



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

FİZİK ANABİLİM DALI

**ZrMo₂ VE HfMo₂ BİLEŞİKLERİNİN KARARLILIKLARININ AB İNİTİO
YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NUHİBE TÜRKDAL

**DANIŞMAN
Doç. Dr. Engin DELİGÖZ**

AKSARAY, 2015

AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ONAY BELGESİ

Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 112310411 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi, "Nuhibe TÜRKDAL", ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "ZrMo₂ ve HfMo₂ BİLEŞİKLERİNİN KARARLIKLARININ AB INITIO YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ" başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :

Doç. Dr. Engin DELİGÖZ

Aksaray Üniversitesi



Jüri Üyesi:

Yrd. Doç. Dr. Hacı ÖZİŞİK

Aksaray Üniversitesi



Jüri Üyesi:

Yrd. Doç. Dr. Gökhan SÜRÜCÜ

Ahi Evran Üniversitesi



Teslim Tarihi: 21 Mayıs 2015

Savunma Tarihi: 10 Haziran 2015

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu ve bu eserleri her kullanışımında alıntı yaparak yararlandığımı belirtir; bunu şerefimle doğrularım.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle yaptığım bu beyanda aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Nuhibe TÜRKDAL

ÖNSÖZ

Günümüzde enerji ihtiyacının büyük bir kısmının karşılanmasında kullanılan fosil yakıtlar hızla tükenmektedir. Ayrıca bu yakıtların yanma ürünleri sera etkisi, ozon delinmesi, asit yağmuru, hava kirliliği gibi problemlere neden olmaktadır. Birçok bilim insanı bu probleme çözüm olarak şu anda kullanılan fosil yakıtların yerini hidrojen enerjisinin alması gerektiği konusunda görüş birliği içerisinde. Hidrojenin yanma ürünlerinin sera etkisi, ozon tabakasını delme, asit yağmuru, hava kirliliği gibi etkileri yoktur. Hidrojen yenilenebilir bir enerji kaynağından üretildiği takdirde değiştirilmesi gerekmeyen, kalıcı bir enerji sistemi olur.

Günümüzde büyük miktarlarda hidrojen depolamak için farklı yöntemler öne sürülmüştür ancak hala uygun bir yöntem bulunamamıştır. Hidrojenin depolanması için en uygun çözüm yöntemlerinden biri büyük miktarlarda hidrojeni soğurup tutabilen katı malzemelerin kullanılması esasına dayanır. Bu amaçla kullanabilecek malzemelerden birisi AB_2 şeklindeki bileşiklerin Laves fazlarıdır. Bu tür malzemelerin hidrojen depolama malzemesi olarak üretimi ve tasarımı uzun zamandır devam etmekte olan bir araştırma konusudur.

Son yıllarda hidrojenin katı fazlar içinde hidrür olarak depolanmasının ön plana çıkması nedeni ile bu amaç için kullanılan AB_2 şeklindeki bileşiklerin Laves fazları üzerine birçok deneysel ve teorik çalışmalar yapılmıştır. Deneysel olarak, bu bileşiklerin birçok fiziksel özellikleri doğrudan ölçülebilmektedir. Ayrıca, bu özellikler teorik yaklaşımlarla da hesaplanabilmektedir. Hatta bazı parametreler doğrudan ölçülemese bile, bunları teorik yaklaşımlarla elde etmek mümkündür. Bu sebeplerden dolayı genelde, teorik çalışmalar deneysel çalışmaların bir aracı durumuna gelmiştir.

$ZrMo_2$ ve $HfMo_2$ bileşikleri AB_2 şeklindeki bileşik grubunun üyelerindendir. Bu bileşiklerin kübik C15, hekzagonal C14 ve C36, ortorombik $CeCu_2$ kristal yapılarının temel durum özellikleri üzerine literatürde ayrıntılı bir çalışma bulunmamaktadır. Temel durum özelliklerinin ortaya çıkarılması hidrojen depolama uygulamaları açısından oldukça önemlidir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında ve yüksek lisans öğrenimim boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen; bilgi ve deneyimini sabırla benimle paylaşan ve çalışmalarımın daha verimli bir şekilde tamamlanmasında yardımcı olan çok değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Engin DELİGÖZ' e teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımın her aşamasında benden bilgi ve yardımını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Hacı ÖZİŞİK'a teşekkür ederim. Bugüne kadar maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme ve çok sevgili kardeşim Gamze TÜRKDAL' a sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	i
TEŞEKKÜR	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL TEORİK BİLGİLER.....	3
2.1 Kristal Özellikler.....	3
2.2 Mekanik Özellikler.....	5
2.2.1 Esneklik ve Hooke yasası.....	6
2.2.2 Zor ve zorlanma.....	7
2.2.3 Zor bileşenleri.....	8
2.2.4 Elastik enerji yoğunluğu.....	10
2.2.5 Bulk modülü.....	12
2.2.6 Young modülü	14
2.2.7 Shear modülü	14
2.2.8 Poisson oranı	16
2.2.9 Debye sıcaklığı.....	17
2.2.10 Sertlik.....	17
2.2.11 B/G oranı	18
2.2.12 Anizotropi faktörü	18
3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ KURAMI	20
3.1 Çok cisim problemi.....	20
3.1.1 Born-Oppenheimer yaklaşımı	21
3.2 Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları	22

3.2.1 Hartree yaklaşımı	22
3.2.2 Hartree-Fock yaklaşımı	22
3.3 Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları	24
3.3.1 Thomas-Fermi yaklaşımı	24
3.3.2 Yoğunluk fonksiyonel teorisi	24
3.3.3 Hohenberg-Kohn teoremi.....	26
3.3.4 Kohn-Sham teoremi	26
3.3.5 Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA).....	28
3.3.6 Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
4.1 Yapısal Özellikler	30
4.2 Elastik Özellikler.....	31
4.3 Elektronik Özellikler.....	38
4.4 Titreşimsel Özellikler	43
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	49
KAYNAKLAR.....	51
ÖZGEÇMİŞ.....	57

ÖZET

ZrMo₂ ve HfMo₂ BİLEŞİKLERİNİN KARARLILIKLARININ AB-İNİTİO YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

Bu tez çalışmasında, ZrMo₂ ve HfMo₂ bileşiklerin kübik C15 (uzay grubu Fd-3m), hekzagonal C14 (uzay grubu P6₃/mmc), C36 (uzay grubu P6₃/mmc) ve ortorombik CeCu₂ (uzay grubu Imma) yapılarının yapısal, mekanik, elektronik ve örgü dinamiği özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayanan temel prensipler yöntemiyle incelendi. Bu bileşikler için düşünülen yapılar arasında kübik C15 kristal yapısının en kararlı yapı olduğu görüldü. Hesaplanan elastik sabitlerden hareketle, tüm yapılar elastik kararlılık kriterlerine göre mekaniksel olarak kararlıdır. Aynı zamanda bulk, shear ve Young modülü, Poisson oranı, Debye sıcaklığı, sertlik ve anizotropi gibi bazı mekaniksel özellikler hesaplandı ve yorumlandı. Düşünülen yapılar için fonon dispersiyon eğrileri ve fonon durum yoğunluğu elde edildi ve detaylı olarak tartışıldı. Bu bileşikler için CeCu₂ yapısı haricindeki tüm yapılar dinamiksel olarak kararlılık sergilemektedir. Elde edilen sonuçlar mevcut deneysel ve teorik sonuçlar ile uyum içindedir.

Anahtar Kelimeler: ZrMo₂ , HfMo₂ , Ab-initio, Laves fazları, Mekaniksel özellikler

ABSTRACT

THE INVESTIGATION OF STABILITIES OF ZrMo_2 AND HfMo_2 COMPOUNDS WITH AB INITIO METHOD

In study of this thesis, the structural, mechanical, electronic, and lattice dynamical properties of ZrMo_2 and HfMo_2 compounds in cubic C15 (space group Fd-3m), hexagonal C14 (space group $P6_3/mmc$), C36 (space group $P6_3/mmc$), and orthorhombic CeCu₂ (space group Imma) structures have been investigated by using the first principles method based on density functional theory. We have found that these compounds in cubic C15 crystal structure are the most stable among the considered structures. From calculated elastic constants, it is shown that all structures are mechanically stable according to the elastic stability criteria. The related mechanical properties such as bulk, shear and Young moduli, Poisson's ratio, Debye temperature, hardness, and anisotropy have been also calculated and commented. The phonon dispersion curves and phonon density of states are also computed and discussed exhaustively for considered phases. The all compounds exhibit dynamical stability for except CeCu₂ structure. The obtained results are in the agreement with the available experimental and theoretical results.

Keywords: ZrMo_2 , HfMo_2 , ab-initio, laves phases, mechanical properties

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1:	Kristal örgüsü, birim hücresi ve örgü noktaları.....	3
Şekil 2.2:	x, y, z koordinat eksenlerine sahip birim hücrenin kenar uzunlukları ve açıları.....	4
Şekil 2.3:	Yedi kristal sistemine ait 14 farklı kristal geometrisi.....	5
Şekil 2.4:	Düşey konulmuş metal çubuk üzerine etkiyen kuvvetin meydana getirdiği değişim.....	6
Şekil 2.5:	Uygulanan kuvvetin, gerilim altındaki bir metalin uzamasına karşı değişimi.....	8
Şekil 2.6:	X_x bileşeni, normal x doğrultusunda uzanan birim alanlı düzleme x doğrultusunda etki eden kuvvettir. X_y normal y doğrultusunda uzanan birim alana x doğrultusunda uygulanan kuvvettir.....	9
Şekil 2.7:	Statik dengedeki bir cisim için $Y_x = X_y$ olduğunun gösterilmesi.....	9
Şekil 2.8:	Basınç altında bir malzemenin şeklinde meydana gelen değişim.....	13
Şekil 2.9:	Kuvvet etkisiyle malzemenin boyundaki uzama.....	14
Şekil 2.10:	Kuvvet altındaki malzemenin şeklinde oluşan deformasyon.....	15
Şekil 2.11:	Çekme sırasında poisson oranının gösterimi.....	16
Şekil 4.1:	Kristal yapılar a) C14 b) C15 c) C36 e) CeCu ₂	31
Şekil 4.2:	ZrMo ₂ bileşiğinin C14 yapısı için elektronik bant yapısı.....	39
Şekil 4.3:	ZrMo ₂ bileşiğinin C15 yapısı için elektronik bant yapısı.....	39
Şekil 4.4:	ZrMo ₂ bileşiğinin C36 yapısı için elektronik bant yapısı.....	40
Şekil 4.5:	ZrMo ₂ bileşiğinin CeCu ₂ yapısı için elektronik bant yapısı.....	40
Şekil 4.6:	HfMo ₂ bileşiğinin C14 yapısı için elektronik bant yapısı.....	41
Şekil 4.7:	HfMo ₂ bileşiğinin C15 yapısı için elektronik bant yapısı.....	41
Şekil 4.8:	HfMo ₂ bileşiğinin C36 yapısı için elektronik bant yapısı.....	42
Şekil 4.9:	HfMo ₂ bileşiğinin CeCu ₂ yapısı için elektronik bant yapısı.....	42
Şekil 4.10:	ZrMo ₂ bileşiğinin C14 yapısı için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.....	44
Şekil 4.11:	ZrMo ₂ bileşiğinin C15 yapısı için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.....	44
Şekil 4.12:	ZrMo ₂ bileşiğinin C36 yapısı için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.....	45
Şekil 4.13:	ZrMo ₂ bileşiğinin CeCu ₂ yapısı için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.....	46
Şekil 4.14:	HfMo ₂ bileşiğinin C14 yapısı için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.....	46
Şekil 4.15:	HfMo ₂ bileşiğinin C15 yapısı için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.....	47
Şekil 4.16:	HfMo ₂ bileşiğinin C36 yapısı için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.....	47

Şekil 4.17:	HfMo ₂ bileşiğinin CeCu ₂ yapısı için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.....	48
--------------------	---	----

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 4.1:	ZrMo ₂ ve HfMo ₂ bileşiklerinin C14, C15, C36 ve CeCu ₂ yapıları için hesaplanan örgü sabitleri (a, b ,c (Å)) , hacim (V,Å ³ / f.ü.) ve toplam enerji (E_{tot} , (eV/atom)) ve diğer çalışmalar.....	32
Çizelge 4.2:	ZrMo ₂ ve HfMo ₂ için hesaplanan elastik sabitler (C_{ij} ,GPa) ve diğer teorik çalışma	33
Çizelge 4.3:	ZrMo ₂ ve HfMo ₂ için hesaplanan bulk modülü (B ,GPa), shear modülü (G,GPa), Young modülü (E, GPa), poisson oranı (ν), sertlik (H_v , GPa), Debye sıcaklığı(Θ_D ,Kelvin) , boyuna ses hızı (v_l , m/s), enine ses hızı (v_t , m/s), ortalama ses hızı (v_m , m/s) ve diğer teorik çalışma.....	35
Çizelge 4.4:	ZrMo ₂ ve HfMo ₂ için hesaplanan A_1 , A_2 , A_3 (anizotropi değerleri), A_B (bulk) ve A_G (shear) modüllerinin elastik anizotropi değerleri ve diğer teorik çalışma.....	38

SİMGELER DİZİNİ

A	Anizotropi
A_B	Bulk modülünün elastik anizotropi yüzdesi
A_G	Kayma modülünün elastik anizotropi yüzdesi
B	Bulk modülü
B_R	Bulk modülünün alt sınırı
B_V	Bulk modülünün üst sınırı
C_{ij}	Elastik sabitler
ε_{ij}	Zorlanma tensörü
E	Young modülü
G	Shear modülü
G_R	Shear modülünün alt sınırı
G_V	Shear modülünün üst sınırı
H	Sertlik
k_B	Boltzman sabiti
ϑ_l	Boyuna ses hızı
ϑ_m	Ortalama ses hızı
ϑ_t	Enine ses hızı
V	Hacim
ρ	Yoğunluk
σ_{ij}	Zor tensörü
ν	Poisson oranı
Θ	Debye sıcaklığı

1. GİRİŞ

Evrende en çok bulunan elementlerden biri olan hidrojen petrolden farklı olarak yenilenebilir enerji kaynaklarından kolaylıkla üretilebilir. Çevre kirliliğine yol açmadan çeşitli alanlarda kullanılabilecek bir yakıt olan hidrojen, 21. yüzyılın yakıtı olarak düşünülmekte; üretimi, taşınması, depolanması ve kullanılmasına ilişkin teknolojilerin geliştirilmesi için çok kapsamlı programlar yürütülmektedir. Bu temiz enerji kaynağının günlük hayata uygulanmasının önündeki en büyük engel emniyetli bir şekilde depolanıp, son kullanıcıya ulaştırılabilmesidir. Günümüzde hidrojen depolama üzerine farklı teknikler kullanılmakta olup, bunlardan bir tanesi hidrojenin katı fazlar içinde depolamaktır. Bu amaçla kullanılabilecek malzeme gruplarından birisi AB_2 şeklindeki bileşiklerin Laves fazlarıdır. Bu fazlar kübik C15 ve hekzagonal C14 ve C36' dır. $ZrMo_2$ ve $HfMo_2$ bileşikleri bu grubun bir üyesi olup, bu bileşikler üzerine literatürde sınırlı sayıda çalışma [1-6] bulunmaktadır. Rapp ve ark. [1,2] bu bileşiklerin C15 yapıda sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmalarda ayrıca $ZrMo_2$ bileşiğin 0.12 K' de, $HfMo_2$ bileşiğinin ise 0.07' K de süperiletken özelliğe sahip oldukları rapor edilmiştir. Yasohama ve Ogasawara [3] tarafından ise Zr-Mo bileşiğinin farklı konsantrasyonlarının süperiletkenlik ve öz ısı özellikleri üzerine deneysel bir çalışma gerçekleştirmiştir. $HfMo_2$ bileşiğinin C14 yapısında sentezi ise Trojko ve ark.[4] tarafından yapılmıştır. Perez ve Sundman [5], Mo-Zr sistemlerinin termodinamik değerlendirmesi üzerine bir çalışma yapmışlar ve bu sistemlerin faz diyagramlarını deneysel olarak elde etmişlerdir. Çok yeni bir çalışmada ise, Liu ve ark.[6] tarafından $ZrMo_2$ bileşiğinin C15 yapısının mekaniksel, termodinamiksel ve titreşimsel özellikleri üzerine temel prensipler yöntemini kullanarak ayrıntılı bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada $ZrMo_2$ bileşiğinin C15 yapısının mekaniksel özellikleri farklı basınçlar altında, fonon dispersiyon eğrileri ise farklı sıcaklıklar altında incelenmiş ve bu bileşiğin mekaniksel ve dinamiksel yönden kararlı olduğu rapor edilmiştir.

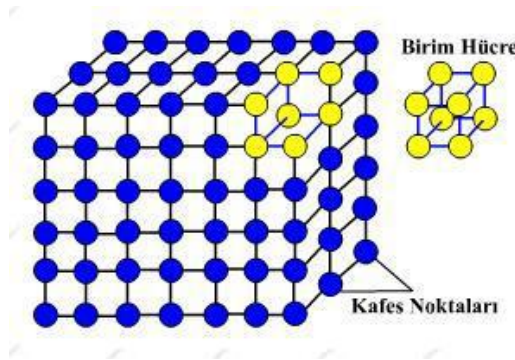
$ZrMo_2$ ve $HfMo_2$ bileşiklerinin C14, C36 ve $CeCu_2$ yapıları ile $HfMo_2$ bileşiğinin C15 yapısının mekaniksel, elektronik ve titreşimsel özellikleri üzerine literatürde herhangi

bir çalışma bulunmamaktadır. İlgili yapılarının hidrojen depolama uygulamaları yönünden önemli olmaları açısından, bu yapıların temel fiziksel özelliklerinin ortaya çıkarılması $ZrMo_2$ ve $HfMo_2$ bileşiklerin teknolojide sağlıklı olarak kullanılabilmesi gereklidir. Bu tez çalışmasında $ZrMo_2$ ve $HfMo_2$ bileşiklerinin Laves fazları (C15, C14 ve C36) ile $CeCu_2$ yapısının elastik sabitleri, bazı mekaniksel özellikleri, elektronik bant yapıları ve fonon dispersiyon eğrileri VASP programı ile temel prensipler yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. İncelediğimiz özelliklerin gelecekte yapılacak olan deneysel ve teorik çalışmalar için bir kaynak teşkil edeceğini beklemekteyiz.

2. TEMEL TEORİK BİLGİLER

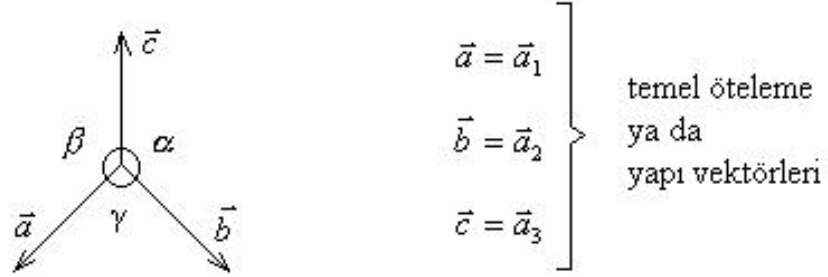
2.1 Kristal Özellikler

Kristal yapılar malzeme biliminde makroskopik olarak kristal minerallerin yüzeyleri arasında, mikroskobik olarak ise çoğu katının atomları arasında görülen tekrarlı düzendir. Yani atomların üç boyutlu olarak belirli bir geometrik düzene göre dizilmeleri sonucu oluşan yapıya kristal yapı veya kristal örgüsü adı verilir [7]. Bir malzemenin kristal yapısı, kristal örgüsü içerisindeki atomların dizilişi, kafesin boyutu ve şekline bağlı belirlenir. Metalleri erittiğimiz zaman sıvı haldeki metal atomları düzensiz bir biçimde dağılmıştır. Sıvı haldeki metal soğutulurken katılaştırıldığında ise, atomlar belirli bir geometrik düzene göre dizilerek kristal yapıyı meydana getirirler. Pek çok kristalin atomik yapısı yüksek bir simetriye sahip olması ile karakterize edilebilir ve çoğu zaman kristal yapılar gösterdikleri simetriye göre sınıflandırılır [8]. Kristal yapının tekrarlanan en küçük hacimsel birimine birim hücre denir [7]. Kristal kafesi birim hücrelerin yan yana gelmesiyle oluşur. Birim hücre kristal kafesin bütün geometrik özelliklerini taşıdığı için, eğer bir birim hücrenin yapı düzeni bilinirse, kristal örgüsünün de yapı düzeni bilinir. Şekil 2.1’ de bir kristal örgüsü ve birim hücresi gösterilmektedir.



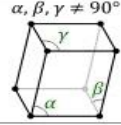
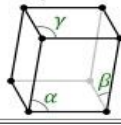
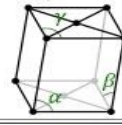
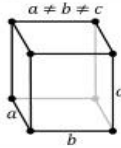
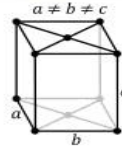
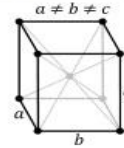
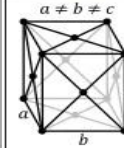
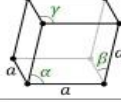
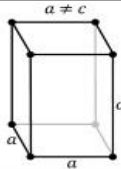
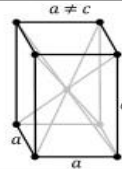
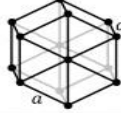
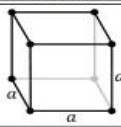
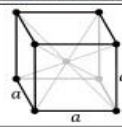
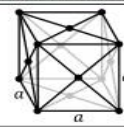
Şekil 2.1: Kristal örgüsü, birim hücresi ve örgü noktaları [9].

Kristal örgüsü içindeki atomların olduğu yere örgü noktaları denir. Birim hücrenin geometrisi, iki farklı parametrenin etkileşimiyle oluşur. Bu parametrelerden birisi birim hücre kenarları arasındaki α , β , γ açılarıdır. İkincisi ise birim hücre kenarlarının uzunluğudur.



Şekil 2.2: x, y, z koordinat eksenlerine sahip birim hücrenin kenar uzunlukları ve açıları [9].

Örgü parametrelerinin farklı kombinasyonları sonucu farklı geometrik şekilli kristal sistemleri oluşur. Kübik, hegzagonal, tetragonal, rombohedral, ortorombik, monoklinik ve triklinik olmak üzere yedi tane kristal sistemi vardır. Bunlar şekil 2.3’ de gösterilmektedir.

Kristal sistemi (7 Adet) (En az simetrikten en çok simetriğe)		Bravais kafesi (14 Adet)			
1. Triklitik		$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
	2. Monoklinik	Basit	Basit, taban merkezli		
$\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 		$\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 			
3. Ortorombik	Basit	Taban merkezli	Hacim merkezli	Yüzey merkezli	
	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	
4. Rombohedral	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$ 				
5. Tetragonal	Basit	Hacim merkezli			
	$a \neq c$ 	$a \neq c$ 			
6. Hegzagonal					
7. Kübik	Basit kübik (BK)	hacim merkezli (HMK)	yüzey merkezli (YMK)		
					

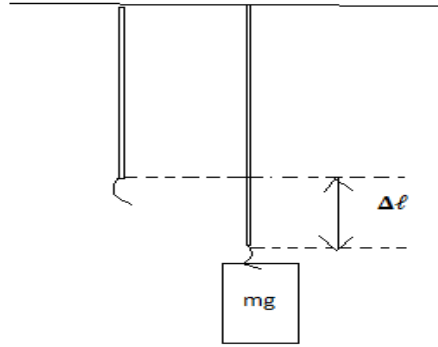
Şekil 2.3: Yedi kristal sistemine ait 14 farklı kristal geometrisi [URL-1].

2.2 Mekanik Özellikler

Malzemelerin mekanik yükler altındaki davranışlarına mekanik özellikler adı verilir. Mekanik özellikler esas olarak atomlar arası bağ kuvvetlerinden kaynaklanır. Ancak bunun yanında malzemenin iç yapısının (mikro yapı) da etkisi vardır. Bu sayede iç yapıyı değiştirerek aynı malzemede farklı mekanik özellikler elde etmek mümkün hale gelir.

2.2.1 Esneklik ve Hooke yasası

Esneklik uygulanan bir dış zorlanmaya karşı kristalin gösterdiği tepkiyi temsil eder ve en yakın komşu atomlar arasındaki bağ-şiddetleri hakkında çok önemli bilgiler verir. Bu yüzden, esneklik sabitlerinin hesaplanmasından elde edilen bilgiler katının makroskopik mekaniksel özelliklerinin anlaşılmasında ve sert malzeme tasarımında çok önemli rol oynar. Küçük atomik yer değiştirmeler için atom içi kuvvetlerin harmonik tabiatı, katıların makroskopik davranışına da bir anlam kazandırır. Bir katının sıkışması veya gerilmesi, esneklik sınırı aşılmadıkça katının yüzeyine uygulanan kuvvetle orantılıdır. Elastik sabitler zor-zorlanma ilişkisinden yararlanarak elde edilebilir [10]. Anizotropik maddelerin elastik özelliklerini basitçe incelemek için Hooke yasasını tensör şeklinde irdelemek gerekmektedir. Hooke yasası sadece küçük zorlanmalar için geçerlidir. Zorlanma Hooke yasasının geçerli olmadığı kadar büyükse doğrusal olmayan bölge olarak adlandırılır [11].



Şekil 2.4: Düşey konulmuş metal çubuk üzerine etkiyen kuvvetin meydana getirdiği değişim [12].

Şekil 2.4’ de gösterilen asılmış metal çubuk üzerine bir kuvvet uygulanırsa boyu değişecektir. Uzama miktarı $\Delta\ell$, cismin boyu ile karşılaştırıldığında küçükse ; $\Delta\ell$ ’nin cisim üzerine uygulanan kuvvetle orantılı olduğu deneysel olarak bulunur.

Bu orantı:

$$F = k\Delta\ell \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada F cismi çeken kuvvet k orantı sabiti, $\Delta\ell$ boydaki değişimdir. Bu orantı Hooke yasası olarak adlandırılır [13]. Bu yasa hemen hemen tüm katı malzemeler için geçerlidir, fakat yalnızca bir noktaya kadar geçerliliğini korur. Eğer kuvvet çok büyükse cisim çok uzar hatta kırılır.

2.2.2 Zor ve zorlanma

Cismin uzunluğundaki değişimin cismin başlangıçtaki uzunluğu ℓ_0 ve uygulanan birim alan başına düşen kuvvetle (F/A) doğrudan orantılıdır. Birim alan başına düşen kuvveti zor olarak tanımlamak genel bir uygulamadır:

$$\text{Zor} = \frac{\text{Kuvvet}}{\text{Alan}} = \frac{F}{A} \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir. SI birim sistemdeki birimi N/m^2 'dir. Zorlanma ise,

$$\text{Zorlanma} = \frac{\text{Uzunluktaki değişim}}{\text{İlk uzunluk}} = \frac{\Delta \ell}{\ell_0} \quad (2.3)$$

şeklinde tanımlanır. Zorlanma cismin uzunluğundaki kesirsel değişimdir ve çubuğun ne kadar deforme olduğunun bir ölçüsüdür. Zor, malzemeye bir dış etmen tarafından uygulanır oysa zorlanma malzemenin zora verdiği cevaptır. Zor bileşenlerinin boyutları birim alan başına kuvvet veya birim hacim başına enerjidir. Zorlanma bileşenleri uzunluklar arasındaki oran olduğundan boyutsuzdur.

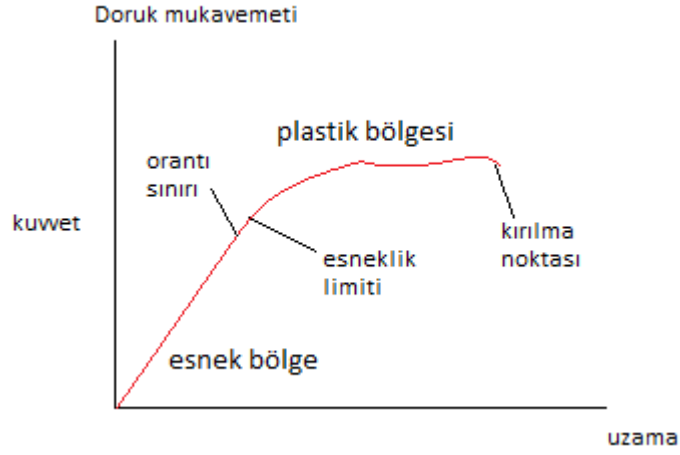
$$\frac{F}{A} = E \frac{\Delta \ell}{\ell_0} \quad (2.4)$$

veya

$$E = \frac{F/A}{\Delta \ell / \ell_0} \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilebilir. Şekil 2.5' de bir cisme etki eden kuvvetin uzamaya karşı değişimi verilmiştir. Orantı noktası denilen noktaya kadar çoğu malzeme için çok iyi bir yaklaşıklıktır ve grafik düz bir çizgidir. Bu noktadan sonra grafik sapar F ve $\Delta \ell$ arasında basit bir ilişki olmaz. Esneklik sınırı olan noktaya kadar olan kuvvet ortadan kaldırılsa cisim ilk uzaklığına geri döner. Orijindeki esneklik limiti noktasına kadar olan kısım esnek bölge olarak adlandırılır. Eğer cisim esnek bölgenin ötesine uzatılırsa plastik bölgesine girer. Uygulanan kuvvet ortadan kaldırılsa cisim eski uzunluğuna geri dönmez, deforme olmuş şekilde kalır. Maksimum uzunluğa kırılma noktasına ulaşır. Kırılmaksızın uygulanabilen maksimum kuvvet, malzemenin doruk mukavemeti olarak adlandırılır.

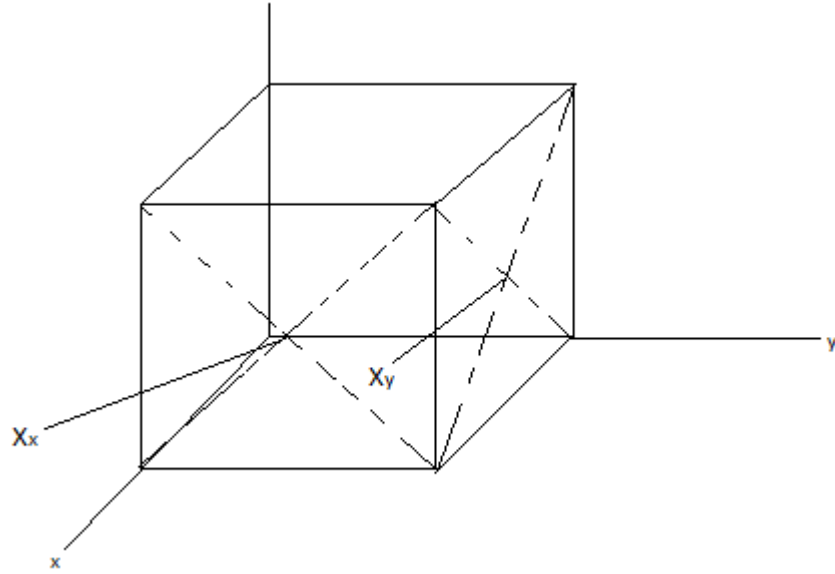
Kuvvet esneklik limitini geçerse deformasyon artık geri dönüşümsüzdür. Bu durumda malzeme ya kırılır ya da plastik deformasyona uğrar. Eğer bir malzeme esneklik limitinin ötesinde plastik deformasyona uğrarsa bu malzeme dövmeye çekmeye müsaittir. Hiçbir plastik deformasyon göstermezse malzeme kırılıgandır.



Şekil 2.5: Uygulanan kuvvetin, gerilim altındaki bir metalin uzamasına karşı değişimi [12].

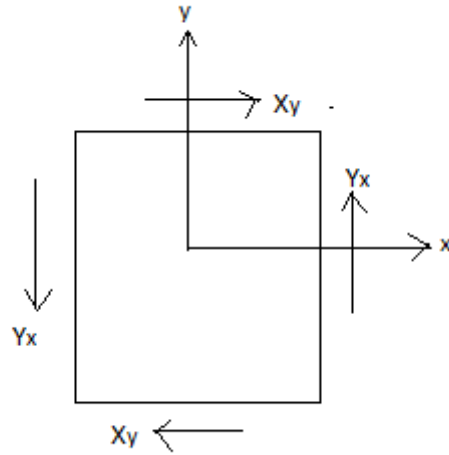
2.2.3 Zor bileşenleri

Bir katıda birim alana etki eden kuvvet zor olarak tanımlanmıştır. Dokuz tane zor bileşeni vardır. Bunlar, $X_x, X_y, X_z, Y_x, Y_y, Y_z, Z_x, Z_y, Z_z$ şeklinde tanımlanırsa büyük harf bileşen kuvvetin doğrultusunu, alt indis ise bu bileşenin uygulandığı düzlemin normalini işaret etmektedir [11]. Şekil 2.6' da zor bileşeni X_x ; normali x doğrultusunda uzanan birim alanlı bir düzleme x doğrultusunda uygulanan kuvveti belirtmektedir. X_y ise, normali y doğrultusunda uzanan birim alanlı bir düzleme x doğrultusunda uygulanan bir kuvveti işaret etmektedir.



Şekil 2.6: X_x bileşeni, normali x doğrultusunda uzanan birim alanlı düzleme x doğrultusunda etki eden kuvvettir. X_y , normali y doğrultusunda uzanan birim alana x doğrultusunda uygulanan kuvvettir.

Şekil 2.6' deki küpe şekil 2.7' de ki gibi açılal ivmelenmenin bulunmadığı yani toplam torkun sıfır olduğu koşulu uygulanırsa bağımsız zor bileşenlerinin sayısının dokuzdan altıya indiği görülür.



Şekil 2.7: Statik dengedeki bir cisim için $Y_x = X_y$ olduğunun gösterilmesi.

Torkun sıfır olması nedeniyle,

$$Y_z = Z_y; \quad Z_x = X_z; \quad X_y = Y_x \quad (2.6)$$

dır. Altı bağımsız zor bileşeni X_x , Y_y , Z_z , Z_x , Y_z , X_y olarak alınabilir.

Hooke yasası, yeterli küçüklükteki şekil bozulmalarında zorlanmanın zor ile doğru orantılı olduğunu yani zorlanma bileşenlerinin zor bileşenlerinin doğrusal fonksiyonları olduğunu söyler:

$$\begin{aligned}
e_{xx} &= S_{11}X_x + S_{12}Y_y + S_{13}Z_z + S_{14}Y_z + S_{15}Z_x + S_{16}X_y; \\
e_{yy} &= S_{21}X_x + S_{22}Y_y + S_{23}Z_z + S_{24}Y_z + S_{25}Z_x + S_{26}X_y; \\
e_{zz} &= S_{31}X_x + S_{32}Y_y + S_{33}Z_z + S_{34}Y_z + S_{35}Z_x + S_{36}X_y; \\
e_{yz} &= S_{41}X_x + S_{42}Y_y + S_{43}Z_z + S_{44}Y_z + S_{45}Z_x + S_{46}X_y; \\
e_{zx} &= S_{51}X_x + S_{52}Y_y + S_{53}Z_z + S_{54}Y_z + S_{55}Z_x + S_{56}X_y; \\
e_{xy} &= S_{61}X_x + S_{62}Y_y + S_{63}Z_z + S_{64}Y_z + S_{65}Z_x + S_{66}X_y;
\end{aligned} \tag{2.7}$$

$$\begin{aligned}
X_x &= C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{13}e_{zz} + C_{14}e_{yz} + C_{15}e_{zx} + C_{16}e_{xy}; \\
Y_y &= C_{21}e_{xx} + C_{22}e_{yy} + C_{23}e_{zz} + C_{24}e_{yz} + C_{25}e_{zx} + C_{26}e_{xy}; \\
Z_z &= C_{31}e_{xx} + C_{32}e_{yy} + C_{33}e_{zz} + C_{34}e_{yz} + C_{35}e_{zx} + C_{36}e_{xy}; \\
Y_z &= C_{41}e_{xx} + C_{42}e_{yy} + C_{43}e_{zz} + C_{44}e_{yz} + C_{45}e_{zx} + C_{46}e_{xy}; \\
Z_x &= C_{51}e_{xx} + C_{52}e_{yy} + C_{53}e_{zz} + C_{54}e_{yz} + C_{55}e_{zx} + C_{56}e_{xy}; \\
X_y &= C_{61}e_{xx} + C_{62}e_{yy} + C_{63}e_{zz} + C_{64}e_{yz} + C_{65}e_{zx} + C_{66}e_{xy};
\end{aligned} \tag{2.8}$$

$S_{11}, S_{12}, \dots$ 'ye elastik kompliyans sabitleri veya elastik sabitler denilir. $C_{11}, C_{12}, \dots$ 'ye elastik rijitlik sabitleri veya elastiklik modülleri denilir. S 'lerin boyutu, alan/kuvvet veya hacim/enerji' dir. C ' lerin boyutu, kuvvet/alan veya enerji/hacim' dir.

2.2.4 Elastik enerji yoğunluğu

Eşitlik 2.7 ve 2.8' de ki sabitlerin 36 olan sayıları bazı değerlendirmelerle azaltılabilir. Esnek enerji yoğunluğu U , Hooke yasası yaklaşımında, zorlanmaların ikinci dereceden bir fonksiyonudur [11]. O halde;

$$U = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 \tilde{C}_{\theta\mu} e_{\theta} e_{\mu} \tag{2.9}$$

Burada 1 ile 6 arasındaki indisler,

$$1 \equiv xx; \quad 2 \equiv yy; \quad 3 \equiv zz; \quad 4 \equiv yz; \quad 5 \equiv zx; \quad 6 \equiv xy \tag{2.10}$$

olarak tanımlanmıştır. $\tilde{C}$ ’ ler, aşağıda verilen eşitlik 2.11’ de ki bağıntı ile 2.8’ deki C ’ lerle ilişkilidir.

Zor bileşenleri, ilgili zorlanma bileşenine göre U ’nun türevi alınarak bulunur. Bu sonuç potansiyel enerjinin tanımına dayanmaktadır. Karşı yüzü hareketsiz tutulan bir küpün bir yüzüne uygulanan X_x zoru göz önüne alınırsa:

$$X_x = \frac{\partial U}{\partial e_{xx}} \equiv \frac{\partial U}{\partial e_1} = \tilde{C}_{11}e_1 + \frac{1}{2}\sum_{\beta=2}^6(\tilde{C}_{1\beta} + \tilde{C}_{\beta 1})e_\beta \quad (2.11)$$

Zor-zorlanma bağıntılarına sadece $\frac{1}{2}(\tilde{C}_{\alpha\beta} + \tilde{C}_{\beta\alpha})$ birleşimine girmektedir. Buna göre esneklik rijitlik sabitleri simetriktr:

$$C_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\tilde{C}_{\alpha\beta} + \tilde{C}_{\beta\alpha}) = C_{\beta\alpha} \quad (2.12)$$

Böylece 36 tane olan elastik rijitlik sabitlerinin sayısı 21’e indirilmiştir.

Örneğin kübik kristal için üç elastik sabiti (C_{11}, C_{12}, C_{44}), heksagonal için altı elastik sabiti ($C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66}$) ve ortorombik yapı için dokuz ($C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{12}, C_{13}, C_{23}, C_{44}, C_{55}, C_{66}$) bağımsız elastik sabiti olabilir. Bu elemanlarda çoğu kez kısaca 6x6’ lık matris şeklinde gösterilir [14-16]. Bu yapıları matris şeklinde gösterirsek;

Kübik simetri için 6x6’ lık $C_{\alpha\beta}$ matris:

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

Hekzagonal simetri için 6x6’ lık $C_{\alpha\beta}$ matris:

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

Ortorombik simetri için 6x6'lık $C_{\alpha\beta}$ matris:

$$C_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{vmatrix} \quad (2.15)$$

olarak bulunur. Bir kristalin mekaniksel olarak kararlı olabilmesi için ikinci mertebeden elastik sabitlerinin pozitif olması gerekir.

Buna göre mekaniksel kararlılık kriterleri:

kübik yapı için [17];

$$C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} > |C_{12}|, \quad (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (2.16)$$

hekzagonal yapı için [18];

$$C_{44} > 0, \quad C_{11} > |C_{12}|, \quad (C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2 \quad (2.17)$$

ortorombik yapı için [19];

$$C_{11} > 0, \quad C_{22} > 0, \quad C_{33} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{55} > 0, \quad C_{66} > 0$$

$$[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0$$

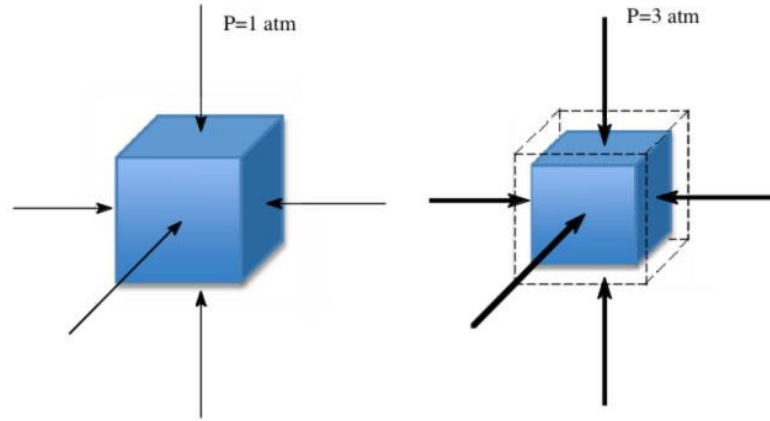
$$(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0, \quad (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0,$$

$$(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 \quad (2.18)$$

şeklindedir.

2.2.5 Bulk modülü

Bulk modülü kristal yapının sertliği ile doğrudan ilişkilidir. Bulk modülü, bir malzemenin hidrostatik basınç altında sıkıştırılması halinde onun hacminde oluşacak değişime karşı gösterdiği direnci tanımlayan bir özelliktir. Başka bir deyişle bir deformasyon oluşturmak için gerekli enerjinin bir ölçüsüdür. Bu yüzden hem teorik hem deneysel açıdan bir malzemenin (özellikle kübik kristallerin) sertliğini temsil eden en önemli malzeme özelliğidir [16]. Şekil 2.8' de basıncın malzemeye etkisi gösterilmiştir.



Şekil 2.8: Basınç altında bir malzemenin şeklinde meydana gelen değişim [URL-2].

Bulk modülü ayrıca katıların hal eşitliği (EOS) için de önemli bir parametredir. Bir katı maddenin bulk modülünün tanımı:

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) T = -V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) T \quad (2.19)$$

Burada B_0 , $P=0$ ' da ki bulk modülü değeridir. Sıkıştırılabilirlik K , $K=1/B$ olarak tanımlanmıştır. Yani bulk modülünün tersi de sıkıştırılabilirliktir [20]. Bulk modülü aşağıda verilen eşitliklerden de hesaplanabilir [21]. Bu hesaplamada Bulk modülü Voight adı verilen üst sınır (B_V) ve Reuss adı verilen alt sınır (B_R) olmak üzere [22] iki sınırın ortalaması alınarak hesaplanır.

kübik kristal için:

$$B_V = B_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (2.20)$$

hekzagonal yapı için:

$$B_v = (1/9)[2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}] \quad (2.21)$$

$$B_R = C^2/M \quad (2.22)$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (2.23)$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \quad (2.24)$$

ve ortorombik yapı için:

$$B_v = (1/9)[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (2.25)$$

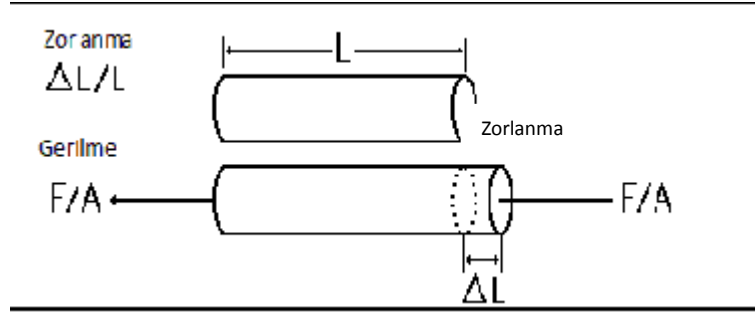
$$B_R = \Delta \left[\begin{array}{c} C_{11}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) + C_{22}(C_{33} - 2C_{13}) - 2C_{33}C_{12} + \\ C_{12}(2C_{23} - C_{12}) + C_{13}(2C_{12} - C_{13}) + C_{23}(2C_{13} - C_{23}) \end{array} \right]^{-1} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} \Delta = & C_{13}(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}) + C_{23}(C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11}) \\ & + C_{33}(C_{11}C_{22} - C_{12}^2) \end{aligned} \quad (2.27)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Üç yapı içinde bulk modülü yukarıda verilen eşitliklerle hesaplanabilir.

2.2.6 Young modülü

Bir cismin boyunda meydana gelecek değişime karşı gösterdiği direnç, Young modülü şeklinde tanımlanır [12]. Şekil 2.11' de kuvvet etkisindeki cismin boyca deformasyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.9: Kuvvet etkisiyle malzemenin boyundaki uzama.

Aynı malzemeden yapılan, uzunluk ve kesit alanları farklı çubukları karşılaştırsak, uygulanan aynı kuvvet için uzama miktarı ilk uzunlukla doğru ve kesit alanı ile ters orantılıdır. Yani cisim ne kadar uzunsa, uygulanan belli bir kuvvet için uzaması o kadar fazla ne kadar kalınsa uzaması o kadar azdır. Young modülü, bulk modülü ve shear modülünden faydalanılarak 2.28 eşitliği ile hesaplanabilir [22].

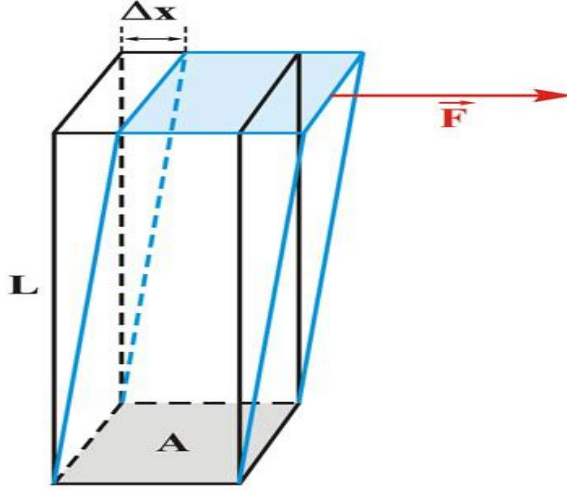
$$E = \frac{9GB}{G+3B} \quad (2.28)$$

2.2.7 Shear modülü

Shear modülü (makaslama modülü) malzemelerin şeklinde deformasyon oluşturmak için malzemenin üst yüzeyine şekil 2.10' daki gibi bir F kuvveti uygulandığında malzeme eşit güçte bir kuvvet uygulayıp şeklini korumak ister bu kuvvete kesme zoru denir. Şekildeki bloğun boyu L, kesit alanı A dır. Bu bloğa yatay F kuvveti uygulandığında blok Δx kadar yer değiştirmiştir.

Bu durumda shear zoru birim yüzey başına düşen kuvvet olarak F/A yazılır. Shear zorlanması ise $\Delta x/L$ dir. Bu durumda shear modülü:

$$G = \frac{\text{shear stress}}{\text{shear strain}} = \frac{\frac{F}{A}}{\frac{\Delta x}{L}} = \frac{F \cdot L}{A \cdot \Delta x} \quad (2.29)$$



Şekil 2.10: Kuvvet altındaki malzemenin şeklinde oluşan deformasyon.

Daha büyük ve daha sert malzemelerde aynı yatay mesafe için daha büyük bir kuvvet gerekir.

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);

Kübik yapı için;

$$G_v = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (2.30)$$

Hekzagonal yapı için

$$G_v = (1/30)(M + 12C_{44} + 12C_{66}) \quad (2.31)$$

$$G_R = (5/2)[C^2 C_{44} C_{66}] / [3B_V C_{44} C_{66} + C^2(C_{44} + C_{66})] \quad (2.32)$$

Ortorombik yapı için;

$$G_v = (1/15)[C_{11} + C_{22} + C_{33} 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (2.33)$$

$$G_R = 15 \left\{ 4 \left[\begin{aligned} &C_{11}(C_{22} + C_{33} + C_{23}) + C_{22}(C_{33} + C_{13}) - C_{33}C_{12} - \\ &C_{12}(C_{23} - C_{12}) - C_{13}(C_{12} + C_{13}) - C_{23}(C_{13} + C_{23}) \end{aligned} \right] / \right. \\ \left. \Delta + 3[(1/C_{44}) + (1/C_{55}) + (1/C_{66})] \right\}^{-1} \quad (2.34)$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (2.35)$$

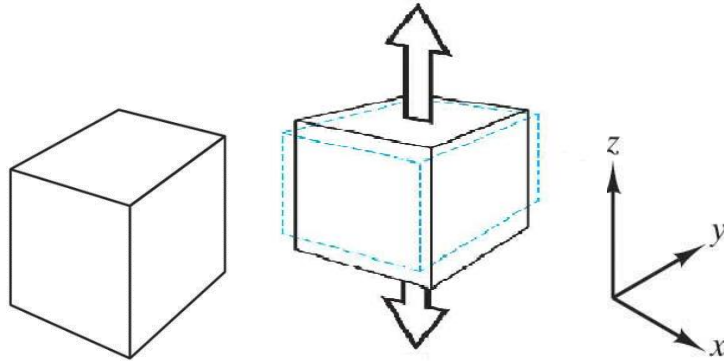
$$\Delta = C_{13}(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}) + C_{23}(C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11}) \\ + C_{33}(C_{11}C_{22} - C_{12}^2) \quad (2.36)$$

şeklinde yazılır [22]. Bu sınırların ortalaması ise shear modülünü verir [23]

$$G = \frac{G_R + G_V}{2} \quad (2.37)$$

2.2.8 Poisson oranı

Malzemelerin mekanik özelliklerini belirleyen diğer bir parametredir. Elastik şekil değişimi sırasında malzeme hacminde değişiklik olur. Çekme yönünde malzeme uzarken buna dik yönde kısalma gerçekleşir. Aradaki oran Poisson oranı yardımıyla belirlenir. Metaller için 0.28 ile 0.32 arasında değişir. Genelde 0.3 tür. Plastik şekil değişimi söz konusu ise hacim sabit kalır ve Poisson oranı 0.5 değeri alır. Şekil 2.13’de çekmeye karşı poisson oranı gösterilmiştir.



Şekil 2.11: Çekme sırasında Poisson oranının gösterimi.

Poisson oranı, Young modülü ve shear modülünden faydalanılarak eşitlik 2.38’den hesaplanabilir [22].

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (2.38)$$

2.2.9 Debye sıcaklığı

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. Debye sıcaklığının üzerinde fononların dalga boyları küçük, altında ise büyüktür. Titreşimsel uyarılma düşük sıcaklıklarda sadece akustik titreşimlerden dolayı oluşur ve düşük sıcaklıklardaki debye sıcaklığı elastik sabitlerden yararlanarak hesaplanabilir. Bu durumda,

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \frac{N_A \rho}{M} \right]^{1/3} v_m \quad (2.39)$$

eşitliği ile ifade edilir. Bu eşitlikte h Plank sabiti, k Boltzman sabiti, n moleküldeki atom sayısı, N_A avogadro sayısı, M kütle, v_m ortalama ses hızı, ρ yoğunluk olarak tanımlanmıştır. Burada ortalama ses hızı:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (2.40)$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki v_t enine v_l ise boyuna ses hızlarıdır. Bunlar:

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (2.41)$$

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad (2.42)$$

şeklinde ifade edilen Navier eşitlikleriyle hesaplanabilir [24].

2.2.10 Sertlik

Sertlik bir malzemenin yüzeyine batırılan sert bir cisme karşı gösterdiği dirençtir. Sertlik değerleri direkt olarak malzemelerin dayanımları ile alakalı olduğu için büyük önem taşır. Çok daha basit bir şekilde tahribatsız olarak ölçülebilir. Bir malzemenin sertliği 10 GPa dan küçükse yumuşak, 10-40 GPa arasında ise sert, 40 GPa dan büyükse çok sert malzemedir. Bir kristalin sertliği:

$$H = 2(k^2 G)^{0,585} - 3 \quad (2.43)$$

eşitliği ile hesaplanabilir[25]. Eşitlikteki k G/B oranı, G ise shear modülüdür.

2.2.11 B/G oranı

B/G oranı sertlik için önemli bir kriterdir. Pugh kriterlerine göre B/G oranı 1,75'ten küçükse malzemenin kırılgan, yüksek ise esnek olması beklenir[26].

2.2.12 Anizotropi faktörü

Fiziksel özellikleri yönden bağımsız olan malzemeler izotrop malzeme olarak adlandırılır. Fiziksel özellikleri yöne bağlı olan malzemelere ise anizotrop malzeme adı verilir [27]. Bu durum kristal doğrultularında atom yoğunluklarının farklı olmasından kaynaklanır. Yapısal simetri azaldıkça anizotropi artar [28] Örneğin, çatlaklar ve çıkıklar (dislokasyonlar) elastik anizotropi tarafından etkilenen olaylardır [29]. Kayma anizotropik faktörleri, farklı yüzeylerde atomlar arasındaki bağlanma anizotropisinin bir ölçüsüdür. İzotropik kristal için A_1, A_2, 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 [30]. Anizotropi faktörleri

Kübik yapı için

$$A_1 = A_2 = A_3 = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (2.44)$$

Ortorombik yapıda:

$\langle 0\ 1\ 1 \rangle$ ve $\langle 0\ 1\ 0 \rangle$ yönleri arasındaki $\{1\ 0\ 0\}$ düzlemi için;

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{(C_{11}+C_{33}-2C_{13})} \quad (2.45)$$

$\langle 1\ 0\ 1 \rangle$ ve $\langle 0\ 0\ 1 \rangle$ yönleri arasındaki $\{0\ 1\ 0\}$ düzlemi için;

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{(C_{22}+C_{33}-2C_{23})} \quad (2.46)$$

$\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ ve $\langle 0\ 1\ 0 \rangle$ yönleri arasındaki $\{0\ 0\ 1\}$ düzlemi içinde:

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{(C_{11}+C_{22}-2C_{12})} \quad (2.47)$$

ile hesaplanır.

Hekzagonal yapı için ise

$\langle 0\ 1\ -1\ 1 \rangle$ ve $\langle 0\ 1\ -1\ 0 \rangle$ yönleri arasındaki $\{1\ 0\ -1\ 0\}$ düzlemi için;

$$A_1 = A_2 = \frac{4C_{44}}{C_{11}+C_{33}-2C_{13}} \quad (2.48)$$

$\langle 1\ 0\ -1\ 1 \rangle$ ve $\langle 0\ 0\ 0\ 1 \rangle$ yönleri arasındaki $\{0\ 0\ 0\ 1\}$ düzlemi içinde;

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{(C_{11}+C_{22}-2C_{12})} \quad (2.49)$$

ile hesaplanır.

Yüzde elastik anizotropiler bulk modülü ve shear modülü cinsinden, A_B (Bulk), A_G (Shear) olmak üzere:

$$A_B = \frac{B_v - B_R}{B_v + B_R} \times 100\% \quad (2.50)$$

$$A_G = \frac{G_v - G_R}{G_v + G_R} \times 100\% \quad (2.51)$$

ile hesaplanır. Sonuçlarda % 0 değeri elastik izotropiyi, % 100 değeri ise en büyük elastik anizotropiyi gösterir [31].

3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ KURAMI

Elektronik yapı teorisi ile ilgili geleneksel metodlar, özellikle Hartree-Fock teorisi ve ondan türeyenler, matematiksel olarak oldukça karmaşık olan çok elektron dalga fonksiyonuna dayanır[URL-4]. Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin esas amacı çok cisim etkileşmeli elektronik dalga fonksiyonunu temel bir nicelik olarak alınan elektronik yoğunlukla değiştirmektir. Çok cisim dalga fonksiyonu, N tane elektronun her birisi için bir tane olmak üzere $3N$ tane değişkene bağlı olmasına rağmen, yoğunluk sadece üç tane değişkenin fonksiyonudur ve hem kavramsal hem de pratik olarak daha kolaydır. Bu kuram 1927'de Thomas ve Fermi [32-34] daha sonra Dirac, Hohenberg-Kohn[35] ve Kohn-Sham [36] varsayımlarıyla oluşturulmuştur.

3.1 Çok Cisim Problemi

Atomlar, moleküller ve katıların fiziksel ve kimyasal özelliklerini tam olarak belirtmek, bu sistemlerin elektronik yapılarını belirlemeyi gerektirmektedir. Bu durum ise karışıktır. Çünkü elektron sayısı arttıkça elektronların birbiriyle olan etkileşimleri hızla karmaşıklaşır. Bu yüzden madde içindeki elektron sistemi bir kuantum sistemi olarak ele alınmak zorundadır.

Çok elektron problemini çözmek için en geniş şekilde kullanılan iki yöntem vardır. Bunlar:

1. Dalga fonksiyonu metodu
2. Elektronik yoğunluk metodu

Dalga fonksiyonu metodu çeşitli yaklaşımlar altında çok elektron dalga fonksiyonunu bulmaya dayanırken elektronik yoğunluk metodu başlangıç noktası olarak elektron yoğunluğunu kullanır.

Bir kristal sistemindeki iyonların ve elektronların davranışı çok cisim dalga fonksiyonu, ψ tarafından tanımlanır. Elektronlardan ve çekirdeklerden oluşan bir sistemin zamana bağlı Schrödinger denklemi

$$H\psi(R, r) = E\psi(R, r) \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\psi(R, r)$ çok elektron dalga fonksiyonu ve E ise sistemin toplam enerjisidir. R iyonların konumlarını, r' de elektronların konumlarını göstermektedir. H ise kuantum sisteminin hamiltonyeni olup aşağıdaki gibi yazılır:

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} \right) - \sum_{l=1}^{N_l} \frac{1}{M_l} \left(\frac{\nabla_{l1}^2}{2} \right) - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{l=1}^{N_l} \frac{Z}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_l} \frac{Z_l Z_j}{|\vec{R}_l - \vec{R}_j|} \quad (3.2)$$

şeklinde. Burada elektronlar küçük harfli indislerle, M_l kütesine ve Z_l atom numarasına sahip olan çekirdekler ise büyük harfli indislerle gösterilir. Eşitlik 3.2 de verilen birinci terim elektronun ikinci terim ise çekirdeğin kinetik enerjisidir. Çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb çekim alanı üçüncü terimle belirtilir. Dördüncü terim elektronlar arasında meydana gelen Coulomb itme etkileşmesini, beşinci terim ise çekirdekler arasında meydana gelen Coulomb itme etkileşmesini ifade eder. Yukarıda belirtilen sistem bir çok cisim problemidir ve bu sistemin taban durumu özellikleri zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüyle belirlenir. Eşitlik 3.2' nin çözümü zor olduğu için bazı yaklaşımlar yapılmıştır.

3.1.1 Born-Oppenheimer yaklaşımı

Bu yaklaşım 1927' de Bohr-Oppenheimer tarafından önerilmiş olup hala çok elektronlu sistemlerin Schrödinger denklemini çözmede kolaylık sağlayan yaklaşımlardan biridir[37]. Elektronlar çekirdeğin konumunda meydana gelen değişimlerden etkilenirler. Sistemde elektronlar çekirdekle kıyaslandığında çok daha hızlı hareket eder bu yüzden çekirdeği sabit görürler. Çekirdekler bir potansiyelin dışında elektronların durumlarından etkilenmeyen bir geribesleme yaparlar. Zıt olarak çekirdekler hızlı hareket eden elektronlardan bağımsızdır. Bu durum Bohr-Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinir.

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} \right) - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{l=1}^{N_l} \frac{Z}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = T_e + V_{ei} + V_{ee} \quad (3.3)$$

eşitliği elde edilir.

Bu eşitlik N tane elektronun, N tane çekirdeğin alanında hareketini belirten elektronik hamiltonyen ifadesidir. Burada ilk terim elektronların kinetik enerjisi, ikinci terim

elektronlar ile çekirdekler arasındaki potansiyel enerjiyi son terim ise elektron-elektron etkileşmesinden dolayı potansiyel enerjidir. Bu yaklaşım sonucu çok cisim probleminde sadece elektronlar rol oynar. Çekirdekler bu durumda etkisiz olur ancak pozitif yük kaynağına indirgenir. Bu yaklaşım elektron ile çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılmadığı zaman geçersizdir.

3.2 Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları

Birden fazla elektron içeren sistemin Schrödinger denkleminin çözümünde temel değişken olarak dalga fonksiyonu kullanılmaktadır. Bunlar Hartree ve Hartree-Fock teorileridir.

3.2.1 Hartree yaklaşımı

Hartree N elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonunu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade etmiştir.

N tane elektronu tanımlayan bir dalga fonksiyonunun elektronlarının birbiriyle etkileşmediği kabul edilirse, elektronların Hamiltonyeni

$$H = \sum_{i=1}^N h_i \quad (3.4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada h_i , i . elektronun kinetik enerjisini ve potansiyel enerjisini tanımlar [39].

Eğer, bu Hamiltonyeni baz alarak Schrödinger Denklemini sadece bir elektron için yazarsak çözümler

$$h_\chi = E_\chi \quad (3.5)$$

denklemini sağlamalıdır. Bu denklem ile tanımlanan özfonksiyonlara spin yörüngeleri/orbitalleri denir. Her bir tek elektron denklemi için, çok sayıda özfonksiyon vardır, bu nedenle bu, $\chi_j(\mathbf{x}_i)$ ($j=1, 2, \dots$) şeklinde bir spin orbital seti tanımlar, burada $\mathbf{x}_i$, i . elektronun konumunu ve spinini tanımlayan koordinat vektörüdür. $\chi_j(\mathbf{x}_i)$ spin orbitalinin enerjisini E_j ile gösterilir. Spin orbitallerinin en düşük enerjiye sahip olduğu değer $j=1$ dir. O halde toplam hamiltonyen tek elektron operatörlerinin, h_i , bir toplamıdır ve H 'nin özfonksiyonları tek elektron spin orbitallerinin çarpımına eşittir.

$$\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_{j_1}(\mathbf{x}_1)\chi_{j_2}(\mathbf{x}_2) \dots \chi_{j_N}(\mathbf{x}_N) \quad (3.6)$$

şeklinde gösterilir. Bu dalga fonksiyonun enerjisi spin orbital enerjilerinin toplamına eşittir.

3.2.2 Hartree-Fock yaklaşımı

Bir Hartree-Fock (HF) hesabında, atomik çekirdeklerin konumları sabitlenir ve amaç N tane etkileşen elektronun dalga fonksiyonunu belirlemektir. Bir HF hesabı yapmanın ilk kısmı çözülecek denklemleri tanımlamaktır. Her bir elektron için Schrodinger Denklemi:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \chi_j(\mathbf{x}) = E_j \chi_j(\mathbf{x}) \quad (3.7)$$

şeklinde yazılır.

$V_H(\mathbf{r})$ Hartree potansiyelidir ve

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' \quad (3.8)$$

bu, tek bir elektronun diğer elektronların etkisini, uzayda elektronlar birbirine yaklaştıkça meydana gelen anlık itici kuvvetleri hissetmek yerine, yalnızca ortalama olarak hissettiği anlamına gelir. HF yaklaşımı, tam dalga fonksiyonunun tek bir Slater determinantı kullanarak yaklaşılabileceğini varsayar. Bu da tek elektron denkleminin N tane en düşük enerjili spin orbitalleri bulunur, $\chi_j(\mathbf{x})$, $j = 1, \dots, N$ ve toplam dalga fonksiyonu bu spin orbitallerinin Slater determinantı [38] aracılığıyla yapılandırır. Pratik bir hesaplamada tek elektron denklemini çözmek için keyfi bir sürekli fonksiyon tarif edilemediğinden, sonlu miktarda bir bilgi kullanılarak spin orbitalleri tanımlanmak zorundadır. Bunu yapmak için, gerçek spin orbitallerine yaklaşmak amacıyla birbirine eklenebilen sonlu bir fonksiyon seti tanımlanmalıdır. Bu sonlu fonksiyon seti $\phi_1(\mathbf{x}), \phi_2(\mathbf{x}), \dots, \phi_K(\mathbf{x})$, şeklinde yazılırsa spin yörüngeleri

$$\chi_j(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^K \alpha_{j,i} \phi_i(\mathbf{x}) \quad (3.9)$$

olarak yazılır. Bu denklem kullanıldığında, HF metodundaki spin orbitallerini tam olarak tanımlamak için, sadece açılım katsayılarını, $\alpha_{j,i}$ ($i=1, \dots, K$ ve $j=1, \dots, N$) bulmamız gerekir. $\phi_1(\mathbf{x}), \phi_2(\mathbf{x}), \dots, \phi_K(\mathbf{x})$, fonksiyon setine baz seti denir [39].

3.3 Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları

3.3.1 Thomas Fermi yaklaşımı

Thomas ve Fermi tarafından 1927' de oluşturulmuş yarı klasik yaklaşımdır [40].

Thomas- Fermi (TF) teorisi temel değişken olarak çok elektron dalga fonksiyonun yerine elektronik yük yoğunluğunu kullanmayı önermektedir. Çok elektronlu sistemin ilk yoğunluk fonksiyonel teorisi TF yaklaşımı, Hohenberg-Kohn teoremi ispatlanmadan önce geliştirilmiştir.

Bu yaklaşımda elektronlar bağımsızdır. TF toplam enerji fonksiyoneli, homojen etkileşmeyen elektron gazından elde edilmiştir. Dolayısıyla elektronik sistemin toplam enerjisi elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak eşitlik 3.10' da verilmiştir.

$$E^{TF} = [\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + A_K \int \rho^{\frac{5}{3}}(r) + \int \rho(r)v(r)dr \quad (3.10)$$

Elektronik sistemin toplam enerjisini oluşturan birinci terim elektron-elektron etkileşmesidir. Bu etkileşme elektrostatik enerjiden kaynaklanır.

$$E_{es}[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (3.11)$$

Elektronik sistemin toplam enerjisini oluşturan ikinci terim kinetik enerji son terim ise elektronlar ile iyonlar arasındaki elektrostatik çekim enerjisidir. TF yaklaşımı önemli bir başlangıç olmasına rağmen doğruluğu sınırlıdır. Çünkü Hartree-Fock yaklaşımında belirtilen bir atomun değiş tokuş enerjisi hesaba katılmamıştır.

3.3.2 Yoğunluk fonksiyonel teorisi

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Kohn ve Hohenberg tarafından ispatlanmış olan iki temel matematiksel teorem ve 1960' ların ortalarında türettikleri bir dizi denklem üzerine inşa edilmiştir. Hohenberg ve Kohn tarafından ispatlanan ilk teorem Shrödinger Denkleminden elde edilen taban-durum enerjisi elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyonelidir. Bu teorem taban-durum dalga fonksiyonu ve taban-durum elektron yoğunluğu arasında bire bir haritalama olduğunu ifade eder. Bu, $3N$ tane değişkene sahip bir dalga fonksiyonu yerine, üç uzaysal değişkene sahip bir fonksiyon

yani elektron yoğunluğu bulunarak Schrödinger Denkleminin çözülmesinin mümkün olabileceği anlamına gelir.

Birinci Hohenberg-Kohn teoremi, Schrödinger denklemini çözmek için kullanılabilecek bir elektron yoğunluğu fonksiyonelinin mevcut olduğunu gösterir. Ancak fonksiyonelin gerçekte ne olduğu hakkında bilgi vermez. İkinci Hohenberg-Kohn teoremi bu fonksiyonelin toplam fonksiyonelin enerjisini minimize eden elektron yoğunluğu, Schrödinger denkleminin tam çözümüne karşılık gelen doğru elektron yoğunluğu olduğunu tanımlar. Hohenberg-kohn teoremi ile tarif edilen fonksiyonu yazmak için, $\psi_i(\mathbf{r})$ tek elektron dalga fonksiyonu kullanılmaktadır. Enerji fonksiyoneli,

$$E[\{\psi_i\}] = E_{bilinen}[\{\psi_i\}] + E_{XC}[\{\psi_i\}] \quad (3.12)$$

şeklinde yazılır. Burada fonksiyonel iki kısma ayrılır. 1. basit analitik formda yazılabilen, $E_{bilinen}[\{\psi_i\}]$ ve 2. diğer her şey. “Bilinen” terimler dört katkıdan oluşur:

$$E_{bilinen}[\{\psi_i\}] = -\frac{\hbar^2}{m} \sum \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r + \int V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{iyon} \quad (3.13)$$

Sağ taraftaki terimler sırasıyla, elektronların kinetik enerjileri, elektronlar ve çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşimleri, elektron çiftleri arasındaki Coulomb etkileşimleri ve çekirdek çiftleri arasındaki Coulomb etkileşimleridir. Toplam enerji fonksiyonelindeki diğer terim olan $E_{XC}[\{\psi_i\}]$, değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli olarak adlandırılır ve bilinen terimlerin içermediği diğer bütün kuantum mekaniksel işlemleri kapsar [39]. Elektron yoğunluğunun bulunması için tek-elektron denklemleriyle oluşturulan denklem setinin çözülmesi gerekir. Bunun için Kohn-Sham denklemlerini yazarsak:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.14)$$

formuna sahiptir. Sol tarafında $V(\mathbf{r}), V_H(\mathbf{r}), V_{xc}(\mathbf{r})$ olmak üzere üç potansiyel terimi vardır.

Birincisi elektron ve atomik çekirdekler topluluğu arasındaki etkileşme, ikincisi ise Hartree potansiyelidir ve ;

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (3.15)$$

ile tanımlanmıştır. Bu potansiyel, Kohn-Sham denklemlerinden biriyle dikkate alınan elektron ve problemdeki bütün elektronlar tarafından tanımlanan toplam elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb itmesini tanımlar[39].

3.3.3 Hohenberg-Kohn teoremi

İlk Hohenberg-Kohn teoremi, potansiyel yerine yoğunluğun sistemi tek başına karakterize edecek temel fonksiyon olarak kullanılabileceğini göstermektedir [35]. Bu, şöyle de ifade edilebilir: taban durum yoğunluğu $n(r)$ tek başına, ihtiyari bir sabite kadar, potansiyeli belirler. İlk teorem dışsal potansiyel $V_{dış}(r)$, küçük bir sabitle toplanan elektron yoğunluğu $\rho(r)$ aracılığı ile belirlenir. Başka bir deyişle kararlı kuantum mekanik sisteminin her bir gözlenebilir ile olarak taban durum yoğunluğundan hesaplanabilir; yani her gözlenebilir, taban durumu yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazılabilir. Yani $V_{dış}(r)$, $\rho(r)$, N tayin edilebilmektedir.

İkinci Hohenberg-Kohn teoremi enerjinin varyasyonel prensibini verir :

$\tilde{\rho}(r) \geq 0$ ve $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$ olmak üzere bir $\rho(r)$ deneme yoğunluğu için: $E_0 \leq E[\tilde{\rho}]$ şeklinde verilir. Burada $E[\tilde{\rho}]$ enerji fonksiyoneli.

3.3.4 Kohn-Sham teoremi

Kohn-Sham doğru ve eksiksiz hesaplamalar yapabilen bir metot geliştirdiler [41]. Kohn'un [42] tasvir ettiği üzere bu metot, Hartree yönteminin formal bir doğrulanışıdır. Bu metot, etkileşen gerçek elektron sistemi ile aynı elektron yoğunluğuna sahip olan etkileşmeyen hayali bir sistemden yola çıkar. Kohn-Sham denklemini-türetirsek:

Etkileşmeyen elektronlar için $F_{HK}[\rho] = T[\rho]$ eşit olur. Burada $T[\rho]$ elektronun kinetik enerjisidir. Etkileşme olmadığı durumda toplam enerji fonksiyoneli $E[\rho]$, dış potansiyelden ve kinetik enerjiden bir katkıya sahiptir.

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (3.16)$$

Sistem taban durumunun tek parçacıklı Schrödinger eşitliğine uyan spin orbitalleriyle bir Slater determinantı şeklinde yazılabilir. O halde:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(r)\right]\psi_m(r) = \varepsilon_m \psi_m(r) \quad (3.17)$$

yazılır.

Taban durum yoğunluğu dolu durumlar üzerinden bir toplamla

$$\rho(r) = \sum_m^{dolu} |\psi_m(r)|^2 \quad (3.18)$$

eşitliği ile verilir. Yoğunluk, parçacıkların sayısı, N. doğru normalizasyon şartlarına uygun olsun diye spin orbitalleri, $\psi_m(r)$ normalizedir. Bu yüzden taban durum için

$$\sum_m^{dolu} \varepsilon_m = T[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (3.19)$$

eşitliği yazılabilir. Etkileşen elektronlar durumu için

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho(r)] \quad (3.20)$$

yazılır. Burada son terim değiş-tokuş korelasyon enerjisi, sırasıyla etkileşmeyen elektron gazının kinetik enerji fonksiyoneli, dış potansiyelini ve Hartree enerjisini gösteren ilk üç terim dışında geri kalan bütün katkıları içerir. (3.20) eşitliği yoğunlukla değiştiği zaman

$$\mu = \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) \quad (3.21)$$

eşitliği elde edilir. Potansiyel daha karmaşık formdaki efektif potansiyel (V_{eff}) ile yer değiştirilirse:

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr' \quad (3.22)$$

eşitliğiyle ifade edilir. Farklı notasyonlar kullanarak efektif potansiyeli :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_{xc}(r) + V_{hartree}(r) \quad (3.23)$$

tekrar yazılabilir. Burada:

$$V_{hartree}(r) = \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr' \quad (3.24)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (3.25)$$

şeklindedir. (3.18) eşitliğine kıyasla

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(r) \right] \psi_m(r) = \varepsilon_m \psi_m(r) \quad (3.26)$$

elde edilir. Bu eşitlik Kohn –Sham denklemdir [41].

3.3.5 Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

LDA yaklaşımında, bir molekül veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir ve her noktadaki elektronun, çevresindeki aynı yoğunluklu öteki elektronlarla aynı çok cisim etkileşmeye maruz kaldığı varsayılır. O zaman tüm moleküllerin veya bir katı maddenin toplam değiş tokuş korelasyon enerjisi, bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katıların integrali olarak verilir.

Değiş-tokuş korelasyon enerjisi:

$$E_{xc}[\rho] = \int dr \rho(r) e_{xc}(\rho(r)) \quad (3.27)$$

şeklindedir.

3.3.6 Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)

Gelişmiş bir fonksiyonel oluşturmanın en açık yolu değiş-tokuş korelasyon enerjisini yoğunluk gradyentlerinin kuvvet serisine açmaktır. İlk yoğunluk gradyentinin bu şekilde dahil edilmesine GGA yaklaşımı denir.

GGA' nın değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

$$E_{xc}[\rho, \nabla \rho] = \int d\vec{r} F_{xc}(\rho, s) \rho(\vec{r}) e_x(\rho(\vec{r})) \quad (3.28)$$

Buradaki $e_x(\rho(\vec{r}))$, elektron başına spin-polarize olmayan homojen elektron gazının değiş tokuş enerjisidir ve $F_{xc}(\rho, s)$ iyileştirme çarpanı hem yoğunluğun hem de aşağıdaki indirgenmiş s granyentine bağlıdır.

$$s = \frac{|\nabla \rho|}{2(3\pi)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r})} \quad (3.29)$$

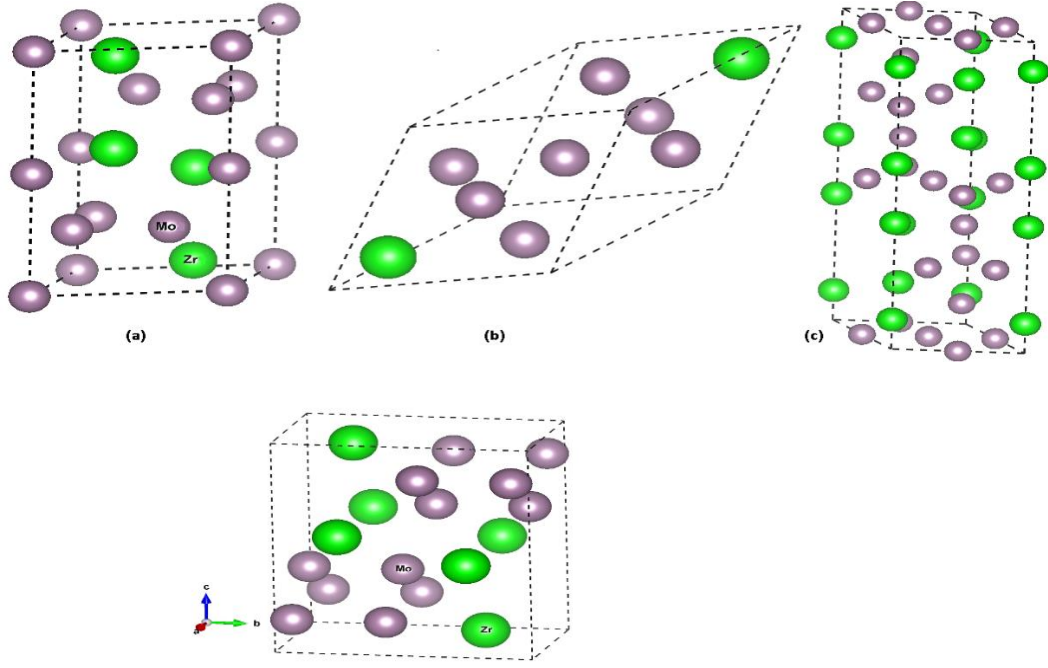
şeklindedir [16].

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, HfMo_2 ve ZrMo_2 bileşiklerinin Laves fazlarının (C15, C14 ve C36) ve CeCu_2 kristal yapısının yapısal, elastik ve titreşimsel özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisine (DFT) dayanan ab initio yöntemiyle incelendi. Hesaplamalarda VASP paket programı [43-45], değiş tokuş enerjisi hesabında ise GGA-PBE yaklaşım[46], elektron-iyon etkileşimi için PAW [45] yaklaşımı kullanıldı. K-pointler [47] C14 ve C36 yapılar için $8 \times 8 \times 6$, C15 ve CeCu_2 yapılar için ise $11 \times 11 \times 11$ alındı. Tüm yapılar için kesme enerjisi 450 eV yeterli görüldü.

4.1 Yapısal Özellikler

ZrMo_2 ve HfMo_2 bileşikleri hekzagonal C14 (uzay grubu $P6_3/mmc$) ve C36 (uzay grubu $P6_3/mmc$), kübik C15 (uzay grubu $Fd-3m$), ve ortorombik CeCu_2 (uzay grubu $Imma$) yapıda incelenmiştir. Öncelikle, geometrik optimizasyon yöntemi ile denge konumu için bileşiklerin örgü sabitleri hesaplandı. Hesaplanan örgü sabitleri, hacim ve ilgili yapıların toplam enerjileri mevcut deneysel kalacak çalışmalar ile beraber Çizelge 4.1’ de verildi. Elde edilen sonuçlar diğer çalışmalar ile uyum içindedir. En düşük toplam enerji her iki bileşik içinde C15 yapıda gözlemlendi ve HfMo_2 bileşiğinin C15 yapısı en düşük toplam enerjiye sahiptir. Bu nedenle C15 yapı her iki bileşik içinde en kararlı kristal yapıdır. Tüm yapılar için HfMo_2 bileşiği için hesaplanan toplam enerjiler, ZrMo_2 bileşiğine göre daha düşüktür. Bu yüzden HfMo_2 bileşiği enerji olarak daha karardır. Yapılan bütün hesaplamalarda optimize edilmiş örgü sabitleri ve atomik koordinatlar kullanıldı. Şekil 4.1’ de ise çalışılan kristal yapılar gösterildi.



Şekil 4.1: Kristal yapılar a) C14 b) C15 c) C36 d) CeCu₂

4.2 Elastik Özellikler

Zor-zorlanma [10] ilişkisinden yararlanarak ZrMo₂ ve HfMo₂ bileşiklerinin C14, C15, C36 ve CeCu₂ yapıları için elastik sabitler VASP program paketi kullanılarak[URL-5] hesaplandı. Elde edilen sonuçlar mevcut diğer çalışmalar ile beraber çizelge 4.2.' de verildi. ZrMo₂ bileşiğinin C15 yapı için hesaplanan sonuçlar, diğer teorik çalışma ile uyum içindedir. Her iki bileşiğin diğer yapıları için ilk kez elastik sabitler hesaplandı. XElastik sabitlerden C₁₁ x eksenini boyunca, C₂₂ y eksenini boyunca, C₃₃ ise z eksenini boyunca sıkıştırılmaya karşı direnci gösterir [48]. Hekzagonal yapılar için hesaplanan elastik sabitlerden C₁₁ C14 yapılarında, C₃₃ ise C36 yapılarında en yüksektir. Bu nedenle hekzagonal yapılarında C14 x eksenini boyunca, C36 ise z eksenini boyunca sıkıştırmaya karşı en büyük direnci gösterir. Ortorombik CeCu₂ yapıda ise C₂₂ en yüksek değere sahiptir. Bu yüzden bu yapı y eksenini boyunca sıkıştırmaya karşı en büyük direnci gösterir.

Çizelge 4.1: ZrMo₂ ve HfMo₂ bileşiklerinin C14, C15, C36 ve CeCu₂ yapıları için hesaplanan örgü sabitleri (a, b , c (Å)) , hacim (V, (Å³/f.ü.)) ve toplam enerji (E_{tot} , (eV/atom)) ve diğer çalışmalar.

Bileşik	Yapı	a	b	c	V	E_{tot}	Kaynak
ZrMo ₂	C15	7,594			54,73	-30,783	Bu çalışma
		7,588					Deneyisel*
		7,609					Deneyisel**
		7.60					Teorik***
	C14	5,417		8,623	54,78	-30,707	Bu çalışma
	C36	5,383		17,452	54,74	-30,756	Bu çalışma
	CeCu ₂	4,322	6,780	7,746	56,74	-29,668	Bu çalışma
HfMo ₂	C15	7,544			53,68	-32,379	Bu çalışma
		7,545					Deneyisel*
		7,550					Deneyisel**
	C14	5,373		8,596	53,74	-32,309	Bu çalışma
	C36	5,346		17,349	53,68	-32,358	Bu çalışma
		5,345		17,36			Deneyisel**
	CeCu ₂	4,463	6,442	7,783	55,95	-31,211	Bu çalışma

* [1], **[2], [6]***

Çizelge 4.2: ZrMo₂ ve HfMo₂ için hesaplanan elastik sabiler (C_{ij},GPa) ve diğer teorik çalışma.

Bileşik	Yapı	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₂₂	C ₂₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆	Kaynak
ZrMo₂	C15	264,0	162,8					62,4			Bu çalışma
		254,3	154,7					63,9			Teorik*
	C14	281,2	150,5	153,7			269,1	37,7		65,5	Bu çalışma
	C36	271,8	159,3	155,2			274,4	47,9		56,2	Bu çalışma
	CeCu ₂	175,8	147,3	131,1	199,0	144,8	190,3	26,8	35,9	16,2	Bu çalışma
HfMo₂	C15	284,5	166,5					72,3			Bu çalışma
	C14	301,3	154,4	157,9			287,5	46,3		73,4	Bu çalışma
	C36	294,1	162,5	157,8			297,9	53,2		65,8	Bu çalışma
	CeCu ₂	187,2	147,1	136,7	211,6	141,2	204,7	17,3	30,2	22,1	Bu çalışma

* [6]

Bir yapının kararlı olabilmesi

kübik yapı için;

$$C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} > |C_{12}|, \quad (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (4.1)$$

hekzagonal yapı için;

$$C_{44} > 0, \quad C_{11} > |C_{12}|, \quad (C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2 \quad (4.2)$$

ortorombik yapı için;

$$C_{11} > 0, \quad C_{22} > 0, \quad C_{33} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{55} > 0, \quad C_{66} > 0$$

$$[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0$$

$$(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0, \quad (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0,$$

$$(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 \quad (4.3)$$

şeklinde verilen kararlılık kriterlerini sağlaması gerekir. Hesaplanan elastik sabitler yukarıda verilen kararlılık kriterlerini sağlamaktadır [17-19].

Eşitlik (2.20-43) 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 4.3' de verildi.

Çizelge 4.3: ZrMo₂ ve HfMo₂ için hesaplanan bulk modülü (B , GPa), shear modülü (G, GPa), Young modülü (E, GPa), poisson oranı (ν), sertlik (H, GPa), Debye sıcaklığı (Θ_D , Kelvin) , boyuna ses hızı (v_l , m/s), enine ses hızı (v_t , m/s), ortalama ses hızı (v_m , m/s) ve diğer teorik çalışma.

Bileşik	Yapı	B	G	E	ν	B/G	H	Θ_D	v_l	v_t	v_m	Kaynak
ZrMo ₂	C15	196,5	57,3	156,6	0,37	3,43	6,3	329,6	5639	2587	2915	Bu çalışma
		187,9	57,83	157,3	0,36							Teorik*
	C14	194,0	51,4	141,6	0,38	3,77	5,6	314,3	5532	2448	2762	Bu çalışma
	C36	195,3	53,3	146,5	0,37	3,66	1,5	317,8	5570	2491	2810	Bu çalışma
	CeCu ₂	155,8	24,2	69,0	0,43	6,44		216,9	4765	1709	1942	Bu çalışma
HfMo ₂	C15	205,8	66,6	180,3	0,35	3,09	7,4	308,7	5071	2411	2712	Bu çalışma
	C14	203,3	59,8	163,0	0,37	3,40	2,2	293,1	4973	2286	2576	Bu çalışma
	C36	204,6	62,5	170,1	0,36	3,27	6,5	299,4	5014	2336	2630	Bu çalışma
	CeCu ₂	161,0	25,1	71,5	0,43	6,41		192,7	4206	1511	1717	Bu çalışma

*[6]

Bulk modülünün, bir malzemenin hidrostatik basınç altında sıkıştırılması halinde onun hacminde oluşacak değişime karşı gösterdiği direnci tanımlayan bir özellik olduğunu söylemiştik. C15, C14 ve C36 yapılar için hesaplanan bulk modülü birbirine çok yakındır ancak CeCu₂ yapı için hesaplanan değer diğerlerine göre biraz daha düşüktür. HfMo₂ bileşiği için hesaplanan değerler ZrMo₂ bileşiğine göre daha yüksektir. Bu yüzden sıkıştırılmaya karşı HfMo₂ bileşiği daha yüksek dirence sahiptir.

Shear modülü, malzemenin bir yüzeyi üzerine başka bir malzemenin girginliğine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Yüksek shear modülüne sahip malzemelerin atomlar arası bağlar genellikle daha sağlamdır [49]. Çizelge 4.3' e göre HfMo₂ bileşiğinin C15 yapısı için shear modülü en yüksek değere sahiptir. Bu nedenle bu bileşiğin bu yapısı için atomlar arası bağların daha sağlam olması beklenir.

Young modülü, bir cismin uzama miktarı sadece ona uygulanan kuvvete değil aynı zamanda o cismin hangi malzemedan yapıldığına ve boyutuna bağlıdır [28]. Yani young modülünün yüksek olması malzemenin rijit olduğu ya da uygulanan bir gerilme sonucu oluşan elastik birim şekil değişiminin küçük olacağı anlamına gelir. Yani malzeme bükülemez olarak nitelendirilir. Hesaplanan Young modülü HfMo₂ bileşiği için ZrMo₂ bileşiğine göre daha yüksektir ve C15 yapı için en yüksek değere sahiptir. Bu nedenle HfMo₂ daha bükülemez bir malzeme olup, bu bileşiğin C15 yapısı ise diğer yapılar arasında en bükülemez yapıdır.

Poisson oranı cisimlerdeki enine kısılmanın boyuna uzamaya oranı şeklinde tanımlanır. -1 ile 0.5 arasında değerler alır. Başka deyişle enine birim deformasyonunun boyuna birim deformasyonuna oranıdır. Bu değer kovalent bağın baskın olduğu kristallerde 0.1 dolayında, iyonik bağın baskın olduğu kristallerde 0.25 civarında, metalik bağın baskın olduğu kristallerde ise 0.33 civarındadır [50]. Çizelge 4.3' e göre bileşiklerin ilgili yapılarının hesaplanan poisson oranları 0.33 değerine daha yakındır. Bu da bileşiklerde metalik bağın diğer bağlara göre daha baskın olduğunu gösterir. HfMo₂ bileşiği için hesaplanan değerler ZrMo₂ bileşiğine göre daha düşüktür. Bu nedenle HfMo₂ bileşiğinin daha sert olmasını beklenir. Hesaplanan Poisson oranının 0.25 ile 0.5 arasında olması bu bileşikler için atomik etkileşimde merkezi kuvvetlerin daha baskın olduğunu gösterir.

B/G oranı sertlik için önemli bir kriterdir ve bu değer Pugh kriterlerine göre 1,75' den azsa malzeme kırılkan, yüksek ise esnek olduğu anlamına gelir[14]. Buna göre tüm malzemelerin hesaplanan B/G oranı 1,75'den büyük olduğundan malzemeleri esnek olarak sınıflandırabiliriz. Bileşiklerden HfMo₂' nin C15 yapısı en küçük B/G oranına sahip olduğu için diğerlerine göre daha kırılkan 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. Bu bileşiklerin düşünülen yapıların hepsi için hesaplanan sertlik 10 GPa' dan küçük olduğu için bu malzemeler yumuşak malzemedir. C15 yapılar daha yüksek sertliğe sahip olup, bu değer HfMo₂ için daha yüksektir. Bu sonuç yukarıda yapılan tartışmalar ile uyum içindedir.

Debye sıcaklığı bir malzemede düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerini ayırt etmede kullanılır. ZrMo₂ bileşiğinin düşünülen yapıları için hesaplanan Debye sıcaklığı, HfMo₂ bileşiğine göre daha yüksektir. Yüksek Debye sıcaklığına sahip olan maddenin termal iletkenliği daha yüksektir. Bu nedenle, ZrMo₂ bileşiğinin termal iletkenliğinin daha yüksek olması beklenir. En yüksek Debye sıcaklığı, ZrMo₂ bileşiğinin C15 yapısı, en düşük Debye sıcaklığı ise HfMo₂ bileşiğinin CeCu₂ yapısı için hesaplandı. Genel olarak hesaplanan ses hızları için ZrMo₂ (C15) de en yüksek, HfMo₂ de (CeCu₂) ise en düşük ses hızına sahip olduğu görüldü.

Hesaplanan anizotropi faktörleri, bulk ve shear modüllerinin elastik anizotropi yüzdeleri Çizelge 4.4 de verildi. ZrMo₂ bileşiğinin C15 yapı için hesaplanan anizotropi faktörü mevcut teorik çalışma ile uyum içindedir. Her iki bileşiğin diğer yapıları için ilk kez anizotropi faktörleri, bulk ve shear modüllerinin elastik anizotropi yüzdeleri hesaplandı.

Anizotropi faktörlerin 1'den farklı olması bileşiklerin anizotrop olduğunu gösterir. Hesaplanan anizotropi faktörleri (A_1 , A_2 , A_3) incelendiğinde bileşikler genelde anizotropdur. Yüzde anizotropi değeri % 0 ise malzeme elastik izotropi ve % 100 ise malzeme en büyük elastik anizotropiyi gösterir. Her iki bileşiğin C15 ve C36 yapıları için tahmin edilen bulk ve shear modüllerinin elastik anizotropi yüzdesi tüm bileşikler için sıfıra oldukça yakındır. Dolayısıyla bu bileşiklerin ilgili yapılarının bulk modüllerine göre izotropik olduğu söylenebilir. CeCu₂ yapı için ise shear modüllerinin elastik anizotropi yüzdesi diğerine göre daha yüksektir.

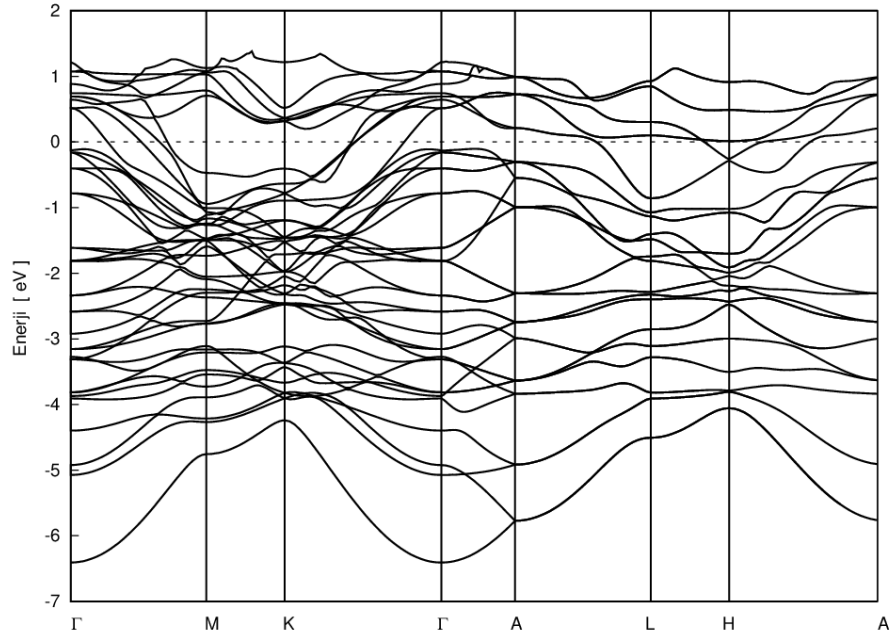
Çizelge 4.4: ZrMo₂ ve HfMo₂ için hesaplanan A_1 , A_2 , A_3 (anizotropi değerleri), A_B (bulk) ve A_G (shear) modüllerinin elastik anizotropi değerleri ve diğer teorik çalışma.

Bileşik	Yapı	A_1	A_2	A_3	A_B	A_G	Kaynak
ZrMo₂	C15	1,239	1,239	1,239	0,0	0,522	Bu çalışma
		1,284					Teorik*
	C14	0,62	0,62	1,003	0,0	3,4	Bu çalışma
	C36	0,81	0,81	0,998	0,0	0,4	Bu çalışma
	CeCu ₂	1,032	1,440	0,808	0,629	3,896	Bu çalışma
HfMo₂	C15	1,231	1,231	1,231	0,0	0,45	Bu çalışma
	C14	0,68	0,68	0,99	0,0	2,2	Bu çalışma
	C36	0,81	0,81	1	0,0	0,4	Bu çalışma
	CeCu ₂	0,584	0,902	0,845	0,276	2,845	Bu çalışma

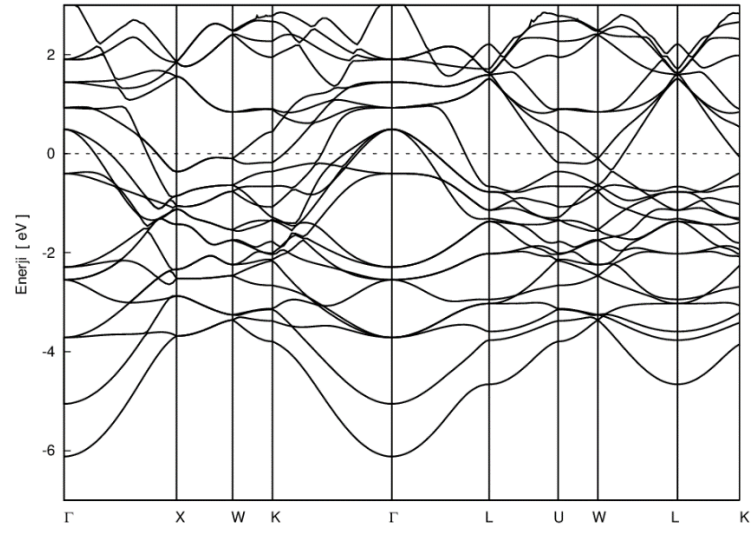
*[6]

4.3 Elektronik Özellikler

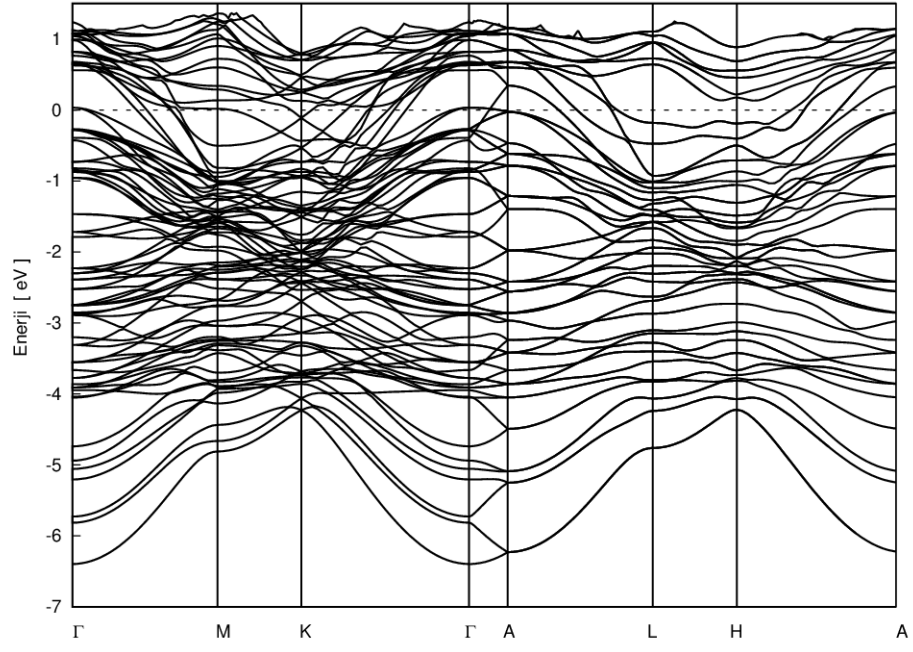
ZrMo₂ ve HfMo₂ bileşikleri için düşünülen yapılarda ilk kez elektronik band yapıları hesaplandı. Brillouin bölgesinin yüksek simetri noktalarında hesaplanan elektronik band yapıları ZrMo₂ bileşiğinin C14, C15, C36 ve CeCu₂ yapıları için Şekil 4. 2-4.5’de HfMo₂ bileşiğinin C14, C15, C36 ve CeCu₂ yapıları için ise Şekil 4.6-4.9’da verildi. Hesaplamalarda Fermi seviyesi 0 eV olarak ayarlandı. Her iki bileşik için düşünülen tüm yapılarda iletkenlik ve valans bandları üst üste geldikleri için bu bileşiklerin ilgili yapıları metalik doğaya sahiptirler.



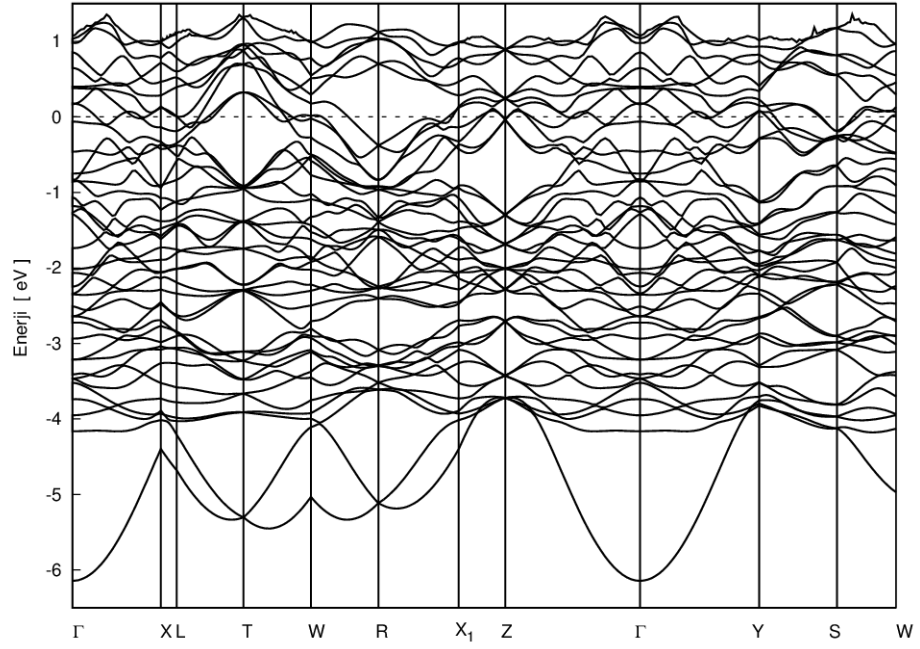
Şekil 4.2: ZrMo₂ bileşiğinin C14 yapısı için elektronik bant yapısı.



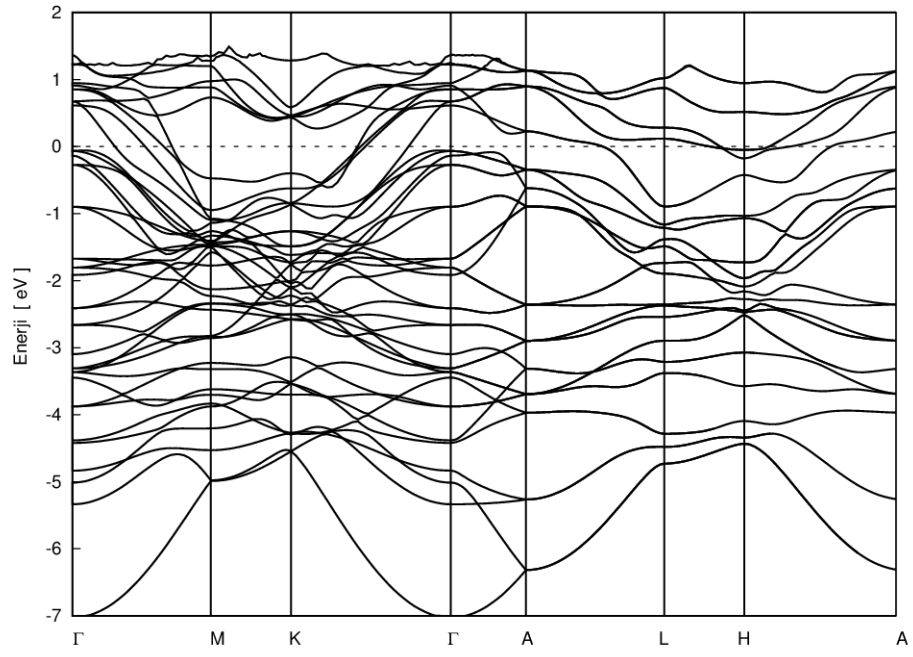
Şekil 4.3: ZrMo₂ bileşiğinin C15 yapısı için elektronik bant yapısı.



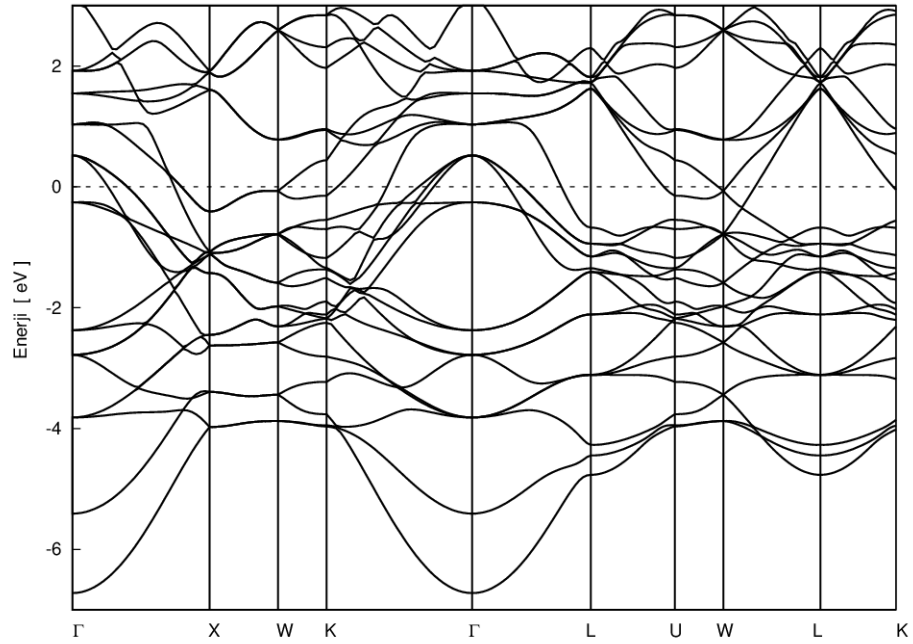
Şekil 4.4: ZrMo₂ bileşiğinin C36 yapısı için elektronik bant yapısı.



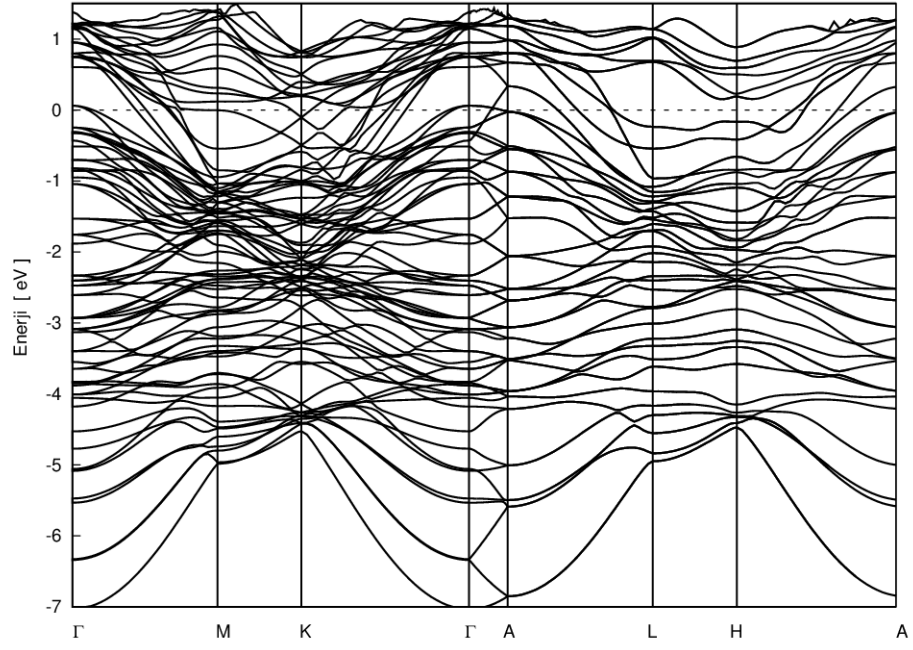
Şekil 4.5: ZrMo₂ bileşiğinin CeCu₂ yapısı için elektronik bant yapısı.



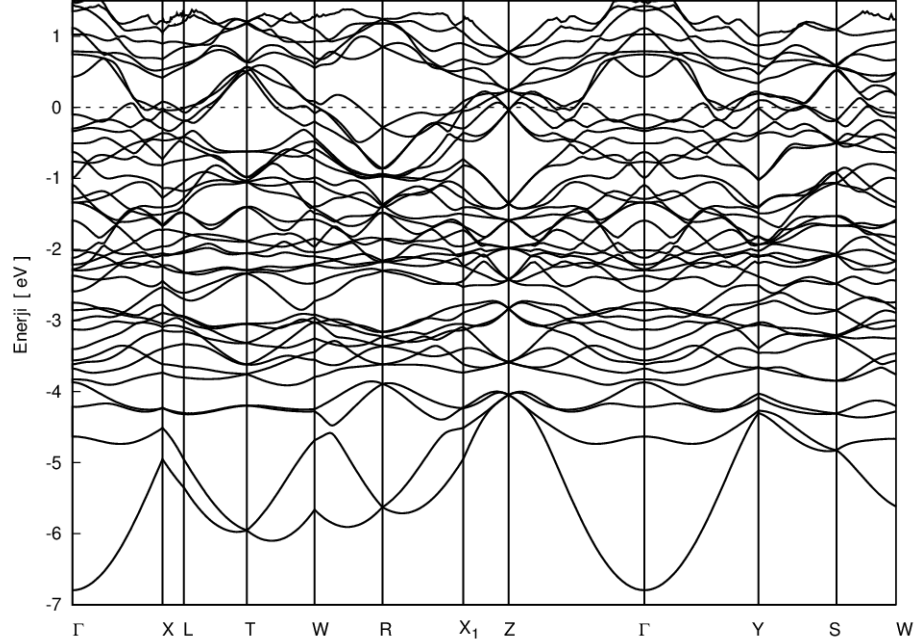
Şekil 4.6: HfMo₂ bileşiğinin C14 yapısı için elektronik bant yapısı.



Şekil 4.7: HfMo₂ bileşiğinin C15 yapısı için elektronik bant yapısı.



Şekil 4.8: HfMo₂ bileşiğinin C36 yapısı için elektronik bant yapısı.



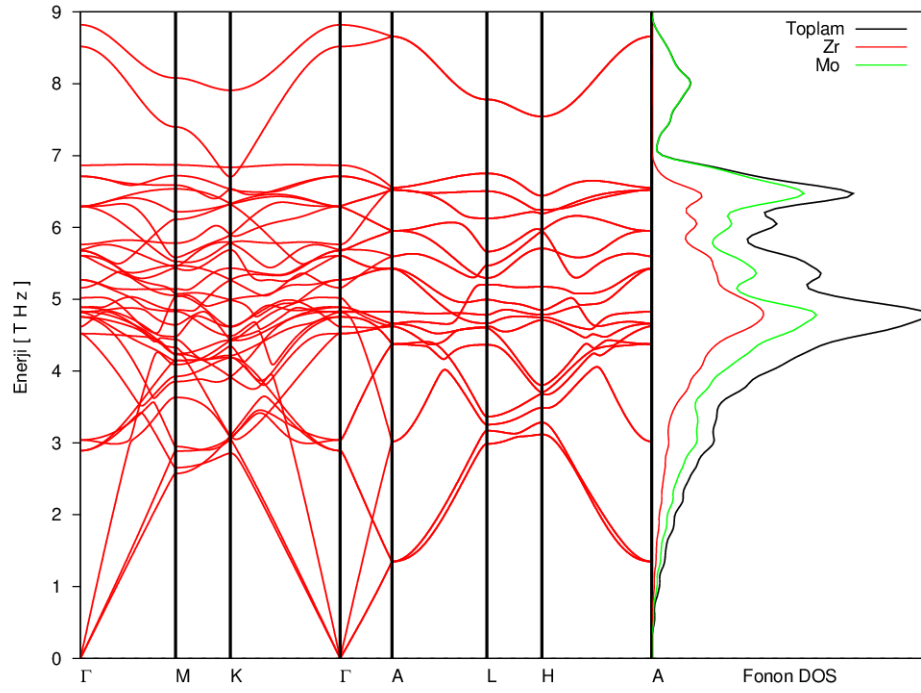
Şekil 4.9: HfMo₂ bileşiğinin CeCu₂ yapısı için elektronik bant yapısı.

4.4 Titreşimsel Özellikler

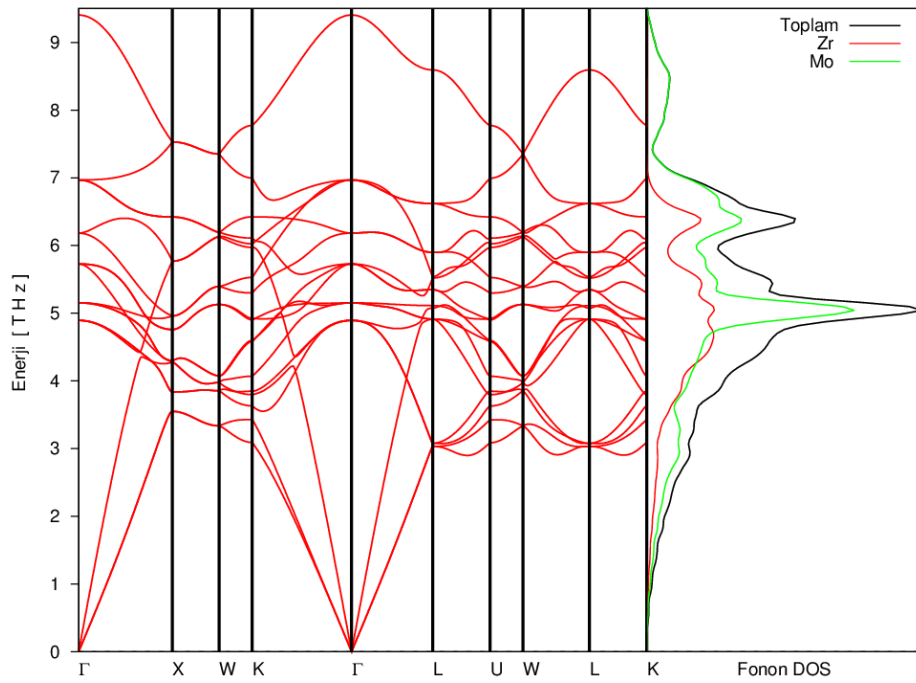
ZrMo₂ ve HfMo₂ bileşikleri için düşünülen kristal yapılarda fonon dispersiyon ve ayrıntılı fonon durum yoğunluğu eğrileri PHONOPY [51] paket ile ilk kez hesaplandı. Elde edilen eğriler ZrMo₂ bileşiği için Şekil 4.10-4.13' te, HfMo₂ bileşiği için ise Şekil 4.14-4.17' de verildi. ZrMo₂ bileşiğinin C15 yapısı için elde edilen sonuçlar diğer teorik çalışma [6] ile uyum içindedir. Bu bileşiğin diğer yapıları ve HfMo₂ bileşiği için fonon dispersiyon eğrileri ilk kez bu çalışmada hesaplandı. Birim hücrede C15 yapı 6 atom, C14 yapı 12 atom, C36 yapı 24 atom ve CeCu₂ yapı ise 6 atom içermektedir. Bu nedenle, C15 yapıda 18, C14 yapıda 36, C36 yapıda 72 ve CeCu₂ yapıda ise 18 adet fonon dalı oluştu. Bunlardan 3 tanesi akustik geriye kalanları ise optiktir.

Her iki bileşiğin C14, C15 ve C36 yapıları için fonon dispersiyon eğrilerinde negatif mod gözlemlenmediği için bu bileşikler ilgili yapılarda dinamiksel olarak kararlıdır. Ancak, her iki bileşiğinde CeCu₂ yapısı negatif mod içerdiği için, dinamiksel yönden kararsızdır. Tüm şekillerde akustik modlar ile optik modlar arasında bir boşluk gözlenmedi. HfMo₂ bileşiği için hesaplanan fonon frekanslarının maksimum değerleri ZrMo₂ bileşiğine göre daha yüksektir. Bu durum HfMo₂ bileşiği için hesaplanan örgü sabitlerinin ZrMo₂ bileşiğine göre daha düşük olmasından kaynaklanır. Çünkü, daha düşük örgü sabitleri daha düşük bağ uzunluğuna neden olur. Düşük bağ uzunlukları da daha yüksek kuvvet sabitleri oluşturur. Yüksek kuvvet sabitleri ise büyük frekans oluşmasını sağlar [52].

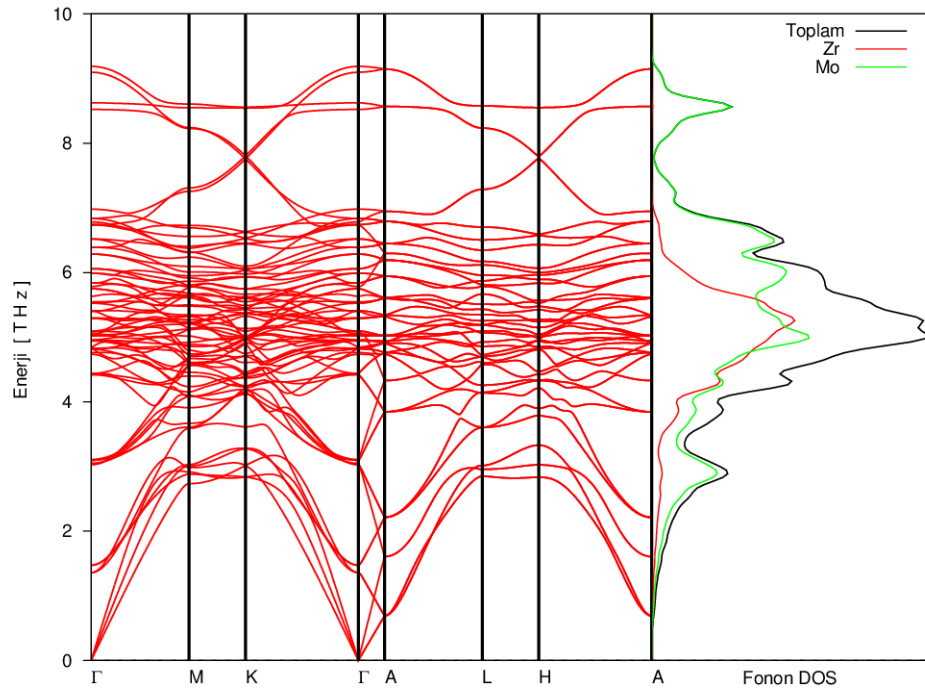
Ayrıntılı durum yoğunluğu eğrileri fonon dispersiyon eğrilerinin sağ tarafında verildi. ZrMo₂ bileşiğinin C15, C14 ve C36 yapılarında 7 THz' in altında optik ve akustik modlarda Zr ve Mo atomları arasında güçlü bir hibritleşme gözlemlendi. Bu durum Zr ve Mo atomlarının kütlelerinin birbirine yakın olmasından kaynaklanmaktadır. 7 THz' in üzerindeki optik modlar ise Mo atomlarının titreşiminden kaynaklanmaktadır. HfMo₂ bileşiğinde ise 4 THz' in altında Hf ve Mo atomları arasında güçlü bir hibritleşme gözlemlendi. Bu frekans değerinin üzerinde ise Mo atomlarının titreşimleri baskındır. Bu durum Hf ile Mo atomları arasındaki kütle farkından kaynaklanmaktadır.



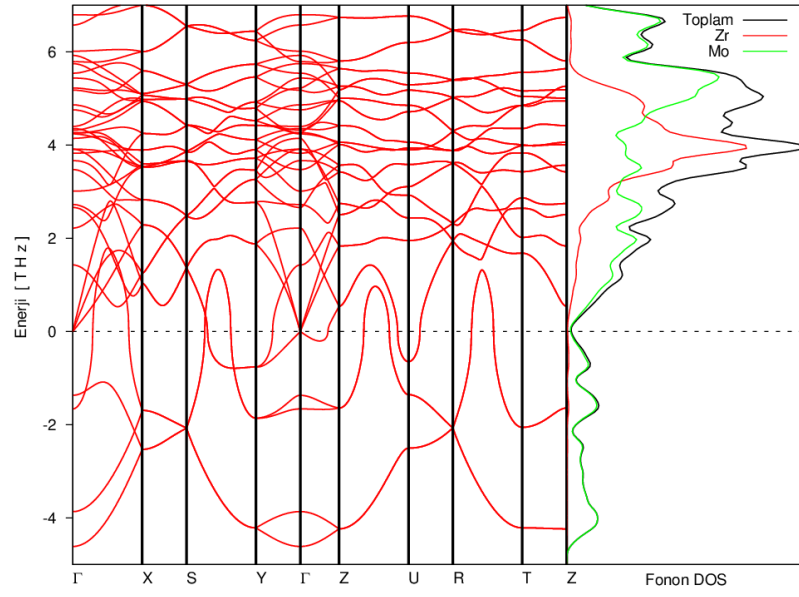
Şekil 4.10: ZrMo₂ bileşiğinin C14 yapısı için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.



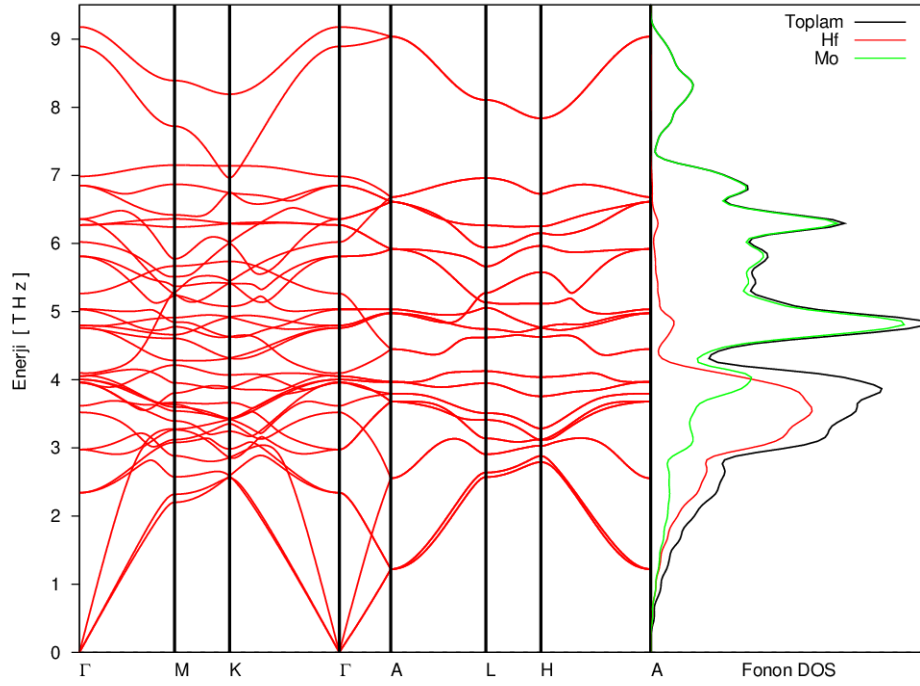
Şekil 4.11: ZrMo₂ bileşiğinin C15 yapısı için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.



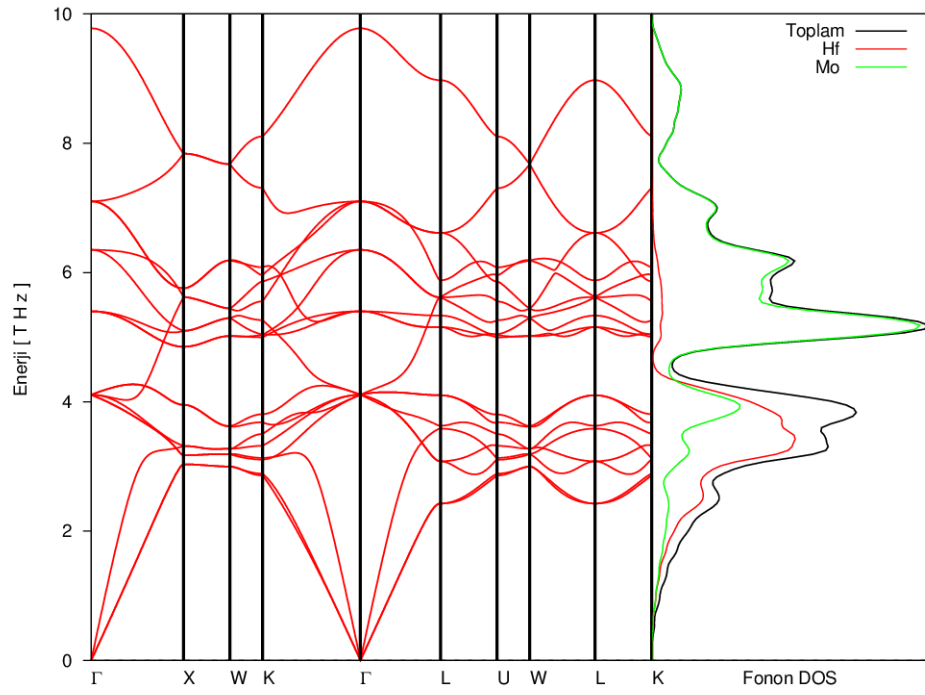
Şekil 4.12: ZrMo₂ bileşiğinin C36 yapısı için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.



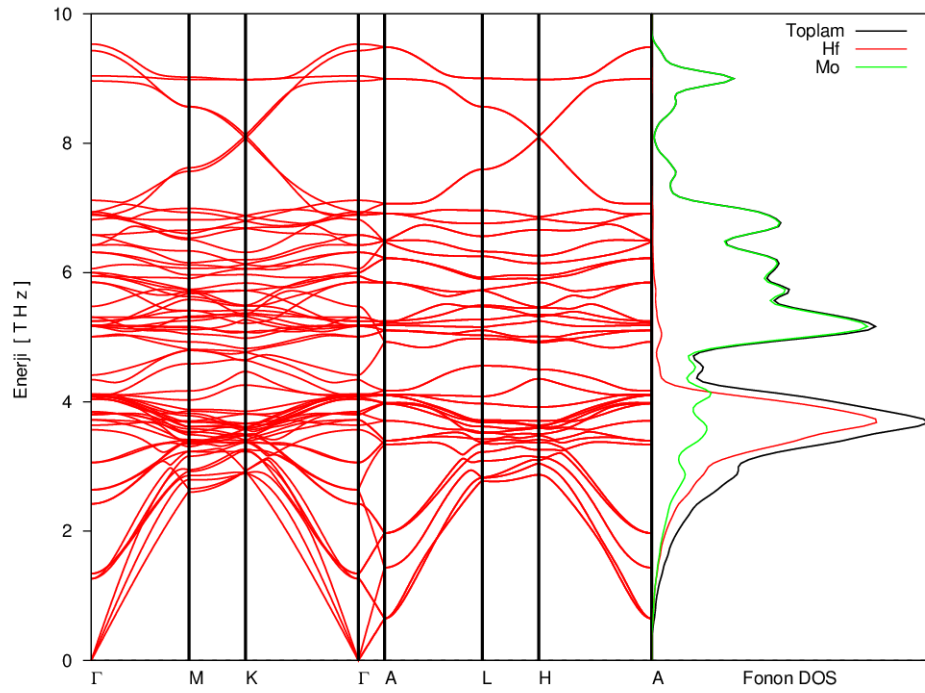
Şekil 4.13: ZrMo_2 bileşiğinin CeCu_2 yapısı için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.



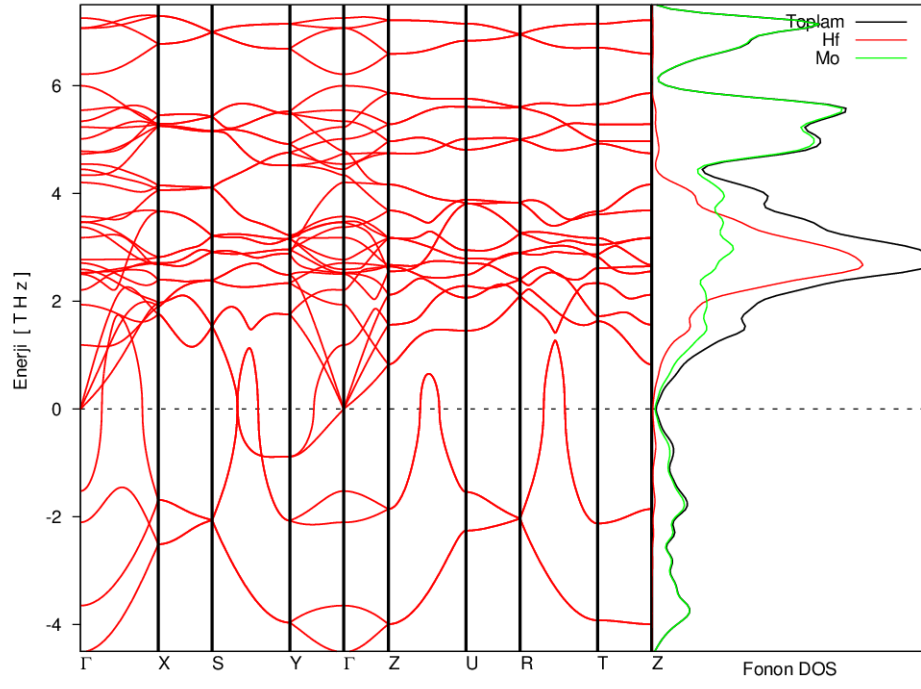
Şekil 4.14: HfMo_2 bileşiğinin C14 yapısı için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.



Şekil 4.15: HfMo₂ bileşiğinin C15 yapısı için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.



Şekil 4.16: HfMo₂ bileşiğinin C36 yapısı için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi.



Şekil 4.17: HfMo₂ bileşiğinin CeCu₂ yapısı için hesaplanan fonon dispersiyon ve ayrıntılı durum yoğunluğu eğrisi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, ZrMo_2 ve HfMo_2 bileşiklerin hekzagonal C14 (uzay grubu $P6_3/mmc$) ve C36 (uzay grubu $P6_3/mmc$), kübik C15 (uzay grubu $Fd-3m$), ve ortorombik CeCu_2 (uzay grubu $Imma$) yapılarının yapısal, elektronik, elastik ve titreşimsel özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) yöntemiyle VASP programı kullanılarak incelendi. Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1. ZrMo_2 ve HfMo_2 bileşiklerin düşünülen yapıları için örgü sabitleri, hacim ve toplam enerjiler geometrik optimizasyon ile hesaplandı. Hesaplanan yapısal parametreler mevcut çalışmalar ile uyum içindedir.
2. En düşük toplam enerji her iki bileşik içinde C15 yapıda gözlemlendi. Bu nedenle C15 yapı her iki bileşik içinde en kararlı kristal yapıdır.
3. HfMo_2 bileşiğinin ilgili yapılarının toplam enerjilerinin ZrMo_2 bileşiğinin ilgili yapılarından daha düşük olması, HfMo_2 bileşiğinin enerji olarak daha kararlı olduğunu gösterir.
4. Zor-Zorlanma ilişkisinden yararlanarak elastik sabitler hesaplandı. Elde edilen sonuçlar tüm yapılar için mekaniksel kararlılık ilkelerini sağladığı gözlemlendi.
5. Her iki bileşik içinde hekzagonal yapılarda C14 yapı x eksen boyunca, C36 yapı ise z eksen boyunca sıkıştırmaya karşı en büyük direnci gösterir.
6. Çoklu-kristal özelliklerden yararlanarak bulkmodülü, shear modülü, Young modülü, poisson oranı, B/G oranı, Debye sıcaklığı, ses hızı ve anizotropi değerleri hesaplandı. ZrMo_2 bileşiğinin C15 yapı için hesaplanan sonuçlar mevcut teorik çalışma ile uyum içindedir. Her iki bileşiğin diğer yapıları için ilk kez mekaniksel özellikler hesaplandı.
7. Her iki bileşik içinde C15, C14 ve C36 yapıları için hesaplanan bulk modülü birbirine çok yakındır ancak C15 yapı için hesaplanan değer diğerlerine göre biraz daha yüksektir. HfMo_2 bileşiği için hesaplanan değerler ZrMo_2 bileşiğine göre

daha yüksektir. Bu yüzden sıkıştırılmaya karşı HfMo₂ bileşiği daha yüksek dirence sahiptir.

8. HfMo₂ bileşiğinin C15 yapısı için shear modülü en yüksek değere sahiptir. Bu nedenle bu bileşiğin bu yapısı için atomlar arası bağların daha sağlam olması beklenir.
9. Hesaplanan Young modülü HfMo₂ bileşiği için ZrMo₂ bileşiğine göre daha yüksektir ve C15 yapı için en yüksek değere sahiptir. Bu nedenle HfMo₂ daha bükülemez bir malzeme olup, bu bileşiğin C15 yapısı ise diğer yapılar arasında en bükülemez yapıdır.
10. Bileşiklerin ilgili yapılarının hesaplanan poisson oranları 0.33 değerine daha yakındır. Bu da bileşiklerde metalik bağın diğer bağlara göre daha baskın olduğunu gösterir.
11. Tüm bileşiklerin ilgili yapıları için hesaplanan B/G oranı 1,75'den büyük olduğundan malzemeleri esnek olarak sınıflandırabiliriz.
12. Bileşiklerin düşünülen yapıların hepsi için hesaplanan sertlik 10 GPa' dan küçük olduğu için bu malzemeler yumuşak malzemedir.
13. ZrMo₂ bileşiğinin düşünülen yapıları için hesaplanan Debye sıcaklığı, HfMo₂ bileşiğine göre daha yüksektir. Bu nedenle, ZrMo₂ bileşiğinin termal iletkenliğinin daha yüksek olması beklenir.
14. Bileşiklerin tüm yapıları için anizotropi değerleri 1 den farklılık gösterdiği için ilgili yapılar anizotrop tur.
15. Bileşiklerin tüm yapıları için Brillouin bölgesinin yüksek simetri noktalarında ilk kez elektronik band yapıları çizildi. Sonuçlara göre tüm bileşikler metalik doğaya sahip olduğu görüldü.
16. Her iki bileşiğin C14, C15, C36 ve CeCu₂ yapıları için fonon dispersiyon eğrileri elde edildi. Bu eğrilerde C14, C15 ve C36 yapı için negatif mod gözlemlenmediği için bu bileşikler ilgili yapılarda dinamiksel olarak kararlıdır. Ancak, her iki bileşiğinde CeCu₂ yapısı negatif mod içerdiği için, dinamiksel yönden kararsızdır.
17. Bulgu ve sonuçlarımızın, gelecekte yapılacak olan başka teorik ve deneysel çalışmalarla desteklenmesi beklenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Rapp Ö., 1970. Superconductivity and lattice parameters in the zirconiummolybdenum, zirconium-tungsten, Hafnium-mollybdenum and hafnium-tungsten alloy systems, Journal of the Less-Common Metals 27-44.
- [2] Rapp Ö., Invarsson J. and Claeson T., 1974. Search for superconductivity in laves phase compounds, Physics letter volume 50A, number 3.
- [3] Yasohama K. and Ogasawara T., 1974. Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 36, No. 5
- [4] Trojko R., Blazina Z. and Ban Z., 1983. The Effect of Silicon, Aluminium and Germanium on the Stabilization of the C14 Polymorph of HfMo₂, Journal of the Less-Common Metals, 92 , 67-74.
- [5] Jerlerud P´erez R., and Sundman B., 2003. Thermodynamic assessment of the Mo Zr binary phase diagram, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 27, 253–262.
- [6] Liu X., Zhou W., Zheng Z. and Peng S., 2014. The elastic and thermodynamic properties of ZrMo₂ from first principles calculations, Journal of Alloys and Compounds, 615 974-982.
- [7] Uzun H., Fındık F. ve Salman S., 2008. Malzeme biliminin temelleri, Değişim Yayınları, İstanbul.
- [8] Deligöz E., 2007. Bazı ikili (CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi, BBi) bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özelliklerini ab initio yöntemle incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [9] Eyi E., 2009. NaTaO₃ Kristalinin elektronik ve lineer optik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [10] 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.
- [11] Kittel C., 1996. Introduction to Solid State Physics, John Wiley and Sons, New York, 1-19, 8. baskı.
- [12] Giancoli D., 2009. Fen Bilimleri ve Mühendislik için Fizik, Prof. Dr. Gülşen Önenç, baskı 1, Akademi Yayınları, Ankara.

- [13] Dikici M., 2012. Katıhal Fiziği, baskı 2, Seçkin Yayınları, Ankara.
- [14] Grimvall, G., 1986. Thermophysical Properties of Materials, North-Holland, Amsterdam, 28-29.
- [15] Nguyen Manh, D., Pettifor, D.G., 1999. Electronic structure, phase stability and elastic moduli of AB transition metal aluminides, Intermetallics, 7, 1095–1106.
- [16] Sürücü G., 2009. Bazı A3B (L12) tipi alaşımların yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemle incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [17] Wang J., Yip S., Phillpot, S.R., Wolf D., 1993. Crystal instabilities at finite strain, Phys.Rev.Lett., 71, 4182-4185.
- [18] Shein, I. R., Alexander, L. I., 2008. Elastic properties of mono- and polycrystalline hexagonal AlB₂-like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations, J. Phys.: Condens. Matter, 20, 415218-415226.
- [19] Chenliang L., Wang, B., Wang R., Wang H., Lu, X., 2008. “First-principles study of structural, elastic, electronic, and optical properties of orthorhombic BiGaO₃”, Computational Materials Science, 42: 614–618.
- [20] Serway, R. A., Beichner R. J., 2007. Fen ve Mühendislik için Fizik 1, Prof. Dr. Kemal Çolakoğlu, Baskı , Palme Yayınları, Ankara.
- [21] Wu Z., Zhao E., Xiang H., Hao X., Liu X. and Meng J., 2007. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles, Physical Review B 76, 054115-14.
- [22] Hill, R., 1952. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate, Proc.Phys.Soc.,Section A, 65, 349.
- [23] Dieter, G.E., 1988. Mechanical metallurgy, SI Metric edition ed., McGraw-Hill.
- [24] Schreiber E., Anderson O.L. ve Soga N., 1973. Elastic Constants and their Measurements, McGraw-Hill, New York, 1-34.
- [25] Chen X-Q, Niu H, Li D, Li Y, 2011. Modeling, hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses, intermetallics 19:1275-81.
- [26] 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.
- [27] Özyar Ü., 2014. TiSiSb, TiGeSb, ZrSiSb, ZrGeSb, HfSiSb ve HfGeSb Bileşiklerinin elastik, elektronik ve titreşimsel özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.
- [28] Callister, W.C.ve Rethwisch, D.G., 2013. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Nobel Yayınları.
- [29] Miao, N., Sa, B., Zhou, J., ve Sun, Z., 2011. Theoretical investigation on the transitionmetal borides with Ta₃B₄type structure: A class of hard and refractory materials, Comp. Mater. Sci., 50,1559-1566.

- [30] Ozisik, H., 2012. NaIn, NaTl, Na-As, K-As ve Rb-As bileşiklerinin yapısal, mekanik ve elektronik özelliklerinin abinitio yöntemlerle hesaplanması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [31] 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.
- [32] Fermi, E., 1927. A statistical method for determining some properties of the atom, Rend. Accad.,6, 602-607.
- [33] 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.
- [34] Thomas, L. H., 1927. The calculation of atomic fields, Proc. Cam. Phil. Soc.,23, 542-550.
- [35] Hohenberg, P. ve Kohn, W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev.,136, B864-B871.
- [36] Kohn, W. ve Sham, L.J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev.,140, A1133-A1138.
- [37] Born, M. Ve Oppenheimer, R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. Ann. Phys., 84, 457-460.
- [38] Slater J. C., 1930. “Note on Hartree's Method”, Phys. Rev., 35: 210-211.
- [39] Sholl, D. S. ve Steckel J. A., 2012. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Aydın S., Körözlü N., 1. baskı, Nobel Yayınları, Ankara.
- [40] Martin, R.M., 2004. Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press, Cambridge, 120 s, 152-160 s.
- [41] Kohn, W., Sham L.J., 1965. “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, Phys. Rev., 140: A1133-A1138.
- [42] Kohn, W., 1999. “Nobel Lecture: Electronic structure of matter – wave functions and density functionals“, Rev. Mod. Phys., 71: 1253-1266.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] Kresse, G. ve Joubert, D., 1999. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, Phys. Rev. B, 59,1758-1775.
- [46] Perdew, J. P., Burke ve K., Ernzerhof, M., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett.,77,3865-3868.

- [47] Monkhorst, H.vePack, J., 1976. Special points for Brillouinzone integrations, Phys. Rev. B, 13,5188-5192.
- [48] E. Deligoz, H. Ozisik, K. Colakoglu , 2014. Theoretical predictions of the structural, mechanical and lattice dynamical properties of XW_2 ($X=Zr, Hf$) Laves phases, Philosophical Magazine 94, 379-1392 -1392.
- [49] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, and B. Johansson, 1998. Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to $TiSi_2$ J. App. Phys. 84, 4891.
- [50] Bannikov, V. V., Shein, I. R. VeIvanovskii, A. L., 2007. Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite $TaThN_3$, Phys.Stat.Sol., 3, 89-91.
- [51] A. Togo, F. Oba, I. Tanaka, 2008. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and $CaCl_2$ -type SiO_2 at high pressures Phys. Rev. B 78 134106.
- [52] H. Peng, C.L. Wang, J.C. Li, R.Z. Zhang, M.X. Wang, H.C. Wang, Y. Sun, M. Sheng , 2010. Phys. Lett. A, Lattice dynamic properties of $BaSi_2$ and $BaGe_2$ from first principle calculations, 374, 3797.

URL-1 < Geçoglu O., Kuark Bilim Topluluğu, <http://www.kuark.org/2013/05/kristal-yapilar/> >, alındığı-tarih: 27.04.2015.

URL-2 < Redish C., BERG Front Page, <http://umdberg.pbworks.com/w/page/47130472/Bulk%20modulus%20--%20solids> >, alındığı tarih: 27.04.2015.

URL-3 < <http://www.jeofizikmuhendisleri.com/makaleler/Dinamik.Parametreler> > , alındığı tarih:-27.04.2015.

URL-4 < http://tr.wikipedia.org/wiki/Yo%C4%9Funluk_fonksiyonlar%C4%B1_teorisi >, alındığı tarih: 27.04.2015.

URL-5 < Vasp Manual, <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/>, 2014. > 01.04.2015.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Nuhibe TÜRKDAL
Doğum Tarihi ve yeri :1988, Merkez/AKSARAY
E-posta adresi :gulturkdal_68@hotmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ

Lisans :Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak.
Fizik Bölümü-2011
Yüksek Lisans :Aksaray Üniversitesi-Fen Bilimleri Ens. Fizik A.B.D

ULUSAL TOPLANTI

Türkdal N., Deligöz E., Özışık H.B. “ XMo_2 ($\text{X}=\text{Zr}, \text{Hf}$) Bileşiklerinin Elastik Özelliklerinin Temel İlkelerden Hareketle İncelenmesi ” , 20. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, Hacettepe Üniversitesi, 2014, Ankara.