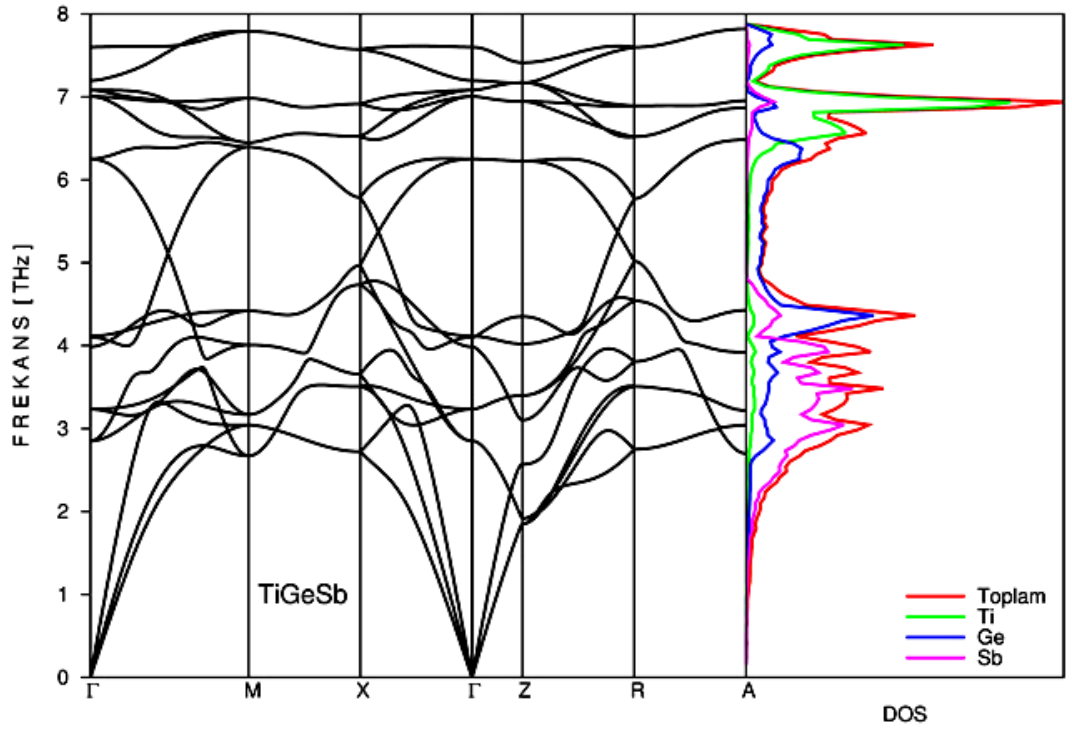
Çalışılan bileşikler için maksimum optik frekans değeri TiSiSb bileşiği için M simetri noktasında oluştu. Tüm bileşikler için akustik modlar ile optik modlar arasında bir boşluk gözlenmedi. Bunun sebebi X, Y ve Sb atomları arasındaki kütle farkının küçük olmasıdır. Bazı optik modlarla akustik modlar arasında yaklaşık 4 THz'in altında etkileşim gözlemlendi. Optik modlar termal iletkenliği taşımada önemli bir rol oynadığı için bu etkileşim termal iletkenlikte bir azalmaya neden olmaktadır (Koushik ve Charles, 2007). Bu etkileşim özellikle XGeSb bileşiklerinde daha fazla olduğu için bu bileşiklerin temel iletkenliğinin daha düşük olması beklenir. Bu sonuç Çizelge 4.4'te verilen Debye sıcaklıklarıyla uyumludur. ZrSiSb ve HfSiSb bileşikleri için optik modlar arasında boşluklar gözlemlendi. Özellikle TiGeSb ve ZrGeSb bileşikleri için çok düz optik modlar gözlemlenmiştir. Bu modlar ısı transferinde daha az katkı yapmaktadır. Genellikle boyuna ve enine optik modların birbirinden ayrıldığı gözlemlendi. Bu malzemelerin iyonikliğinin bir sonucudur.

Her bir bileşik için ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi ise fonon dispersiyon eğrilerinin sağ tarafında gösterildi. Düşük fonon modlarında (<5 THz) TiSiSb ve ZrSiSb için Sb, HfSiSb için ise Sb ve Hf, TiGeSb için Sb ve Ge, ZrGeSb için Ge ve Sb, HfGeSb için Hf, Ge ve Sb atomlarının titreşimleri baskındır. Yüksek fonon modlarında ise (>5 THz) TiGeSb için Ti, HfGeSb için Ge, ZrGeSb için Zr, HfSiSb için Si atomlarının titreşimleri baskındır. TiSiSb için ise 5-8 THz arasında Ti atomları baskınken 8 THz'in üstünde Si atomlarının titreşimleri daha baskındır. ZrSiSb bileşiğinde ise 5-7 THz arasında Zr atomları baskınken 7 THz'in üstünde Si atomlarının titreşimleri daha baskındır.

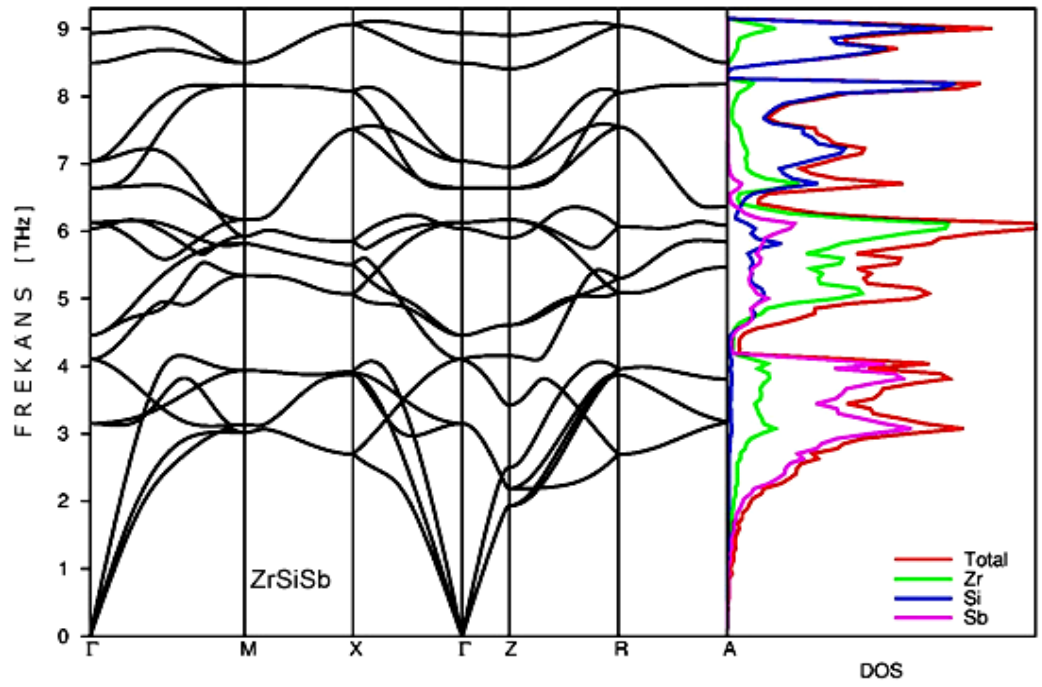
XYsB bileşikleri için gama noktasında hesaplanan fonon frekans değerleri Çizelge 4.5'de verildi. Çizelgede infrared modlar I ile raman modlar R ile gösterildi. Buna göre E_g , A_{1g} , B_{1g} modları raman aktiftir ve E_u , A_{2u} modları infrared aktiftir.



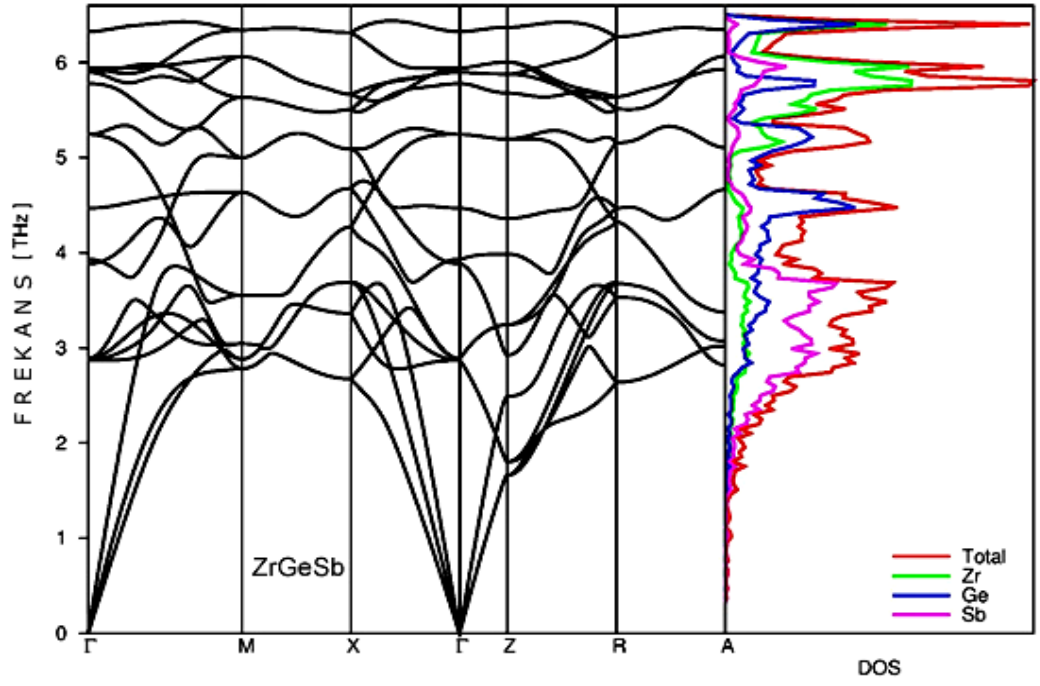
Şekil 4.29. TiSiSb için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrileri



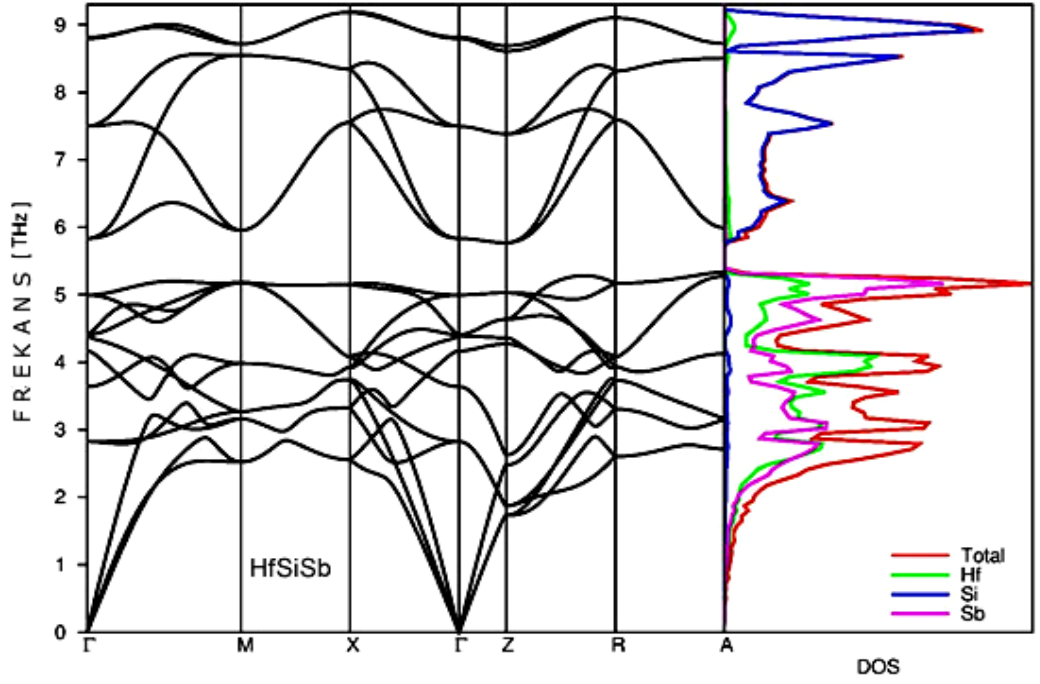
Şekil 4.30. TiGeSb için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrileri



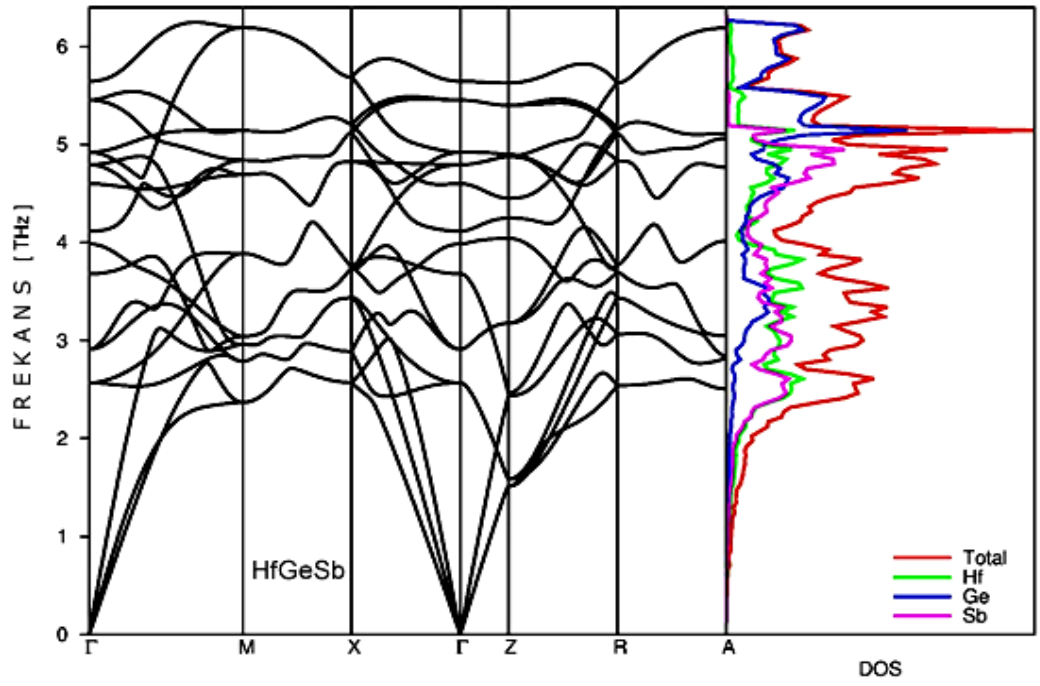
Şekil 4.31. ZrSiSb için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.32. ZrGeSb için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.33. HfSiSb için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.34. HfGeSb için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrileri

Çizelge 4.5. XYsSb bileşikleri için gama noktasında hesaplanan fonon frekans değerleri.

Simetri	Frekans (THz)					
	ZrGeSb	ZrSiSb	TiGeSb	TiSiSb	HfGeSb	HfSiSb
$E_u(\Gamma)$	2.887	4.458	2.85	4.524	2.91	4.408
$E_g(R)$	2.871	3.152	3.235	3.53	2.567	2.826
$A_{2u}(\Gamma)$	3.884	4.099	3.987	4.362	3.681	3.638
$A_{1g}(R)$	3.933	4.105	4.102	4.208	3.985	4.166
$B_{1g}(R)$	4.468	8.492	4.115	8.232	4.6	8.813
$E_g(R)$	5.243	6.13	6.251	7.673	4.794	4.996
$E_u(\Gamma)$	5.942	6.644	7.005	8.018	4.92	5.833
$E_g(R)$	5.9	7.036	7.081	9.06	5.454	7.495
$A_{2u}(\Gamma)$	6.325	8.935	7.197	9.62	5.645	8.796
$A_{1g}(R)$	5.779	6.04	7.6	8.159	4.116	4.385

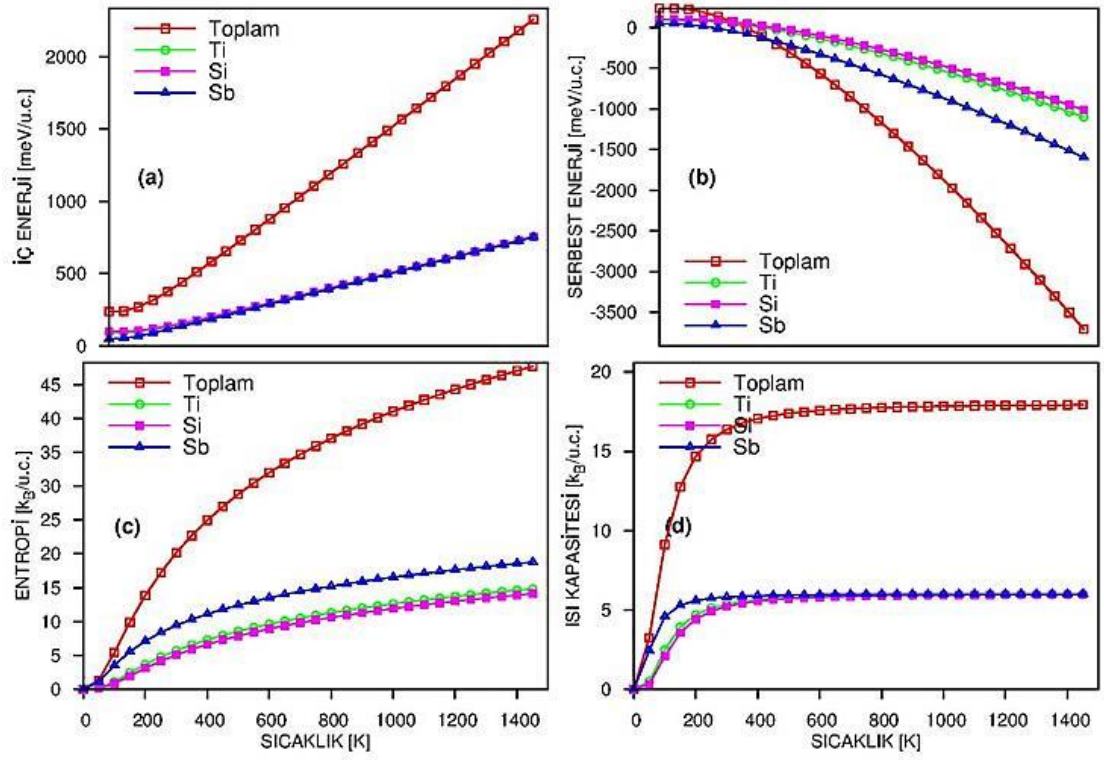
4.5. Termodinamik Özellikler

İç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişimleri PHONON programı (Parlinski, 2013; Parlinski vd., 1997) kullanılarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.35-40'da verildi.

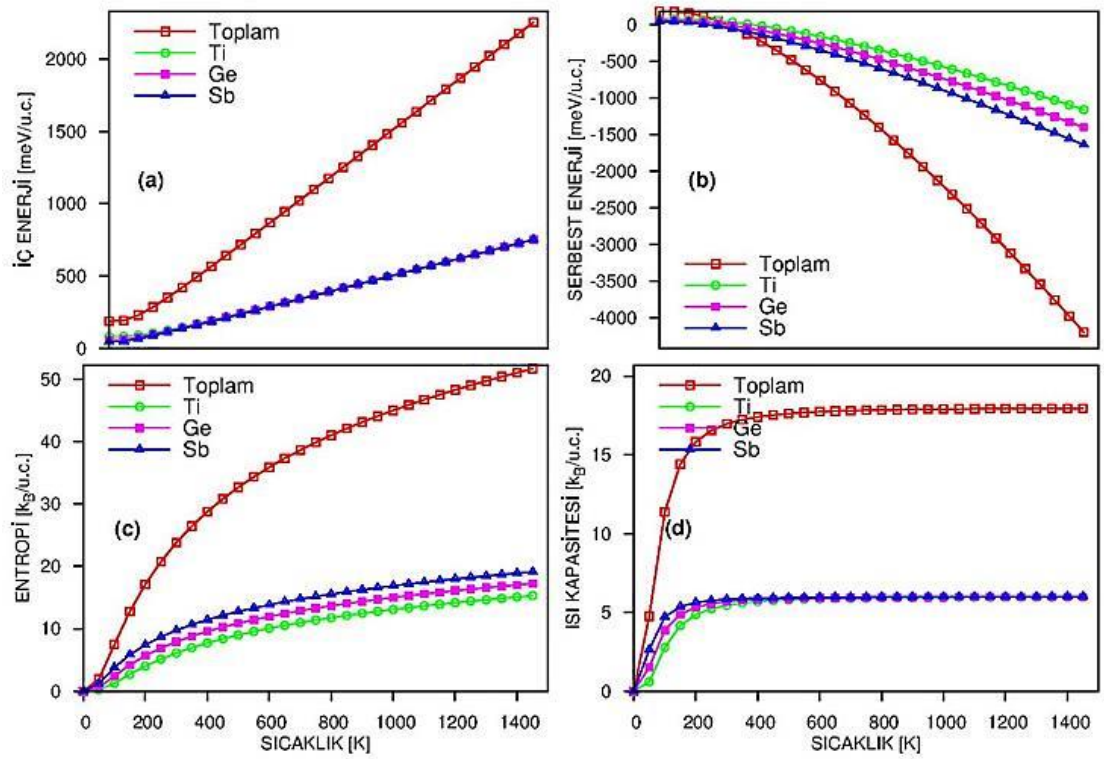
Bileşiklerde sıcaklığın fonksiyonu olarak hesaplanan iç enerjiler, 200 K ve üstü sıcaklıklarda toplam ve kısmi iç enerji değişimi doğrusaldır. İç enerji düşük sıcaklıklarda ($T < 200$ K) TiGeSb dışındaki bileşiklerde Y (Si, Ge) atomunun katkısı X (Ti, Zr, Hf) atomlarına göre daha fazladır. TiGeSb bileşiğinde ise düşük sıcaklıkta Ti atomunun katkısı daha yüksektir. Yüksek sıcaklıklarda ($T > 200$ K) ise tüm bileşiklerin atomlarının katkısı yaklaşık olarak aynıdır.

Serbest enerji ise sıcaklığa bağlı olarak azalmaktadır. Çünkü sıcaklığa bağlı olarak entropi artar. Entropideki bu artış serbest enerjinin azalmasına neden olur. Sıcaklıkla entropinin değişiminin incelendiğinde düşük sıcaklıklarda entropi çok hızlı artarken, yaklaşık 400 K' in üzerinde entropinin değişimi azdır. Tüm bileşikler için Antimon (Sb) atomlarının entropiye katkısının diğer atomlara göre daha fazla olduğunu söylenebilir.

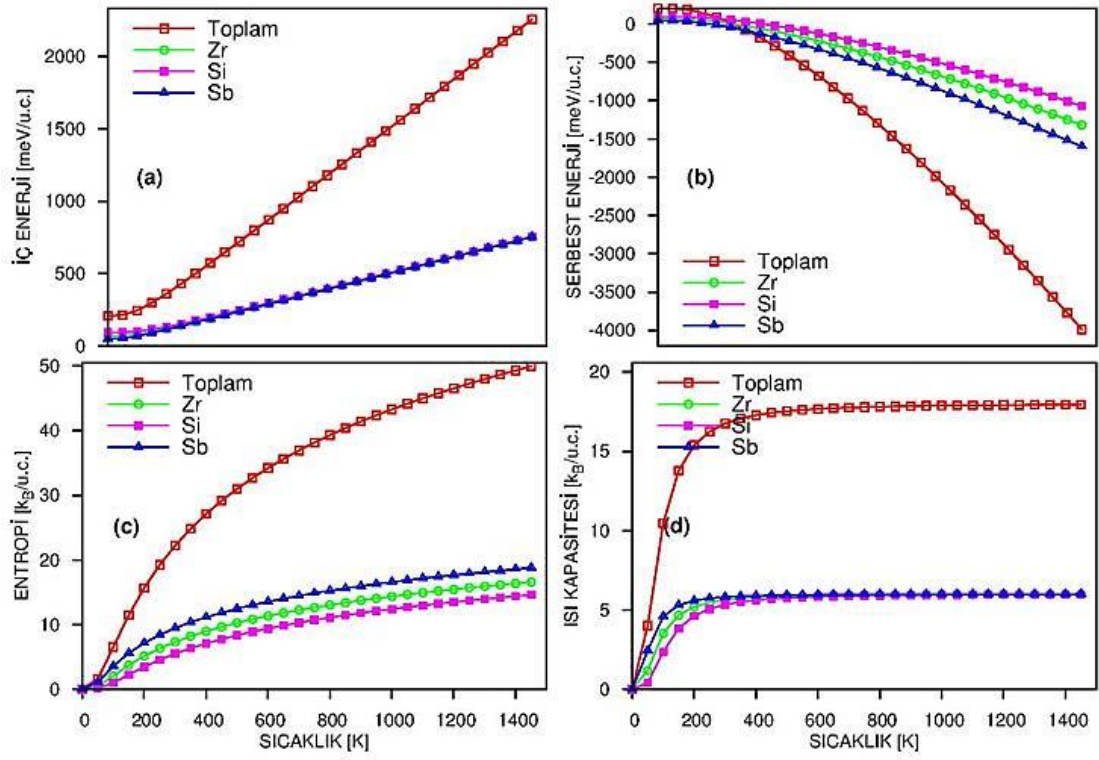
Isı kapasitesi düşük sıcaklıklarda ($T < 300$ K) hızla artmakta ve $\approx T^3$ davranışı sergilemektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise ($T > 300$ K) hesaplanan ısı kapasitesi Dulong-Petit sınırına yaklaşmaktadır.



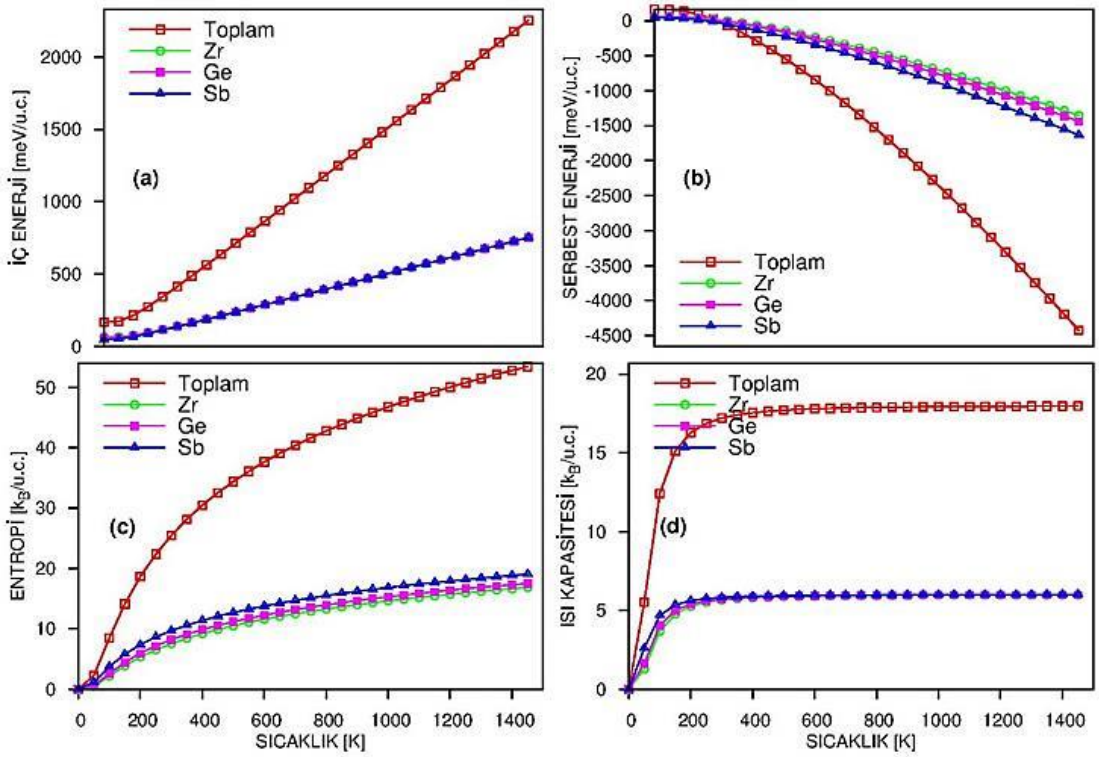
Şekil 4.35. TiSiSb bileşiğinin iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi değerlerinin sıcaklıkla değişimi



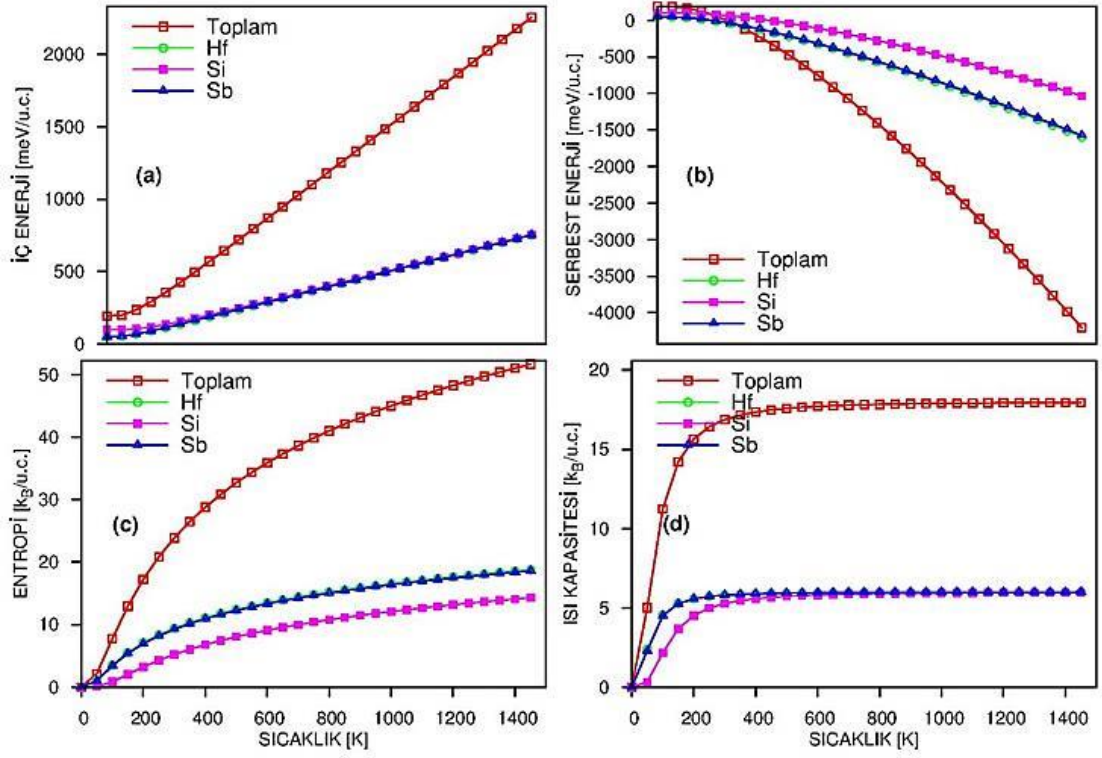
Şekil 4.36. TiGeSb bileşiğinin iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi değerlerinin sıcaklıkla değişimi



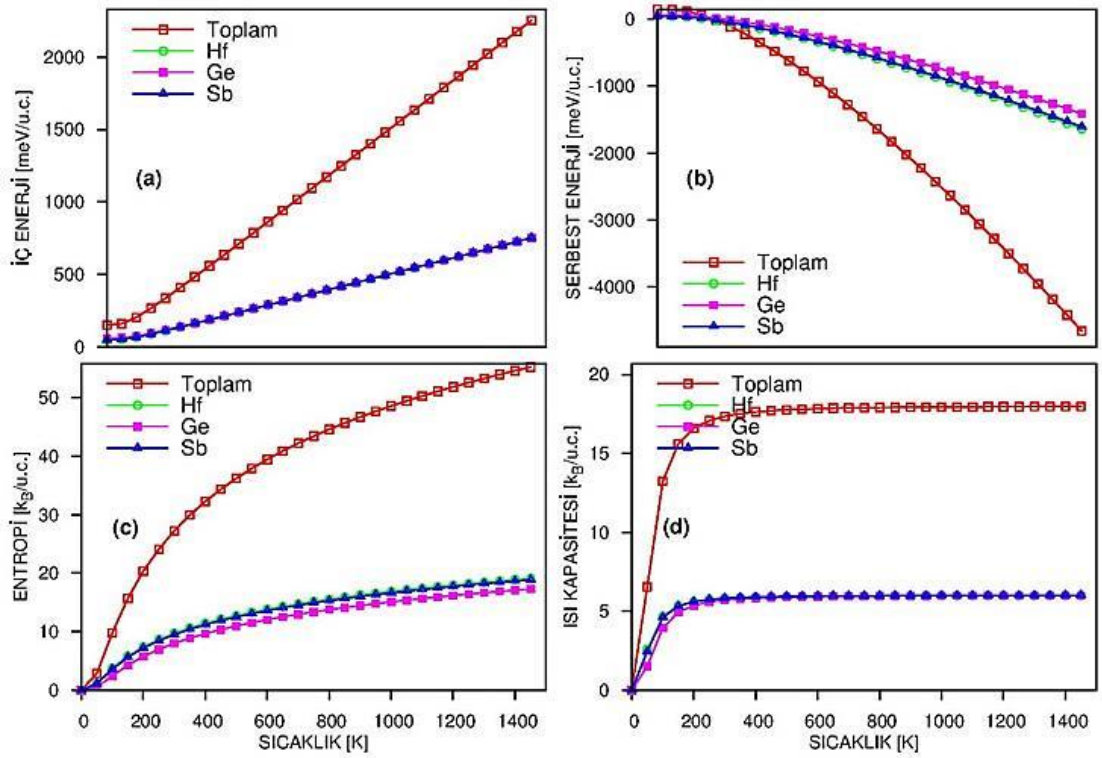
Şekil 4.37. ZrSiSb bileşiğinin iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi değerlerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.38. ZrGeSb bileşiğinin iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi değerlerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.39. HfSiSb bileşiğinin iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi değerlerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.40. HfGeSb bileşiğinin iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi değerlerinin sıcaklıkla değişimi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, $XY\text{Sb}$ (X: Ti, Zr, Hf; Y: Si, Ge) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve titreşimsel özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisindeki (DFT) ab initio yöntemiyle VASP programı kullanılarak incelendi. Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1. $XY\text{Sb}$ bileşiklerinin tetragonal kristal yapısı için örgü sabitleri, bulk modülleri ve bulk modülünün birinci türevi hesaplandı. TiGeSb , ZrGeSb ve HfGeSb bileşikleri için hesaplanan örgü parametreleri deneysel değerler ile uyum içindedir.
2. Zor-Zorlanma ilişkisinden yararlanarak elastik sabitler hesaplandı. Elde edilen sonuçların tetragonal kristal yapısı için mekaniksel kararlılık ilkelerini sağladığı gözlemlendi. Her bileşiğe 60 GPa'a kadar basınç uygulandığında mekaniksel kararlılığın bozulmadığı tespit edildi.
3. Tüm bileşikler için $C_{33} > C_{11}$ olduğundan, bu bileşikler $[100]$ ve $[010]$ doğrultularında deformasyona karşı daha az direnç gösterirler. TiSiSb bileşiği için hesaplanan C_{44} sabiti diğer bileşiklerinkinden daha büyük olduğu için bu bileşikte daha fazla yönlü bağ olduğunu söylenebilir.
4. Çoklu-kristal (polikristal) özelliklerden yararlanarak bulk modülü, shear modülü, Young modülü, poisson oranı, B/G oranı, Debye sıcaklığı, ses hızı ve anizotropi değerleri hesaplandı.
5. HfSiSb bileşiğinin en yüksek bulk modülüne sahip olduğu ve dolayısıyla da bu bileşiğin sıkıştırılmaya karşı en yüksek direnci gösterdiği sonucuna ulaşıldı.
6. TiSiSb bileşiğinin en yüksek, ZrGeSb bileşiğinin ise en düşük shear modülü değerine sahip olduğu belirlendi.
7. TiSiSb bileşiğinin en büyük Young modülüne, ZrGeSb bileşiğinin ise en küçük Young modülüne sahip olduğu gözlemlendi.
8. Bileşiklerden TiSiSb bileşiğinin diğerlerine göre daha fazla yönlü bağa sahip olduğu ve dolayısıyla da daha sert olduğu, HfGeSb bileşiğinin iyonikliğinin diğerlerine göre daha yüksek olduğu belirlendi.

9. Tüm bileşikler için hesaplanan poisson oranları 0.25 değerine daha yakın olduğu için bileşiklerde iyonik bağın kovalent bağa göre daha baskın olduğu söylenebilir. Özellikle HfGeSb bileşiğinin iyonikliği, TiSiSb bileşiğinin kovalentliği diğerlerine göre daha yüksektir.
10. Tüm bileşikler için hesaplanan B/G oranı 1,75'den daha küçük olduğu için bileşiklerin kırılğan oldukları belirlendi. Bunlardan TiSiSb bileşiği en küçük B/G oranına sahip olduğu için diğerlerine göre daha kırılğan ve daha sert olması beklenir.
11. Hesaplanan sertliklerin tamamı 10-40 GPa arasında olduğu için bu malzemeler sert olarak nitelendirilir. En sert malzeme ise TiSiSb bileşiğidir.
12. TiSiSb bileşiğinin en yüksek, HfGeSb bileşiğinin ise en düşük ses hızına sahip olduğu görüldü. Bu sonuçlar bileşiklerin yoğunluk değerleriyle de uyumludur. Yani TiSiSb bileşiği en düşük ve HfGeSb bileşiği ise en yüksek yoğunluğa sahiptir.
13. Debye sıcaklığı en yüksek olan TiSiSb bileşiği iken en düşük olanı ise HfGeSb bileşiğidir. Bu nedenle TiSiSb bileşiğinin diğerlerine göre daha yüksek termal iletkenliğe ve daha güçlü kimyasal bağlanmaya sahip olması beklenir.
14. TiGeSb bileşiğinin (110) düzleminde hemen hemen izotropiktir. En fazla anizotropi HfGeSb bileşiğinin (001) düzleminde gözlemlendi. Bulk ve shear modüllerinin elastik anizotropi yüzdesi tüm bileşikler için sıfıra oldukça yakındır. Dolayısıyla bu bileşikler bulk ve shear modüllerine göre izotropik olduğu söylenebilir.
15. Elastik anizotropiyi ayrıntılı incelemek için EIAM programı kullanılarak farklı doğrultularda sıkışabilirlik, Young modülü ve shear modülünün 3D ve 2D grafikleri elde edildi. Bu grafiklere göre HfGeSb bileşiği x ve y yönlerinde daha fazla anizotropiye sahip olduğu gözlemlendi.
16. Bileşiklerin Brillouin bölgesinin yüksek simetri noktalarında elektronik band yapıları çizildi. Sonuçlara göre tüm bileşikler metalik doğaya sahip olduğu görüldü.
17. Bileşikler için PHONON programı kullanılarak fonon dispersiyon eğrileri, ayrıntılı durum yoğunluğu ve bazı termodinamiksel niceliklerin (iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi) sıcaklığa bağlı değişimleri incelendi.

18. Hesaplanan fonon dispersiyon eğrilerinde negatif mod gözlemlenmediği için bileşiklerin tetragonal kristal yapıda dinamiksel olarak kararlı olduğu belirlendi.
19. Tüm bileşikler için akustik modlar ile optik modlar arasında bir boşluk oluşmadı. Bazı optik modlarla akustik modlar arasında yaklaşık 4 THz'in altında etkileşim gözlemlendi. Optik modlar termal iletkenliği taşımada önemli bir rol oynadığı için bu etkileşim termal iletkenlikte bir azalmaya neden olmaktadır. Bu etkileşim özellikle XGeSb bileşikleri için daha fazla olduğundan bu malzemelerin temel iletkenliğinin daha düşük olması beklenir. Bu sonuç elde edilen Debye sıcaklıklarıyla da uyumludur.
20. Hesaplanan iç enerji, entropi ve ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı olarak arttığı, serbest enerjinin ise azaldığı gözlemlendi.
21. Bulgu ve sonuçlarımızın, gelecekte yapılacak olan başka teorik ve deneysel çalışmalarla desteklenmesi beklenmektedir.

KAYNAKLAR

- Bannikov, V.V., Shein, I.R. ve Ivanovskii, A.L., 2007. Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite TaThN₃, Phys. Stat. Sol., 3, 89-91.
- Bell, L.E., 2008. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems, Science, 321, 1457-1461.
- Born, M. ve Oppenheimer, R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. Ann. Phys., 84, 457-460.
- Callister, W.C. ve Rethwisch, D.G., 2013. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Nobel Yayınları, s 156.
- Ceperley, D.M. ve Alder M.J., 1980. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Phys. Rev. Lett., 45, 566-569.
- Chrisman, J.R., 1988. Fundamentals of Solid State Physics, John Wiley&Sons, New York, 217-218.
- Chung, D.H. ve Buessem, W.R., 1968. Anisotropy in Single Crystal Refractory Compound ed F. W. Vahldiek and S. A. Mersol, New York, Plenum, p 328.
- Dashjav, E. ve Kleinke, H., 2002. Z. Anorg. Allg. Chem., 628, 2176.
- Deligöz, E., 2007. Bazı ikili (CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi, BBi) bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemle incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Dieter, G.E., 1988. Mechanical metallurgy, SI Metric edition ed., McGraw-Hill.
- Dikici, M., 1993. Katıhal Fiziğine Giriş, Ondokuz Mayıs Üniv., Samsun, 1-21.
- Durlu, T.N., 1992. Katıhal Fiziğine Giriş, Bilim Yayınları, 6.
- Fermi, E., 1927. A statistical method for determining some properties of the atom, Rend. Accad., 6, 602-607.
- Fermi, E., 1928. 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.
- Geldi, C.M., 2009. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile Be ve Ti bazlı sistemlerin elektronik yapılarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gezci, S., 1991. Kristal Yapı, Katıhal Fiziği, İTÜ, İstanbul, 1-25.
- Hartree, D.R., 1928. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field, Part I, Theory and methods, Proc. Cambridge Philos. Soc., 24, 89-110.

- Hill, R., 1952. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate, Proc. Phys. Soc., Section A, 65, 349.
- Hohenberg, P. ve Kohn, W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev., 136, B864-B871.
- Johnston, I., Keeler, G., Rollins, R. ve Spicklemire, S., 1996. Solid State Physics Simulations, The Consortium for Upper-Level Physics Software, John Wiley, New York, 45-59.
- Kittel, C., 1996. Introduction to Solid State Physics, John Wiley and Sons, New York, 1-19.
- Kohn, W. ve Sham, L.J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev., 140, A1133-A1138.
- Koushik, B. ve Charles W.M., 2007. Electronic and vibrational properties of framework-substituted type-II silicon clathrates, Phys. Rev. B, 75, 245205–245212.
- Köroğlu, U., 2013. BiXO₃ (X:Al, Co, Cr, Sc, Y) bileşiklerinin yapısal, elektronik ve dinamik özelliklerinin ab initio yöntemiyle incelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Kresse, G. ve Furthmüller, J., 1996. Efficiency of ab initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane wave basis set, Comp. Mat.Sci., 6, 15-50.
- Kresse, G. ve Furthmüller, J., 1996. Efficient iterative schemes for ab initio totalenergy calculations using a plane-wave basis set, Phys. Rev. B, 54, 11169-11186.
- Kresse, G. ve Joubert, D., 1999. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, Phys. Rev. B, 59, 1758-1775.
- Lam, R. ve Mar, A., 1997. New Ternary Zirconium Antimonides, ZrSi_{0.7}Sb_{1.3}, ZrGeSb, and ZrSn_{0.4}Sb_{1.6}: A Family Containing ZrSiS-Type and β -ZrSb₂-Type Compounds, J. Solid. State. Chem., 134, 388-394.
- Lam, R. ve Mar, A., 2009. Titanium germanium antimonide, TiGeSb, Acta Crystallogr., E65, i68.
- Liu, Z.J., Duan, S.Q., Yan, J., Sun, X.W., Zhang, C.R. ve Chu, Y.D., 2010. Solid State Commun., 150, 943.
- Marder, P., M., 2000. Condensed Matter Physics, Wiley Interscience Publication, New York, 204 s.
- Marmier, A., Walton, R.I., Smith, C.W., Parker, S.C. ve Evans, K.E., 2010. Comput. Phys. Commun., 181, 12, 2102-2115.

- Martin, R.M., 2004. Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press, Cambridge, 120 s, 152-160 s.
- Mete, E., 2003. Elektronik Properties of Transition Metal Oxides, Doktora Tezi, ODTÜ, Ankara, 80 s.
- Miao, N., Sa, B., Zhou, J., ve Sun, Z., 2011. Theoretical investigation on the transition metal borides with Ta_3B_4 type structure: A class of hard and refractory materials, Comp. Mater. Sci., 50, 1559-1566.
- Monkhorst, H. ve Pack, J., 1976. Special points for Brillouin zone integrations, Phys. Rev. B, 13, 5188-5192.
- Murnaghan, F.D., 1944. The compressibility of media under extreme pressures, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 50, 244-247.
- Nguyen, M.D. ve Pettifor, D.G., 1999. Electronic structure, phase stability and elastic moduli of AB transition metal aluminides, Intermetallics, 7, 1095-1106.
- Ozisik, H., 2012. NaIn, NaTl, Na-As, K-As ve Rb-As bileşiklerinin yapısal, mekanik ve elektronik özelliklerinin ab initio yöntemlerle hesaplanması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Page, Y. L. ve Saxe, P., 2002. Symmetry general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress, Phys. Rev. B, 65, 104.
- Parlinski K., Software, PHONON, 2013.
- Parlinski K., Li Z.Q. ve Kawazoe Y., 1997. First Principles Determination of the Soft Mode in Cubic ZrO_2 , Phys. Rev. Lett., 78: 4063-4066.
- Peng-Xian, L.U. ve Ling-Bo, Q.U., 2013. Electronic Structure, Lattice Dynamics and Thermoelectric Properties of PbTe from First Principles Calculation Chin. Phys. Lett. 30, 017101-5.
- Perdew, J. P., Burke ve K., Ernzerhof, M., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett., 77, 3865-3868.
- Pugh, S.F., 1954. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, Philos. Mag. Ser., 7, 45, 823-843.
- Schreiber E., Anderson O.L. ve Soga N., 1973. Elastic Constants and their Measurements, McGraw-Hill, New York, 1-34.
- Serway, R. A., Beichner R. J., 2011. Fizik 3, Palme Yayınları.
- Sholl, D. S. ve Steckel J. A., 2012. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Aydın S., Körözlü N., 1. baskı, Nobel Yayınları, Ankara.
- Singh, R.J., 2011. Solid State Physics, Pearson Education.

- Snyder, G. J. ve Toberer, E. S., 2008. Complex Thermoelectric Materials Nat. Mater. 7, 105-114.
- Soheilnia N., Kleinke K.M. ve Kleinke H., 2007. Crystal Structure, Electronic Structure, and Physical Properties of Two New Antimonide-Tellurides: ZrSbTe and HfSbTe, Chem. Mater. 19, 1482-1488.
- Şimşek, Ş., 2011. ABO₃ (A=Ag, Na; B=Nb, Ta) tipi kristallerin dinamik özelliklerinin Ab initio yöntemiyle incelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Thomas, L. H., 1927. The calculation of atomic fields, Proc. Cam. Phil. Soc., 23, 542-550.
- URL-1, <https://materialsproject.org/materials/mp-9463>, Materials Project, 2014.
- Ünlü, Y., 2008. TiX (X=C, N, O) bileşiklerinin yapısal, elektronik ve elastik özelliklerinin Ab initio yöntemle incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Vasp Manual, <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/>, 2014.
- Wallace D. C., 1972. Thermodynamics of Crystals, John Wiley and Sons, New York, 58-83.
- Wu Z., Zhao E., Xiang H., Hao X., Liu X. ve Meng J., 2007. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles, Phys. Rev. B, 76, 054115.
- Yılmaz, S., 2011. ZnO ve CdO nanotüplerin yapısal, mekanik, elektronik ve optik özelliklerinin ab initio yöntemle incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ümit Fuat ÖZYAR

Doğum Yılı : 1975

Eğitim Bilgileri (Kurum ve Yıl)

Lisans : Karadeniz Teknik Üniversitesi-Fen Edebiyat Fakültesi-Fizik Bölümü, 1996

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 2014

İletişim Bilgileri

Adres : Yunus Emre mah. 7061 sokak. No:10/AKSARAY

Telefon : (506) 380 29 66

E-posta : ufozyar@gmail.com

