

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**BAZI İKİLİ VE/VEYA ÜÇLÜ ALAŞIMLARIN TEMEL FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ
TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

Yeşim MOĞULKOÇ

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2013**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Yeşim MOĞULKOÇ tarafından hazırlanan “**Bazı İkili Ve/Veya Üçlü Alaşımların Temel Fiziksel Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi İle İncelenmesi**” adlı tez çalışması 08.07.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Mehmet KABAK

Eş Danışman : Doç. Dr. Yasemin ÖZTEKİN ÇİFTÇİ

Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Basri Ünal
Ankara Üniversitesi Fizik Mühendiliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Mehmet KABAK
Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Haluk MUTLU
Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU
Gazi Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Hamit YURTSEVEN
Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. İbrahim DEMİR
Enstitü Müdürü

Canım Oğlum Hamit BARTU'ya ...

ÖZET

Doktora Tezi

BAZI İKİLİ VE/VEYA ÜÇLÜ ALAŞIMLARIN TEMEL FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

Yeşim MOĞULKOÇ

Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Mehmet KABAK

Eş Danışman : Doç. Dr. Yasemin ÖZTEKİN ÇİFTÇİ

Bu tez çalışmasında, bazı ikili ve üçlü alaşımların (bu alaşımlar: çalkojenlerden NdTe (B1, B2, B3, B8₁ ve NbO), Nd₂Te (C3 ve C15), NdTe₂ (C38), Nd₃Te (Cu₃Au), Nd₃Te₄ (Pt₃O₄) ve TlNdTe₂ (L2₁), nadir toprak elementli magnezyum alaşımlarından GdMg (B2) ve TbMg (B2), nadir toprak elementli gümüşlü alaşımlardan AgHo (B2), AgEr (B2) ve AgTm (B2), kübik anti-perovskite üçlü alaşımlardan SnNNi₃ (E2₁), SbNNi₃ (E2₁) ve PdNNi₃ (E2₁), sert alaşım olan RuB₂ (oP₁₂)) yapısal, elastik, elektronik, titreşimsel, termodinamik ve optik gibi bazı temel fiziksel özellikleri ilk ilkesel kodlar (*ab initio* codes) kullanılarak incelenmiştir. Bu alaşımların göstermiş olduğu ilginç fiziksel özellikler literatüre kazandırılmıştır. Ayrıca, bu alaşımlar teknolojik ve endüstriyel cihazların uygulamaları için kullanılabilir.

Temmuz 2013, 157 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, alaşım, GGA, VASP, CASTEP, SPRKKR.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

INVESTIGATION OF BASIC PHYSICAL PROPERTIES OF SOME BINARY AND/OR TERNARY ALLOYS VIA DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Yeşim MOĞULKOÇ

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Engineering Physics

Supervisor : Prof. Dr. Mehmet KABAK

Co-advisor : Assoc. Prof. Dr. Yasemin ÖZTEKİN ÇİFTÇİ

In study of this thesis, basic physical properties such as structural, elastic, electronic, thermodynamic and optics properties of some binary and ternary alloys (which are chalcogenides: NdTe (B1, B2, B3, B8₁ and NbO), Nd₂Te (C3 and C15), NdTe₂ (C38), Nd₃Te (Cu₃Au), Nd₃Te₄ (Pt₃O₄) and TlNdTe₂ (L2₁), magnesium alloys with rare earth elements: GdMg (B2) and TbMg (B2), silver alloys with rare earth elements: AgHo (B2), AgEr (B2) and AgTm (B2), cubic anti-perovskites ternary alloys: SnNNi₃ (E2₁), SbNNi₃ (E2₁) and PdNNi₃ (E2₁), hard alloy: RuB₂ (oP₁₂)) have been investigated using *ab initio* codes. The interesting physical properties shown by these alloys are added to the literature. Also, these alloys could be used for applications of technological and industrial devices.

July 2013, 157 pages

Key Words: Density funtional theory, alloy, GGA, VASP, CASTEP, SPRKKR.

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmam boyunca yoğun emeği geçen, bilgisi ve tecrübesiyle akademik ve teknik destek almamı sağlayan, değerli vaktinden ödün vererek beni çalıştıran ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Eş Danışman hocam Sayın **Doç. Dr. Yasemin ÖZTEKİN ÇİFTÇİ** (Gazi Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı)'ye teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasındaki katkılarından dolayı Danışman hocam Sayın **Prof. Dr. Mehmet KABAK** (Ankara Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı)'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Değerli önerileri ve destekleri ile jüri üyelerinden Sayın **Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU** (Gazi Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı)'na ve Sayın **Prof. Dr. Haluk MUTLU** (Ankara Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı)'ya ve tez önerime katkı veren bölümümüz öğretim üyelerinden Sayın **Prof. Dr. Basri ÜNAL** (Ankara Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı)'a teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın **Prof. Dr. Orhan ÇAKIR** (Ankara Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı)'a, değerli arkadaşlarım **Dr. Sinan KUDAY** (Ankara Üniversitesi)'a ve **Mustafa TEK** (ODTÜ)'e teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren çok değerli sevgili annem **Canset CENGER**'e ve sevgili babam **Neşet CENGER**'e tez çalışmam sırasında göstermiş oldukları anlayış, sevgi ve ilgi için şükranlarımı sunarım. Küçük oğlum **H. Bartu MOĞULKOÇ**'un babası, değerli biricik eşim **Aybey MOĞULKOÇ**'a yoğun çalışmam sırasında gösterdiği saygı, sevgi ve desteğinden dolayı çok teşekkür ederim.

Bu araştırmada yer alan nümerik hesaplamalar Gazi Üniversitesi PİZAG sistemi ve TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir. Teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması “Bazı Alaşımların Temel Fiziksel Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) Kullanılarak İlk İlkel Yöntemlerle İncelenmesi” başlıklı proje ile Ankara Üniversitesi, BAP Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir. Proje kodu: 12B4343020.

Bu tez çalışması ayrıca “Bazı AB ve AB₂ tür bileşiklerin yapısal, elastik, elektronik ve titreşimsel özelliklerinin ab-initio yöntemlerle incelenmesi” başlıklı proje ile Gazi Üniversitesi, BAP tarafından desteklenmiştir. Proje kodu: 05/2010-51.

Yeşim MOĞULKOÇ
Ankara, Temmuz 2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Kristal Yapı	3
2.1.1 Ters örgü.....	5
2.1.2 Wigner-Seitz (W-S) hücresi.....	8
2.1.3 Brillouin Bölgeleri	9
2.2 Hesaplamalarda Kullanılan Kristal Yapı Türleri	10
2.2.1 Sodyum klorür (B1) yapı.....	10
2.2.2 Sezyum klorür (B2) yapı	11
2.2.3 Çinko sülfür (B3) yapı.....	11
2.2.4 Nikel arsenik (B8 ₁) yapı.....	12
2.2.5 Niobyum oksit (NbO) yapı	13
2.2.6 Kuprit (C3) yapı	13
2.2.7 Cu ₂ Mg kübik laves (C15) yapı	14
2.2.8 Cu ₂ Sb (C38) yapı	15
2.2.9 Cu ₃ Au (L1 ₂) yapı	15
2.2.10 Pt ₃ O ₄ yapı.....	16
2.2.11 Heusler (L2 ₁) yapı.....	17
2.2.12 Kübik perovskit (E2 ₁) yapı.....	17
2.2.13 oP ₁₂ tipli ortorombik yapı	18
2.3 Yüksek Simetri Noktaları.....	19
3. KATILARDAKİ TEMEL ETKİLEŞİMLER VE ÇOK CİSİM PROBLEMİ.....	27
3.1 Elektron-Elektron Etkileşmesi.....	30

3.1.1	Dalga fonksiyonu yaklaşımı	31
3.1.1.1	Hartree Teorisi	31
3.1.1.2	Hartree-Fock Teorisi.....	31
3.1.2	Yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımı	32
3.2	Elektron-İyon Etkileşmesi.....	43
3.2.1	Düzlem Dalga Baz Setleri (Plane Wave Base Sets).....	43
3.2.2	Tüm-elektron metodu (All-electron method)	45
3.2.3	Potansiyelimsi metod (Pseudo-potential method)	49
4.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	52
5.	BULGULAR VE TARTIŞMA	56
5.1	Yapısal Özellikler	56
5.1.1	Örgü sabiti, bulk modülü, bulk modülünün türevinin hesaplanması	56
5.1.2	Oluşum (formation) enerjisinin hesaplanması	62
5.1.3	Faz geçişi basıncının hesaplanması	70
5.2	Elektronik Özellikler	74
5.2.1	Bant yapıları ve durum yoğunluğu (DOS) eğrilerinin hesaplanması	76
5.2.2	Kısmi DOS eğrileri ve yük yoğunlukları	85
5.2.3	Bant yapılarının ve kısmi DOS'un basınçla değişimi.....	90
5.3	Dinamiksel Özellikler	92
5.3.1	Fonon dağınım eğrileri ve durum yoğunlukları	92
5.4	Mekaniksel Özellikler.....	96
5.4.1	Elastik sabitlerinin ve bulk modülünün basınçla değişimi	104
5.4.2	Young modülü (E), Kayma modülü (C'), Poisson oranı (ν) ve Zener anizotropi faktörünün (A) hesaplanması ve basınçla değişimleri.....	108
5.5	Termodinamik Özellikler	114
5.5.1	Hacim-basınç ilişkisi.....	114
5.5.2	Debye sıcaklığı, erime sıcaklığı ve ses hızlarının hesaplanması	116
5.5.3	Bazı termodinamik özelliklerin sıcaklık-basınç ilişkisi	118
5.6	Optiksel Özellikler	124
5.6.1	Dielektrik Fonksiyon	125
5.6.2	Kırılma indisi	127
5.6.3	Sönüm katsayısı	128

5.6.4	Optiksel iletkenlik.....	128
5.6.5	Soğurma katsayısı.....	129
5.6.6	Yansım spektrumu	130
5.6.7	Enerji kayıp fonksiyon	131
5.7	Manyetik Özellikler.....	132
5.7.1	Spin durum yoğunluğu	133
5.7.2	Manyetik momentler	137
6.	SONUÇLAR	139
	KAYNAKLAR.....	141
	EKLER.....	148
EK 1	SPRKKR Paket Programı Hakkında Genel Bilgi	149
EK 2	SPRKKR Paket Programının Çalıştırılması	150
	ÖZGEÇMİŞ	154

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

ASA	Atomik Küre Yaklaşımı
BZ	Brillouin Bölgesi
CASTEP	Cambridge Serial Total Energy Package
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
DOS	Durumlar Yoğunluğu
FP-OP	Tüm Potansiyel Orbital Kutuplanma
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
KKR	Korringa-Kohn-Rostoker
LAPW	Çizgisel Artırımlı Düzlem Dalgalar
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
LMTO	Çizgisel Muffin Tin Orbital
MD	Moleküler Dinamik
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
potPAW	Projector-Augment Method pseudo potansiyeli
SDOS	Spin Durum Yoğunluğu
SPRKKR	Spin-Polarize Relativistik Korringa-Kohn-Rostoker
VASP	Vienna Ab-Initio Simulation Package
W-S	Wigner-Seitz hücresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Örgü vektörleri arasındaki sembolik açıların gösterimi	3
Şekil 2.2 Bazlı örgü yapısı	4
Şekil 2.3 W-S hücresinin oluşturulması.....	8
Şekil 2.4 Kesikli çizgi ile gösterilen Brillouin bölgesi sınırında Bragg yansıması	10
Şekil 2.5 Sodyum klorür yapısı.....	10
Şekil 2.6 Sezyum klorür yapısı	11
Şekil 2.7 Çinko sülfür yapısı.....	11
Şekil 2.8 Nikel arsenik yapısı	12
Şekil 2.9 Niobyum oksit yapısı	13
Şekil 2.10 Kuprit yapısı	13
Şekil 2.11 Cu_2Mg kübik laves yapısı	14
Şekil 2.12 Cu_2Sb yapısı	15
Şekil 2.13 Cu_3Au (L_{12}) yapısı.....	15
Şekil 2.14 Pt_3O_4 yapısı.....	16
Şekil 2.15 Heusler yapısı	17
Şekil 2.16 Kübik perovskit yapısı	17
Şekil 2.17 oP_{12} tipli ortorombik yapısı.....	18
Şekil 2.18 Basit kübik yapısı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları (Γ -X-M- Γ -R-X M-R)	19
Şekil 2.19 Yüzey merkezli kübik yapısı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları (Γ -X-W-K- Γ -L-U-W-L-K U-X).....	20
Şekil 2.20 Hacim merkezli kübik yapısı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları (Γ -H-N- Γ -P-H P-N).....	21
Şekil 2.21 Basit tetragonal yapısı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları (Γ -X-M- Γ -Z-R-A-Z X-R M-A).....	22
Şekil 2.22 Hacim merkezli tetragonal yapısı için ($c < a$) birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları (Γ -X-M- Γ -Z-P-N- Z_1 -M X-P)	23
Şekil 2.23 Hacim merkezli tetragonal yapısı için ($c > a$) birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları (Γ -X-Y- Σ - Γ -Z- Σ_1 -N-P-Y $_1$ -Z X-P)	24

Şekil 2.24 Basit ortorombik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları (Γ -X-S-Y- Γ -Z-U-R-T-Z Y-T U-X S-R).....	25
Şekil 3.1 Çok cisim problemi	28
Şekil 3.2 Homojen elektron gazı için parçacık başına değiş-tokuş	41
Şekil 3.3 NdTe bileşiğinin NaCl kristal yapısı kullanılarak elde edilen	44
Şekil 3.4 Muffin-tin potansiyel.....	46
Şekil 3.5.a. Kabuk dalga fonksiyonunun karakteristik koordinat bağımlılığı b. Değerlik dalga fonksiyonunun karakteristik koordinat bağımlılığı	50
Şekil 3.6 Pseudo-potansiyel ve tüm-elektron potansiyeli	51
Şekil 4.1 Moleküler dinamik zaman-mesafe skalası	53
Şekil 4.2 CASTEP programı arayüzü	54
Şekil 4.3 SPRKKR programına ait XBAND arayüzü	55
Şekil 5.1 NdTe (B1, B2 ve B3 kristal yapıları için) enerji-hacim grafikleri.....	64
Şekil 5.2 NdTe (NiAs ve NbO kristal yapıları için) enerji-hacim grafikleri	64
Şekil 5.3 Nd ₂ Te (C3 ve C15 kristal yapıları için) enerji-hacim grafikleri	65
Şekil 5.4 Nd ₃ Te (Cu ₃ Au kristal yapısı için) enerji-hacim grafiği.....	65
Şekil 5.5 Nd ₃ Te ₄ (Pt ₃ O ₄ kristal yapısı için) enerji-hacim grafiği	66
Şekil 5.6 TiNdTe ₂ (L2 ₁ kristal yapısı için) enerji-hacim grafiği	66
Şekil 5.7 GdMg ve TbMg (B2 kristal yapısı için) enerji-hacim grafiği	67
Şekil 5.8 AgHo, AgEr ve AgTm (B2 kristal yapısı için) enerji-hacim grafiği	68
Şekil 5.9 SnNNi ₃ , SbNNi ₃ ve PdNNi ₃ (E2 ₁ kristal yapısı için) enerji-hacim grafiği.....	69
Şekil 5.10 NdTe alaşımı için entalpinin basınçla değişimi	71
Şekil 5.11 Nd ₂ Te alaşımı için entalpinin basınçla değişimi.....	72
Şekil 5.12 NdTe alaşımı B1 → B2 faz geçişi için düşük ve yüksek simetri grupları	73
Şekil 5.13 NdTe alaşımı B2 → B3 faz geçişi için düşük ve yüksek simetri grupları	73
Şekil 5.14 Nd ₂ Te alaşımı C3 → C15 faz geçişi için düşük ve yüksek simetri grupları.....	74
Şekil 5.15 Yalıtkan, metal, yarımetal ve yarıiletkenlerde izinli enerji bantlarındaki elektron doluluk şeması	75
Şekil 5.16 NdTe bileşiği için hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri	77
Şekil 5.17 Nd ₂ Te bileşiği için hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri	78

Şekil 5.18 NdTe ₂ ve TlNdTe ₂ bileşikleri için hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri.....	79
Şekil 5.19 Nd ₃ Te ve Nd ₃ Te ₄ bileşikleri için hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri.....	80
Şekil 5.20 GdMg ve TbMg bileşikleri için hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri.....	81
Şekil 5.21 AgHo, AgEr ve AgTm bileşikleri için hesaplanan	82
Şekil 5.22 MNi ₃ (M=Sn, Sb ve Pd) bileşikleri için hesaplanan	84
Şekil 5.23 RuB ₂ bileşiği için hesaplanan bant yapısı ve DOS eğrisi	85
Şekil 5.24 NdTe alaşımı için B1 yapıda hesaplanan	86
Şekil 5.25 NdTe ₂ (C38) ve TlNdTe ₂ (L2 ₁) alaşımları için hesaplanan.....	87
Şekil 5.26 GdMg ve TbMg alaşımları için B2 kristal yapısında hesaplanan	88
Şekil 5.27 RuB ₂ için farklı basınç değerlerinde hesaplanan bant yapıları	90
Şekil 5.28 RuB ₂ için farklı basınç değerlerinde hesaplanan toplam ve	91
Şekil 5.29 GdMg alaşımı B2 kristal yapısı için fonon yayılım ve DOS eğrileri	93
Şekil 5.30 TbMg alaşımı B2 kristal yapısı için fonon yayılım ve DOS eğrileri	94
Şekil 5.31 AgEr, AgHo ve AgTm alaşımları B2 kristal yapısı için	95
Şekil 5.32 Zor-zorlanma eğrisi	96
Şekil 5.33 RuB ₂ alaşımı için sertliğin basınca göre değişimi	104
Şekil 5.34 AgHo, AgEr ve AgTm alaşımları B2 kristal yapısı için	106
Şekil 5.35 RuB ₂ alaşımı oP ₁₂ -tipli ortorombik kristal yapısı için.....	107
Şekil 5.36 AgRE (RE=Ho, Er, Tm) alaşımları için farklı basınç değerlerinde.....	111
Şekil 5.37 AgRE (RE=Ho, Er, Tm) alaşımları için farklı basınç değerlerinde G/B oranı	112
Şekil 5.38 AgRE (RE=Ho, Er, Tm) alaşımları için farklı basınç değerlerinde.....	112
Şekil 5.39 AgRE (RE=Ho, Er, Tm) alaşımları için farklı basınç değerlerinde Zener anizotropi faktörü	113
Şekil 5.40 NdTe alaşımı için hacmin basınçla değişimi	115
Şekil 5.41 Nd ₂ Te alaşımı için hacmin basınçla değişimi	115
Şekil 5.42 NdTe ve Nd ₂ Te alaşımlarının V/V ₀ oranının basınçla değişimi	118
Şekil 5.43 GdMg ve TbMg alaşımlarının V/V ₀ oranının basınçla değişimi	119
Şekil 5.44 NdTe ve GdMg alaşımlarının bulk modüllerinin basınçla değişimi	120

Şekil 5.45 NdTe ve GdMg alaşımlarının bulk modüllerinin sıcaklıkla değişimi.....	121
Şekil 5.46 NdTe ve GdMg alaşımlarının lineer termal genleşme sıcaklık değişimi	122
Şekil 5.47 NdTe ve GdMg alaşımlarının ısı kapasitesi sıcaklık değişimi	123
Şekil 5.48 RuB ₂ alaşımının farklı basınçlarda dielektrik fonksiyonunun.....	126
Şekil 5.49 RuB ₂ alaşımının a. kırılma indisi b. sönüm katsayısı.....	127
Şekil 5.50 RuB ₂ alaşımının optiksel iletkenliği a. reel kısmı ve b. imajiner kısmı	128
Şekil 5.51 RuB ₂ alaşımının soğurma katsayısı.....	129
Şekil 5.52 RuB ₂ alaşımının yansıma spektrumu	130
Şekil 5.53 RuB ₂ alaşımının enerji kayıp fonksiyonu	131
Şekil 5.54 NdTe (B1) alaşımı için spin polarize durum sayıları	133
Şekil 5.55 NdTe (B1) alaşımı için spin DOS eğrisi.....	136

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Üç boyutta yedi kristal yapısı	4
Çizelge 2.2 Basit kübik örgünün simetri k-noktaları	20
Çizelge 2.3 Yüzey merkezli kübik örgünün simetri k-noktaları	21
Çizelge 2.4 Hacim merkezli kübik örgünün simetri k-noktaları	22
Çizelge 2.5 Basit tetragonal örgünün simetri k-noktaları	23
Çizelge 2.6 Hacim merkezli tetragonal örgünün simetri k-noktaları ($c < a$)	24
Çizelge 2.7 Hacim merkezli tetragonal örgünün simetri k-noktaları ($c > a$)	25
Çizelge 2.8 Basit ortorombik örgünün simetri k-noktaları	26
Çizelge 5.1 NdTe, Nd ₂ Te, NdTe ₂ , Nd ₃ Te, Nd ₃ Te ₄ , TlNdTe ₂ , GdMg, TbMg AgHo, AgEr, AgTm, SnNNi ₃ , SbNNi ₃ , PdNNi ₃ ve RuB ₂ alaşımlarının kristal yapısı bilgileri, kesilim enerjileri (ENCUT) ve k-noktaları	58
Çizelge 5.2 NdTe, Nd ₂ Te, NdTe ₂ , Nd ₃ Te, Nd ₃ Te ₄ , TlNdTe ₂ , GdMg, TbMg, AgHo, AgEr, AgTm, SnNNi ₃ , SbNNi ₃ , PdNNi ₃ ve RuB ₂ alaşımlarının hesaplanan örgü parametreleri a (Å), c (Å), c/a oranı, bulk modülü B (GPa) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi B' ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar	59
Çizelge 5.3 NdTe, Nd ₂ Te, NdTe ₂ , Nd ₃ Te, Nd ₃ Te ₄ , TlNdTe ₂ , GdMg, TbMg, AgHo, AgEr, AgTm, SnNNi ₃ , SbNNi ₃ ve PdNNi ₃ alaşımlarına ait oluşum enerjileri	63
Çizelge 5.4 Hesaplanan geçiş basınçları	72
Çizelge 5.5 NdTe alaşımı için farklı kristal yapılarda elastik sabitleri	100
Çizelge 5.6 NdTe bileşiği için bulk modülü değerleri	101
Çizelge 5.7 Nd ₂ Te, NdTe ₂ , Nd ₃ Te, Nd ₃ Te ₄ , TlNdTe ₂ , GdMg, TbMg, SnNNi ₃ , SbNNi ₃ , PdNNi ₃ ve RuB ₂ alaşımları için hesaplanan elastik sabitleri C_{ij} [GPa]	102
Çizelge 5.8 AgHo, AgEr ve AgTm alaşımları için farklı basınçlarda hesaplanan bulk modülü, hacim, hacimsel değişim, örgü sabiti ve elastik sabitleri	105
Çizelge 5.9 NdTe alaşımı B1, B2 ve B3 yapıları için hesaplanan Young modülü (E), kayma ve izotropik kayma (Shear) modülü, Poisson oranı, Zener anizotropi faktörü	110

Çizelge 5.10 RuB ₂ alaşıımı için hesaplanan shear modülü (G), bulk modülü (B), B/G oranı, Young modülü (E) ve Poisson oranı (ν)	113
Çizelge 5.11 NdTe alaşıımı için B1, B2 ve B3 yapıda hesaplanan ses hızları, Debye sıcaklığı ve erime sıcaklığı.....	117
Çizelge 5.12 Nd ve Te elementleri için enerji ve r^2 değerleri	134
Çizelge 5.13 Nd ve Te elementleri için kuantum sayılarıyla birlikte enerji değerleri	135
Çizelge 5.14 NdTe(B1) alaşıımına ait manyetik moment değerleri	137
Çizelge 5.15 NdTe(B1) alaşıımı için spin ve orbital manyetik momentler	138

1. GİRİŞ

Günlük hayatımızda kullanılan malzemelerin büyük bir kısmı katı haldedir. Bu katı malzemelerin fiziksel özelliklerinin bilinmesi onların nerede ve nasıl kullanılacağı hakkında bize bilgi verir. Malzemelerin elektriksel iletkenliği onların iletim hatlarında kullanılıp kullanılamayacağı hakkında bilgi verebilir. Malzemelerin yalıtkanlığı ise iletim hatlarını çevresinden izole etmek için, sağlık alanında veya bazı dış etkenlerden korunmak için kullanılabilir. Malzemelerin mekanik özelliklerinin bilinmesi onların sıcak veya soğuk ortamlarda kullanılıp kullanılamayacağı veya ne kadar yük kaldırabileceği hakkında bilgi verebilir. Malzemelerin manyetik özellikleri elektronik kayıt ortamlarında, anahtarlama devrelerinde, soğutucu sistemlerde, NMR gibi medikal görüntüleme sistemlerinde, bilgisayar teknolojisi ve ürünlerinde ve elektrik motorlarında kullanılıp kullanılamayacağı hakkında bilgi verebilir. Bu ve buna benzer birçok fiziksel özellik malzemelerin kullanım alanları hakkında bize bilgi verir. Bu bilgileri ortaya çıkarmanın bir yolu son yıllarda bu sistemlerin benzetişimi yapılarak elde edilebilmektedir. Elde edilen bilgiler yüksek doğruluk oranlarında deneysel verilerle örtüşmektedir. Geliştirilen kuantum mekaniksel teorilerle ve yazılımlarla daha doğru sonuçlar elde edilebilmekte ve deneyçiler için yol gösterici olmaktadır. Bu tez çalışmasında son yıllarda yoğun bir şekilde gerek akademik, gerekse teknoloji geliştirme çalışmalarında kullanılan yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile bazı alaşımların bazı fiziksel özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda, çalkojenlerden NdTe (B1, B2, B3, B8₁ ve NbO), Nd₂Te (C3 ve C15), NdTe₂ (C38), Nd₃Te (Cu₃Au), Nd₃Te₄ (Pt₃O₄) ve TlNdTe₂ (L2₁), magnezyum alaşımlarından GdMg (B2) ve TbMg (B2), gümüşlü nadir toprak elementlerinden oluşan alaşımlardan AgHo (B2), AgEr (B2) ve AgTm (B2), kübik anti-perovskit üçlü alaşımlardan SnNNi₃ (E2₁), SbNNi₃ (E2₁) ve PdNNi₃ (E2₁) ve son olarak sert bir bileşik olan RuB₂ (oP₁₂) malzemeleri parantez içlerinde belirtilen kristal yapılarında ele alınmıştır. NdTe, Nd₂Te, NdTe₂, Nd₃Te, Nd₃Te₄ ve TlNdTe₂ alaşımları nadir toprak elementleri çalkojen özelliktedir. Nadir toprak elementi çalkojenleri NaCl yapısında kristallenir (Landelli 1961) ve eğer nadir toprak elementi iki değerlikli durumda ise yarı iletken özellik gösterir, üç değerlikli durumda ise metalik özellik gösterir (Reid vd. 1964). Bu özellikleri sebebi ile nadir toprak elementi çalkojenleri özellikle yarıiletken teknolojisinde ve metalurji

araştırmalarında kullanılır. Neodmiyum içeren alaşımlar projeksiyon ile aydınlatma sistemlerinde kullanılmaktadır. GdMg ve TbMg magnezyum içeren bu alaşımlar, özellikle göstermiş oldukları ilginç termodinamik ve manyetik özellikleri ile kullanım alanı bulmaktadır. GdMg çok kristalli filmlerin XAFS spektroskopi yöntemlerinde kullanılmaktadır (Vece vd. 2003). Ayrıca magnezyum içeren alaşımların yüzeyde oluşan korozyonu önlediği bulunmuş olup bu konuda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu alışmalar “Magnezyum Alaşımları” başlıklı bir kitap halinde toplanmıştır (Czerwinski 2011). Yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak, ilk ilkesel yöntemlerle ele alınan malzemelerin yapısal, elektronik, mekaniksel, dinamiksel, optik ve manyetik özellikleri belirlenmeye çalışılmış ve sonuçlar rapor edilmiştir. Gümüş içeren nadir toprak elementli alaşımlar göstermiş oldukları iyi elastik, mekaniksel ve termodinamik zellikleirnden dolayı mühendislik uygulama alanlarında büyük yere sahiptirler. Uygulama alanı olanların en çok kullanılanları masaüstü XRD sistemlerin lazerlerinde ve yüksek oksitlenme gösteren sistemlerin yüzeylerinin kaplanmasında mekanik ve termodinamik özellikleri iyi tanımlandığından çok kullanışlıdırlar (Tao vd. 2008). Nikel zengini l karbon alaşımlar özellikle süperiletken teknolojisinde önemli malzemeler arasında sayılmaktadır. Son zamanlarda yeni tip nikel zengini karbonsuz alaşımlar sentezlenmeye başlanmıştır (Uehara vd. 2009) Yine bu tez kapsamında yer verilen nikel zengini alaşımlar SnNNi_3 , SbNNi_3 ve PdNNi_3 kübik kristal yapısına sahip olup göstermiş oldukları iyi iletkenlik ve mekanik kararlılık özelliklerinden dolayı çalışılmıştır. Sert bir alaşım olan RuB_2 tez kapsamında yeni tipte bir kristal yapı olan o- P_{12} yapısında çalışılmıştır. Alaşıma ait mekanik özelliklerin iyi açıklanması ve kararlılığı (Hao vd. 2011) alaşımın bu yeni kristal yapısı için tez çalışması kapsamında optiksel özellikleri eksiğinin tamamlanması ve basına bağlı elektronik özelliklerinin incelenmesi sağlanmıştır. Tezin 2. Bölümünde kristal fiziğinin tez kapsamında kullanılan kuramsal bilgilerinden, 3. Bölümünde katılardaki temel etkileşim ve çok cisim probleminden; 4. Bölümünde kullanılan materyal ve yöntemlerden, 5. Bölümünde bulgular ve tartışmadan, son olarak 6. Bölümünde tezde elde edilen sonuçlar verilmiştir.

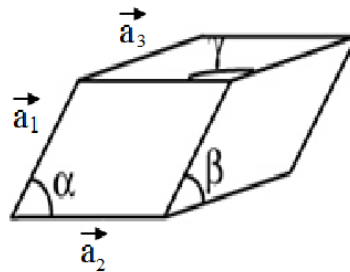
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Kristal Yapı

Katıhal fiziği, mikroskobik düzeyde katıların fiziksel özellikleri inceleyen bir bilim dalıdır. Katılar atom veya atom gruplarının üç boyutlu konum uzayında periyodik olarak tekrarlanması ile oluşur ve bu yapıya “kristal yapı” denir. Kristal yapının özelliklerini 3 ana başlıkta toplamak mümkündür (Ashcroft ve Mermin 1976):

- 1- Kristal yapının en küçük birimi kendisini 3-boyutlu uzayda tekrar eder ve örgü ötemeler altında değişmez kalır.
- 2- Elektron yoğunluğu, atomun çevreleri ve atomların birbirine yaklaştığı veya bağ yaptığı yerlerde fazlalaşır.
- 3- Kristal yapı simetriktir.

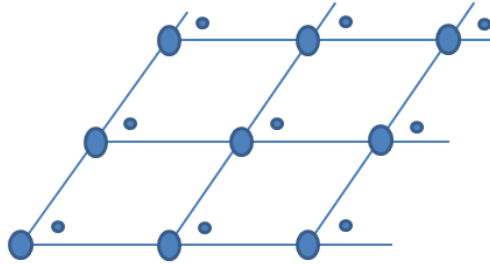
Bir kristalde atomların/atom gruplarının/moleküllerin (bazların) yer aldığı noktalardan oluşan yapıya “örgü” denir. Bu örgü noktalarının konumları bir başlangıç noktasına göre matematiksel olarak $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ örgü vektörleri ile gösterilir. Bu vektörler ile tanımlanan ve kristali temsil edebilecek en küçük yapıya “ilkel birim hücre” denir. İlkel birim hücrede bulunan eksenler arasındaki açılar α , β ve γ ile isimlendirilir. Şekil 2.1’de örgü vektörleri ile arasındaki açılar gösterilmektedir (Ashcroft ve Mermin 1976).



Şekil 2.1 Örgü vektörleri arasındaki sembolik açılar gösterimi

Öteleme vektörlerinin boyları ve aralarındaki açının değerlerinde kısıtlama olmadığı takdirde olabilecek örgü türü sayısı sınırsızdır. Belirli sınırlamalar ile elde edilen örgü türlerine “Bravais örgüleri” adı verilir. Auguste Bravais (1811-1863)’ in ortaya koyduğu bu modelde atomlar merkezleri ile çakışan noktalar uzayında dizilidir. Bir Bravais örgüsünde örgü noktaları eşdeğerdir (aynı türdendir).

Şekil 2.2’de gösterilen büyük atomların bulunduğu örgü noktaları birbiri ile eşdeğerdir. Ancak küçük atomların bulunduğu örgü noktaları ile eşdeğer değildir.



Şekil 2.2 Bazlı örgü yapısı

Üç boyutta, yedi kristal sistemi ve buna bağlı olarak 14 çeşit Bravais örgüsü tanımlanabilir. Çizelge 2.1’de yedi kristal sisteminde tanımlanan bu örgülerin birim hücre eksenlerinin ve açıların özellikleri verilmiştir (Kittel 1996).

Çizelge 2.1 Üç boyutta yedi kristal yapı

Kristal Sistemi	Bravais örgü sayısı	Birim hücre eksen ve açıların özellikleri
Triklinik	1	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	2	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3$; $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorombik	4	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3$; $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Tetragonal	2	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3$; $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Kübik	3	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3$; $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Trigonal	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3$; $\alpha = \gamma = \beta < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hegzagonal	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3$; $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

2.1.1 Ters örgü

Her kristal yapısı iki örgü ile temsil edilebilir: düz örgü (kristal örgü) ve ters örgü. Düz örgü elektron mikroskoplarıyla gördüğümüz örgüdür. Ters örgü ise x-ışınları gibi kırınımına uğrayan ışınlar aracılığı ile görebildiğimiz örgüdür. Düz örgü vektörleri $\vec{a}$, $\vec{b}$ ve $\vec{c}$ 'dir. Bir kırınım deneyi yapıldığında görünen örgü ters örgüdür (Ters örgü noktaları düz örgüdeki Miller indisleri ile tanımlanan düzlemleri temsil eder.). Ters örgü vektörleri $\vec{A}$, $\vec{B}$ ve $\vec{C}$ ile temsil edilir. Ters örgü için matematiksel bir fonksiyon tanımlarsak; Fourier çözümlemesi periyodiktir. Periyodu a olan tek boyutta bir fonksiyonun Fourier serisine açılımı Denklem 2.1'de verilmiştir.

$$n(x) = n_0 + \sum_{p>0} \left[c_p \cos\left(\frac{2\pi px}{a}\right) + s_p \sin\left(\frac{2\pi px}{a}\right) \right] \quad (2.1)$$

Bu fonksiyonun örgü ötelemeleri altında değişmez kalıp kalmadığını inceleyelim. Bunun için x yerine $x+a$ yazalım.

$$n(x+a) = n_0 + \sum_{p>0} \left[c_p \cos\left(\frac{2\pi p(x+a)}{a}\right) + s_p \sin\left(\frac{2\pi p(x+a)}{a}\right) \right] \quad (2.2)$$

Burada p bir tam sayı, c_p kosinüslü terimin katsayısı ve s_p sinüslü terimin katsayısıdır. $n(x+a)=n(x)$ koşulunu bu fonksiyon sağlarsa, bu fonksiyon örgü ötelemeleri altında değişmez kabul edilir ve kristal periyodik yapıya sahiptir denir. Denklem 2.1 ve 2.2 birbirine eşitlenirse kristal yapı tekrarlarından oluştuğundan burada Fourier fonksiyonu kullanılabilir. Tek boyutta en genel Fourier seri açılımı aşağıdaki denklemde sunulmuştur:

$$n(x) = \sum_p n_p e^{i \frac{2\pi}{a} px} \quad (2.3)$$

Denklem 2.3'ün açılımı bir fiziksel fonksiyon tanımlayacaktır. Fiziksel fonksiyonlar gerçel fonksiyonlarla tanımlanabilir. n_p katsayıları hangi özellikte olursa olsun, $n(x)$ 'i gerçel yapmalıyız. Bunun için Denklem 2.4'ü tanımlayalım:

$$\frac{2\pi}{a} px = \varphi \quad (2.4)$$

Euler açılımı $n(x)$ fonksiyonunu aşağıdaki denklemde verilen şekilde yazabileceğimizi söylemektedir0000:

$$n(x) = n_p [\cos f + i \sin f] + n_{-p} [\cos f - i \sin f] \quad (2.5)$$

$\cos \varphi$ ve $i \sin \varphi$ 'li terimler dikkate alınıp düzenlendikten sonra, $n(x)$ aşağıdaki şekilde elde edilir:

$$n(x) = \cos \varphi (n_p + n_{-p}) + i \sin \varphi (n_p - n_{-p}) \quad (2.6)$$

Denklem 2.6'dan görüldüğü üzere $n_p = n_{-p}$ olursa i 'li terim yok olacaktır ve $n(x)$ gerçel olacaktır. Bu fonksiyon fiziksel özellikleri tanımlayan örgü periyotlarına sahip bir fonksiyondur. Kristal 3-boyutlu olduğundan bu fiziksel niceliği 3-boyutta tanımlayalım:

$$n(\vec{r}) = \sum_G n_G e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (2.7)$$

$n(\vec{r})$ niceliğini örgü ötelemeleri altında değişmez bırakacak $\vec{G}$ vektörleri için $n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r})$ olmalıdır. Bu $\vec{G}$ vektörlerinin tanımladığı n_G katsayıları öteleme vektörü (düz örgü vektörü) Denklem 2.8'de tanımlanmıştır:

$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (2.8)$$

Bu ifadelerden sonra ters örgü vektörlerini tanımlayalım (Ashcroft ve Mermin 1976):

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \text{ ve } \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (2.9)$$

Denklem 2.9’da payda kısmındaki ifade hacmi tanımlar. Hacim $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$ şeklindedir. Kristalin düz örgüsü gerçek uzaydaki bir örgüdür. Ters örgü ise, Fourier uzayında tanımlanan bir örgüdür. Ters örgü vektörü kristal düzlemin tanımlanmasını sağlar. Ters örgü vektörü $\vec{G}$ Denklem 2.10 ile verilmiştir.

$$\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} \quad (2.10)$$

Burada h , k ve l Miller indisleridir. Bir kristal düzlemi (hkl) Miller indisleri ile tanımlanmaktadır. Denklem 2.7’de $\vec{r}$ yerine $\vec{r} + \vec{T}$ yazalım ve üstel fonksiyonu düzenleyelim. Böylece Denklem 2.11 elde edilmiş olur.

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_G n_G e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{T})} = \sum_G n_G e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{T}} \quad (2.11)$$

Denklem 2.11’de $n(\vec{r})$ yerine yazılırsa, Denklem 2.12 elde edilir.

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{T}} \quad (2.12)$$

Denklem 2.12’de $e^{i\vec{G} \cdot \vec{T}} = 1$ olursa $n(\vec{r})$ örgü ötelemeleri altında değişmezdir. Ters örgü vektörü ile öteleme vektörü $\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ skaler çarpılırsa Denklem 2.13 elde edilir.

$$\vec{G} \cdot \vec{T} = hu(\vec{a} \cdot \vec{A}) + kv(\vec{b} \cdot \vec{B}) + lw(\vec{c} \cdot \vec{C}) \quad (2.13)$$

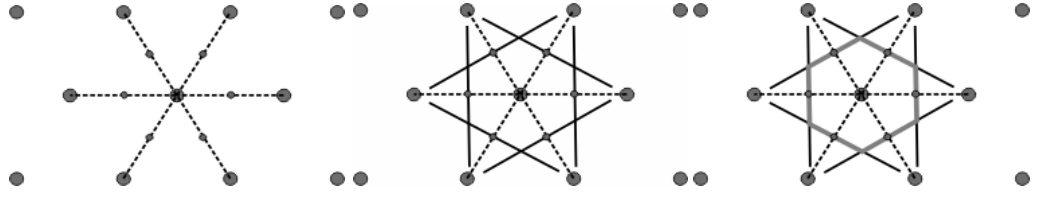
Denklem 2.13’te $\vec{a} \cdot \vec{A} = 2\pi$, $\vec{b} \cdot \vec{B} = 2\pi$ ve $\vec{c} \cdot \vec{C} = 2\pi$ ’dir. Denklem 2.13 tekrar düzenlenirse, Denklem 2.14 elde edilir.

$$\vec{G} \cdot \vec{T} = 2\pi[hu + kv + lw] \quad (2.14)$$

Burada parantez içinin D gibi bir tamsayı olduğunu düşünelim. Bu durumda $e^{i2\pi D} = 1$ olur. Bir kristal için tanımlanan tüm fiziksel nicelikler örgü ötelemeleri altında değişmez. Gerçek bir kristalde, elektron yoğunluğu $\vec{T}$ kadar ötelenirse, yine aynı elektron yoğunluğu bulunmalıdır.

2.1.2 Wigner-Seitz (W-S) hücresi

Wigner-Seitz (W-S) hücresi örgünün tam simetrikliğini gösteren ilkel bir hücredir. Ters örgü uzayında W-S hücresi, Brillouin bölgesine karşılık gelmektedir. Şekil 2.3'te bir W-S hücresinin belirlenmesi gösterilmektedir (Burns 1990).



Şekil 2.3 W-S hücresinin oluşturulması

Şekil 2.3'te bir örgü noktası ori-jin seçilmiştir ve bu ori-jinden en yakın komşu noktalarına (noktalı olarak gösterilen) doğrular çizilir. Sonra çizilen doğruları ortadan bölecek şekilde dik (içi dolu) doğrular çizilir. Daha sonra ise yüzeysel olarak en küçük kapalı (açık renkli çizgilerle gösterilmiş olan) alan Wigner-Seitz (W-S) hücresi olarak tanımlanır.

2.1.3 Brillouin Bölgeleri

Bir Brillouin bölgesi ters örgüde W-S ilkel hücresi olarak tanımlanır. Brillouin bölgesi sınırlarında Bragg saçılma şartı sağlanmalıdır (Denklem 2.15). Brillouin bölgesi sınırları yansıma düzlemlerini temsil ederler.

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G} \quad (2.15)$$

Burada $\vec{k}'$ saçılan dalganın dalga vektörü, $\vec{G}$ ters örgü vektörüdür. Denklem 2.15'te her iki tarafın karesi alınırsa Denklem 2.16 elde edilir.

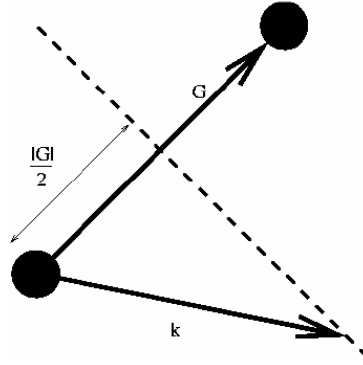
$$k'^2 = k^2 + 2\vec{k} \cdot \vec{G} + G^2 \quad (2.16)$$

Dalganın örgü noktasından esnek saçıldığını kabul edersek $k'^2 = k^2$ olacaktır ve Denklem 2.16 şu hali alır:

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2 \quad (2.17)$$

Sonuç olarak eğer $\vec{G}$ vektörü bir ters örgü vektörü ise $-\vec{G}$ 'de Denklem 2.17'yi sağlar. Denklem 2.17 için geometrik bir yorum yapılırsa; eğer $\vec{k}$, örgü vektörü $\vec{G}$ 'yi dik olarak ikiye bölen düzlemde bulunuyorsa saçılma şartları sağlanıyordur diyebiliriz (Kittel 1996).

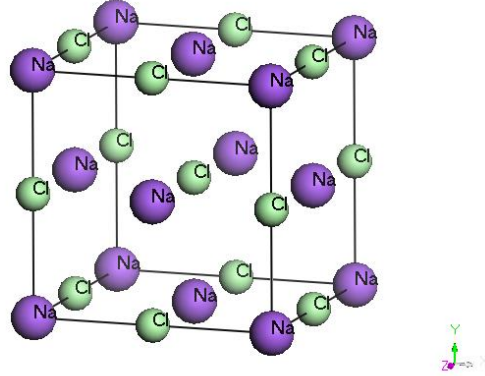
Şekil 2.4'te bu geometrik yorumun şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 2.4 Kesikli çizgi ile gösterilen Brillouin bölgesi sınırında Bragg yansıması

2.2 Hesaplamalarda Kullanılan Kristal Yapı Türleri

2.2.1 Sodyum klorür (B1) yapı



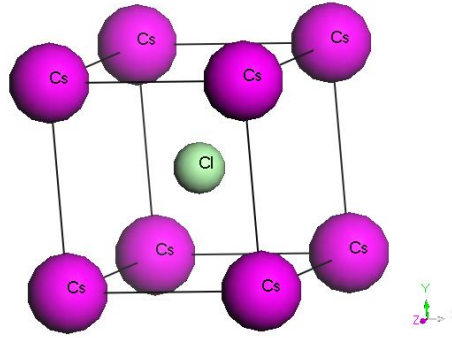
Şekil 2.5 Sodyum klorür yapı

Sodyum klorür (NaCl) kristal yapısı şekil 2.5'te gösterilmiştir. Kristal yapısı kübik olup, Bravais örgüsü yüzey merkezli kübiktir (fcc). Uzay grubu $Fm\bar{3}m$ ve numarası 225 olan yapının atomik koordinatları

Na^+ 0.00 0.00 0.00

Cl^- 0.50 0.50 0.50 olarak verilir.

2.2.2 Sezyum klorür (B2) yapı



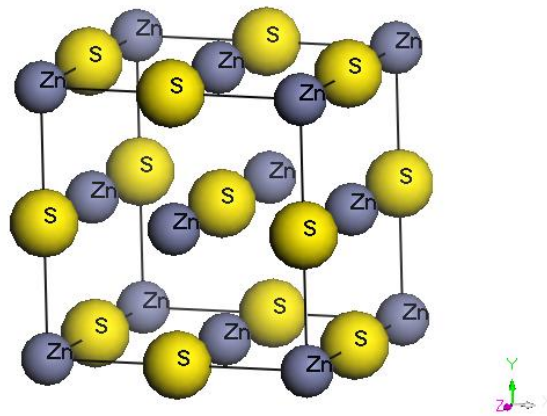
Şekil 2.6 Sezyum klorür yapı

Sezyum klorür (CsCl) kristal yapısı şekil 2.6’da gösterilmiştir. Kristal yapısı kübik olup, Bravais örgüsü hacim merkezli kübiktir (bcc). Uzay grubu $Pm\bar{3}m$ ve numarası 221 olan yapının atomik koordinatları

Cs^+ 0.00 0.00 0.00

Cl^- 0.50 0.50 0.50 olarak verilir.

2.2.3 Çinko sülfür (B3) yapı



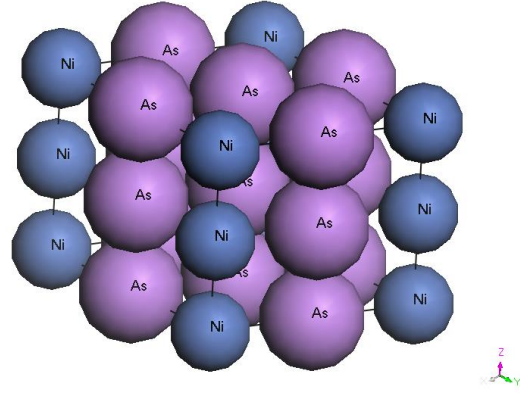
Şekil 2.7 Çinko sülfür yapı

Çinko sülfür (ZnS) kristal yapısı Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Kristal yapısı kübik olup, Bravais örgüsü yüzey merkezli kübiktir (fcc). Uzay grubu $F\bar{4}3m$ ve numarası 216 olan yapının atomik koordinatları

Zn 0.00 0.00 0.00

S 0.25 0.25 0.25 olarak verilir.

2.2.4 Nikel arsenik (B8₁) yapı



Şekil 2.8 Nikel arsenik yapı

Nikel arsenik kristal yapısı şekil 2.8’de gösterilmiştir. Kristal yapısı hegzagonal sıkı paket yapıdır. Uzay grubu $P6_3mmc$ ve numarası 194 olan yapının atomik koordinatları

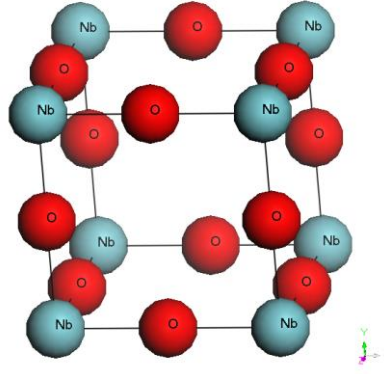
Ni 0.00 0.00 0.00

Ni 0.00 0.00 0.50

As 0.33 0.67 0.25

As 0.67 0.33 0.75 olarak verilir.

2.2.5 Niobyum oksit (NbO) yapı



Şekil 2.9 Niobyum oksit yapı

Niobyum oksite ait kristal yapı Şekil 2.9’da gösterilmiştir. Uzay grubu $Pm\bar{3}m$ ve numarası 221 olan yapının atomik koordinatları

Nb 0.00 0.50 0.50

Nb 0.50 0.00 0.50

Nb 0.50 0.50 0.00

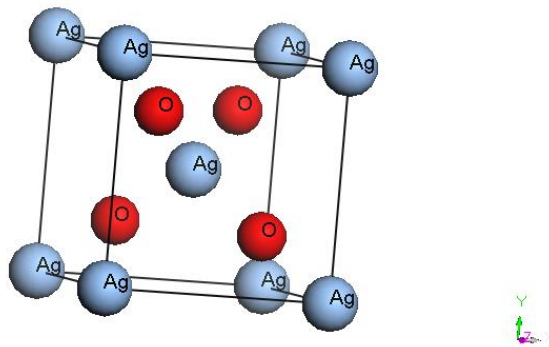
O 0.50 0.00 0.00

O 0.00 0.50 0.00

O 0.00 0.00 0.50

olarak verilir.

2.2.6 Kuprit (C3) yapı



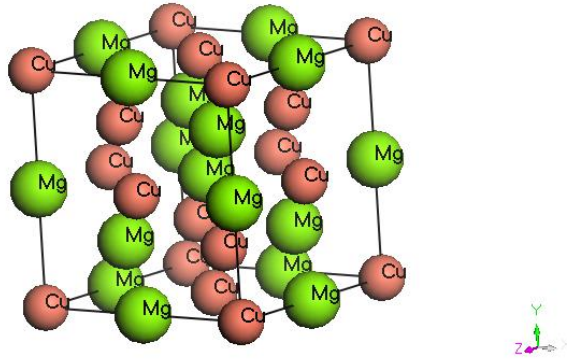
Şekil 2.10 Kuprit yapı

Kuprite ait kristal yapı Şekil 2.10’da gösterilmiştir. Uzay grubu $Pn\bar{3}m$ ve numarası 224 olan yapının atomik koordinatları

Ag	0.00	0.00	0.00
Ag	0.00	0.50	0.50
Ag	0.50	0.00	0.50
Ag	0.50	0.50	0.00
O	0.25	0.25	0.25
O	0.75	0.75	0.75

olarak verilir.

2.2.7 Cu₂Mg kübik laves (C15) yapı



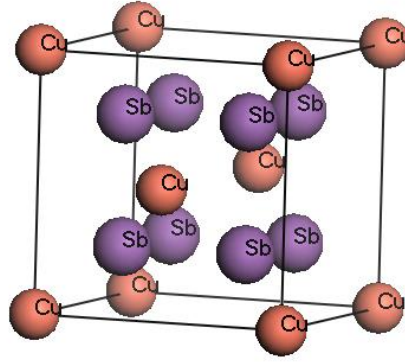
Şekil 2.11 Cu₂Mg kübik laves yapı

Kübik laves a ait kristal yapı şekil 2.11’de gösterilmiştir. Uzay grubu $Fd\bar{3}m$ ve numarası 227 olan yapının atomik koordinatları

Cu	0.500	0.500	0.500
Cu	0.000	0.500	0.500
Cu	0.500	0.000	0.500
Cu	0.500	0.500	0.000
Mg	0.125	0.125	0.125
Mg	-0.125	-0.125	-0.125

olarak verilir.

2.2.8 Cu₂Sb (C38) yapı



Şekil 2.12 Cu₂Sb yapı

Cu₂Sb'ye ait kristal yapı Şekil 2.12'de gösterilmiştir. Uzay grubu $P4/nmm$ ve numarası 129 olan yapının atomik koordinatları

Cu 0.75 0.25 0.00

Cu 0.25 0.75 0.00

Cu 0.25 0.25 0.27

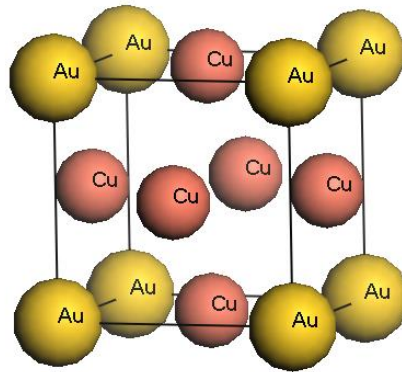
Cu 0.75 0.75 -0.27

Sb 0.25 0.25 0.70

Sb 0.75 0.75 0.30

olarak verilir.

2.2.9 Cu₃Au (L1₂) yapı



Şekil 2.13 Cu₃Au (L1₂) yapı

Cu_3Au ($L1_2$)'ye ait kristal yapı şekil 2.13'te gösterilmiştir. Uzay grubu $Pm3m$ ve numarası 221 olan yapının atomik koordinatları

Au 0.00 0.00 0.00

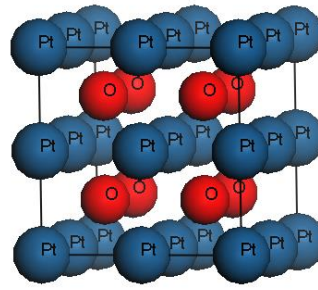
Cu 0.00 0.50 0.50

Cu 0.50 0.00 0.50

Cu 0.50 0.50 0.00

olarak verilir.

2.2.10 Pt_3O_4 yapı



Şekil 2.14 Pt_3O_4 yapı

Pt_3O_4 'e ait kristal yapı şekil 2.14'te gösterilmiştir. Uzay grubu $Im3m$ ve numarası 229 olan yapının atomik koordinatları

Pt 0.00 0.50 0.50

Pt 0.50 0.00 0.50

Pt 0.50 0.50 0.00

O 0.50 0.50 0.50

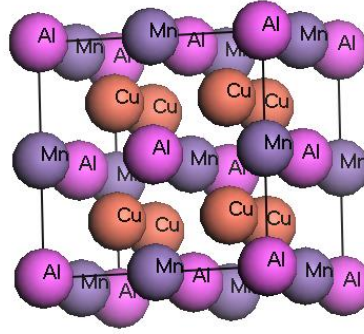
O 0.50 0.00 0.00

O 0.00 0.50 0.00

O 0.00 0.00 0.50

olarak verilir.

2.2.11 Heusler (L2₁) yapı



Şekil 2.15 Heusler yapı

Heusler (L2₁)'e ait kristal yapı şekil 2.15'te gösterilmiştir. Uzay grubu $Fm\bar{3}m$ ve numarası 225 olan yapının atomik koordinatları

Al 0.00 0.00 0.00

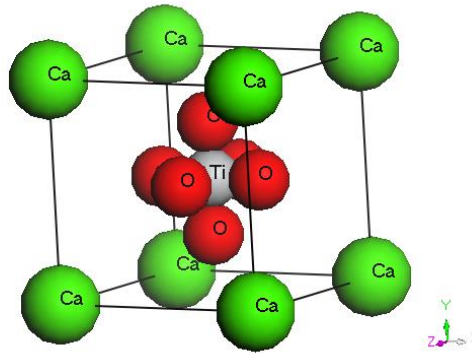
Mn 0.50 0.50 0.50

Cu -0.25 -0.25 -0.25

Cu 0.25 0.25 0.25

olarak verilir.

2.2.12 Kübik perovskit (E2₁) yapı



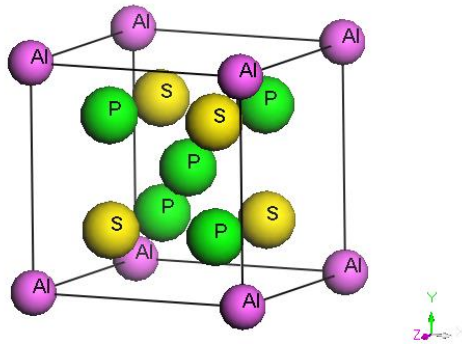
Şekil 2.16 Kübik perovskit yapı

Kübik perovskit ($E2_1$)’e ait kristal yapı Şekil 2.16’da gösterilmiştir. Uzay grubu $Pm\bar{3}m$ ve numarası 221 olan yapının atomik koordinatları

Ca 0.0000 0.0000 0.0000
 Ca 3.7950 0.0000 0.0000
 Ca 0.0000 3.7950 0.0000
 Ca 3.7950 3.7950 0.0000
 Ca 0.0000 0.0000 3.7950
 Ca 3.7950 0.0000 3.7950
 Ca 0.0000 3.7950 3.7950
 Ca 3.7950 3.7950 3.7950
 Ti 1.8975 1.8975 1.8975
 O 0.0000 1.8975 1.8975
 O 1.8975 0.0000 1.8975
 O 1.8975 1.8975 0.0000
 O 3.7950 1.8975 1.8975
 O 1.8975 3.7950 1.8975
 O 1.8975 1.8975 3.7950

olarak verilir.

2.2.13 oP_{12} tipli ortorombik yapı



Şekil 2.17 oP_{12} tipli ortorombik yapı

oP_{12} tipli ortorombiğe ait kristal yapı Şekil 2.17’de gösterilmiştir. Uzay grubu $P222$ ve numarası 16 olan yapının atomik koordinatları

Al 0.000 0.000 0.000

P 0.000 0.500 0.000

P 0.000 0.000 0.500

Al 0.500 0.000 0.500

S 0.200 0.260 0.125

S -0.200 -0.260 0.125

S -0.200 0.260 -0.125

S 0.200 -0.260 -0.125

S 0.740 0.800 0.630

S -0.740 -0.800 0.630

S -0.740 0.800 -0.630

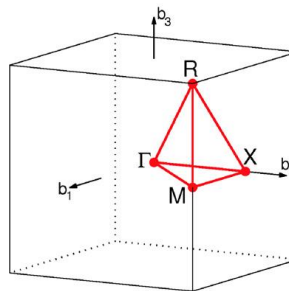
S 0.740 -0.800 -0.630

olarak verilir.

2.3 Yüksek Simetri Noktaları

3 boyutlu kristal yapı türleri için tez kapsamında kullanılan yüksek simetri noktaları aşağıda sırasıyla verilmiştir.

Basit kübik yapı için yüksek simetri noktaları örgü bilgileri ile birlikte Şekil 2.18’de ve simetri k-noktaları çizelge 2.2’de sunulmuştur.



Şekil 2.18 Basit kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları (Γ -X-M- Γ -R-X|M-R)

Basit kübik yapının örgüsü

$$\mathbf{a}_1 = (a, 0, 0)$$

$$\mathbf{a}_2 = (0, a, 0)$$

$$\mathbf{a}_3 = (0, 0, a) \quad \text{şeklindedir.}$$

Çizelge 2.2 Basit kübik örgünün simetri k-noktaları

Simetri noktası	$\times \mathbf{b}_1$	$\times \mathbf{b}_2$	$\times \mathbf{b}_3$
Γ	0	0	0
M	1/2	1/2	0
R	1/2	1/2	1/2
X	1/2	1/2	0

Yüzey merkezli kübik yapı için yüksek simetri noktaları şekil 2.19’da gösterilmiştir.

İlgili düz örgü ve ilkel örgü vektörleri tanımlanmıştır.

Düz örgü

$$\mathbf{a}_1 = (a, 0, 0)$$

$$\mathbf{a}_2 = (0, a, 0)$$

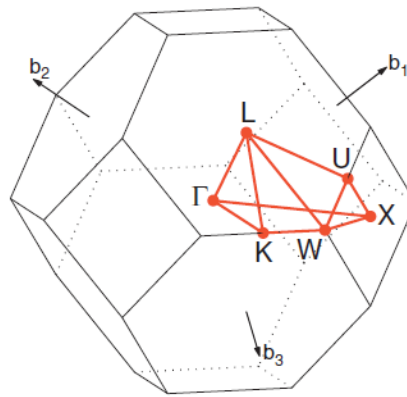
$$\mathbf{a}_3 = (0, 0, a)$$

İlkel örgü

$$\mathbf{a}_1 = (0, a/2, a/2)$$

$$\mathbf{a}_2 = (a/2, 0, a/2)$$

$$\mathbf{a}_3 = (a/2, a/2, 0) \quad \text{şeklindedir.}$$



Şekil 2.19 Yüzey merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları (Γ -X-W-K- Γ -L-U-W-L-K|U-X)

Çizelge 2.3 Yüzey merkezli kübik örgünün simetri k-noktaları

Simetri noktası	$\times \mathbf{b}_1$	$\times \mathbf{b}_2$	$\times \mathbf{b}_3$
Γ	0	0	0
K	3/8	3/8	3/4
L	1/2	1/2	1/2
U	5/8	1/4	5/8
W	1/2	1/4	3/4
X	1/2	0	1/2

Hacim merkezli kübik yapı için yüksek simetri noktaları şekil 2.20’de gösterilmiştir. Bu yapıya ait düz örgü ve ilkel örgü aşağıda verilmiştir.

Düz örgü

$$\mathbf{a}_1 = (a, 0, 0)$$

$$\mathbf{a}_2 = (0, a, 0)$$

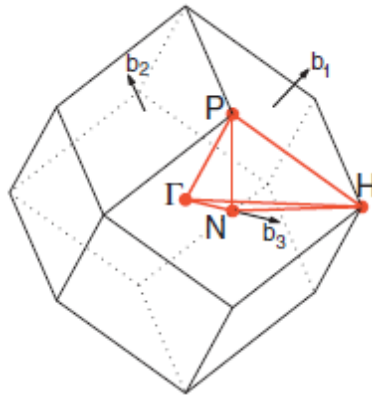
$$\mathbf{a}_3 = (0, 0, a)$$

İlkel örgü

$$\mathbf{a}_1 = (-a/2, a/2, a/2)$$

$$\mathbf{a}_2 = (a/2, -a/2, a/2)$$

$$\mathbf{a}_3 = (a/2, a/2, -a/2) \quad \text{şeklindedir.}$$



Şekil 2.20 Hacim merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları (Γ -H-N- Γ -P-H|P-N)

Çizelge 2.4 Hacim merkezli kübik örgünün simetri k-noktaları

Simetri noktası	$\times \mathbf{b}_1$	$\times \mathbf{b}_2$	$\times \mathbf{b}_3$
Γ	0	0	0
H	1/2	-1/2	1/2
P	1/4	1/4	1/4
N	0	0	1/2

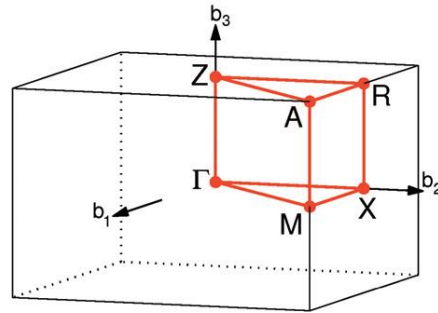
Basit tetragonal yapı için yüksek simetri noktaları Şekil 2.21’de gösterilmiştir. Basit tetragonal örgünün simetri k-noktaları çizelge 2.5’te verilmiştir. Bu yapıya ait düz örgü aşağıda verilmiştir.

Düz örgü

$$\mathbf{a}_1 = (a, 0, 0)$$

$$\mathbf{a}_2 = (0, a, 0)$$

$$\mathbf{a}_3 = (0, 0, c) \quad \text{şeklindedir.}$$



Şekil 2.21 Basit tetragonal yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları (Γ -X-M- Γ -Z-R-A-Z|X-R|M-A)

Çizelge 2.5 Basit tetragonal örgünün simetri k-noktaları

Simetri noktası	$\times \mathbf{b}_1$	$\times \mathbf{b}_2$	$\times \mathbf{b}_3$
Γ	0	0	0
A	1/2	1/2	1/2
M	1/2	1/2	0
R	0	1/2	1/2
X	0	1/2	0
Z	0	0	1/2

Hacim merkezli tetragonal yapı için yüksek simetri noktaları $c < a$ için Şekil 2.22 ve $c > a$ için ise Şekil 2.23'te gösterilmiştir. Bu yapıya ait düz örgü ve ilkel örgü aşağıda verilmiştir.

Düz örgü

$$\mathbf{a}_1 = (a, 0, 0)$$

$$\mathbf{a}_2 = (0, a, 0)$$

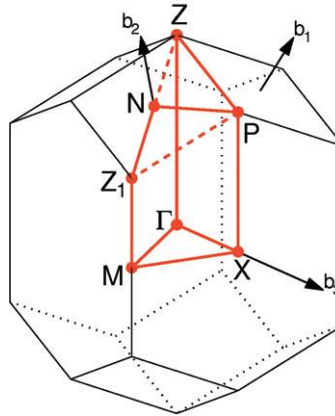
$$\mathbf{a}_3 = (0, 0, a)$$

İlkel örgü

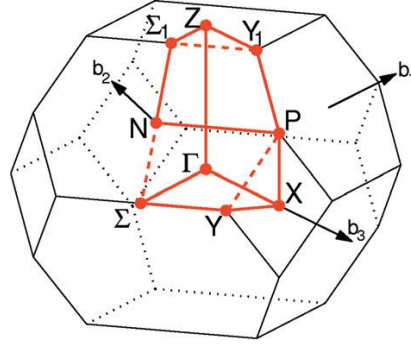
$$\mathbf{a}_1 = (-a/2, a/2, c/2)$$

$$\mathbf{a}_2 = (a/2, -a/2, c/2)$$

$$\mathbf{a}_3 = (a/2, a/2, -c/2) \quad \text{şeklindedir.}$$



Şekil 2.22 Hacim merkezli tetragonal yapı için ($c < a$) birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları (Γ -X-M- Γ -Z-P-N-Z₁-M|X-P)



Şekil 2.23 Hacim merkezli tetragonal yapı için ($c > a$) birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları (Γ -X-Y- Σ - Γ -Z- Σ_1 -N-P-Y₁-Z|X-P)

Hacim merkezli tetragonal yapı için simetri k-noktaları çizelge 2.6'da ($c < a$ için) ve çizelge 2.7'de ($c > a$ için) aşağıda verilmiştir.

Çizelge 2.6 Hacim merkezli tetragonal örgünün simetri k-noktaları ($c < a$)

Simetri noktası	$\times \mathbf{b}_1$	$\times \mathbf{b}_2$	$\times \mathbf{b}_3$
Γ	0	0	0
M	$-1/2$	$1/2$	$1/2$
N	0	$1/2$	0
P	$1/4$	$1/4$	$1/4$
X	0	0	$1/2$
Z	H	η	$-\eta$
Z ₁	$-\eta$	$1-\eta$	H

Çizelge 2.6 ve 2.7'de $\eta = \frac{1+\frac{a^2}{c^2}}{4}$ şeklinde tanımlanmaktadır.

Çizelge 2.7 Hacim merkezli tetragonal örgünün simetri k-noktaları ($c > a$)

Simetri noktası	$\times b_1$	$\times b_2$	$\times b_3$
Γ	0	0	0
N	0	1/2	0
P	1/4	1/4	1/4
Σ	$-\eta$	η	η
Σ_1	H	$1-\eta$	$-\eta$
X	0	0	1/2
Y	$-\zeta$	ζ	1/2
Y_1	1/2	1/2	$-\zeta$
Z	1/2	1/2	$-1/2$

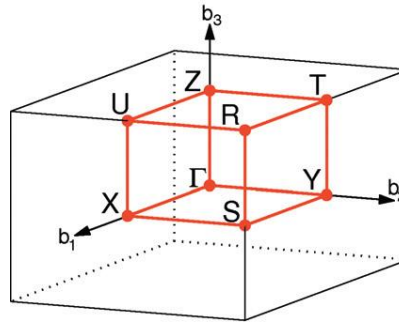
Basit ortorombik yapı için yüksek simetri noktaları şekil 2.24'te gösterilmiştir. Basit ortorombik örgünün simetri k-noktaları çizelge 2.8'de verilmiştir. Bu yapıya ait düz örgü aşağıda verilmiştir.

Düz örgü

$$\mathbf{a}_1 = (a, 0, 0)$$

$$\mathbf{a}_2 = (0, b, 0)$$

$$\mathbf{a}_3 = (0, 0, c) \quad \text{şeklindedir.}$$



Şekil 2.24 Basit ortorombik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları (Γ -X-S-Y- Γ -Z-U-R-T-Z|Y-T|U-X|S-R)

Çizelge 2.8 Basit ortorombik örgünün simetri k-noktaları

Simetri noktası	$\times \mathbf{b}_1$	$\times \mathbf{b}_2$	$\times \mathbf{b}_3$
Γ	0	0	0
R	1/2	1/2	1/2
S	1/2	1/2	0
T	0	1/2	1/2
U	1/2	0	1/2
X	1/2	0	0
Y	0	1/2	0
Z	0	0	1/2

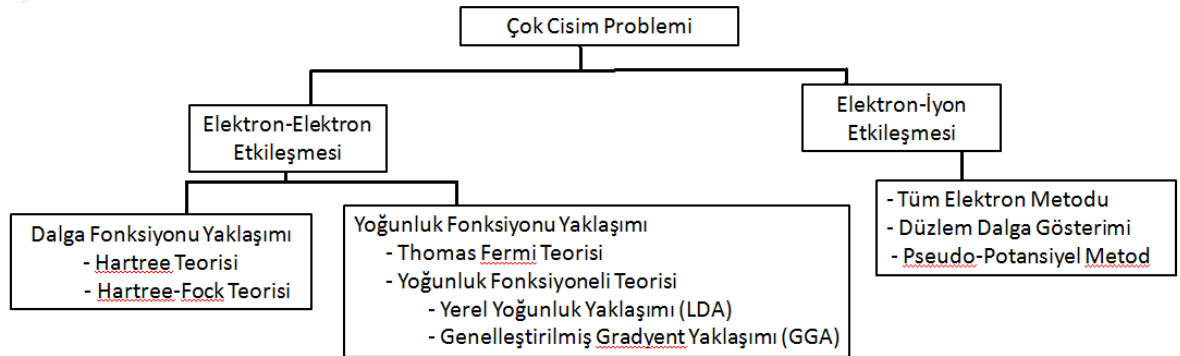
3. KATILARDAKİ TEMEL ETKİLEŞİMLER VE ÇOK CİSİM PROBLEMİ

Katılar çok parçacıklı sistemlerden oluşmaktadır. Öyle ki bu sistemlerin çözümü tek bir parçacığın fiziksel özelliklerinin incelenmesi ile kıyaslandığında fiziğin ve kimyanın çözülmesi zor problemlerinin içinde yer almıştır (Sholl ve Steckel 2009).

Çok cisim problemini açıklamak için, uzaysal ve zamansal olarak değişimi zayıf olan ve çeşitli kuvvetlerin alanında hareket eden sert bir küre ele alalım. Ancak bu alanların kürenin hareketine bağlı olmadığını da göz önünde bulunduralım. Eğer uzayın her noktasında kürenin üzerindeki kuvvet bilinirse, o zaman Newton kanunlarıyla kürenin yörüngesi kolaylıkla hesaplanabilir. Bu durum dış alanda hareket eden, bir parçacığın durumuna benzerdir. Değişim kürenin konumuna ve hızına bağlı olmadığı sürece ortaya konulan problemin çözümü kolaydır. Daha sonra bu probleme ikinci bir sert küre eklendiğini ve ayrıca yay aracılığıyla birinci küreye birleştiğini düşünelim. Yay doğal uzunluğundayken küreler arasında bir kuvvet olmayacaktır. Fakat genellikle yay gerilme ve sıkışma hareketleri yapacağından birinci küre, ikinci küreye bir kuvvet uygular ve bu durumun tersi de söz konusu olur. Kürelerin hareketi hala Newton'un klasik hareket yasalarıyla tanımlanabilir. Fakat birinci kürenin hareketi, ikinci kürenin hareketiyle oldukça yakından ilişkilidir. Bu durumda kürelerin yörüngeleri bağımsız olarak çözülemez. Eğer pek çok küre probleme dahil edilirse, problemin çözümü çok zorlaşır. Küreler yine Newton kanunlarına bağlıdır. Fakat bağlanmalar nedeniyle bu kanunların sayısının hızla artması denklemlerin çözümünü zorlaştırmaktadır. Bu tanımlama çok cisim probleminin temelini oluşturur. Eğer kürelerin birbirlerine yaylarla bağlı olmadığını düşünürsek bu durumda; küreler birbirleriyle çarpışana kadar tek bir parçacık olarak hareket edeceklerdir. Bu düşünce tarzı problemi tekrar kolay hale getirir ve artık her bir kürenin yörüngesini açıklamak için tek parçacık teorisi kullanabilir. Küreler birbirlerine uzaklarsa önemli bir etkileşme içinde olmazlar. Fakat birbirlerine yaklaşırlarsa biri diğerine kuvvet uygular. Sınırlamalarda, yaklaşma oranı oldukça küçükse bu durum tek parçacık durumuna indirgenir. Böylece tek-parçacık yaklaşımı, verilen çok cisim problemi için parçacıklar arası kuvvetin oranına bağlıdır. Katı içindeki elektronlar, kristal yapısını oluşturan iyonlarla ve birbirleriyle güçlü bir etkileşim içindedirler. Ancak iyonların, aslında elektronların hareketinin zamanına göre hareket

etmediği düşünülürse, elektron-iyon korları etkileşimi çok cisim problemi değildir. Başka bir ifadeyle elektronların hareket denklemi, elektrostatik etkileşimlerle birbirlerine oldukça sıkı bağlıdır. Elektrostatik etkileşmelerin uzun erişimli doğası tek parçacık açıklaması için iyi bir yaklaşım değildir. Yine de katı içindeki elektronik yapıyı açıklamak için en başarılı metod, tek parçacık davranışının yaklaşımı üzerine kurulmuştur.

Çok cisim problemlerinin çözümünde değişik yaklaşımlar ve teoriler günümüze kadar kullanılmıştır. Teknolojik gelişmelerin artması ile bu problemlerin analitik olarak çözülmesine gerek kalmamıştır. Çok parçacık problemleri nümerik hesaplar yardımıyla farklı yaklaşımları kullanan paket programlar ve yazılımlar yardımı ile çözülebilmektedir. Çok cisim probleminde kullanılan etkileşmeleri ve yaklaşımları Şekil 3.1’de gösterilmektedir (Sholl ve Steckel 2009).



Şekil 3.1 Çok cisim problemi

Şekil 3.1’den görüldüğü üzere, çok cisim problemini “Elektron-Elektron Etkileşmesi” ve “Elektron-İyon Etkileşmesi” olarak iki başlık altında toplamak mümkündür. Bu etkileşmeler dikkate alındığında sistemin serbestlik derecesi çok büyük olduğundan Schrödinger denkleminin (Bu denklem ilk kez Avusturyalı fizikçi Erwin Schrödinger tarafından bulunmuştur. Bir kuantum sistemi hakkında her bilgiyi vermektedir.) çözümü oldukça zordur. Zamandan bağımsız, relativistik olmayan çok parçacıklı bir sistem için Schrödinger denklemini tanımlayalım (Burke vd. 2007):

$$\{H - E\}\psi(r, R) = \{T_{ke} + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} - E\}\psi(r, R) = 0 \quad (3.1)$$

Burada $\psi(r,R)$: çok parçacık dalga fonksiyonu, H : çok parçacıklı sistemin Hamiltoniyeni, E : çok parçacıklı sistemin toplam enerjisi, r : elektron koordinatları, R : çekirdek koordinatları, T_{ke} : elektronların ve çekirdeğin kinetik enerjileri toplamı, V_{e-n} : elektronların çekirdek etkileşim potansiyeli, V_{n-n} : çekirdekler arası etkileşme potansiyeli, V_{e-e} : elektronlar arası etkileşme potansiyeli şeklinde ifade edilmiştir. Atomik birimlerde; $\hbar = e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$ olarak kabul edilir.

Sistemin elektronlarının ve çekirdeğin kinetik enerjilerinin toplamı Denklem 3.2 ile verilmiştir. Burada çekirdekler sabit düşünüldüğünden aşağıdaki formülde gösterilen çekirdeğin kinetik enerjisi uygulamada sıfır olarak alınır.

$$T_{ke} = -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right\} \quad (3.2)$$

Elektron-elektron etkileşme potansiyel enerjisi,

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,v(\neq i)}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_v|} \quad (3.3)$$

Elektron-çekirdek etkileşme potansiyel enerjisi,

$$V_{e-n} = - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (3.4)$$

Çekirdek-çekirdek etkileşme potansiyel enerjisi,

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (3.5)$$

olarak ifade edilir.

Schrödinger eşitliğinin tam çözümü (exact solution) hidrojen atomu dışındaki sistemlerde mümkün değildir. Ancak elektron-elektron ve elektron-iyon etkileşimleri de dikkate alınarak ve bazı yaklaşımlar yapılarak yaklaşık bir çözüm elde etmek mümkündür. Bu yaklaşımlara ilk katkı 1927 yılında Max Born ve J. Robert Oppenheimer tarafından yapılmıştır (Marder 2010). Bu yaklaşım **Born-Oppenheimer Yaklaşımı** olarak bilinir. Bu yaklaşıma göre; çekirdeğin kütlesi, elektronun kütlesinden çok büyük seçilmiştir. Elektronların ve çekirdeğin hareketleri birbirinden bağımsız olarak çözümlenmelidir. Bu yaklaşım altında toplam dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\psi(R, r) = \chi(R) \cdot \eta(R, r) \quad (3.6)$$

Burada $\chi(r)$ sadece çekirdek pozisyonlarına bağlı çekirdeğin dalga fonksiyonu ve $\eta(R, r)$ ise elektronik koordinat ve iyonik pozisyona bağlı elektronların dalga fonksiyonudur.

Bu ayrımla çekirdeğin Schrödinger denklemi 3.7’de verilmiştir.

$$[T_n + V_{n-n} + \varepsilon_e(R)] \chi(R) = \varepsilon_i \chi(R) \quad (3.7)$$

Elektronların Schrödinger denklemi de 3.8’de verilmiştir.

$$[T_e + V_{e-e} + V_{e-n}] \eta(R, r) = \varepsilon_e \eta(R, r) \quad (3.8)$$

3.1 Elektron-Elektron Etkileşmesi

Bir sistemde bulunan çok sayıda elektron hesaplamalara dahil edildiğinde elektronların Schrödinger denklemini çözmek hala zordur. Bu denklemi çözebilmek için iki yaklaşım yapılmaktadır. Bu yaklaşımlar “Dalga fonksiyonu yaklaşımı” ve “Yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımı”dır. İki yaklaşım içinde çok parçacık problemi tek parçacık Schrödinger denklemi çözümüne indirgenmektedir.

3.1.1 Dalga fonksiyonu yaklaşımı

Hesaplamaların tüm zorluğu Coulomb etkileşmesinden kaynaklanır. Katılarda elektronların kuantum mekaniksel davranışlarını açıklamak için Schrödinger denkleminin ihtiyacı duyulduğunu bir önceki kısımda bahsedilmişti. Yakın mesafede bulunan elektronlar uzak mesafede olan elektronlara göre daha fazla ve daha güçlü etkileşmeler içindedirler. Dalga fonksiyonu yaklaşımı için sistemin potansiyel hesaplamalarının yapılması gerekmektedir. Bunun içinde dalga fonksiyonunun belirlenerek uygun çözümler aranması gerekmektedir.

3.1.1.1 Hartree Teorisi

Çok cisim problemi ilk olarak Hartree tarafından 1928 yılında ele alınmıştır (Marder 2010). Bir atomdaki i . elektronun diğerlerinden tamamen bağımsız olarak ψ_i yörüngesinde hareket ettiği varsayımı altında toplam kinetik enerjinin, her bir elektronun kinetik enerjilerinin toplamı biçiminde yazılabileceğini göstermiştir. Denklem 3.9 “Hartree Eşitliği” olarak bilinmektedir.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.9)$$

3.1.1.2 Hartree-Fock Teorisi

1930 yılında Hartree yöntemindeki elektronik dalga fonksiyonunun Pauli İlkesini sağlamaması sorunu Hartree-Fock yaklaşımıyla aşılmıştır. Bahsedilen bu değişiklik Denklem 3.10’da verilmiştir (Marder 2010).

$$\begin{aligned}
& \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) \\
& - \sum_j \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r})
\end{aligned} \tag{3.10}$$

Üçüncü terim değiş-tokuş terimi olup, σ_i ve σ_j spinleri aynı olduğunda sıfırdan farklıdır.

Hartree ve Hartree-Fock yaklaşımlarında korelasyon göz önüne alınmamaktadır. Değiş-tokuş terimi yerel değildir.

3.1.2 Yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımı

Yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımı çalışmaları ilk olarak Thomas ve Fermi modeli ile başlamış Hohenberg-Kohn ve Kohn-Sham teorileri ile geliştirilmiştir. Bu teoremler Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'nin (DFT) temelini oluştururlar.

3.1.2.1 Thomas-Fermi-Dirac yaklaşımı

Thomas ve Fermi 1927 yılında yapmış oldukları çalışmada çekirdek-elektron ve elektron-elektron etkileşmelerini elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak sistemin toplam enerjisini aşağıdaki şekilde ifade etmişlerdir (Marder 2010):

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int dr n^{5/3}(r) + \int dr V(r) n(r) + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r) n(r')}{|r - r'|} dr dr' \tag{3.11}$$

Elektronların sayısının sabit olduğu varsayıldığında ve $N = \int n(r) dr$ şartı da hesaba katıldığında $E[n]$ fonksiyoneli varyasyon metodu kullanılarak minimize edilebilir.

$$\frac{\delta}{\delta n(r)} \left[E_{TF}[n] - \mu \int n(r) d^3r \right] = 0 \quad (3.12)$$

Bu denklemde μ kimyasal potansiyel enerjidir ve Denklem 3.13'te verilmiştir.

$$\mu = \frac{5}{3} C_k n^{2/3}(r) + V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr \quad (3.13)$$

Thomas-Fermi modeli hesaplamalarda değiş-tokuş ve korelasyon terimlerini dikkate almadığı için başarılı olmamasına rağmen, yoğunluk fonksiyoneli teorisinin anlaşılması için önemlidir.

1928 yılında Dirac değiş-tokuş enerjisini ekleyerek bu teorisin eksikliğini gidermiş ve bugün hala kullanımda olan değiş-tokuş için yerel yaklaşımı formüle etmiştir. Bu teoreme göre; sistemin toplam enerjisi için enerji fonksiyoneli Denklem 3.14'te verilmiştir (Sholl ve Steckel 2009).

$$E_{TFD}[n] = E_{TF}[n] - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right) \int dr n^{1/3}(r) \quad (3.14)$$

Burada E_{TFD} , Thomas-Fermi-Dirac enerjisi olarak verilmiştir.

3.1.2.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory)

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT), günümüzde çok elektronlu sistemlerde katıların toplam enerji hesaplamaları için en yararlı yaklaşımı yapmıştır. En yaygın olarak kullanılan teoridir. DFT; elektronik yapı hesaplamalarında çok-cisim dalga fonksiyonu $\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ yerine elektron yoğunluğu $n(\vec{r})$ 'yi temel değişken olarak kabul eder. DFT'de temel düşünce, bir sistemin elektron yoğunluğu ile enerjisi arasında birebir karşılık gelme ilişkisi olmasıdır. Yani N elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonu $3N$ (spin koordinatı ilave edilirse $4N$) tane değişkene bağlı olmasına rağmen yoğunluk

sadece üç tane değişkenin fonksiyonudur. Özetle, üç boyutlu elektron yoğunluğu $3N$ boyutlu dalga fonksiyonuna göre daha kolay ele alınabilir. Buradaki tek problem; elektron yoğunluğu ile enerjiyi ilişkilendiren fonksiyonellerin elde edilmesidir. DFT yöntemlerinin amacı; sözü edilen fonksiyonelleri aramaktır (Marder 2010).

DFT şu gözleme dayanarak ortaya çıkmıştır; genel bir dış $V(\vec{r})$ potansiyeli içinde etkileşen N -elektron sistemi için $n(\vec{r})$, $V(\vec{r})$ 'yi belirler. DFT'de temel değişken olarak bir sistemin temel durum elektron yoğunluğu dikkate alınmaktadır. Sistemin taban durum özelliklerini belirleyen en önemli karakteristikler, temel durum elektron yoğunluğu ve E toplam enerjisidir. Böylece, yaklaşımda sistemin diğer bütün taban durum özellikleri, Hartree-Fock Teorisi'nde kullanılan tek elektron dalga fonksiyonunun yerine temel durum elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak ifade edilir. Başka bir ifade ile; hamiltoniyeni $n(\vec{r})$ belirlediğine göre hamiltoniyenden türetilen her özelliği de $n(\vec{r})$ belirlemiş olur. Teoriyi, diğer teorilerden daha çok ilgi çekici yapan nedenler:

- i) Hesaplama bakımından kolay olması,
- ii) 3-boyutlu elektron yoğunluk dağılımı $n(\vec{r})$ 'nin $3N$ -boyutlu dalga fonksiyonu Φ 'ye göre daha kolay ele alınabilir olması,
- iii) Sonsuz boyutlu periyodik sistemlerin yanı sıra çok sayıda atom içeren ve periyodik olmayan sistemlerin ele alınabilir olması şeklinde sıralanabilir.

Elektronik sistemin taban durum enerjisi;

$$E_{el}[V_{ext}, n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int V_{ext} n(\vec{r}) d^3r \quad (3.15)$$

şeklinde yazılır. Burada $F[n(\vec{r})]$ evrensel fonksiyonel ve V_{ext} dış potansiyeldir. Denklem 3.15'te doğru $n(\vec{r})$ kullanılırsa minimum taban durumu enerjisi elde edilir.

$$F[n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (3.16)$$

Denklem 3.16’da $T_0[n(\vec{r})]$ etkileşmeyen elektronlar sisteminin kinetik enerjisini, $E_H[n(\vec{r})]$ elektron-elektron etkileşme enerjisini ve $E_{xc}[n(\vec{r})]$ ise $n(\vec{r})$ ’nin fonksiyoneli olarak değiş-tokuş korelasyon enerjisini ifade eder. Hartree-Fock Teorisi’nde dikkate alınmayan korelasyon ifadesi yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) ile hesaba katılmış oldu. Böylece DFT bağımsız parçacık sistemi için tüm etkileri içermektedir. Buna rağmen E_{xc} tam olarak bilinmemekte ve temel iki yaklaşım ile verilmektedir.

Denklem 3.17’de verilen bir dış potansiyelde sistemin taban durumu enerjisi,

$$E_{el}[V_{ext}, \rho(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext} \rho(\vec{r}) d^3r + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.17)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\rho(\vec{r})$ taban durum yük yoğunluğudur ve E_{el} ’i minimize eder. Denklem 3.15 ile verilen enerji fonksiyonelinin minimum özellikleri elektronların sabit korunumlu durumuna bağlıdır. Toplam elektron sayısı;

$$\int n(\vec{r}) d^3r = N \quad (3.18)$$

olmak üzere, Lagrange çarpanları yöntemini kullanarak;

$$E_{el}[V_{ext}, n] - \mu N = E(n, \mu) \quad (3.19)$$

denklemini elde ederiz. Burada μ Lagrange parametresidir. Kohn-Sham teorisinin sistemin taban durumunu belirlemesi gerektiğinden Denklem 3.19’un varyasyonu sıfıra eşitlenerek;

$$\frac{\delta \{E_{el}[V_{ext}, \rho] - \mu N\}}{\delta \rho(\vec{r})} = 0 \quad (3.20)$$

Denklem 3.20 elde edilir. Denklem 3.16 kullanılarak,

$$\frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{KS}[\rho] = \mu \quad (3.21)$$

Denklem 3.21 elde edilir. Burada $V_{KS}[\rho]$ Kohn-Sham potansiyelini temsil etmektedir. $V_{KS}[\rho]$ dış potansiyeli, Hartree potansiyelini ve değiş-tokuş korelasyon potansiyelini içermektedir.

$$V_{KS}[\rho] = V_{ext}[\vec{r}] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] \quad (3.22)$$

Burada Hartree potansiyeli ve değiş-tokuş potansiyeli şu şekildedir:

$$V_H[\rho] = e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (3.23)$$

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta(\vec{\rho})} \quad (3.24)$$

Denklem 3.20'nin çözümü etkileşmeyen elektronların varyasyonel dalga fonksiyonları için tek parçacık Schrödinger denklemlerinin çözümlerine eşdeğerdir.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}[n(\vec{r})] \right] \Phi_j(\vec{r}) = E_j \Phi_j(\vec{r}) \quad (3.25)$$

Denklemden $\Phi_j(\vec{r})$ ve E_j etkileşmeyen tek parçacığın dalga fonksiyonu ve enerji özfonksiyonudur. $\rho(\vec{r})$ taban durum yük yoğunluğu;

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j |\Phi_j(\vec{r})|^2 \quad (3.26)$$

şeklinde verilir. Bu denklem öz uyumu gerektirmektedir ve öz uyuma ulaşıldığı zaman

$$T_0[\rho(\vec{r})] = \sum_j \langle \Phi_j | E_j - V_{KS}[\rho(\vec{r})] | \Phi_j \rangle \quad (3.27)$$

şeklini alır. Sistemin taban durum özelliklerinin taban durum yoğunluğunun fonksiyoneli olarak formüle edilmesine rağmen, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini içeren E_{XC} tam olarak bilinmemektedir. E_{XC} etkin olarak kullanılan iki yaklaşımla ifade edilmektedir. Bunlar yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımıdır (GGA) (Hohenberg ve Kohn 1964, Kohn ve Sham 1965)

3.1.2.3 Hohenberg-Kohn Teoremleri

Hohenberg ve Kohn 1964 yılında, modern yoğunluk fonksiyonel teorisinin temeli olan iki önemli teoremin ispatını vermişlerdir.

Teoremlerden ilki: Bir dış potansiyel $V(r)$ içinde etkileşen bir N elektronlu sistem için taban durum yoğunluğu $n(r)$, $V(r)$ 'yi tek başına belirler. İspatı: Taban durum yoğunluğu dejenere olmayan, dış potansiyeli $V_1(r)$, taban durum yoğunluğu $n(r)$, toplam parçacık sayısı $N = \int n(r)dr$, hamiltoniyen H_1 , taban durumu ψ_1 ve taban durum enerjisi E_1 olan bir sistemi ele alalım. Bu sistemin taban durum enerjisi;

$$E_1 = \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle = \int n(r)V_1(r)d^3r + \langle \psi_1 | T + U | \psi_1 \rangle \quad (3.28)$$

şeklindedir. Benzer şekilde başka bir N parçacıklı bir sistem düşünelim. Bu sistemde dış potansiyeli $V_2(r)$, hamiltoniyeni H_2 ve taban durum enerjisi E_2 olsun.

$$E_2 = \langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle = \int n(r)V_2(r)d^3r + \langle \psi_2 | T + U | \psi_2 \rangle \quad (3.29)$$

Rayleigh-Ritz varyasyon ilkesini dikkate alalım. Denklemleri bu ilkeye göre düzenlersek, Denklem 3.30 ve 3.31 elde edilmiş olur. $V_2(r) \neq V_1(r) + \text{sabit}$ ve $\psi_2 \neq \psi_1$ şeklindedir.

$$\begin{aligned}
E_1 &< \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle = \int n(r) V_1(r) d^3r + \langle \psi_2 | T + U | \psi_2 \rangle \\
&= E_2 + \int |V_1(r) - V_2(r)| n(r) d^3r
\end{aligned} \tag{3.30}$$

$$E_2 < \langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle = E_1 + \int |V_2(r) - V_1(r)| n(r) d^3r \tag{3.31}$$

3.30 ve 3.31 Denklemleri toplanırrsa, $E_1 + E_2 < E_1 + E_2$ çelişkili denklemi elde edilir. Bu da beklenen ve istenen sonucu oluşturur: İki farklı dış potansiyel bir sabitten daha farklıdır. Sabit, dejenere olmayan taban durumu yük yoğunluğunun aynısını vermektedir. Bu teorem taban durum yoğunluğu dejenere olsun veya olmasın bütün sistemler için geçerlidir. Böylece $n(r)$, V 'yi tek başına belirlediği gibi sistemin taban durum özelliklerini, örneğin kinetik enerjiyi $T[n]$, potansiyel enerjiyi $V[n]$ ve toplam enerji $E[n]$ 'i de belirler.

Teoremlerden ikincisi: Varyasyonel prensip yöntemidir. $\tilde{n}(r) \geq 0$ ve $\int \tilde{n}(r) dr = N$ olmak üzere bir $n(r)$ deneme yoğunluğu için; $E_0 \leq E_v[\tilde{n}]$ şeklinde ifade edilir. Burada $E_v[\tilde{n}]$ enerji fonksiyoneldir ve Denklem 3.32 ile verilmektedir.

$$E_v[\tilde{n}] = \int V(r) \tilde{n}(r) dr + F[\tilde{n}] \tag{3.32}$$

Burada $F[\tilde{n}]$ $n(r)$ için evrensel bir fonksiyoneldir. Denklem 3.33'de ifade edilmiştir.

$$F[\tilde{n}] = \langle \tilde{\psi} | T + U | \tilde{\psi} \rangle \tag{3.33}$$

Taban durumu enerjisini tekrar yazalım.

$$\langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle = \int \tilde{n}(r) V(r) dr + F[\tilde{n}] = E_v[\tilde{n}] \geq E_v[n] = E_0 = \langle \psi | H | \psi \rangle \tag{3.34}$$

3.1.2.4 Kohn-Sham Eşitlikleri

Kohn-Sham (1965) yaklaşımına göre; kinetik enerji ile etkileşim enerjileri içeren $F[\tilde{n}]$ evrensel fonksiyoneli Denklem 3.35'te verilmiştir.

$$F[\tilde{n}] = T[\tilde{n}] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(r_1)n(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[n] \quad (3.35)$$

$T[\tilde{n}]$; $n(r)$ yoğunluklu etkileşmeyen elektronlar için kinetik enerji, denklemdeki ikinci terim elektron-elektron etkileşme enerjisi ve $E_{xc}[n]$ değiş-tokuş ve korelasyon enerjisidir. $E_{xc}[n]$ gözönüne alınmazsa denklemin minimize edilmesi Hartree Denklemi'ni verir. Hartree-Fock teorisinde korelasyon etkisi dikkate alınmıyorken, bu etki DFT'nin temeli olan Kohn-Sham Eşitliklerinde dikkate alınmıştır. Sistemin taban durumu özelliklerinin taban durum yoğunluğunun fonksiyoneli olarak formüle edilmesine rağmen, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini ifade eden $E_{xc}[n]$ tam olarak bilinmemektedir. $E_{xc}[n]$, genellikle iki yaklaşım ile hesaba katılmaktadır. Bu yaklaşımlar; “Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA)” ve “Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation, GGA)” dır.

3.1.2.5 Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Bu yaklaşım DFT'deki yaklaşımların temeli olarak bilinmektedir. Yerel yoğunluk yaklaşımı ile üretilen fonksiyoneller, **homojen elektron gazının** analitik teorisinden türetilirler. Tüm LDA fonksiyonelleri genelde aşağıdaki forma sahiptirler (Sholl ve Steckel 2009) :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n).d\vec{r} \quad (3.36)$$

Burada $\varepsilon_{XC}^{LDA}[n] = \varepsilon_X^{homojen}[n] + \varepsilon_C^{homojen}[n]$ elektron başına düşen değiş-tokuş ve korelasyon enerjisidir ve sadece $n(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyonudur. İlk terim $\varepsilon_X^{homojen}[n]$ değiş-tokuş kısmı Thomas-Fermi-Dirac tarafından Denklem 3.37'teki gibi ifade edilmiştir (Perdew ve Zunger 1981):

$$\varepsilon_X^{homojen}[n] = \frac{3k_F}{4\pi} \quad (3.37)$$

Burada kolaylık olması açısından Coulomb etkileşmesi uzunluğun tersi boyutunda seçilmiştir. Dolayısıyla enerji yoğunluğu k_F ile orantılıdır. Denklemde verilen k_F , Fermi dalga vektörü yarıçapıdır ve $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ şeklinde ifade edilir. İkinci terim $\varepsilon_C^{homojen}[n]$ korelasyon kısmıdır (Burke vd. 2007).

$$\varepsilon_{XC}^{homojen}(r_s) = F_{XC}(r_s) \varepsilon_X^{homojen}(r_s) \quad (3.38)$$

Yukarıdaki denklemde $F_{XC}(r_s)$ artırım faktörüdür. r_s ise, Wigner-Seitz yarıçapıdır ve $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3} = \frac{1.919}{k_F}$ şeklinde ifade edilir.

- $r_s=0$ olması durumunda (sonsuz yoğunluk), değiş-tokuş korelasyon üzerine baskındır ve $F_X=1$ 'dir.
- $r_s \rightarrow 0$ 'a giderken (yüksek yoğunluk) 1'e doğru keskin bir azalma vardır. Bu, Denklem 3.39'da verildiği gibi sonsuz bir sistemdeki Coulomb geri itmesinden kaynaklanmaktadır.

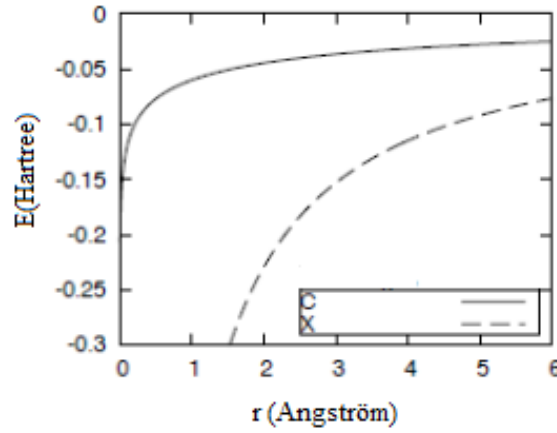
$$\varepsilon_C^{homojen}(r_s) \rightarrow 0.0311 \ln r_s - 0.047 + 0.009 r_s \ln r_s - 0.017 r_s \quad (r_s \rightarrow 0) \quad (3.39)$$

Bu limit değerinde logaritmik ıraksama değiş-tokuş kadar büyük bir korelasyon oluşturmak için yeterli değildir, fakat bu limitte sonlu sistemlerin sonlu korelasyon enerjileri vardır.

- Büyük r_s limit değerinde (düşük yoğunlukta)

$$\varepsilon_C^{\text{homojen}}(r_s) \rightarrow -\frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} - \dots \quad (r_s \rightarrow \infty) \quad (3.40)$$

Buradaki $d_0=0.896$ ve $d_1=1.325$ sabitleri bu sistem için Wigner kristalinden çıkarılan sabit değerlerdir. Buradan, korelasyonun değiş-tokuş kadar fazla olduğu anlamını çıkarabiliriz.



Şekil 3.2 Homojen elektron gazı için parçacık başına değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri

Şekil 3.2'de homojen elektron gazı için parçacık başına değiş-tokuş (X) ve korelasyon (C) enerjileri çizdirilmiştir (Burke vd. 2007). Değiş-tokuş enerjisi basit bir şekilde $1/r_s$ 'in oranı olarak ifade edilebilir. $r_s \rightarrow 0$ 'a giderken korelasyon, logaritmik terimden dolayı keskinliğini bir anda düşürmektedir. Büyük değerli r_s 'lerde X ve C için verilmiş bu iki eğri kıyaslanabilir. Karakteristik değerlik elektronları için r_s 1 ve 6 arasında ve korelasyon değiş-tokuştan daha küçüktür.

Yıllar içinde, bu fonksiyon homojen elektron gazı için kuantum Monte Carlo bilgisi de kombine edilip kullanılarak, daha iyi bilinir bir hale gelmiştir. İlk olarak kuantum kimyası kodlarına uygulanmış Vosko-Wilkes-Nusair (VWN) parametrizasyonu katıhal fiziğinde popüler bir formül olan PZ81 kullanılmıştır. Daha sonraları Gaussian kodları dikkate alındığında, Perdew ve Wang bu bilgiyi tekrar parametrize etmişlerdir. Daha doğru olduğu düşünülen parametrizasyon biraz farklılık yaratmıştır.

Wigner tarafından düşük-yoğunluklu gazdan bulunan ilk ekstrapolasyon Denklem 3.41'de verilmiştir.

$$e_c(r_s) = -a/(b + r_s) \quad (3.41)$$

Burada $a=-0.44$ ve $b=7.8$. logaritmik tekillik $r_s \rightarrow 0$ olduğunda kaybolduğu için, bu yaklaşık bir değer verir.

Bu açıklamalar spin etkisi olmakzsızın yapılmıştır. LDA, elektronik hesaplamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Temel durum özellikleri bu yaklaşım ile iyi bir şekilde açıklanabilmektedir. Ancak LDA ile yapılan hesaplamalarda teorik olarak bulunan örgü parametresi deneysel değerlerden daha büyük çıkmaktadır.

3.1.2.6 Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımında, değiş-tokuş terimine gradyent düzeltmesi gelmektedir. Bu sebeple yaklaşımın adı genelleştirilmiş gradyent yaklaşımıdır. Bu yaklaşımda **homojen olmayan elektron gazı** dikkate alınmaktadır.

Değiş-tokuş ve korelasyonun gradyent düzeltmelerini anlamak için, kutuplanmamış spin durumunu yazarak başlayalım.

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int d^3r e_x^{\text{homojen}}(n(\vec{r})) F_{XC}(r_s(\vec{r}), s(\vec{r})) \quad (3.42)$$

Artırım faktörü, özel durumların hepsini içerir. Bu durumlar Denklem 3.43 ile verilmiştir.

$$F_{XC}(r_s, s=0) = F_{XC}^{\text{homojen}}(r_s), \quad F_{XC}(r_s=0, s) = F_X(s) \quad (3.43)$$

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi temel durum seviyesini temel aldığı için Yerel Yoğunluk Yaklaşımı ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı ile yapılan hesaplamalarda yarıiletkenlerin ve yalıtkanların yasak bant aralıkları gerçek değerinin altında çıkmaktadır (Perdew ve Burke 1996).

PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) formu GGA fonksiyonelinin en basit formu olarak kabul edilmektedir. PBE fonksiyoneli düşünüldüğünde değiş-tokuş için artırım faktörü $F_x(0)=1$ olarak seçilmiştir ve büyük s değerlerinde $F_x \rightarrow \text{sabit}$ 'e gitmektedir (Perdew vd. 1996).

3.2 Elektron-İyon Etkileşmesi

Çok parçacık problemi düşünüldüğünde, elektronlar ve iyonlar için iki ayrı Schrödinger denklemi yazılıp, etkileşme potansiyelleri tek tek çözümlenebilir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi anlatılırken V_{ext} dış potansiyelden bahsedilmişti. Bu dış potansiyel değerlik elektronları ile iyon korları arasındaki potansiyeli tanımlamaktadır. Bu potansiyelin çözümü için iki genel metot kullanılabilir. Bunlardan biri “Tüm-elektron metodu (all-electron method)”, diğeri ise “Potansiyelimsi metodu (Pseudo-potential method)” dur. Elektron-iyon etkileşmesinde, Coulomb potansiyeli dikkate alınmasına rağmen, bahsedilecek metotlarda dalga fonksiyonları da dikkate alınmaktadır. Bu metotlar hakkında bilgi vermeden önce düzlem dalga baz setlerinden bahsetmek gerekir.

3.2.1 Düzlem Dalga Baz Setleri (Plane Wave Base Sets)

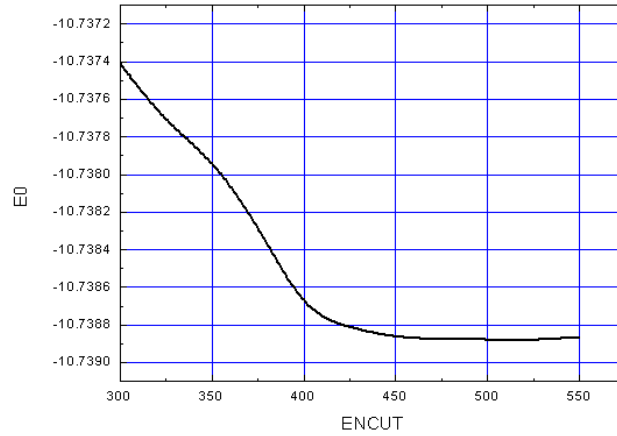
Kristaller için en genel baz seti düzlem dalga baz setidir. Bloch teoremine göre elektronik dalga fonksiyonu her bir noktasında bir kesikli düzlem dalga setine göre açılabilir (Payne vd. 1992). Denklem 3.44'te bu dalga seti görülmektedir.

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (3.44)$$

Bu ifadeden görüldüğü gibi elektronik dalga fonksiyonunu açmak için sonsuz bir düzlem dalga seti gereklidir. Ancak hesaplamalarda bu sonsuz düzlem dalga setine bir sınırlama getirilir. Bu sete sadece kinetik enerjileri belirli bir kesme enerjisinden küçük düzlem dalgalar dahil edilir. Denklem 3.45'te görülebilir.

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}| \leq E_{cut} \quad (3.45)$$

Düzlem dalgaları bu şekilde kesmek, toplam enerjinin hesaplanmasında hataya yol açacaktır. Ancak kesme enerjisinin değerinin artırılmasıyla bu hatanın büyüklüğü azaltılabilir. O zaman şu soru ortaya çıkar: “Kesme enerjisi hangi değere kadar artırılmalıdır?” Toplam enerji değeri belli bir hassasiyetle sabitleşmesi durumunda kesme enerjisini arttırmanın artık bir anlamı yoktur. Bu sabitlenen değerdeki kesme enerjisi en uygun olanıdır. Şekil 3.3'ten uygun enerji değeri görülebilir.



Şekil 3.3 NdTe bileşiğinin NaCl kristal yapısı kullanılarak elde edilen kesilim enerjisinin belirlenmesi

Düzlem dalga baz setlerini kullanmanın getirdiği sorunlardan biri de baz durumlarının sayısının kesme enerjisine göre süreksiz olmasıdır. Bu süreksizlikler farklı $\vec{k}$ noktaları için farklı kesme enerjilerinde olacaktır. Bu sorun daha yoğun $\vec{k}$ nokta setleri kullanılarak giderilebilir.

Kristallerde birçok hesaplama (toplam enerji hesabı gibi) dalga vektörünün periyodik bir fonksiyonunun Brillouin bölgesi üzerinden integralini almayı gerektirir. Bu oldukça zor bir iştir. Çünkü söz konusu fonksiyonun her bir $\vec{k}$ noktasında değerini bilmek gereklidir ve gerçek kristallerde neredeyse sonsuz sayıda elektron olduğundan, sonsuz sayıda da $\vec{k}$ noktası vardır. Ancak elektronik dalga fonksiyonunun değeri birbirlerine yakın $\vec{k}$ noktalarında hemen hemen aynı olduğundan çok sayıda $\vec{k}$ noktasının yerine sadece bir tek $\vec{k}$ noktasında integralleri almak doğru olacaktır. Dolayısıyla tüm Brillouin bölgesi üzerinden integral almak yerine belirli sayıda $\vec{k}$ noktaları üzerinden integral almak yeterli olacaktır. Bunun için Brillouin bölgesinde bazı özel $\vec{k}$ noktaları seti oluşturmak gerekir. Bu özel noktaların üretimi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (Cohen ve Heine 1970, Monkhorst ve Pack 1976).

3.2.2 Tüm-elektron metodu (All-electron method)

Tüm metotlar Schrödinger eşitliğini çözmek için temelde aynıdır. Yine de, serbestlik derecesi sonsuz sayıda olan problemler için nümerik hesaplamalar daima yaklaşıktır. Metotların çoğu esas fonksiyonların oluşturulmasını seçmeyi hedeflemektedir. Fonksiyoneller mümkün mertebe gerçeğe yakın seçilir. En çok kullanılan metotlar: Çizgisel artırımlı düzlem dalgalar (LAPW, Linear Augmented Plane Waves), Korringa-Kohn-Rostoker (KKR), çizgisel muffin tin orbital (LMTO, Linear Muffin Tin Orbital). Bu metotlar birbirleri arasında bazı genel özelliklere sahiptirler, hem elektronların atomlar arasında serbest elektron davranışları hem de çekirdeğin yakınında bulunan elektronların atomik davranışlarını vurgularlar.

Artırımlı düzlem dalgalar (augmented plane waves) Slater tarafından 1937 yılında ele alınmıştır (Slater 1937). Düzlem dalgaların başlangıç noktası sayılan Bloch Teoremi, tüm kristal için sınır koşulları sağlanarak Schrödinger eşitliğini tek bir birim hücreye uygulanarak çözülmesiyle mümkün olabilecek dalga fonksiyonlarının belirlenmesini sağlar. Bloch teoremi için hamiltoniyen Denklem 3.46'da verilmiştir.

$$Hu(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[-\nabla^2 - 2i\vec{k} \cdot \vec{\nabla} + k^2 \right] u(\vec{r}) + U(\vec{r})u(\vec{r}) = \varepsilon u(\vec{r}) \quad (3.46)$$

Sınır koşulları Denklem 3.47 ve 3.48’de sunulmuştur.

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (3.47)$$

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} n(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = -n(\vec{r} + \vec{R}) \cdot \vec{\nabla} \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (3.48)$$

Sınır koşullarını daha kolay hesaba katmak için nokta hesabı yerine kullanılan daha basit bir potansiyel hesabı yapmak mümkündür. Şekil 3.4’te gösterilen Muffin-tin formda kabul edilen potansiyel U olsun. Bunun anlamı ortadaki küre dışında her bir birim hücre içindeki potansiyel sıfır olsun ve küresel olarak simetrik olsun. Sınır koşullarının uygulandığı bölgelerde potansiyel sıfır olduğu için, dalga fonksiyonları basit olarak sınır koşullarında ele alınabilir. Merkezde, küresel olarak simetrik seçilmiş potansiyel uygun temel dalga fonksiyonlarından birisidir. Örgü simetrisi hücre köşelerinde sınır koşullarındaki probleme girer.



Şekil 3.4 Muffin-tin potansiyel

Artırımlı düzlem dalga baz seti aşağıdaki gibi tanımlanır:

1. $\phi_{\varepsilon\vec{k}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ muffin-boşluğu dışında
2. $-\frac{1}{2m} \hbar^2 \nabla^2 \phi_{\varepsilon\vec{k}} + U(r) \phi_{\varepsilon\vec{k}} = \varepsilon \phi_{\varepsilon\vec{k}}$ boşlukta
3. $\phi_{\varepsilon\vec{k}}$ boşluk sınırlarında sürekli.

Bu koşullar, baz fonksiyonlarını açıkça olmasa da özel olarak tanımlar. Muffin deşik potansiyel $U(r)$, biraz küresel simetrik fonksiyondur. Tüm çözümler Denklem 3.49'daki formda yazılabilir.

$$\psi_{\varepsilon} = Y_{lm} R_{l\varepsilon}(r) \quad (3.49)$$

$R_{l\varepsilon}$ Denklem 3.50'yi sağlar.

$$\frac{-\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} R_{l\varepsilon}(r) + \left[U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] R_{l\varepsilon}(r) = \varepsilon R_{l\varepsilon}(r) \quad (3.50)$$

Keyfi ε değeri için bu eşitliğe iki bağımsız çözüm uygulanabilir. Bu çözümler küresel Bessel (j_l) ve Henkel (h_l) fonksiyonları cinsinden ifade edilirler. Bu çözümlerden ilki sonsuzda ıraksarken, diğeri orijinde ıraksar. Birim hücrenin dışındaki durumlara ihtiyacın olmaması nedeniyle küresel Bessel fonksiyonları cinsinden ifade edilen çözümler dikkate alınır ve Denklem 3.51 ile ifade edilir:

$$\phi_{\varepsilon \vec{k}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{lm} Y_{lm}(r) R_{l\varepsilon}(r) \quad (3.51)$$

Burada A_{lm} keyfi katsayılar olmakla birlikte $Y_{lm}(\hat{r})$ küresel harmoniklerdir. Dalga fonksiyonlarının sürekliliği için muffin boşluk sabitlenmelidirler. $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ 'yi anımsarsak, Denklem 3.52'yi yazmak gerekir (Marder 2010).

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\hat{k}) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (3.52)$$

Muffin boşluğun yarıçapı R_h olarak alınırsa, Denklem 3.53'ü yazabiliriz.

$$\phi_{\varepsilon\vec{k}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{i^l j_l(kR_h) Y_{lm}^*(\hat{k})}{R_{l\varepsilon}(R_h)} Y_{lm}(\hat{r}) R_{l\varepsilon}(r) \quad (3.53)$$

Artırımlı düzlem dalgalar sadece düzlem dalga değildir. Elde ettiğimiz fonksiyonu Bloch teoremi formuna uygun olarak yerine yerleştirelim.

$$\psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k}} b_{\vec{k}+\vec{K}} \phi_{\varepsilon, \vec{k}+\vec{K}} \quad (3.54)$$

Denklem 3.54 elde edilmiş olur.

ε parametresi serbestçe değiştirilebilir. Artırımlı düzlem dalga fonksiyonları herhangi bir ε değerine göre ortonormalliğe bakılmaksızın şekillendirilir. ε özdeğeri seçilirken ilgili özfonksiyonun hızlı bir şekilde ıraksayıp ıraksamadığına dikkat edilir. Bundan dolayı, $b_{\vec{k}}$ katsayıları için nümerik araştırma sırasında ε parametresi en hızlı ıraksayan seriye de dikkat edilerek seçilir. Schrödinger eşitliğinin tek bir ε özdeğerine ihtiyacı olmamasına rağmen, genellikle özdeğerler aynıdır ve bu sebepten dolayı aynı sembolle ifade edilirler. Geriye kalan sadece $b_{\vec{k}+\vec{K}}$ katsayılarını belirlemektir. Bunu yapmanın en iyi yolu Denklem 3.55 ve 3.56 ile verilen varyasyon prensibinin kullanılmasıdır.

$$0 = \frac{\partial}{\partial \langle \psi |} \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} - | \psi \rangle \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle^2} \quad (3.55)$$

$$H | \psi \rangle = \varepsilon | \psi \rangle \quad \text{ve} \quad \varepsilon = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (3.56)$$

Bu denklemler Denklem 3.54'te yerleştirilirse Denklem 3.57 elde edilir.

$$\langle \psi | H - \varepsilon | \psi \rangle \quad (3.57)$$

$b_{\vec{k}+\vec{K}}$ herbirine göre denklemler düşünülürse tüm varyasyonlar gerekmektedir. $\vec{q}$ ve $\vec{q}'$ vektörlerini $\vec{k}$ ve ters örgü vektörü $\vec{K}'$ 'den farklı alalım. Bu durumda Denklem 3.58 elde edilir.

$$0 = \sum_{\vec{K}} \langle \phi_{\varepsilon, \vec{q}} | H - \varepsilon | \phi_{\varepsilon, \vec{q}+\vec{K}} \rangle b_{\vec{q}+\vec{K}} \quad (3.58)$$

$$\langle \phi_{\varepsilon, \vec{q}} | H - \varepsilon | \phi_{\varepsilon, \vec{q}'} \rangle = \left(\frac{\hbar^2 \vec{q} \cdot \vec{q}'}{2m} - \varepsilon \right) \Omega \delta_{\vec{q}, \vec{q}'} + U_{\vec{q}, \vec{q}'} \quad (3.59)$$

Matrisin diagonalleşmesinden elde edilen son çözüm Denklem 3.59'da verilmiştir. Burada Ω , birim hücrenin hacmini göstermektedir. P_l Legendre polinomları kullanılarak çözüme bakıldığında Denklem 3.60 elde edilir.

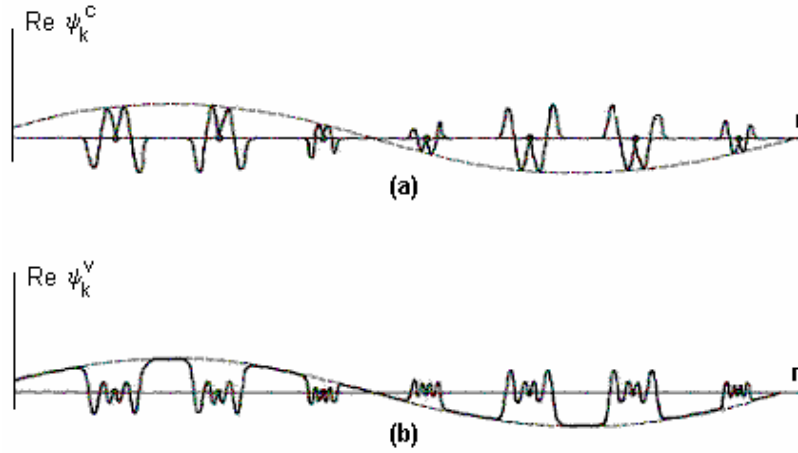
$$U_{\vec{q}, \vec{q}'} = 4\pi R_h^2 \left\{ - \left(\frac{\hbar^2 \vec{q} \cdot \vec{q}'}{2m} - \varepsilon \right) \frac{j_1(|\vec{q} - \vec{q}'| R_h)}{|\vec{q} - \vec{q}'|} + \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\hbar^2}{2m} (2l+1) P_l(\vec{q} \cdot \vec{q}') j_1(q R_h) j_1(q' R_h) \frac{R_{l\varepsilon}'(R_h)}{R_{l\varepsilon}(R_h)} \right\} \quad (3.60)$$

Bu formüller her bir birim hücrenin bir deşiginden daha fazla kolay genelleştirme içermektedir. Göreli etkiler Schrödinger denkleminde ziyade Dirac denkleminde yola çıkarak çözüm gerektirmektedir. Pratikte, 10^{-3} Ry doğruluğunda 20-100 artırımlı düzlem dalga baz fonksiyonları elde edilebilir.

3.2.3 Potansiyelimsi metod (Pseudo-potential method)

Potansiyelimsiler (sanki-potansiyeller), pürüzsüz ve yüksek doğrulukta sanki-fonksiyonlar yaratmak için kullanılırlar. Örneğin, düzlem dalga hesaplamalarında değerlik fonksiyonları Fourier bileşenlerinin genişletilmesiyle elde edilir. Bir katının enerji seviyeleri iki kısma ayrılabilir. Bunlardan ilki sıkı bağlı elektronların oluşturduğu dipteki kabuk seviyeleri ve ikincisi bunlardan daha yukarıda olan değerlik bandı

seviyeleri. Katının elektronik özelliklerini belirleyen çoğunlukla değerlik (valance) bantlarıdır. Kabuk dalga fonksiyonları sadece iyonun çok yakınındaki bölge içinde değerlendirilebilirler ve Şekil 3.5'ten de görülebileceği gibi burada atomik dalga fonksiyonlarının salınım formundadırlar. Bu salınımlar, kabuk içinde yüksek elektronik kinetik enerjinin bir sonucudur. Bu elektronik kinetik enerji, yüksek negatif potansiyel enerjiyle birleşerek kabuk seviyelerinin toplam enerjisini oluştururlar. Kabuk bölgesinde değerlik seviyeleri, kabuk seviyelerinden daha yüksek toplam enerjilere sahip olduğundan ve kabuk elektronlarındaki aynı büyük ve negatif potansiyele maruz kaldıklarından, değerlik elektronları daha yüksek kinetik enerjide olmalıdırlar. Dolayısıyla kabuk bölgesinde değerlik dalga fonksiyonları, kabuk dalga fonksiyonlarından daha fazla salınım yapmalıdırlar. Bu durumda değerlik dalga fonksiyonlarının Fourier açılımı, çok sayıda kısa dalga boylu düzlem dalgalar içermesi gerekmektedir.



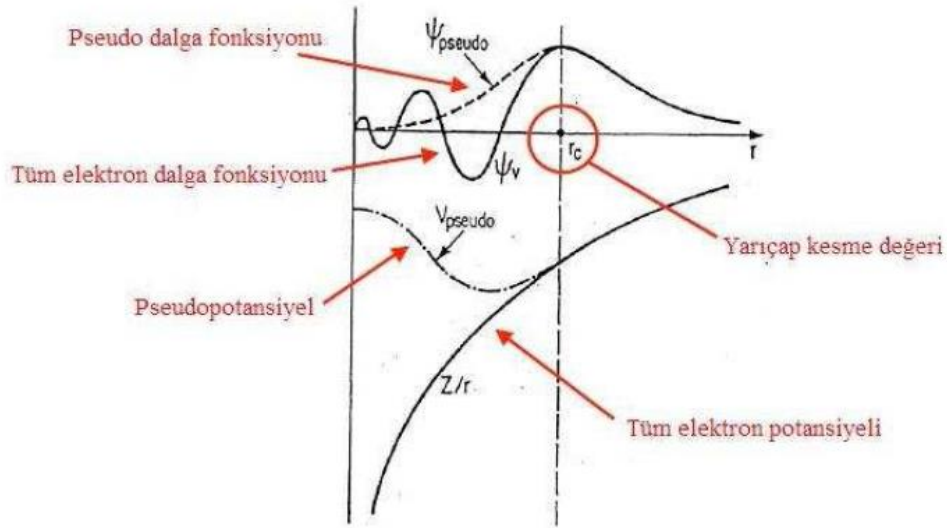
Şekil 3.5.a. Kabuk dalga fonksiyonunun karakteristik koordinat bağımlılığı
b. Değerlik dalga fonksiyonunun karakteristik koordinat bağımlılığı

Sıkı bağlı kabuk durumlarının varlığı ve kabuk bölgesi içinde değerlik dalga fonksiyonlarının hızlı salınımları, bant yapısı hesaplamalarında iki önemli problem oluşturmaktadır. Katıların kimyasal ve fiziksel özellikleri çoğunlukla değerlik elektronlarına bağlı olduğundan, kimyasal bağlanma olayları kabuk seviyeleri ile ilgili değildir. Bundan dolayı katı içindeki kabuk konfigürasyonu izole atomların

konfigürasyonuna eşdeğerdir. O halde Denklem 3.61 yazılarak, elektronik yoğunluğun iki terimli olduğu gösterilmektedir.

$$n(\vec{r}) = n_c(\vec{r}) + n_v(\vec{r}) \quad (3.61)$$

Denklem 3.61’de ilk terim izole atomik seviyeleri, ikinci terim ise değerlik elektronları temsil etmektedir. Kabuk bölgesi içinde değerlik elektronların dalga fonksiyonlarının hızlı salınımları sorununun çözmek için bugüne kadar çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bunlardan en değerlisi ve en doğru çözümü bulmamızı sağlayanlardan biri potansiyelimsi metottur. Bu yöntemde değerlik elektronlarının algıladığı ve kabuk elektronları tarafından kısmen kaybedilen iyonik potansiyel yerine bir potansiyelimsi alınır. Bu potansiyelin seçiminde, belirli bir kesme mesafesinden sonra değerlik dalga fonksiyonları değişmez kalır ancak kabuk bölgesinin içinde daha düzgün ve yumuşak pseudo-fonksiyonlarla yer değiştirir (Şekil 3.6) (Phillips ve Kleinman 1959).



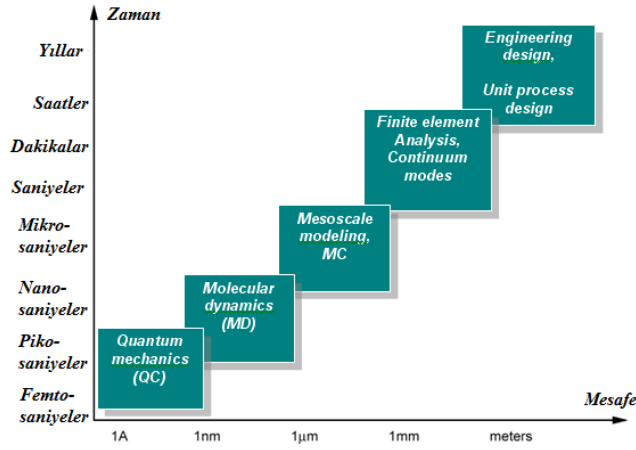
Şekil 3.6 Pseudo-potansiyel ve tüm-elektron potansiyeli

Şekil 3.6’da pseudo-potansiyel ve tüm-elektron potansiyeli birlikte gösterilmiştir. Yarıçap, kor yarıçapı r_c ’den küçük olduğunda elektronların atomik iyon korlarının içinde olduğu kabul edilir ve bu değerden sonra pseudo ve gerçek fonksiyonların her ikisi de birbirine yakın çıkmaktadır.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez kapsamında materyal olarak temelde üç paket program kullanılmıştır. Bunlar **VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package)**, **CASTEP (CAmbridge Serial Total Energy Package)** ve **SPRKKR (Spin-Polarized Relativistic Korringa-Kohn-Rostoker)**'dir. Bu programlardan ilki VASP, çalışılan bileşiklerin kristal yapılarının kurulmasında, yapısal, elastik, elektronik ve termodinamik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılırken, CASTEP optiksel özellik gösteren bileşikler ile ilgili hesaplamalarda kullanılmıştır. SPRKKR paket programından ise manyetik özellik gösteren bileşiklerin bazı manyetik özelliklerinin belirlenmesinde yararlanılmıştır.

VASP paket programı, Vanderbilt potansiyelimsileri ve düzlem dalga baz setlerini kullanarak nümerik hesaplama yapan ve *ab-initio* kuantum mekaniksel moleküler dinamik hesaplamalarında yoğun olarak kullanılan bir koddur. Temel metodu Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisidir. VASP *ab-initio* kuantum-mekanik moleküler dinamik (MD) simülasyonları yapan bir programdır. G. Kresse ve J. Furthmüller tarafından yazılan program, J. Hafner'ın gruba katılmasıyla geliştirilmiştir. VASP paket programı Kohn-Sham denklemlerini çözer ve pseudopotansiyeller ve düzlem dalga baz setlerini kullanarak hesaplama yapmaktadır. Tüm hesaplar yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) ile yapılmıştır (Kresse ve Furthmüller 1996). Elektronik bant hesaplamalarında kısmi DOS yorumlarının daha iyi yapılabilmesi için yük yoğunluğu kontur eğrilerine ihtiyaç duyulmuştur. Bu gereksinim ile VASP Data Viewer paket programı kullanılmıştır (Henkelman vd. 2006).



Şekil 4.1 Moleküler dinamik zaman-mesafe skalası
(www.kintechlab.com/uploads/pics/multi-scale.gif 2010)

Şekil 4.1’de moleküler dinamiğin zaman-mesafe skalası diğer mekanik ve modelleme sistemleri ile birlikte verilmiştir. Son zamanlarda moleküler dinamik alanında yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayalı çok sayıda çalışmalar yapılmıştır. MD, mesafe olarak 1nm-1µm arası değişirken, zaman olarak nano-piko saniyeler arasındadır. Moleküler dinamik, materyallerin dinamik ve yapısal özelliklerini atomik seviyede çalışmak için kullanılan bir metottur. Bu teknikte simüle edilen atomların hareket denklemleri, atomlar arası potansiyel kullanarak çözülür. Bu potansiyel klasik fizikte kullanılan potansiyellere ait fiziksel parametreler içerir ve bu parametreler deney sonuçlarından bulunan verilerden alınır. Örneğin; Kohesif enerji, örgü sabitleri, yapısal parametreler gibi. Bu çalışmalar özellikle katıhal fiziği, kimya ve malzeme fiziği alanlarındadır. Bu programlar kullanılarak,

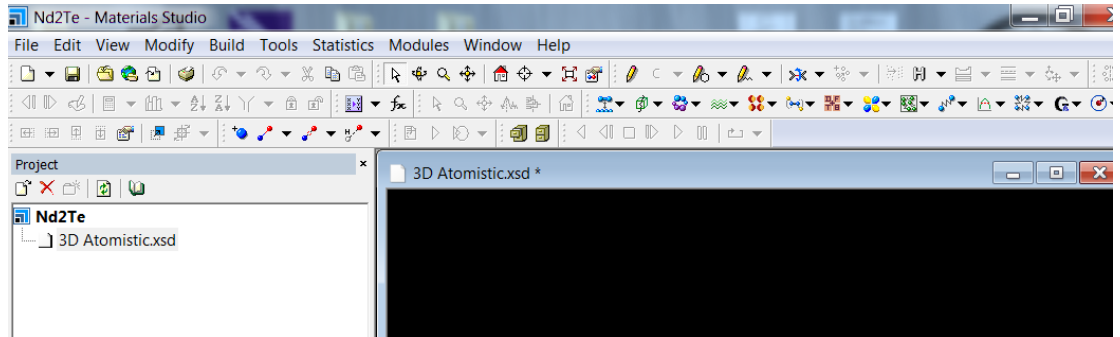
- Yapı ve faz kararlılığının belirlenmesinde;
- Mekaniksel ve dinamiksel özelliklerin hesaplanmasında;
- Sıvılarda, camlarda ve kuasi kristallerde,
- Manyetizma ve manyetik nanoyapılarda,
- Yarıiletkenler ve yalıtkanlarda,
- Yüzeylerde, ara yüzeylerde ve ince filmlerde,
- Kimyasal reaksiyonlarda ve katalizde

hesaplamaların yapılması mümkündür (Hafner 2008).

VASP paket programının çalışması için dört adet giriş dosyası gereklidir. Bunlar: INCAR, POSCAR, POTCAR ve KPOINTS. INCAR algoritma seçimini sağlar. INCAR input dosyasında örneğin; bileşiğin adı (kurulan sistemin ismi), kesilim enerjisi, atomların hareket ettirilip ettirilmemesi v.b. bilgileri bulunur. POSCAR’da kristal yapı kurulur. Örgüye ait geometri ve sisteme ait atomların konumları yer alır. POTCAR’da sistemimizde bulunan bileşenlerin pseudo potansiyel dosyaları mevcuttur. Sistemdeki her bileşiğe ait ayrı pseudo potansiyel dosyaları POTCAR altında birleştirilir. KPOINTS Brillouin bölgesi için kaç adet k-noktasının bulunacağını söyler. Örneğin; kübik bir örgüde kpoints sayısı 10x10x10 şeklinde ifade edilebilir. VASP paket programı için program çalıştıktan sonra oluşan çıktı dosyalarından bazıları OUTCAR, OSZICAR’dır.

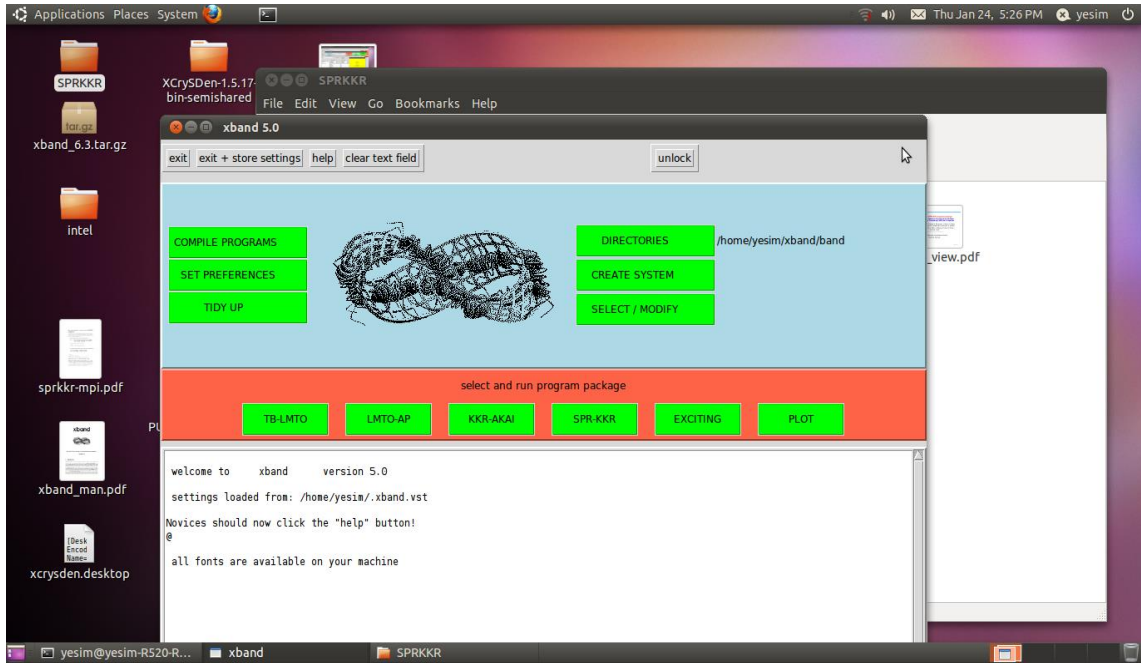
CASTEP paket programı, *Materials Studio* isimli programda bir modül olarak kullanılmaktadır. Atomların, moleküllerin farklı kristal yapılarda fiziksel özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisini kullanarak nümerik hesap yapılmasına imkan sağlamaktadır (Clark vd. 2005).

CASTEP paket programın arayüzü oldukça kullanışlıdır (Şekil 4.2). Yeni bir dosya açıldıktan sonra “Build” seçeneğinden çalışılmak istenen kristal yapı kurulur ve çalışılacak bileşiğe göre atomlar istenen konumlara yerleştirilir ve istenen yaklaşım altında (GGA, LDA v.b.) geometrik optimizasyon; enerji ve k-noktalarının belirlenmesiyle başlatılır.



Şekil 4.2 CASTEP programı arayüzü

SPRKKR, spin polarize relativistik bant yapılarının hesaplanmasında tek parçacık Green fonksiyonu çözümünden ilk ilkesel metotlar kullanılarak hesap yapmamıza yaramaktadır. Bu program şekil 4.3'ten görüleceği üzere XBAND arayüz programı ve XMGRACE ve RASMOL gibi grafik arayüz programlarını gerektirmektedir. Bu tez çalışmasında SPRKKR paket programından Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisini temel aldığı için çalışması yapılan bileşiklerden manyetik özellik gösteren bileşiklerin bazı manyetik özelliklerinin hesaplanmasında yararlanılmıştır.



Şekil 4.3 SPRKKR programına ait XBAND arayüzü

Bu çalışmada materyal olarak VASP, CASTEP, SPRKKR, RASMOL ve XMGRACE paket programları kullanılmıştır. Yöntem olarak bakılacak olursa, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi baz alınarak yapılan çalışmalar LDA ve genel olarak GGA yaklaşımında PW91 metot (Perdew ve Wang 1992) ve PBE metot (Perdew vd. 1996) ile birlikte potansiyelimsi metot kullanılarak yapılmıştır.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, çalkojenlerden NdTe (B1, B2, B3, B8₁ ve NbO), Nd₂Te (C3 ve C15), NdTe₂ (C38), Nd₃Te (Cu₃Au), Nd₃Te₄ (Pt₃O₄) ve TlNdTe₂ (L2₁), magnezyum alaşımlarından GdMg (B2) ve TbMg (B2), gümüşlü nadir toprak elementlerinden oluşan alaşımlardan AgHo (B2), AgEr (B2) ve AgTm (B2), kübik anti-perovskit üçlü alaşımlardan SnNNi₃ (E2₁), SbNNi₃ (E2₁) ve PdNNi₃ (E2₁) ve son olarak sert bir alaşım olan RuB₂ (oP₁₂) malzemeleri parantez içlerinde belirtilen kristal yapılarında ele alınmıştır. İncelenen alaşımlara ait elde edilen bulgular ve sonuçlar ilgili özelliklerin altında çizelgeler ve şekiller ile açıklanarak sunulmuştur.

5.1 Yapısal Özellikler

Bu tez çalışmasında hesaplamaları belirlenen alaşımlar için B1, B2, B3, B8₁, NbO, C3, C15, C38, Cu₃Au, Pt₃O₄, L2₁, E2₁ ve oP₁₂ olmak üzere 13 farklı kristal yapı çalışılmıştır. Bu kristal yapılara ait bilgilere “Kuramsal Temeller” kısmında değinilmiştir.

5.1.1 Örgü sabiti, bulk modülü, bulk modülünün türevinin hesaplanması

Bir madde bağ kuvvetleri etkisi altında en düşük enerjili denge konumunda bulunan atomlar grubundan oluşmaktadır. Alaşımların denge durumundaki örgü parametrelerini (lattice parameters) bulmak için, kristallerin toplam enerjileri farklı örgü sabitlerinde deneyerek belirlenmiştir. Daha sonra bu enerji değerleri Murnaghan Hal Denklemine göre fit edilerek örgü sabiti (a), bulk modülü (B) ve bulk modülünün basınca göre birinci dereceden türevi (B') hesaplanmıştır (Murnaghan 1937). Murnaghan Eşitliği, Denklem 5.1’de sunulmuştur.

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0 / V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V}{B'_0} \quad (5.1)$$

Denklem 5.1’de V hücrenin hacmi, V_0 sıfır basınçtaki birim hücrenin hacmi, B_0 sıfır basınç altındaki bulk modülü ve B'_0 bulk modülünün birinci mertebeden türevidir. Hesaplamaları yapılan kristal yapılara ait optimizasyon çalışmaları için gerekli olan bileşiklerin uzay grubu ve numaraları, kesilim enerjileri (cut-off energy) ve k-noktaları (k-points) çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 NdTe, Nd₂Te, NdTe₂, Nd₃Te, Nd₃Te₄, TlNdTe₂, GdMg, TbMg, AgHo, AgEr, AgTm, SnNNi₃, SbNNi₃, PdNNi₃ ve RuB₂ alaşımlarının kristal yapı bilgileri, kesilim enerjileri (ENCUT) ve k-noktaları

Alaşım	Kristal yapı	Uzay grubu	Numara	ENCUT (eV)	k-noktaları
NdTe	B1	$Fm\bar{3}m$	225	500	16x16x16
NdTe	B2	$Pm\bar{3}m$	221	500	16x16x16
NdTe	B3	$F\bar{4}3m$	216	500	16x16x16
NdTe	B8 ₁	$P63/mmc$	194	500	13x13x8
NdTe	NbO	$Pm\bar{3}m$	221	360	12x12x12
Nd ₂ Te	C3	$Pn\bar{3}m$	224	650	15x15x15
Nd ₂ Te	C15	$Fd\bar{3}m$	227	650	15x15x15
NdTe ₂	C38	$P4/nmm$	129	650	12x12x8
Nd ₃ Te	Cu ₃ Au	$Pm3m$	221	360	13x13x13
Nd ₃ Te ₄	Pt ₃ O ₄	$Im3m$	229	360	13x13x13
TlNdTe ₂	L2 ₁	$Fm\bar{3}m$	225	320	12x12x12
GdMg	B2	$Pm\bar{3}m$	221	400	13x13x13
TbMg	B2	$Pm\bar{3}m$	221	400	12x12x12
AgHo	B2	$Pm3m$	221	350	13x13x13
AgEr	B2	$Pm\bar{3}m$	221	350	13x13x13
AgTm	B2	$Pm\bar{3}m$	221	350	13x13x13
SnNNi ₃	E2 ₁	$Pm\bar{3}m$	221	350	11x11x11
SbNNi ₃	E2 ₁	$Pm\bar{3}m$	221	360	12x12x12
PdNNi ₃	E2 ₁	$Pm\bar{3}m$	221	360	11x11x11
RuB ₂	oP ₁₂	$Pnma$	62	500	8x8x10
				750	12x12x14

Alaşımlara ait Murnaghan Hal Denklemi (Murnaghan 1937) dikkate alınarak hesaplanan örgü parametreleri, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre birinci türevleri çizelge 5.2’de deneysel ve teorik referanslarla birlikte verilmiştir. Çizelge 5.2 incelendiğinde yapılan hesaplamaların diğer teorik ve deneysel çalışmalarla uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.2 NdTe, Nd₂Te, NdTe₂, Nd₃Te, Nd₃Te₄, TlNdTe₂, GdMg, TbMg, AgHo, AgEr, AgTm, SnNNi₃, SbNNi₃, PdNNi₃ ve RuB₂ alaşımlarının hesaplanan örgü parametreleri a (Å), c (Å), c/a oranı, bulk modülü B (GPa) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi B' ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar

Alaşım	Yapı	Referans	Örgü parametreleri				B (GPa)	B'
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a		
NdTe	B1	Bu çalışma	6.367				57.61	4.45
		Deneysel Ref: Imamalieva vd. 2008	6.278					
		Deneysel Ref: Lin vd. 1965	6.262					
		Deneysel Ref: Wyckoff vd. 1963	6.249					
		Teorik Ref: Pal ve Kumar 2011	6.28					
		Teorik Ref: Shankar vd. 2012	6.73					
NdTe	B2	Bu çalışma	3.88				58.60	4.18
NdTe	B3	Bu çalışma	7.08				36.32	4.22
NdTe	B8 ₁	Bu çalışma	3.619		5.034	1.391		
NdTe	NbO	Bu çalışma	6.210				42.38	4.16
Nd ₂ Te	C3	Bu çalışma	6.784				27.79	4.09
Nd ₂ Te	C15	Bu çalışma	9.128				38.12	4.39
NdTe ₂	C38	Bu çalışma	4.586		9.360		64.55	5.28
		Deneysel Ref: Bastos vd. 2006	4.419		9.021			
Nd ₃ Te	Cu ₃ Au	Bu çalışma	4.920				29.03	3.85
Nd ₃ Te ₄	Pt ₃ O ₄	Bu çalışma	7.704				51.33	4.10
TlNdTe ₂	L2 ₁	Bu çalışma	7.950				46.58	4.36

Çizelge 5.2 (Devam) NdTe, Nd₂Te, NdTe₂, Nd₃Te, Nd₃Te₄, TlNdTe₂, GdMg, TbMg, AgHo, AgEr, AgTm, SnNNi₃, SbNNi₃, PdNNi₃ ve RuB₂ alaşımlarının hesaplanan örgü parametreleri a (Å), c (Å), c/a oranı, bulk modülü B (GPa) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi (B') ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar

Alaşım	Yapı	Referans	Örgü parametreleri				B (GPa)	B'
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a		
GdMg	B2	Bu çalışma	3.807				39.44	3.45
		Teorik Ref: Wu ve Hu 2007	3.811				42.26	
		Deneysel Ref: Manfrinetti vd. 1986	3.798					
		Deneysel Ref: Ruzs vd. 2006	3.808					
		Deneysel Ref: Miller ve Daane 1964	3.824					
		Deneysel Ref: Kevorkov vd. 2000	3.833					
		Deneysel Ref: Modder ve Bakker 1999	3.809-3.812					
		Deneysel Ref: Buschow 1979	3.778					
		Deneysel Ref: Aleonard vd. 1976	3.785					
		Teorik Ref: Wu ve Hu 2007	3.781				41.89	
		Deneysel Ref: Villars ve Calvert 1985	3.781					
		Teorik Ref: Tao vd. 2008	3.789				41.62	
		Teorik Ref: Wang vd. 2010	3.789					
		Teorik Ref: Wu vd. 2011	3.789					
		Teorik Ref: Wang vd. 2011	3.789				40.84	
		Teorik Ref: Wang vd. 2012	3.789				41.25	
AgHo	B2	Bu çalışma	3.618				64.21	4.00
		Teorik Ref: Tao vd. 2011	3.617				71.00	
		Deneysel Ref: Villars ve Calvert 1985	3.586					
AgEr	B2	Bu çalışma	3.602				65.11	4.08
		Teorik Ref: Tao vd. 2011	3.601				72.30	
		Deneysel Ref: Villars ve Calvert 1985	3.584					

Çizelge 5.2 (Devam) NdTe, Nd₂Te, NdTe₂, Nd₃Te, Nd₃Te₄, TlNdTe₂, GdMg, TbMg, AgHo, AgEr, AgTm, SnNNi₃, SbNNi₃, PdNNi₃ ve RuB₂ alaşımlarının hesaplanan örgü parametreleri a (Å), c (Å), c/a oranı, bulk modülü B (GPa) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi (B') ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar

Alaşım	Yapı	Referans	Örgü parametreleri				B (GPa)	B'
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a		
AgTm	B2	Bu çalışma	3.586				66.14	4.17
		Teorik Ref: Tao vd. 2011	3.586				72.20	
		Deneysel Ref: Villars ve Calvert 1985	3.550					
SnNNi ₃	E2 ₁	Bu çalışma	3.905				159.20	4.40
		Teorik Ref: Bannikov vd. 2010	3.910				182.30	
		Teorik Ref: Alexandrov ve Beznosikov 2004	3.768					
		Helal ve Islam 2011	3.927				176.80	
		Teorik Ref: Bannikov vd. 2010	3.942					
		Teorik Ref: Alexandrov ve Beznosikov 2004	3.766					
PdNNi ₃	E2 ₁	Bu çalışma	3.808				190.40	4.44
		Teorik Ref: Bannikov vd. 2010	3.803				212.10	
		Teorik Ref: Alexandrov ve Beznosikov 2004	3.783					
		Teorik Ref: Ali vd. 2012	3.809				217.40	
RuB ₂	oP ₁₂	Bu çalışma	5.052	5.019	3.986	0.789	320.90	
		Teorik Ref: Hao vd. 2011	5.051	5.025	3.985	0.788	332.00	
		Teorik Ref: Chung vd. 2008					265 ± 33	
		Bu çalışma	5.052	5.019	3.986	0.789	320.90	

5.1.2 Oluşum (formation) enerjisinin hesaplanması

Sistemin oluşum (formation) enerjisi surasıyla AB, AB₂, A₃B, A₂B ve ABC₃ tipi kristal yapı sistemleri için Denklem 5.2 yardımı ile belirlenir (Martin 2004).

$$E_{\text{oluşum}} = E_{\text{toplaml}} - E_A - E_B$$

$$E_{\text{oluşum}} = E_{\text{toplaml}} - E_A - 2E_B$$

$$E_{\text{oluşum}} = E_{\text{toplaml}} - 3E_A - E_B \quad (5.2)$$

$$E_{\text{oluşum}} = E_{\text{toplaml}} - 2E_A - E_B$$

$$E_{\text{oluşum}} = E_{\text{toplaml}} - E_A - E_B - 3E_C$$

Burada E_{oluşum} sistemin oluşum enerjisini, E_{toplaml} sistemin toplam enerjisini, E_A alaşımın birinci bileşenine ait enerjiyi, E_B alaşımın ikinci bileşenine ait enerjiyi ve E_C alaşımın üçüncü bileşenine ait enerji değerini vermektedir. VASP paket programı yardımı ile pseudo-potansiyellerden (potPAW GGA) kullandığımız bileşiğe ait potansiyeller kullanılarak enerjileri hesaplanmıştır.

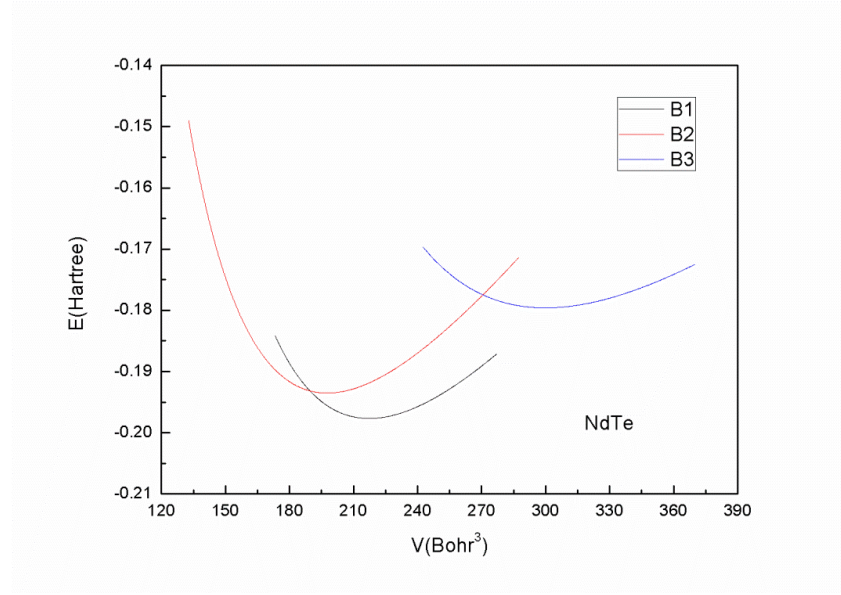
Sistemin oluşum enerjisine bakılarak minimum değere sahip olan kristal yapının o bileşiğin en kararlı halidir denilebilir.

Çizelge 5.3'teki değerlerden görülebileceği gibi NdTe alaşımının diğer kristal yapılar arasında B1 yapıda en düşük enerji ile en kararlı yapıdadır.

Çizelge 5.3 NdTe, Nd₂Te, NdTe₂, Nd₃Te, Nd₃Te₄, TlNdTe₂, GdMg, TbMg, AgHo, AgEr, AgTm, SnNNi₃, SbNNi₃ ve PdNNi₃ alaşımlarına ait oluşum enerjileri

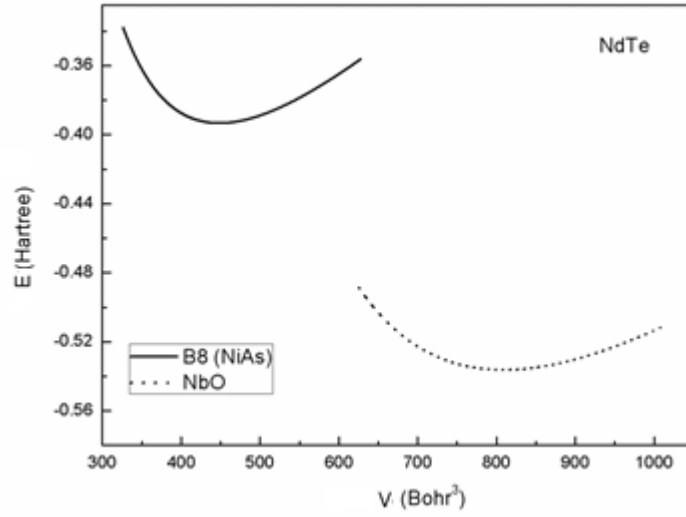
Alaşım	Yapı	Referans	ΔH (eV/f.u.)
NdTe	B1	Bu çalışma	-5.393
NdTe	B2	Bu çalışma	-5.176
NdTe	B3	Bu çalışma	-4.409
NdTe	B8 ₁	Bu çalışma	-10.653
NdTe	NbO	Bu çalışma	-13.096
Nd ₂ Te	C3	Bu çalışma	-14.281
Nd ₂ Te	C15	Bu çalışma	-16.086
NdTe ₂	C38	Bu çalışma	-15.805
Nd ₃ Te	Cu ₃ Au	Bu çalışma	-8.798
Nd ₃ Te ₄	Pt ₃ O ₄	Bu çalışma	-24.710
TlNdTe ₂	L2 ₁	Bu çalışma	-9.263
GdMg	B2	Bu çalışma	-2.458
TbMg	B2	Bu çalışma	-3.115
AgHo	B2	Bu çalışma	-1.188
		Teorik: Ouyang vd. 1996	-0.720
AgEr	B2	Bu çalışma	-1.195
		Teorik: Ouyang vd. 1996	-0.730
AgTm	B2	Bu çalışma	-1.204
		Teorik: Ouyang vd. 1996	-0.730
SnNNi ₃	E2 ₁	Bu çalışma	-3.109
SbNNi ₃	E2 ₁	Bu çalışma	-2.977
PdNNi ₃	E2 ₁	Bu çalışma	-3.095

Çizelge 5.3'teki değerlerden görülebileceği gibi NdTe alaşımı çalıştığımız kristal yapılar arasında B1 yapıda en az enerji ile en kararlı yapıdadır. Diğer alaşımlar için en kararlı yapı belirlendikten sonra sadece kararlı yapıları çalışılmıştır. Kararlı yapılar için Enerji-Hacim grafikleri aşağıda verilmiştir.



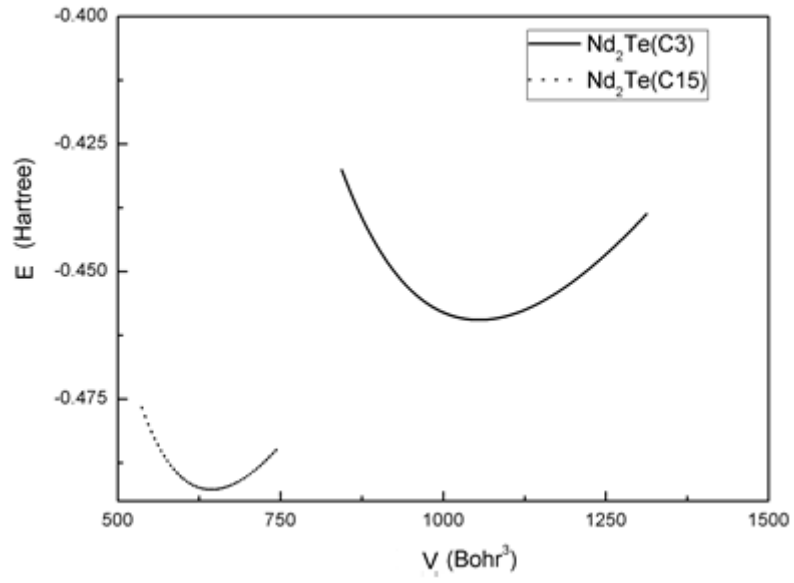
Şekil 5.1 NdTe (B1, B2 ve B3 kristal yapıları için) enerji-hacim grafikleri

Şekil 5.1 incelenirse, NdTe B1, B2 ve B3 kristal yapılarının içinde en kararlı yapı -0.20 Hartree taban durumu minimum enerjisiyle NaCl (B1) kristal yapısıdır.



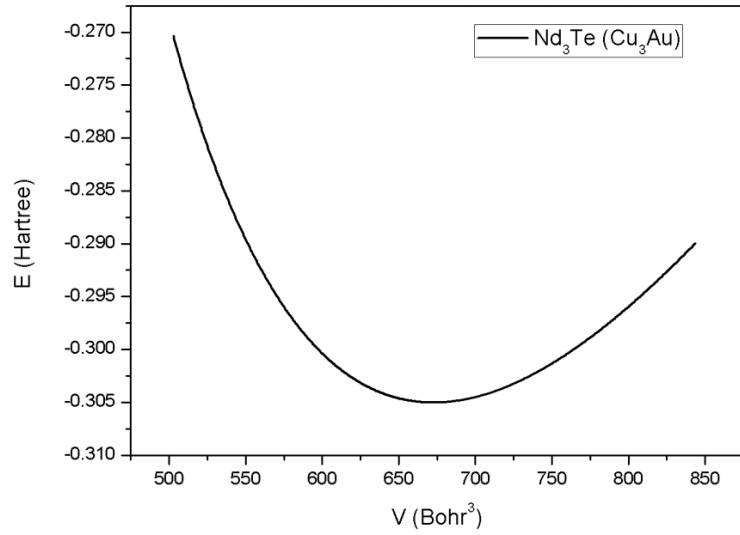
Şekil 5.2 NdTe (NiAs ve NbO kristal yapıları için) enerji-hacim grafikleri

Şekil 5.2'den görülebileceği üzere, NdTe alaşımı için NbO ve NiAs kristal yapısı kıyaslandığında NbO daha kararlıdır.



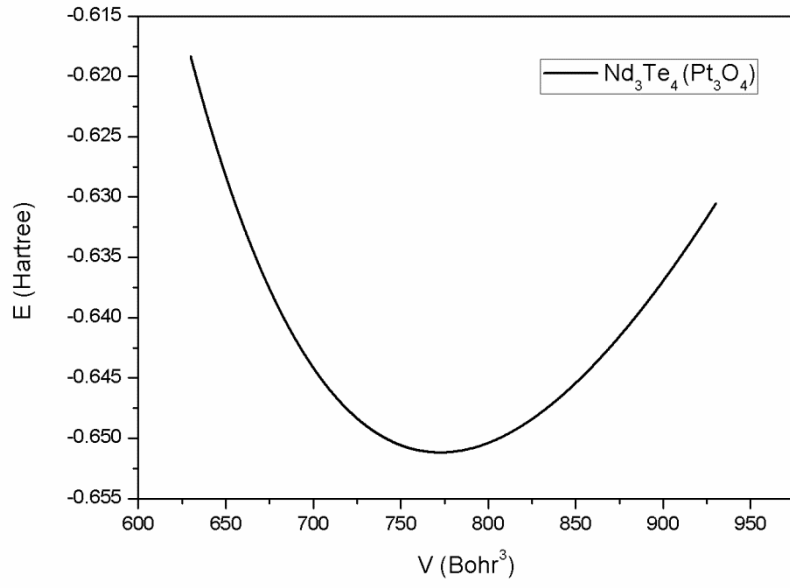
Şekil 5.3 Nd₂Te (C3 ve C15 kristal yapıları için) enerji-hacim grafikleri

Şekil 5.3'ten Nd₂Te alaşımı için C15 kristal yapısının enerji değeri daha az olduğundan, C3 kristal yapısına göre daha karardır.



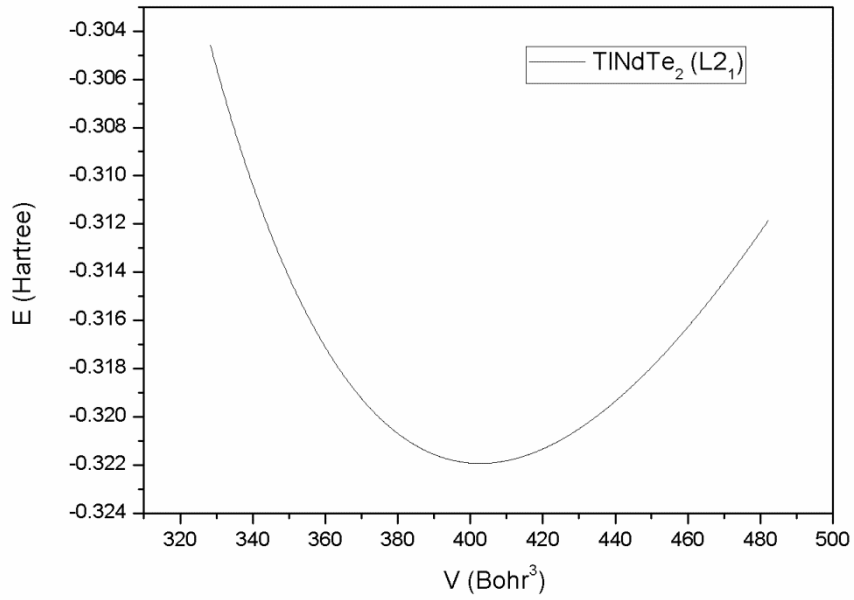
Şekil 5.4 Nd₃Te (Cu₃Au kristal yapısı için) enerji-hacim grafiği

Nd₃Te alaşımı için minimum enerji -0.305 Hartree değerindedir (Şekil 5.4).



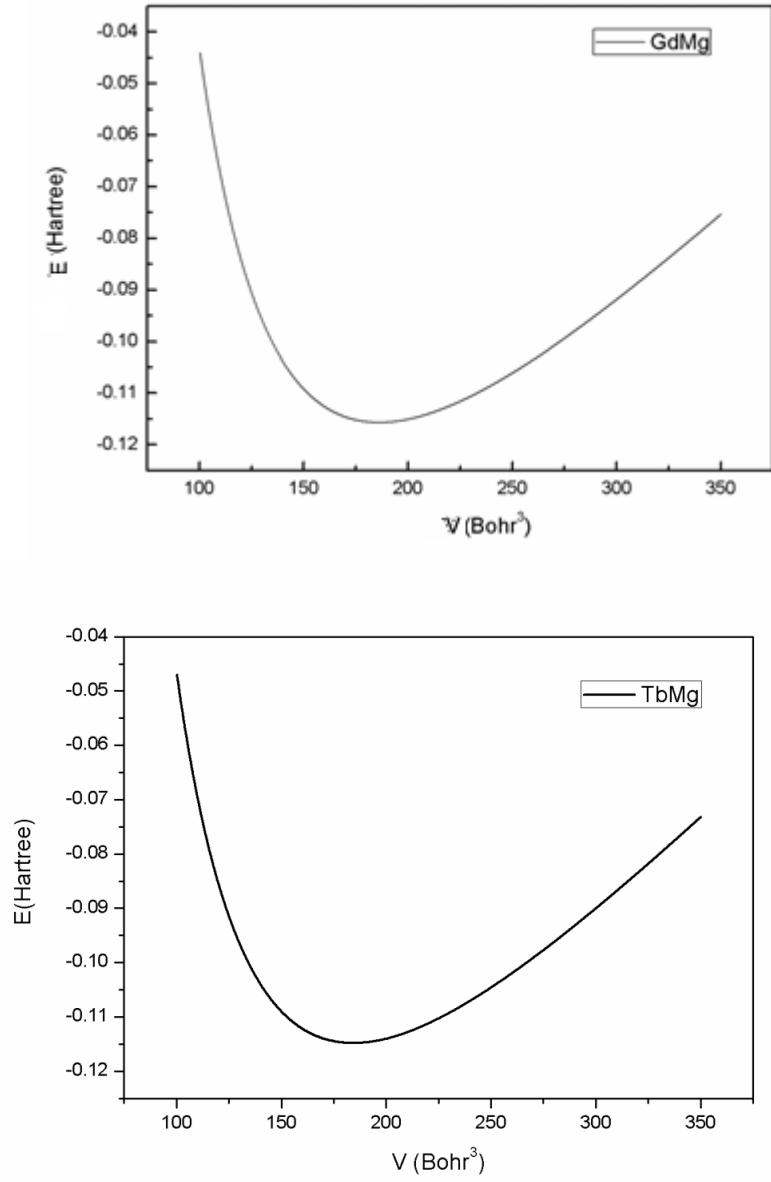
Şekil 5.5 Nd_3Te_4 (Pt₃O₄ kristal yapısı için) enerji-hacim grafiği

Nd_3Te_4 alaşımı için minimum enerji -0.652 Hartree civarındadır (Şekil 5.5).



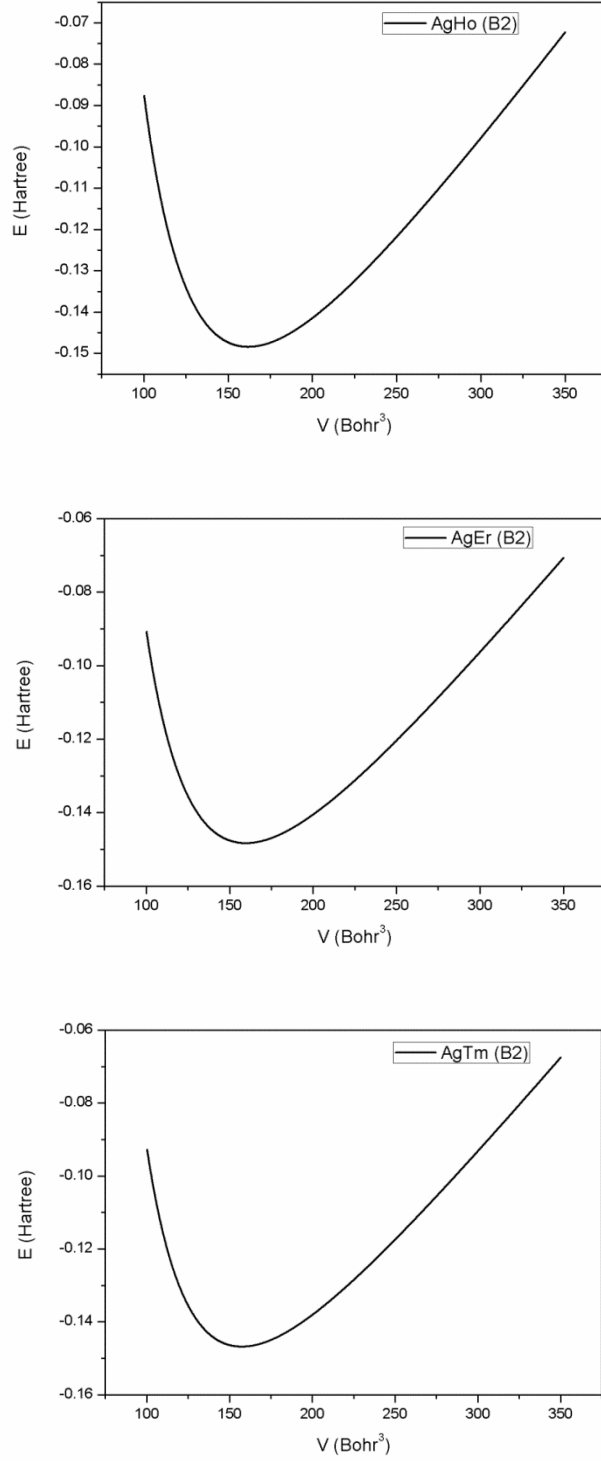
Şekil 5.6 TlNdTe_2 (L2₁ kristal yapısı için) enerji-hacim grafiği

TlNdTe_2 alaşımı için minimum enerji -0.322 Hartree değerine yakın bulunmuştur (Şekil 5.6).



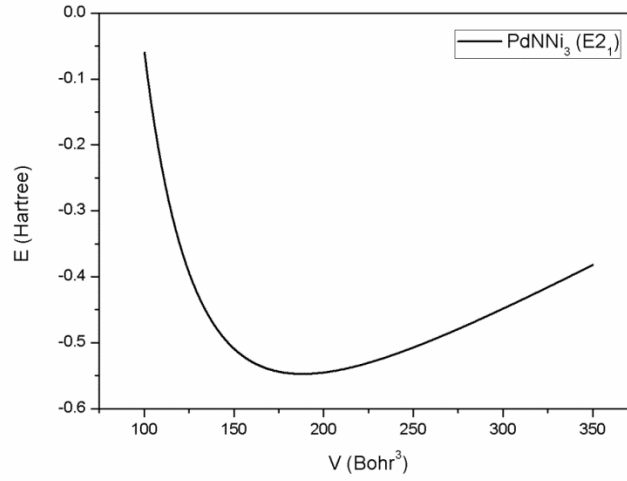
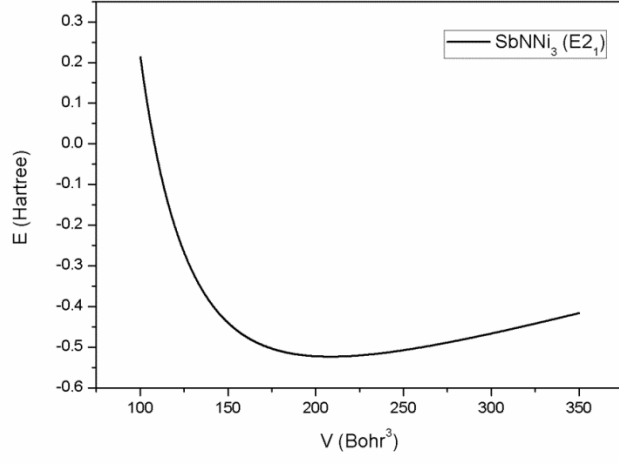
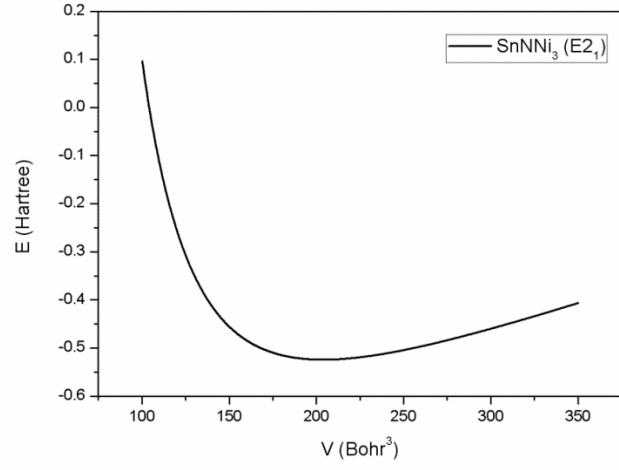
Şekil 5.7 GdMg ve TbMg (B2 kristal yapısı için) enerji-hacim grafiği

Şekil 5.7'den görülebileceği üzere GdMg ve TbMg aynı kristal yapısı (B2) için minimum enerji -0.11 Hartree değerindedir (Mogulkoc vd. 2013).



Şekil 5.8 AgHo, AgEr ve AgTm (B2 kristal yapısı için) enerji-hacim grafiği

Şekil 5.8’de gümüşlü nadir yer elementlerine ait enerji-hacim grafikleri verilmiştir. Minimum enerjileri -0.15 Hartree civarındadır.



Şekil 5.9 SnNNi_3 , SbNNi_3 ve PdNNi_3 (E_{21} kristal yapısı için) enerji-hacim grafiği

MNNi₃ (M=Sn, Sb ve Pd) alaşımları için E2₁ kristal yapılarına ait enerji-hacim grafikleri Şekil 5.9’da sunulmuştur. Sistemlerin minimum enerjisi -0.55 Hartree civarındadır.

5.1.3 Faz geçişi basıncının hesaplanması

Yapısal faz geçişi hesaplamaları verilmeden önce Gibbs serbest enerjisinden bahsedilmesi gerekmektedir. Gibbs serbest enerjisi, Denklem 5.3’te verilmiştir.

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

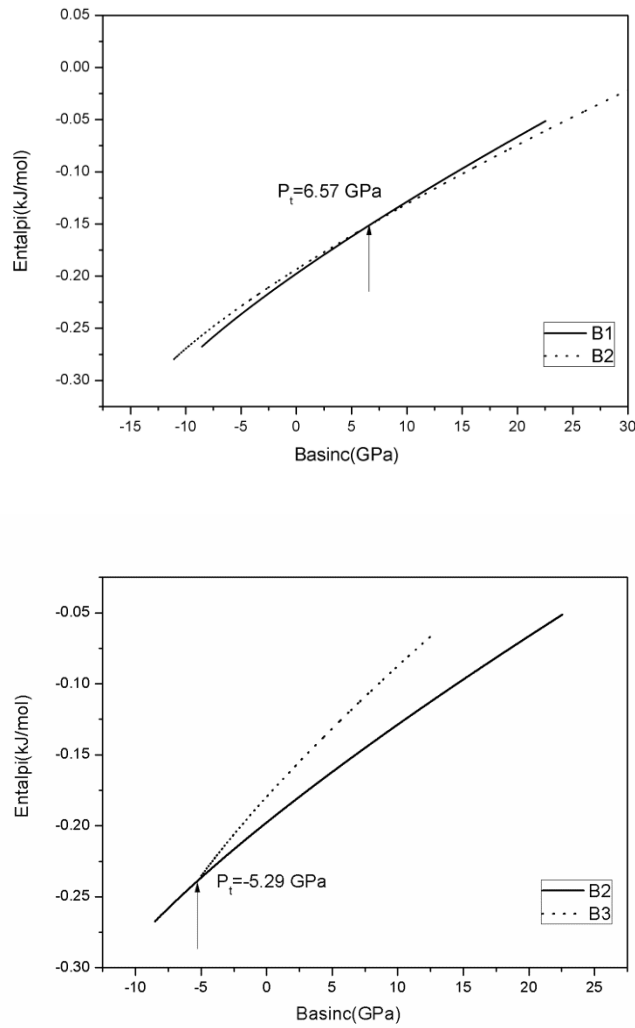
Burada G Gibbs serbest enerjisi, H entalpi, T sıcaklık ve S entropidir. Entalpi Denklem 5.4 ile verilmiştir.

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

Burada E sistemin iç enerjisini, P basıncını ve V ise hacmini göstermektedir. İç enerji sistem içindeki atomların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamıdır. Katı ve sıvılarda kinetik enerji atomik öteleme ve dönme hareketleri sonucu ortaya çıkarken, potansiyel enerjinin kaynağı sistem içindeki atomlar arası bağlar ve çeşitli elektronik etkileşimlerdir. Eğer bir faz dönüşümü veya reaksiyon meydana gelirse ısı soğurulmasına veya atılmasına bağlı olarak sistemin iç enerjisi değişir. Bu durum sistemin hacim değişimine bağlı olarak açıklanır.

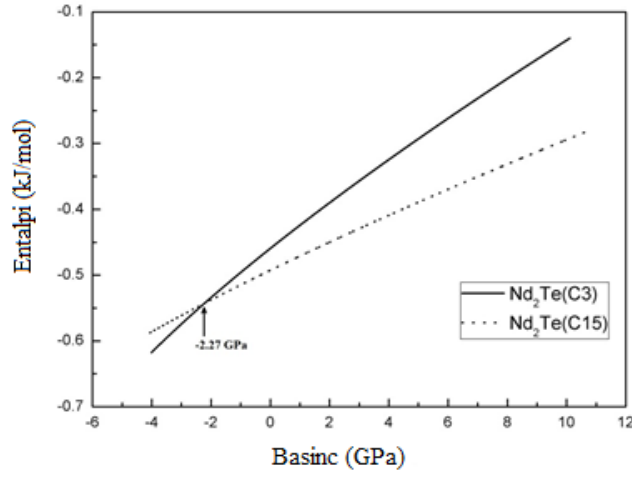
Eğer sistem en düşük Gibbs serbest enerjisi değerine sahip ise kararlı bir yapıya sahiptir ve sistem dengede kalır. Bu durum $dG=0$ şeklinde ifade edilir. Eğer belirli bir sistem için serbest enerji konfigürasyonları değerlendirilirse, sistemin kararlı denge konfigürasyonu en düşük serbest enerjiye sahip olur. Teorik hesaplamalar $T=0$ K civarında yapıldığından Gibbs serbest enerjisi, $G=H$ entalpi şeklinde alınabilir. Dolayısıyla iki fazın entalpilerinin basınca göre çizilen grafiklerinin kesişme noktaları geçiş basıncını verir (Haasen 1992).

Hesaplamaları yapılan alaşımlardan NdTe için B1 kristal yapısından B2 kristal yapısına ve B2 kristal yapısından B3 kristal yapısına geçiş gözlemlenmiştir. Şekil 5.10'da NdTe alaşımındaki faz geçişleri entalpi-basınç eğrilerinde görülmektedir. Geçiş basıncının değeri B1→ B2 geçişi için 6.57 GPa'a ve B2→ B3 geçişi için -5.29 GPa'a karşılık gelmektedir. Imamalieva ve arkadaşları deneysel olarak yüksek sıcaklıklarda (~700 K) NdTe alaşımı için B1→ B2 geçişini gözlemlemiştir (Imamalieva vd. 2008).



Şekil 5.10 NdTe alaşımı için entalpinin basınçla değişimi

Şekil 5.11'de Nd_2Te bileşiğine ait entalpi-basınç değişimi verilmiştir. C3 kristal yapısından C15 kristal yapısına -2.27 GPa değerinde geçiş gözlemlenmiştir (Mogulkoc vd. 2011).



Şekil 5.11 Nd_2Te alaşımı için entalpinin basınçla değişimi

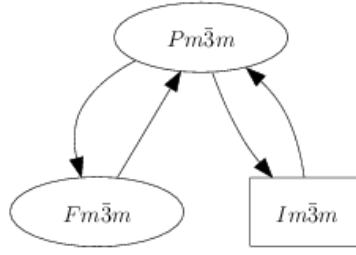
Çizelge 5.4'te bazı alaşımlar için hesaplanan geçiş basınçlarına ait değerler sunulmuştur. Çizelge 5.4'te P_T , geçiş basıncını simgelemektedir.

Çizelge 5.4 Hesaplanan geçiş basınçları

Alaşım	Referans	Faz Geçiş	P_T [GPa]
NdTe	Bu çalışma	B1 $\rightarrow$ B2	6.57
NdTe	Bu çalışma	B2 $\rightarrow$ B3	-5.29
Nd_2Te	Bu çalışma	C3 $\rightarrow$ C15	-2.27

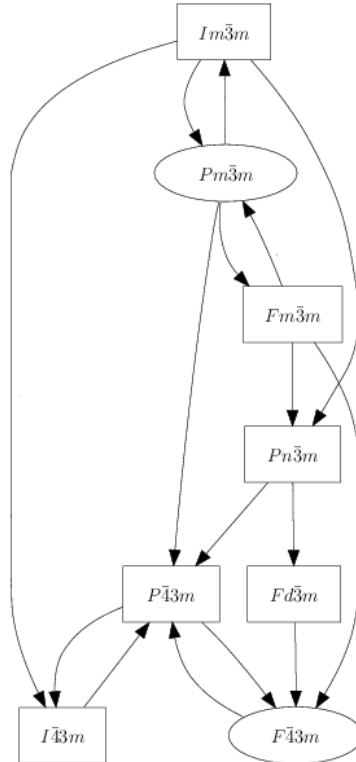
Görüldüğü üzere Çizelge 5.4'te negatif faz geçişleri mevcuttur. Bu faz geçişlerinin negatif ya da pozitif olması simetrilerden açıklanabilir. Bunun için Bilbao Crystallographic Server'dan yorumlamak mümkündür (<http://www.cryst.ehu.es/> 2013). Bu server kullanılarak alt grup grafiklerinde uzay grubu bilgileri girilerek geçiş modlarını tespit edebiliriz. Düşük ve yüksek simetrlili fazları bu geçiş modlarına ait şekillerden görebiliriz.

Şekil 5.12'de NdTe alaşımı B1 $\rightarrow$ B2 faz geçişini simgeleyen alt grup grafiği uzay grubu temsilleriyle birlikte verilmiştir.



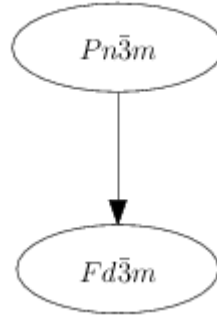
Şekil 5.12 NdTe alaşımı B1 $\rightarrow$ B2 faz geçişi için düşük ve yüksek simetri grupları

Uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan B1 kristal yapısı, uzay grubu $Pm\bar{3}m$ olan B2 kristal yapısının alt grubu simetri fazlarından biridir. Bu sebeple; düşük simetrlili faz grubundan yüksek simetrlili faz grubuna geçişlerde geçiş basıncı pozitif değer (B1’den B2’ye geçiş basıncı 6.57 GPa) alırken yüksek simetrlili faz grubundan düşük simetrlili faz grubuna geçiş olduğunda basınç negatif değer alabilir (örneğin B2 $\rightarrow$ B3 ve C3 $\rightarrow$ C15 geçişlerinde olduğu gibi).



Şekil 5.13 NdTe alaşımı B2 $\rightarrow$ B3 faz geçişi için düşük ve yüksek simetri grupları

Şekil 5.13'te NdTe alaşımı B2 $\rightarrow$ B3 faz geçişini simgeleyen alt grup grafiği uzay grubu temsilleriyle birlikte verilmiştir. B3 kristal yapısının uzay grubu $F\bar{4}3m$ B2 kristal yapısının uzay grubu $Pm\bar{3}m$ 'nin dördüncü seviye alt grubu simetri fazlarından biridir. Yüksek simetri faz grubundan düşük simetri alt faz grubuna geçiş olduğundan basınç negatiftir (-5.29 GPa).



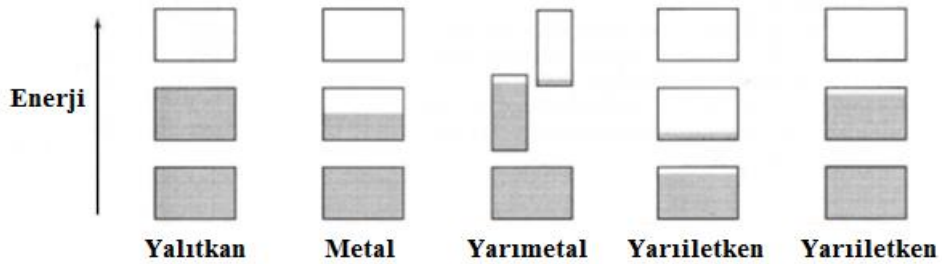
Şekil 5.14 Nd₂Te alaşımı C3 $\rightarrow$ C15 faz geçişi için düşük ve yüksek simetri grupları

Şekil 5.14'te Nd₂Te alaşımı C3 $\rightarrow$ C15 faz geçişini simgeleyen alt grup simetri faz grafiği uzay grubu temsilleriyle birlikte verilmiştir. Uzay grubu $Fd\bar{3}m$ olan C15 kristal yapısı, uzay grubu $Pn\bar{3}m$ olan C3 kristal yapısının düşük simetrikli faz grubudur. Yüksek simetri faz grubundan düşük simetri alt faz grubuna geçiş olduğundan basınç negatiftir (-2.27 GPa).

5.2 Elektronik Özellikler

Elektronlar orbital (yörünge) olarak varsayılan özel kabuklarda yüksek hızlarla hareket etmektedirler. Orbitallerin bir atomun kesikli enerji seviyelerini oluşturduğu düşünülmektedir. Orbitalleri dolduran ise durgun bir serbest atomun elektronlarıdır. Moleküler orbitaller birçok atomun atomik orbitallerinin yarılarak atom sayısı ile orantılı bir şekilde bir araya gelmesi ile oluşurlar ve bu şekilde üst üste örtüşen dalga fonksiyonu meydana getirirler. 10²⁰ mertebesinde veya üstünde atom bir araya geldiğinde orbitallerin enerjileri arasındaki fark, sayıları çok büyük değerlere ulaştığı

için küçülür. Fakat bazı enerji seviyeleri, bazı enerji aralıklarının orbital içermemesinden dolayı ayırt edilemeyecek kadar çok küçük olur. Bir katının elektronik bant yapısı, bir atomun çok sayıda bantlara sahip olmasından dolayı “yasak” ve “izinli” bantlar içerir. Yalıtkanlarda yasak enerji aralığı (E_g) ile ayrılmış iki banttan biri elektronlar tarafından tamamıyla doldurulmuş, üstteki bant ise tamamen boştur. Fermi enerjisi de bu aralıkta bulunur. Elektronlar tarafından doldurulan en yüksek enerji seviyesine Fermi Enerji seviyesi denir ve E_F ile gösterilir. Dolayısıyla bu aralıkta izinli bir enerji düzeyi olmadığından yalıtkanlarda elektrik iletkenliği gözlenmez. Metallerde ise pek çok izinli enerji düzeyi bulunduğundan elektrik iletkenliği gözlenir. Fermi enerjisi de izinli bant içindedir. Yarıiletkenlerin ve yalıtkanların bant yapısı birbirlerine çok benzer. Fakat yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı, yalıtkanların yasak enerji aralığından daha küçük olmasından dolayı değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçebilir. Elektron, yarıiletkende pek çok izinli enerji seviyesinde bulunduğundan elektrikçe iletkenidir. Bir malzemenin bant yapısı, o malzemenin; optik özellikleri, mekanik ve manyetik özellikleri, elektronik iletkenlik, elektronik özelliğinden kaynaklanan yapısal bozulmalar gibi birçok özelliğinin belirlenmesinde yardımcı olur. Enerji bantlarının doluluğuna bağlı olarak iletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri değerleri Şekil 5.15’te verilmiştir.



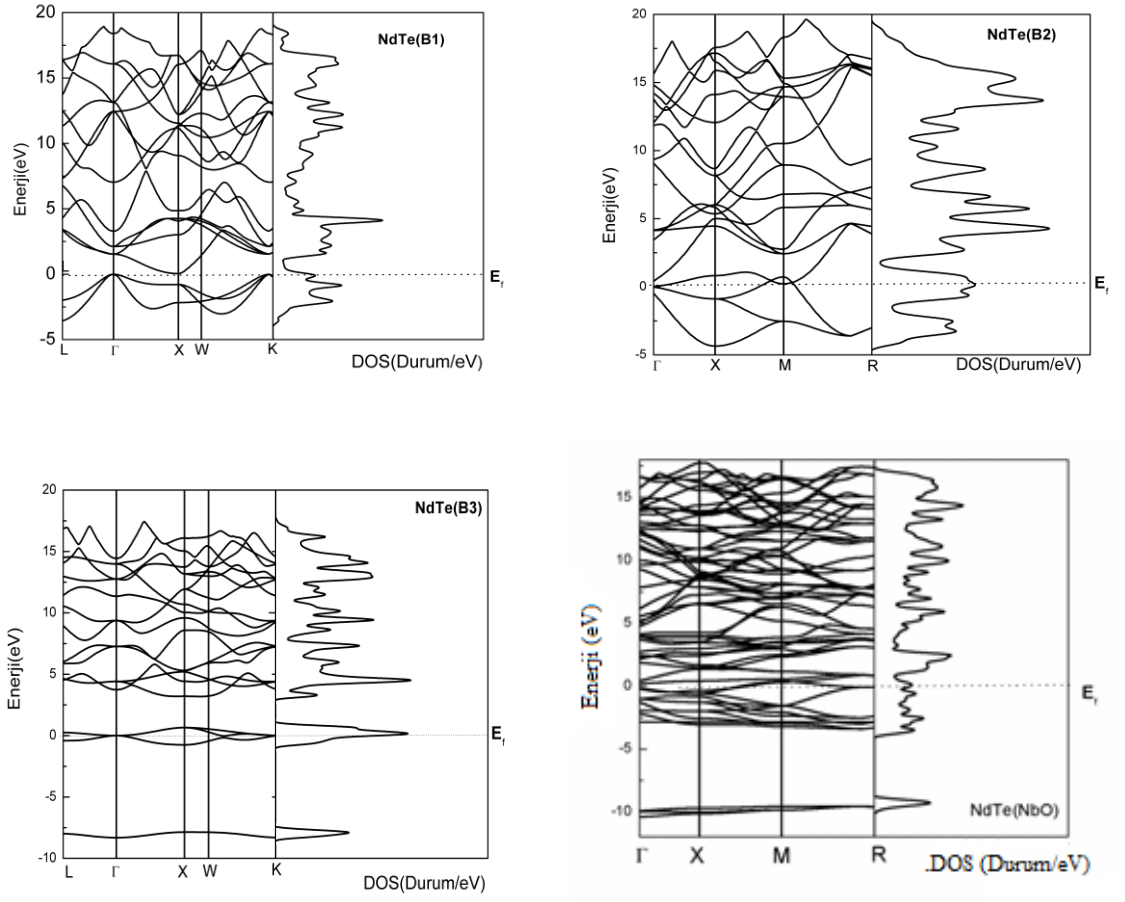
Şekil 5.15 Yalıtkan, metal, yarımetal ve yarıiletkenlerde izinli enerji bantlarındaki elektron doluluk şeması (Kittel 1996)

Enerji aralıkları veya bant aralıkları denilen yasak bölgeler iletkenlik elektron dalgalarının kristal iyonları ile etkileşmesi sonucu oluşurlar. Dikdörtgenlerin dikey uzunlukları izinli enerji bölgelerini gösterirler. Taralı alanlar elektronların doldurduğu kısımlardır.

5.2.1 Bant yapıları ve durum yoğunluğu (DOS) eğrilerinin hesaplanması

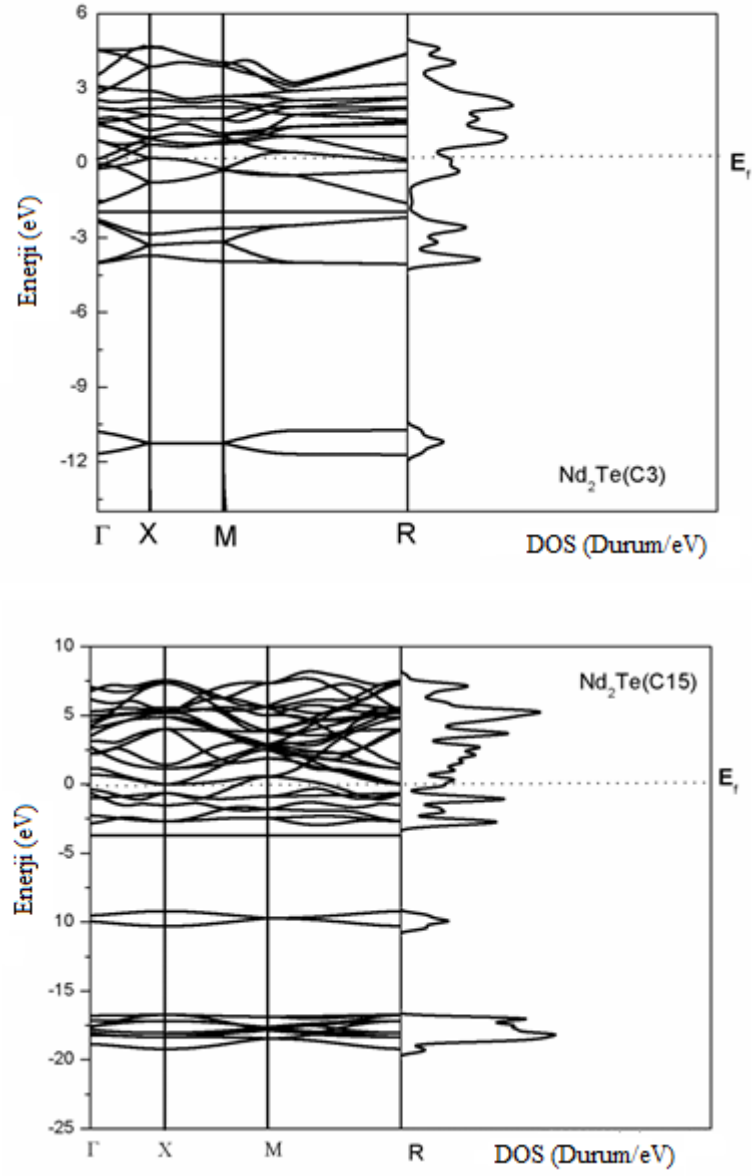
NdTe (B1, B2, B3, B8₁ ve NbO), Nd₂Te (C3 ve C15), NdTe₂ (C38), Nd₃Te (Cu₃Au), Nd₃Te₄ (Pt₃O₄) ve TlNdTe₂ (L2₁), magnezyum alaşımlarından GdMg (B2) ve TbMg (B2), gümüşlü nadir toprak elementlerinden oluşan alaşımlardan AgHo (B2), AgEr (B2) ve AgTm (B2), kübik perovskit üçlü alaşımlardan SnNNi₃ (E2₁), SbNNi₃ (E2₁) ve PdNNi₃ (E2₁) ve sert bir alaşım olan RuB₂ (oP₁₂) alaşımları belirtilen kristal yapılarına ait yüksek simetri noktalarına karşılık gelen bant yapıları ve durum yoğunluk eğrileri hesaplanarak çizdirilmiştir. İlgili alaşımların tüm kristal yapılarında Fermi enerji seviyeleri sıfır olarak seçilmiştir.

Alaşımların bant yapıları incelendiğinde bazılarının iletim (conduction) bandının minimumu (CBM) ile değerlik (valance) bandının maksimumunun (VBM) çakışmadığı dolayısıyla enerji bant aralığının olduğu görülmüştür. Bant grafiklerinin her birinde enerji değerlerinin yoğun bir şekilde süreklilik gösterdiği bant yapılarında durum yoğunlukları (DOS) eğrilerinin keskin ve oldukça büyük pikler meydana getirdiği görülmektedir.



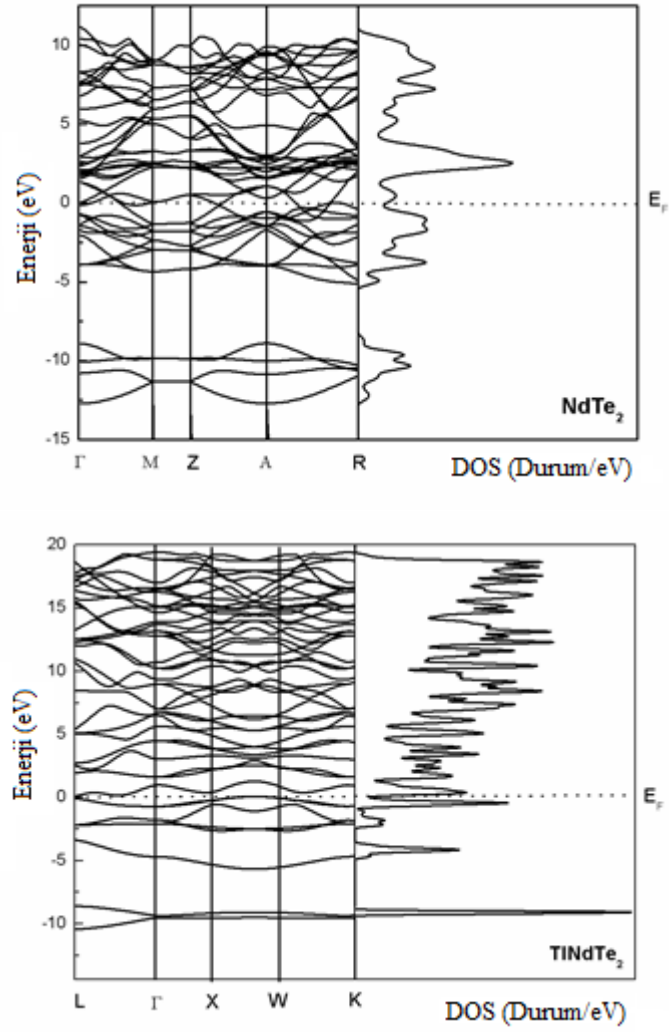
Şekil 5.16 NdTe bileşiği için hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri

Şekil 5.16'dan NdTe alaşımı B1 kristal yapısına ait bant grafiğine bakıldığında, iletim bandı minimum değerinin ve değerlik bandı maksimum değerinin Fermi enerjisinde olduğu görülmektedir. NdTe (B1) semi metalik özellik göstermektedir. B2, B3 ve NbO kristal yapılarının Fermi enerji seviyelerine bakıldığında iletim ve değerlik bantlarının bu seviyede içiçe olduğu görülmektedir. NdTe için hesaplamaları yapılan B2, B3 ve NbO kristal yapıları metalik özellik göstermektedir.



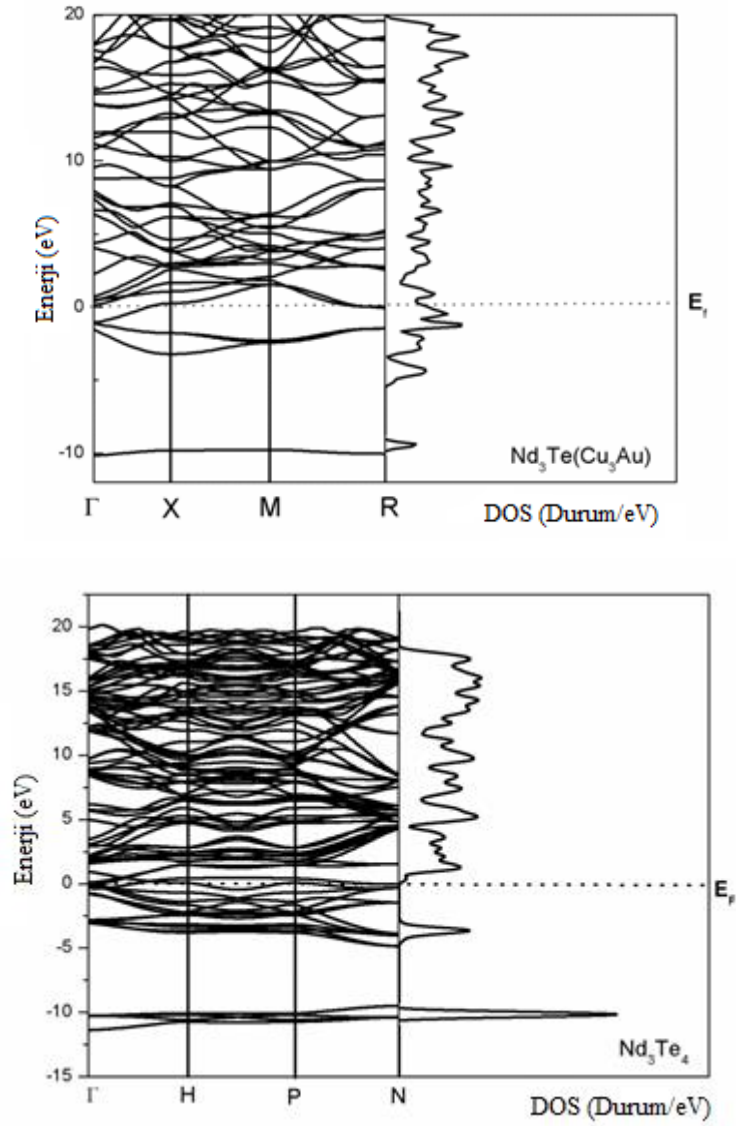
Şekil 5.17 Nd_2Te bileşiği için hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri

Şekil 5.17’de Nd_2Te alaşımı için C3 ve C15 kristal yapıları için bant ve durum yoğunluğu eğrileri görülmektedir. Her iki kristal yapı içinde Fermi enerji seviyesinde iletim ve değerlik bantları içiçe geçmiştir ve bu kristal yapılar metalik özellik sergilemektedir.



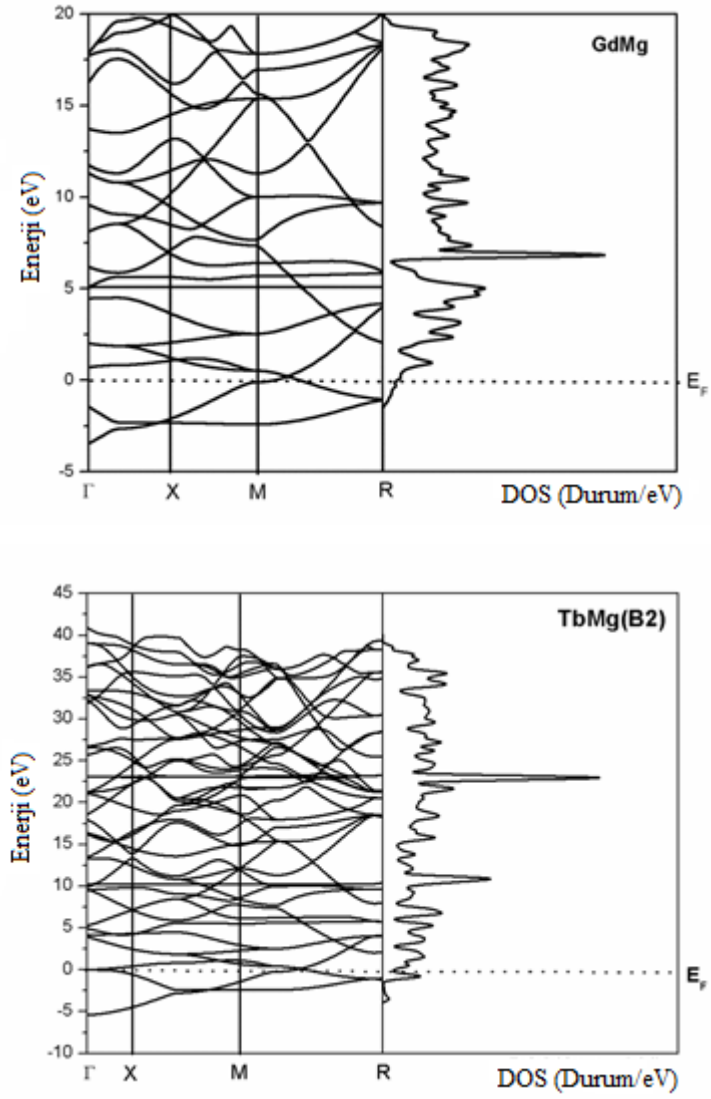
Şekil 5.18 NdTe_2 ve TlNdTe_2 bileşikleri için hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri

Şekil 5.18’de NdTe_2 alaşımı için C38 tetragonal kristal yapısında bant yapıları ve durum yoğunluğu eğrileri çizdirilmiştir. Fermi enerji seviyesinde iletim ve değerlik bantları içiçe geçmiştir. Bu alaşım bu kristal yapısında metalik özellik sergilemektedir. TlNdTe_2 alaşımı ise Heusler L2_1 kristal yapısında incelenmiş olup, NdTe (B1) gibi semi metalik özellik göstermektedir. Durum yoğunluğu eğrileri bantların yoğun olduğu noktalarda maksimum pik değerlerine ulaşmıştır.



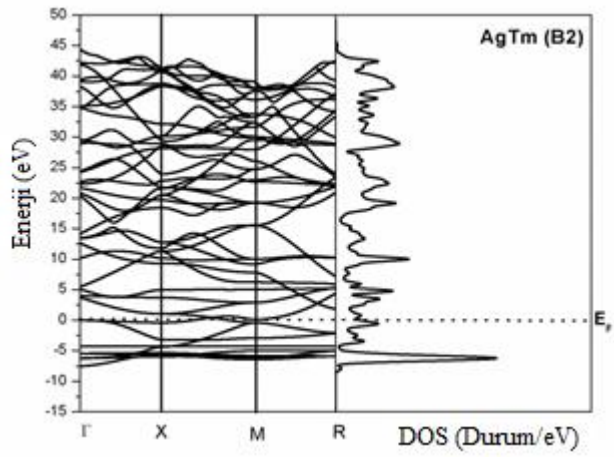
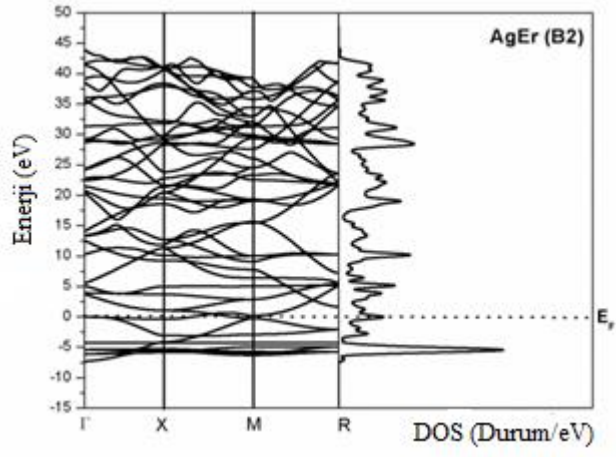
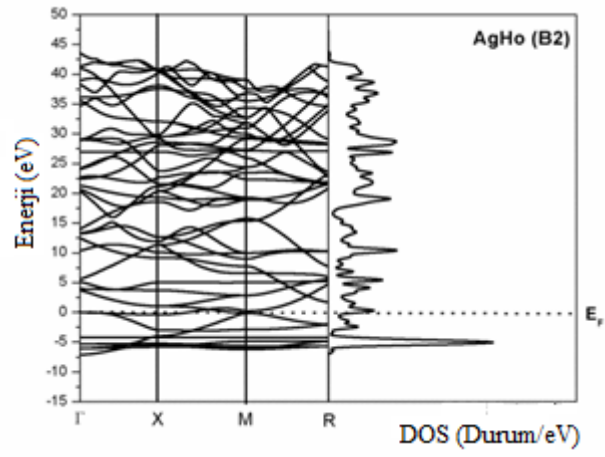
Şekil 5.19 Nd_3Te ve Nd_3Te_4 bileşikleri için hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri

Şekil 5.19’da Nd_3Te ve Nd_3Te_4 alaşımları için hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri yer almaktadır. Nd_3Te bant eğrisi incelendiğinde değerlik bandının maksimumu Fermi enerji seviyesini aşmıştır. Değerlik bandının minimum değeri Γ noktasıdır. Durum yoğunluğu eğrisi bantların yoğun olduğu noktalarda maksimum pikler vermiştir. Nd_3Te Nd_3Te_4 alaşımları metalik özellik göstermektedir.



Şekil 5.20 GdMg ve TbMg bileşikleri için hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri

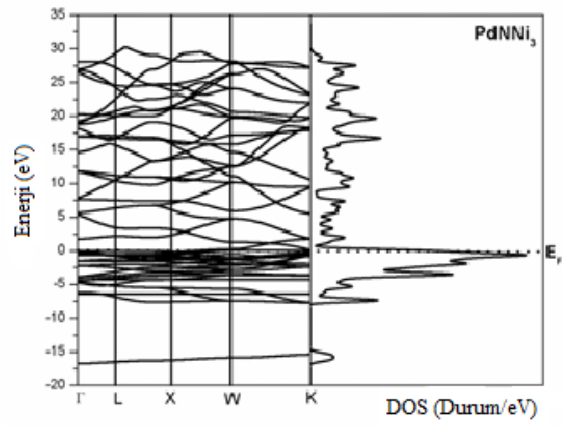
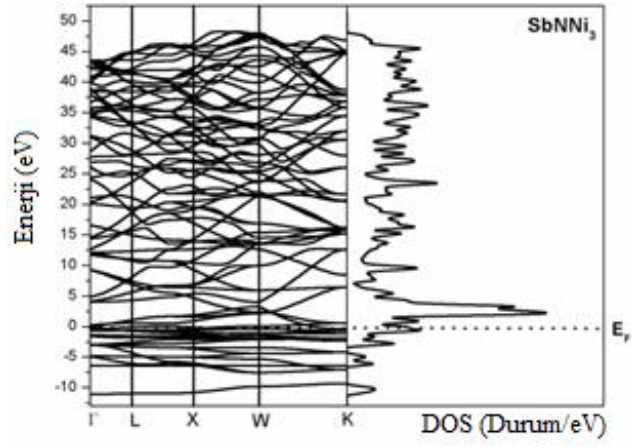
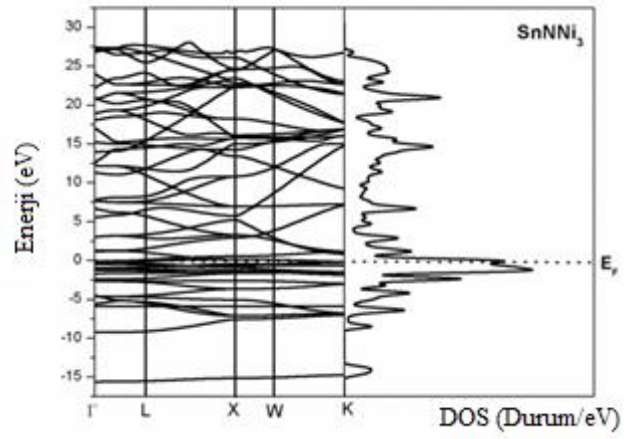
Şekil 5.20’de GdMg ve TbMg alaşımları CsCl (B2) kristal yapısı için hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri yer almaktadır. Her iki alaşım içinde Fermi enerji seviyelerinde iletim ve değerlik bantları iç içedir. Bu sebeple bu alaşımlar çalışılan kristal yapıda metalik özellik göstermektedir. Durum yoğunlukları bantların yoğun olduğu kısımlarda maksimum değerdedir.



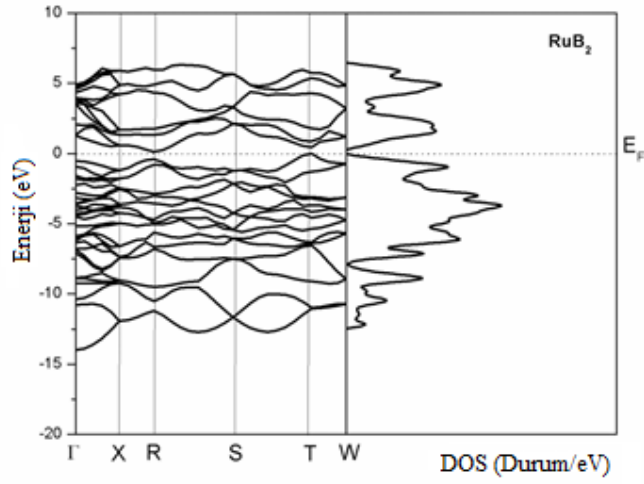
Şekil 5.21 AgHo, AgEr ve AgTm bileşikleri için hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri

Şekil 5.21’de AgHo, AgEr ve AgTm alaşımları için CsCl kristal yapısında hesaplanan bant yapıları ve durum yoğunlukları sunulmuştur. Belirtilen üç gümüşlü alaşımda da Fermi enerjilerinde iletim bandının minimum değerleri ile değerlik bandının maksimumları arasında fark oluşmamıştır. Bu alaşımlar belirtilen kristal yapısında metalik özellik göstermektedir. Durum yoğunlukları bantların yoğun olduğu yerlerde maksimum değerlerine ulaşmıştır.

Şekil 5.22’de SnNNi₃, SbNNi₃ ve PdNNi₃ alaşımları için E₂₁ kristal yapısında hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri sunulmuştur. Üç alaşım içinde iletim bantlarının minimum değerleri Fermi enerjisinin altına geçmemiştir. SnNNi₃ ve PdNNi₃ alaşımlarının enerji bant dağılımı -20 ve 30 eV aralığında iken SbNNi₃ alaşımı için bu aralık -15 ve 50 eV civarındadır. PdNNi₃ alaşımı incelendiğinde DOS Fermi enerjisinde maksimum seviyededir. Bu alaşımların üçü de Fermi enerji seviyesindeki doluluk oranları da dikkate alındığında semi metalik özellik sergilemektedirler.



Şekil 5.22 MNNi_3 ($\text{M}=\text{Sn}$, Sb ve Pd) bileşikleri için hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri



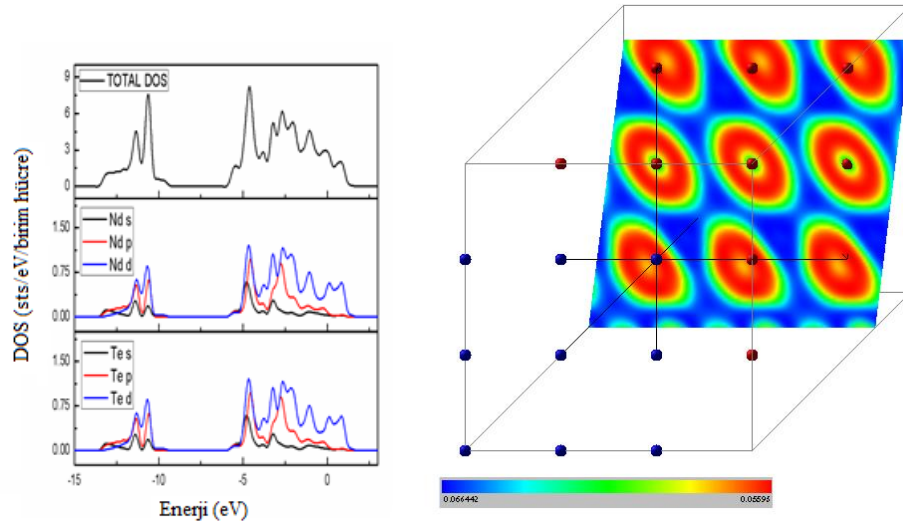
Şekil 5.23 RuB₂ bileşiği için hesaplanan bant yapısı ve DOS eğrisi

Şekil 5.23'te RuB₂ bileşiği için hesaplanan bant yapısı ve DOS eğrisi gösterilmiştir. oP₁₂-tipli ortorombik kristal yapısında RuB₂ alaşımı için sıfır basınçta hesaplanan bant aralığı (band gap) 0.12 eV'tur. Bu alaşım dolaylı bant aralığına sahiptir ve yarıiletken özellik göstermektedir. Hao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (Hao vd. 2011) bu enerji aralığı değeri 0.15 eV olarak bulunmuştur.

5.2.2 Kısmi DOS eğrileri ve yük yoğunlukları

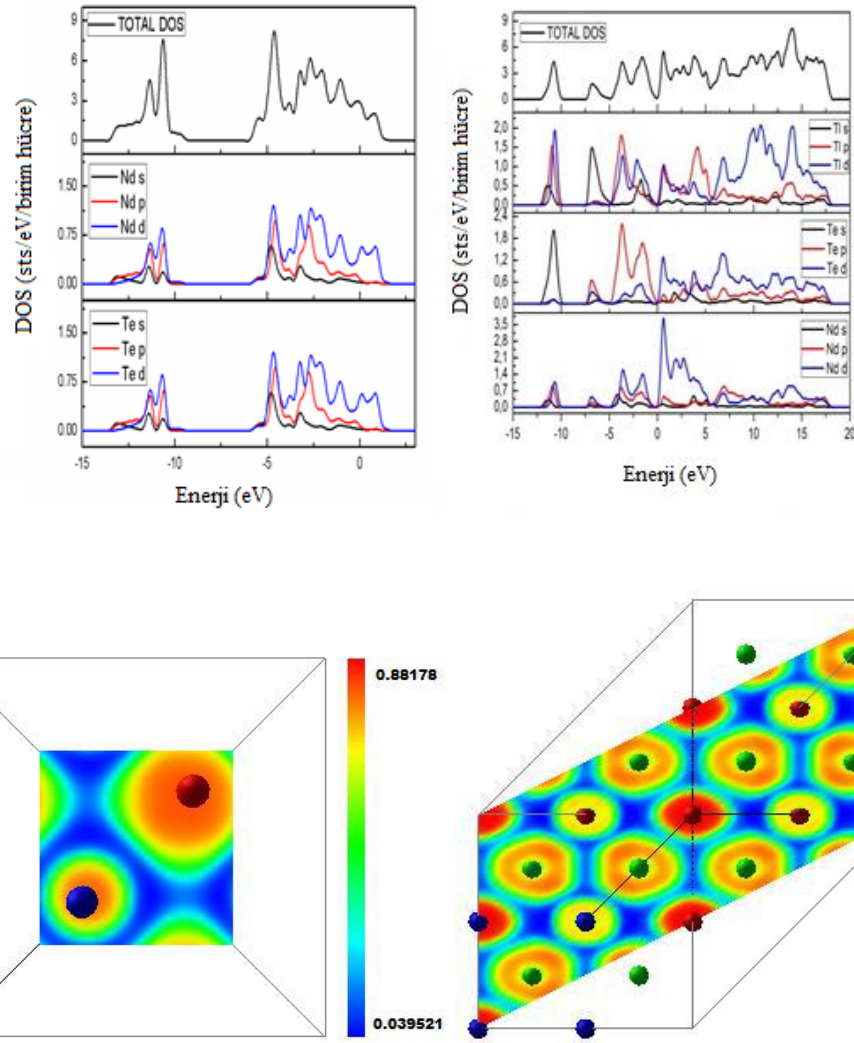
Elektronik hesaplamalarda kısmi DOS'lar malzemelerin iletkenlik bilgilerinin yanı sıra hangi enerji seviyelerinden katkı geldiğinin bilinmesi bakımından önemlidir. Bağ yapılarının karakter türleri kısmi DOS'lardan anlaşılacakla birlikte bu kısımda kısmi DOS'ların altında yer alan yük yoğunluğu konturları çizdirilerek desteklenmiştir.

Şekil 5.24'te NdTe alaşımının kararlı kristal yapısında (B1) kısmi durum yoğunluğu eğrileri toplam ve bileşikteki her bir bileşen için ayrı ayrı yük yoğunluğu eğrileri ile birlikte gösterilmiştir.



Şekil 5.24 NdTe alaşımı için B1 yapıda hesaplanan kısmi DOS eğrileri ve yük yoğunluğu

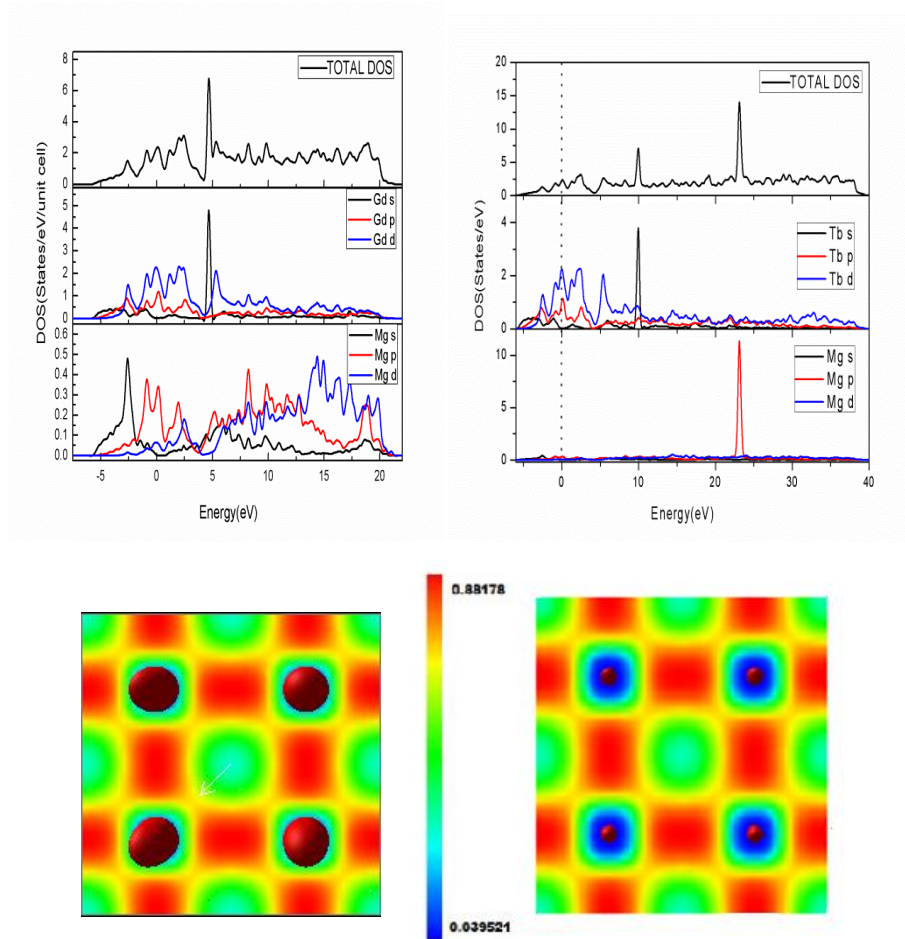
Şekil 5.24'ten görüleceği üzere toplam DOS'a gelen katkıyı Fermi seviyesine göre yorumlayalım. Elektronik hesaplamalar için Fermi seviyesi 0 eV olarak alınmıştır. Fermi seviyesinin altında kalan değerlik bandındaki elektronlar, Nd p-durumları, Nd d-durumları ve Te s-durumlarında yoğunluk göstermişlerdir. Nd p-durumu artarken, Te s-durumu azalmaktadır. Aynı şekilde, Nd d-durumu artarken Te d-durumu azalmış, Te p-durumu Fermi seviyesine yaklaştıkça artmıştır Fermi seviyesinin üst kısmı incelenecek olursa iletim bandına Nd d-durumlarının ve Te p-durumlarının toplam DOS'a daha fazla katkı verdiği görülmektedir. -13eV — -10 eV aralığında iyonik gap oluşmuştur. Bu sebeplerle, yapı iyoniktir diyebiliriz. Ayrıca Şekil 5.24'ün sağ tarafına bakıldığında NdTe B1 kristal yapısı için yük yoğunluğu kontur eğrileri görülmektedir. Bu şekilde kırmızı ile gösterilen atomlar Nd atomlarını ve mavi renk ile gösterilenler ise Te atomlarını simgelemektedir. Kontur eğrilerine ait şeklin alt kısmında bulunan mavi ile başlayan ve kırmızı ile biten renk cetveli 0.066442-0.85595 değerleri arasındadır. Kontur eğrileri dikkatle incelenirse; yük yoğunluğu atomlar arasında azalmıştır. Bu da bize yapının iyonik olduğunun farklı bir kanıtıdır.



Şekil 5.25 NdTe_2 (C38) ve TlNdTe_2 (L2₁) alaşımları için hesaplanan kısmi DOS eğrileri ve yük yoğunlukları

Şekil 5.25'te Nd_2Te (C38) ve TlNdTe (L2₁) alaşımları için hesaplanan kısmi DOS eğrileri ve yük yoğunlukları sırasıyla çizdirilmiştir. İki alaşım içinde Fermi seviyesi 0 eV olarak seçilmiştir. Nd_2Te (C38) alaşımı incelenecek olursa, değerlik bandına en çok katkı Nd ve Te'ün p ve d durumlarından gelmiştir. İletim bandına katkınında iki elementinde d-durumlarından geldiği görülmektedir. Nd ve Te elementlerinin elektronik konfigürasyonları Nd: $[\text{Xe}]4f^46s^2$ ve Te: $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$ dikkate alındığında 3d spin kutuplanması d-durumlarının iletim bandına katkı vermesi ile açıklanır. 3d ve 4f alt sistemleri atomlar arası ferrimagnet spin düzenlenmesi için de önem teşkil etmektedir. Ayrıca -10 eV ve -5 eV arasında iyonik gap oluşmuştur. Elementlerin durumları paralel

değil, içiçedir. Bu da yapının iyonik olduğunu göstermektedir. Ayrıca Nd_2Te 'ye ait kısmi DOS şeklinin altında yer alan yük yoğunluğu kontur eğrileri incelendiğinde yük yoğunluklarının atomların çevresinde toplandığı ve bundan dolayıda iyonik karakter olduğu görülmektedir. TlNdTe_2 (L2_1) alaşımına bakılacak olursa, iletim bandına en çok katkının Nd-d, Te-p ve Tl-s durumlarının, değerlik bandına en çok katkının Nd, Te ve Tl d-durumlarından geldiği dikkat çekmektedir.



Şekil 5.26 GdMg ve TbMg alaşımları için B2 kristal yapısında hesaplanan kısmi DOS eğrileri ve yük yoğunlukları

Şekil 5.26'da GdMg ve TbMg alaşımları için B2 kristal yapısında hesaplanan kısmi DOS eğrileri ve yük yoğunlukları konturleri verilmiştir. Fermi seviyesi 0 eV olarak seçilmiştir. Gd, Tb ve Mg elementleri için elektronik konfigürasyonlar sırasıyla aşağıda verilmiştir:

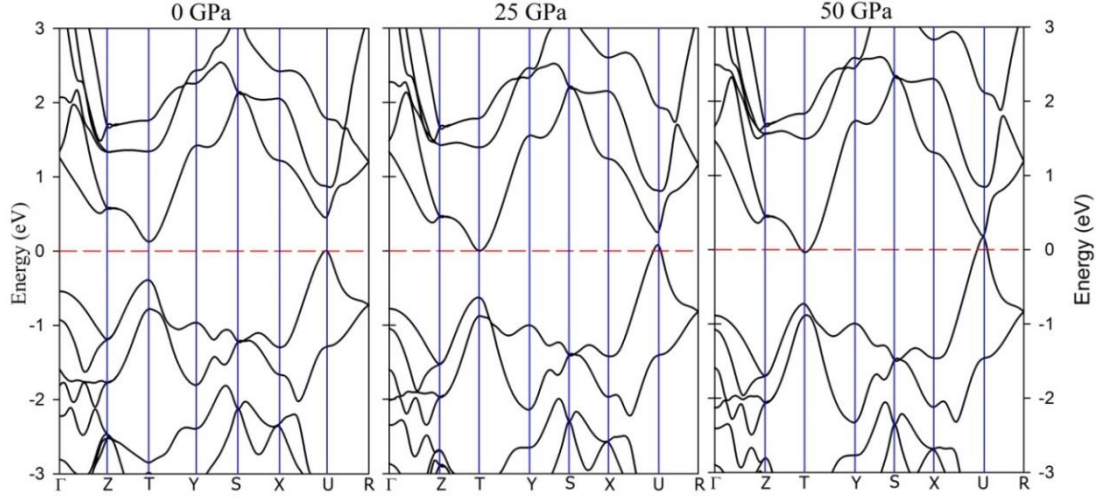
Gd: [Xe]4f⁷ 5d¹ 6s², Tb: [Xe]4f⁹ 6s², Mg: [Ne] 3s²

GdMg alaşımı için kısmi DOS ve ilgili elementlerin elektronik konfigürasyonları dikkate alındığında, s, p, d durumlarının enerjilerinin birbirine yakın değerde olduğu görölmektedir. Dolayısıyla kovalent bağdan söz etmek mümkündür. Ayrıca kısmi DOS eğrisine bakıldığında iyonik gap yoktur. Yine elektronik konfigürasyonlar incelendiğinde GdMg alaşımı için sp³ hibritleşmesi görölmektedir. GdMg için kısmi DOS eğrisine bakıldığında Toplam DOS'a Gd-s durumundan en fazla katkı geldiği görölmektedir. İletim bandına da en fazla katkının Mg-d durumu ve p-durumundan geldiği görölmektedir. Değerlik bandına en fazla katkının Gd d-durumu ve Mg p-durumundan geldiği görölmektedir. Orbitaller dikkatle incelendiğinde üstüste örtüşmektedir. Kovalent bağlar orbitallerin üstüste örtüşmesi sonucu oluştuğundan, GdMg (B2)'nin kovalent karakterlidir. GdMg alaşımına ait yük yoğunluğu kontur eğrileri incelendiğinde; atomlar arası elektron yoğunluğunun arttığı görölmektedir. Bu da, kovalentliğin bir sonucudur.

TbMg alaşımı için elektronik konfigürasyonlar dikkate alındığında; Tb elementi bileşiklerine +3 ve +4 değerlik alabilir. TbMg alaşımı için kısmi DOS eğrisi incelendiğinde, orbitallerin enerji değerlerinin büyük ölçüde örtüştüğü görölmektedir. Bileşiklerinde +3 ve +4 değerlik alabilen Tb elementinin elektronları ile Mg elementinin elektronları ortaklaşa kullanılarak kovalent bağ oluştururlar. Bu bağlanmalarda sp² ve sp³ hibritleşmesi görölmektedir. TbMg alaşımı kısmi DOS eğrisine bakıldığında; iletim bandına katkının Tb-s durumundan ve en büyük katkının da Mg-p durumundan 23 eV civarında geldiği görölmektedir. Değerlik bandı incelendiğinde; Mg s-durumundan az bir katkı gelmesine rağmen, Tb p ve d-durumlarından gelen katkı fazladır. Alaşımlara ait durumlar özellikle Mg elementinde belirgin bir paralellik göstermektedir. Bu sebepten kovalent olduğu düşünölebilir. TbMg alaşımına ait yük yoğunluğu kontur eğrisi incelendiğinde atomlar arası elektron yoğunluğunun arttığı görölmektedir. Bu sebeplerden dolayı, kovalent karakterlidir.

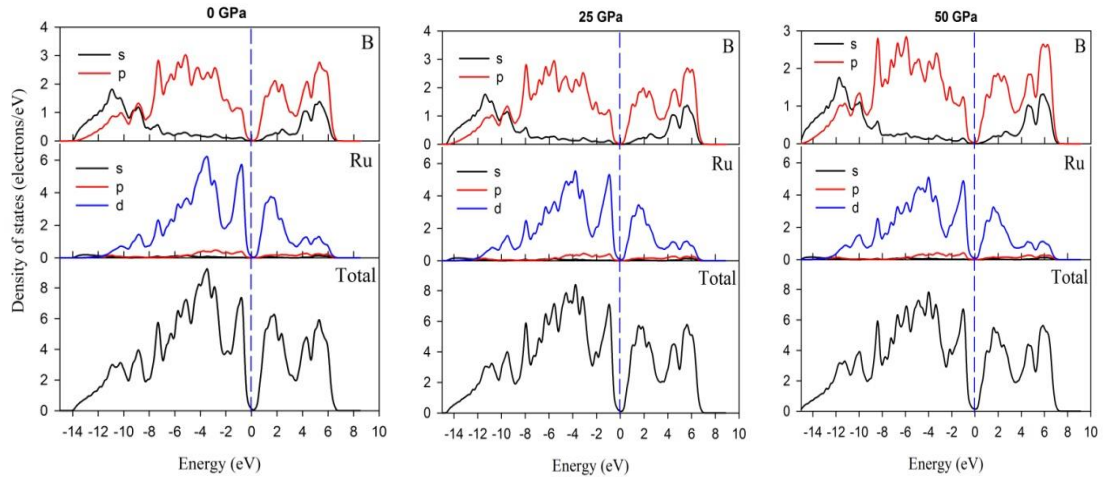
5.2.3 Bant yapılarının ve kısmi DOS'un basınçla değişimi

Bu kısımda örnek olarak ortorombik kristal yapıda çalışılan RuB_2 alaşımı için farklı basınç değerlerinde (0, 25 ve 50 GPa) hesaplanan bant eğrilerine ve kısmi DOS eğrilerine yer verilmiştir.



Şekil 5.27 RuB_2 için farklı basınç değerlerinde hesaplanan bant yapıları

Şekil 5.27’de farklı 0, 25 ve 50 GPa basınç değerlerinde hesaplanan bant yapıları sunulmuştur. 0 GPa’da bant aralığı 0.12 eV’tur. 25 GPa’da değerlik bandının maksimum değeri Fermi enerji seviyesinin (Fermi enerjisi 0 eV olarak seçilmiştir.) üzerine çıkarken, iletim bandının minimum değeri Fermi enerji seviyesindedir. 50 GPa’da ki değerlere bakıldığında U noktasında iletim bandındaki bantlarla, değerlik bandındaki bantların ucuca geldiği ve bant aralığının tamamen kapandığı kolaylıkla görülmektedir.



Şekil 5.28 RuB₂ için farklı basınç değerlerinde hesaplanan toplam ve kısmi DOS eğrileri

Şekil 5.28’de RuB₂ için farklı basınç değerlerinde hesaplanan toplam ve kısmi DOS eğrileri çizdirilmiştir. Fermi seviyesi 0 eV olarak seçilmiştir. Sıfır basınç değerinde, değerlik bandında Ru d-durumu -4 eV civarında maksimum pik değerindedir. Değerlik bandına bir diğer katkıda B p-durumundan ve B s-durumundan gelmektedir. B p-durumundan gelen katkı, B s-durumundan gelen katkıya göre daha fazladır. İletim bandı incelenecek olursa, 5 eV civarında B p-durumlarından gelen katkının ve 2 eV civarında Ru d-durumundan gelen katkının fazla olduğu görülmektedir. 25 GPa basınç değerinde değerlik bandı incelenecek olursa B 2p-durumu ve Ru 4d-durumu biraraya gelmiştir. Ru d-durumuna ait pik keskinleşmiştir. 25 GPa’da iletim bandı incelenecek olursa, yine B p-durumu ve Ru d-durumu biraradadır. 50 GPa basınç değerinde değerlik bandı incelenecek olursa B p-durumu ve Ru d-durumu sıfır basınca göre artmıştır. İletim bandına bakılacak olursa, iletim bandındaki elektronların Fermi seviyesine yaklaştığı görülmektedir.

5.3 Dinamiksel Özellikler

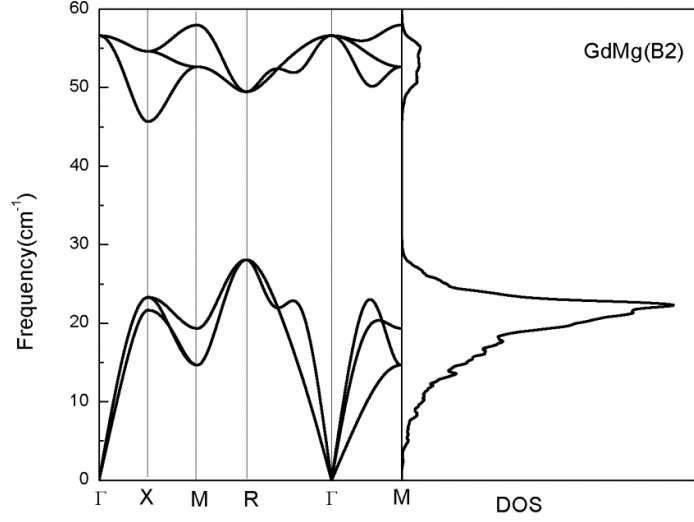
5.3.1 Fonon dağınım eğrileri ve durum yoğunlukları

Fonon, bir kristal örgüde atomların ortak titreşimine eşlik eden salınım kuantumudur. Bir malzemenin fonon durum eğrileri ve durum yoğunlukları bilgilerinin olması o malzemenin dinamiksel özellikleri hakkında fikir edinmemizi sağlamaktadır. Fononlar bir kristaldeki titreşimleri termal olarak uyarırlar ve enerjileri $\hbar\omega$ 'nın katları şeklinde değişir. Bu çalışmada yer alan fonon dağınım eğrileri *ab initio* metod kullanılarak VASP (Kresse 1996), PHON (Dario 2009) ve PHONOPY (Togo vd. 2008) paket programları yardımıyla elde edilmiştir.

Kristal yapılarda, durum yoğunlukları, Birinci Brillouin bölgesinde seçilen dalga vektörleri içinde frekans değerlerinden ne kadar bulunduğunu gösterir. Frekans farklarının sabit olduğu noktalarda pikler oluşur. Oluşan bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir.

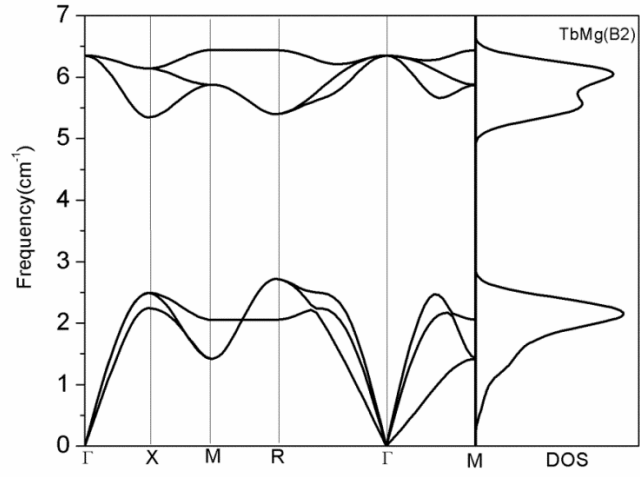
GdMg ve TbMg alaşımları için yapılan hesaplamalarda genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı altında Hellmann-Feynman kuvvetleri ve küçük yer değiştirme metodu (small displacement method) kullanılmıştır. Yüksek simetri noktalarına karşılık gelen fonon dağınım eğrileri ve durum yoğunlukları için 2x2x2'lik süper hücre kurulmuştur.

Şekil 5.29'da PHON programı kullanılarak, GdMg alaşımı B2 kristal yapısı için fonon dağınım ve DOS eğrisi gösterilmiştir.



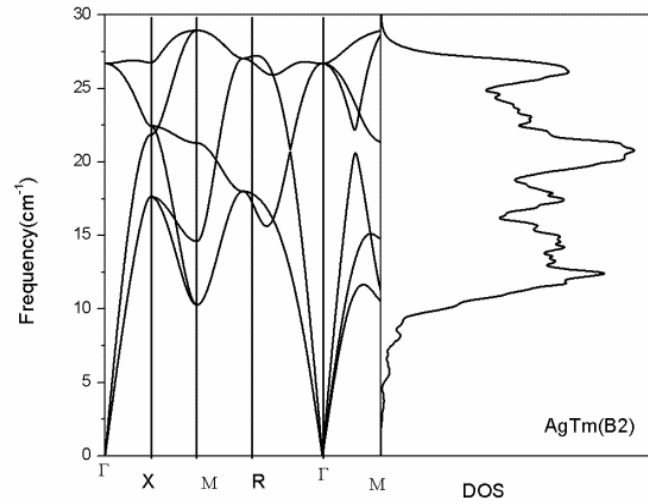
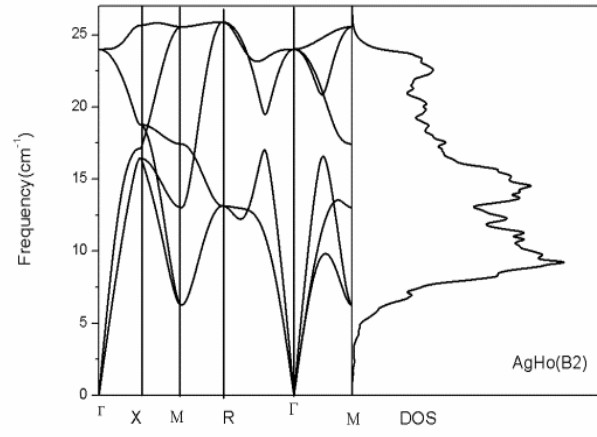
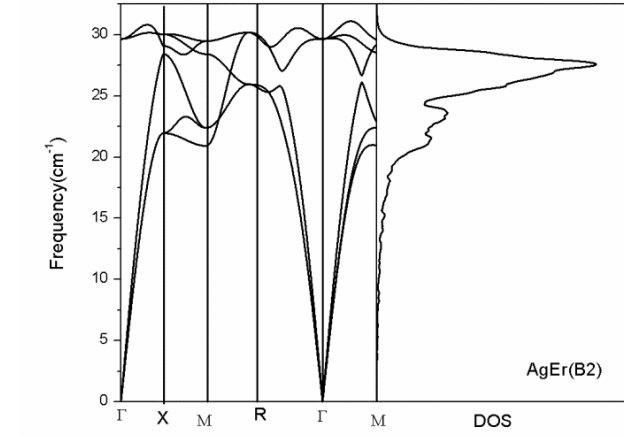
Şekil 5.29 GdMg alaşımı B2 kristal yapısı için fonon yayılım ve DOS eğrileri

Şekil 5.29'da GdMg için çizdirilen optik ve akustik modlar arasındaki fark, Şekil 5.30 ile verilen TbMg için olan farka göre çok daha büyüktür. Bu bant aralığı GdMg için 20.5 cm^{-1} 'dir. Bu fark, alaşımları oluşturan elementlerin kütleler arasındaki farktan kaynaklanmaktadır. Gd ve Tb'lu alaşımların ilkel hücreleri 2 atom içermektedir ve her atomun 3 tane serbestlik derecesi olduğundan; herhangi bir dalga vektörü için 6 tane frekans değeri bulunmaktadır. X-M ve Γ -M yönlerinde dejenerelik söz konusu olmadığından 6 adet fonon modu görülmektedir. Ancak Γ -X, M-R ve R- Γ yönlerinde TA (enine akustik) ve TO (enine optik) fonon modlarının ikili dejenere olmasından dört adet fonon modu görülmektedir. Ayrıca boyuna ve enine optik dallar X noktasında birbirinden ayrılmıştır ve Γ noktasında üstüste gelmişlerdir. Negatif fonon frekanslarının olmaması bu alaşımların dinamiksel kararlılığını güçlü bir şekilde sağladığını göstermektedir. Optik fonon modunun merkezi 56.6 cm^{-1} 'dir ve Γ noktasındadır.



Şekil 5.30 TbMg alaşımı B2 kristal yapısı için fonon yayılım ve DOS eğrileri

Şekil 5.30’da bu bant aralığı TbMg için 3 cm^{-1} ’dir. Negatif fonon frekanslarının olmaması bu alaşımın dinamiksel kararlılığını güçlü bir şekilde sağladığını göstermektedir. Optik fonon modunun başlangıç merkezi 6.4 cm^{-1} ’dir ve Γ noktasındadır. Γ -X yönünde ikili dejenere olmasından dört adet fonon görülmektedir. Diğer yönlerde altışar adet fonon dalları yer almaktadır.

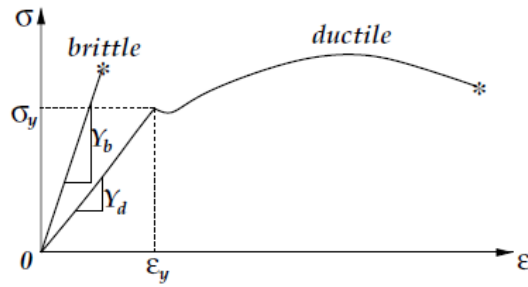


Şekil 5.31 AgEr, AgHo ve AgTm alaşımları B2 kristal yapısı için fonon yayılım ve DOS eğrileri

Şekil 5.31’de AgEr, AgHo ve AgTm alaşımları B2 kristal yapısı için fonon yayılım eğrileri ve DOS eğrileri görülmektedir. 6 fonon modu vardır. Bunlardan üçü optik, üçü akustik dallardır. Her üç alaşım içinde tüm frekanslar pozitifdir. Alaşımların hepsi B2 kristal yapısında dinamiksel olarak kararlıdır. Γ -X ve R- Γ yönlerinde 3 alaşım içinde ikili dejenerelik durumu söz konusudur ve bu yönler 4 modludur. Enine ve boyuna optik dallar X noktasında ayrılmış ve Γ noktasında üst üste gelmiştir.

5.4 Mekaniksel Özellikler

Bir katının mekaniksel özelliklerinin belirlenmesi mühendisler için çok önemlidir. Elde edilen malzemeler gerilme ve gerinmeler sonucu kuvvetlere/deformasyonlara maruz kalmaktadır. Malzemelerin gerilme ve gerinmeye maruz kalmasının incelenmesi “mekanik özellikler” olarak adlandırılmaktadır. Böylece, mekaniksel özellikler malzemelerin sertlik ve kararlılığı hakkında önemli bilgiler verir. Bu özellikler çerçevesinde hesaplanan elastik sabitlerinin doğruluğu, kullandığımız yöntemin doğruluğu için de bir ölçüt olarak gösterilebilir. Dış kuvvetlerin uygulanması halinde, bir cismin şeklinin veya büyüklüğünün (veya bunların her ikisinin) değişmesi mümkündür. Bu değişimler olurken, cismin içindeki iç kuvvetler, bozulmaya karşı direnç gösterirler (Kaxiras 2003).



Şekil 5.32 Zor-zorlanma eğrisi

Şekil 5.32’de kırılğan ve esnek malzemeler için zor-zorlanma eğrisi verilmiştir (Kaxiras 2003). Kırılğan yapıdaki katılar dış zorların etkisi altında kalırlar. Esnek katılar dışarıdan bir yükün etkisiyle plastik gibi davranırlar. Şekil 5.32’deki Y_b , kırılğan malzemeler için Young modülünü, Y_d ise esnek malzemeler için Young modülünü simgelemektedir.

Zor (stress), bozulmaya sebep olan kuvvetle orantılı bir niceliktir. Daha açık ifade etmek gerekirse; zor, cismin üzerine birim kesit başına etki eden dış kuvvettir. Zorlanma (strain) ise bozulmanın derecesinin bir ölçüsüdür. Yeteri kadar küçük zorlar için; zorlanmanın, zorla doğru orantılı olduğu ve orantı sabitinin bozunan maddenin cinsine ve bozulmanın yapısına bağlı olduğu görülür. Bu orantı sabiti elastik sabiti (esneklik modülü) adını alır. Yani esneklik sabiti zorun, zorlanmaya oranıdır. Esneklik modülü=zor/zorlanma şeklinde ifade edilir. Bir katının elastik özellikleri ab-initio kuantum mekaniksel yöntemlerle çeşitli basınç ve sıcaklıklarda hesaplanabilir. Bir malzemenin, bilinen kristal yapılarından yola çıkarak ab-initio toplam enerji yöntemi kullanılarak, elastik sabitlerini hesaplamak amacı ile yaygın olarak kullanılan metotlar geliştirilmiştir. Bunlardan biri, kristalin birim hücresinin hacmini koruyacak şekilde belirli ve küçük bir deformasyon uygulamak, diğeri de elastik sabitlerini, zor-zorlanma (Hooke Yasası) ilişkisinin orantı katsayısı olarak almaktır (Ciftci vd. 2008).

Hacim korunumlu elastik hesabı için; kristalin birim hücresinin hacmini koruyacak şekilde belirli bir küçük deformasyon uygulamak ve uygulanan bu deformasyona karşı kristalin yaptığı iş, kristalde iç enerji artışına sebep olur. Einstein’ın Toplam Kuralı’na göre bu ifadenin matematiksel ifadesi Denklem 5.5’te verilmiştir.

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

Denklem 5.5’ten Denklem 5.6’ya ulaşılabilir.

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

Zor-zorlanma ilişkisi ile elastik hesabı için; esnekliğin doğrusal olduğu varsayılırsa, zor tensörü (σ) ile zorlanma tensörü (ε) arasındaki ilişki Denklem 5.7’de verilmiştir.

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

Zor tensöründeki σ_{ij} ’de ilk indis kuvvetin yönünü, ikinci indis ise uygulandığı yüzeyi gösterir. Zorun büyüklüğü, kuvvetin yüzey alanına oranıdır.

Zor tensörünün diagonal elemanları numuneyi gerilme eğiliminde ise pozitif, sıkıştırma eğiliminde ise negatif olur. Negatif bir diagonal eleman basıncı temsil eder. Kübik sistemlerdeki üç elastik sabiti: C_{11} , C_{12} ve C_{44} ’tür (Cowin vd. 1999). Kristal yapılarda bu elemanlar çoğu kez 6x6’lık matris ($C_{\alpha\beta}$) şeklinde gösterilir. Denklem 5.8’de kübik simetri için 6x6’lık matris verilmiştir (Grimvall 1989).

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (5.8)$$

Tetragonal simetri için 6x6’lık matris Denklem 5.9’da verilmiştir.

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(C_{11} + C_{22}) & C_{12} & \frac{1}{2}(C_{13} + C_{23}) & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & \frac{1}{2}(C_{11} + C_{22}) & \frac{1}{2}(C_{13} + C_{23}) & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2}(C_{13} + C_{23}) & \frac{1}{2}(C_{13} + C_{23}) & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{44} + C_{55}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{44} + C_{55}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (5.9)$$

Hegzagonal simetri için 6x6'lık matris Denklem 5.10'da verilmiştir.

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{44} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & \sqrt{2}C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}C_{14} & C_{11} - C_{12} \end{bmatrix} \quad (5.10)$$

Ortorombik simetri için 6x6'lık matris Denklem 5.11'de verilmiştir.

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (5.11)$$

Bir kristalin mekaniksel olarak kararlı olabilmesi için ikinci mertebeden elastik sabitlerinin pozitif olması gerekir. Born kararlılık kriteri (Born's stability criteria) olarak bilinen bu tanıma göre kübik kristal yapılar için Denklem 5.12'deki gibi olmalıdır (Wang vd. 1993).

$$C_{11} > 0, C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{12} > C_{44}, C_{11} + 2C_{12} > 0 \text{ ve } C_{11} - C_{12} > 0 \quad (5.12)$$

Tetragonal ve hegzagonal kristal yapılar için 6 adet elastik sabiti vardır. Bunlar: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} ve C_{66} 'dır. Ortorombik yapılar için 9 adet elastik sabiti vardır. Bunlar: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} ve C_{66} 'dır. Bu kristal yapılar için Born kararlılık kriterleri Denklem 5.12 ve 5.13'te verilmiştir. İkisi içinde tüm elastik sabitleri pozitif

olmalıdır. Denklem 5.13'te tetragonal kristal yapı için kararlılık şartları verilmiştir (Wallace 1972).

$$C_{11}-C_{12}>0, C_{11}+C_{33}-2C_{13}>0 \text{ ve } 2(C_{11}+C_{12})+C_{33}+4C_{13}>0 \quad (5.13)$$

Hegzagonal yapı için kararlılık kriterleri Denklem 5.14'te sunulmuştur (Cowin vd. 1999).

$$C_{11}>|C_{12}| \text{ ve } (C_{11}+2C_{12})C_{33}>2C_{13}^2 \quad (5.14)$$

Ortorombik yapı için kararlılık kriterleri Denklem 5.15 ve 5.16'da verilmiştir (Chenliang vd. 2008):

$$(C_{11}+C_{12}-2C_{13}>0), (C_{11}+C_{33}-2C_{13}>0), (C_{22}+C_{33}-2C_{23}>0) \quad (5.15)$$

$$C_{11}+C_{22}+C_{33}+C_{12}+2C_{13}+2C_{23}>0 \quad (5.16)$$

Bu tez çalışmasında NdTe kararlı durum kristal yapısı (B1) için ikinci yöntem kullanılmıştır (Çizelge 5.5).

Çizelge 5.5 NdTe alaşımı için farklı kristal yapılarda elastik sabitleri

Alaşım	Yapı	Referans	C_{11} [GPa]	C_{12} [GPa]	C_{44} [GPa]
NdTe	B1	Bu çalışma	157.36	12.51	7.44
NdTe	B2	Bu çalışma	117.87	34.46	28.51
NdTe	B3	Bu çalışma	43.32	34.09	28.94

Çizelge 5.5'ten görülebileceği gibi hesaplanan ikinci derece elastik sabitleri pozitif çıkmıştır ve verilen kararlılık şartlarına uymaktadır. Buradan da incelediğimiz NdTe bileşiğinin üç yapısı için elastik kararlılık şartlarını sağladığını söyleyebiliriz. Bu bileşikle ilgili literatürde başka bir çalışma olmadığı için kıyaslanamamıştır.

Çizelge 5.6 NdTe bileşiği için bulk modülü değerleri

Alaşım	Yapı	B^1 [GPa]	B^2 [GPa]
NdTe	B1	57.61	60.79
NdTe	B2	58.60	62.26
NdTe	B3	36.32	37.17

Çizelge 5.6'da verilen B^1 optimizasyonda elde edilen bulk modülü değeri ve B^2 elastik sabitlerinden hesaplanan bulk modülü değeridir. Elastik sabitlerinden hesaplanan bulk modülü ile optimizasyondan elde edilen bulk modülü değerlerinin birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Çizelge 5.7'de alaşımlar ve ilgili elastik sabitleri $T=0$ K sıcaklık ve $P=0$ GPa basınç değerlerinde sunulmuştur. Elastik sabitleri GPa değerindedir.

Çizelge 5.7 Nd₂Te, NdTe₂, Nd₃Te, Nd₃Te₄, TlNdTe₂, GdMg, TbMg, SnNNi₃, SbNNi₃, PdNNi₃ ve RuB₂ alaşımları için hesaplanan elastik sabitleri C_{ij} [GPa]

Alaşım	Yapı	Ref.	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{33}	C_{13}	C_{66}	C_{23}	C_{22}	C_{55}
Nd ₂ Te	C3	*	29.09	28.46	23.92						
Nd ₂ Te	C15	*	22.69	22.30	18.84						
NdTe ₂	C38	*	81.09	56.29	37.39	26.44	39.54	14.24			
Nd ₃ Te	Cu ₃ Au	*	60.03	42.05	32.09						
Nd ₃ Te ₄	Pt ₃ O ₄	*	94.56	30.80	13.49						
TlNdTe ₂	L2 ₁	*	79.47	30.19	15.88						
GdMg	B2	*	53.13	34.79	40.03						
GdMg	B2	Teorik Ref: Wu ve Hu 2007.	55.09	35.84	42.26						
TbMg	B2	*	55.52	37.27	41.51						
AgHo	B2	*	102.59	53.99	38.23						
AgEr	B2	*	105.38	54.72	39.08						
AgTm	B2	*	108.71	55.70	40.17						
SnNNi ₃	E2 ₁	*	272.3	138.8	39.28						
SbNNi ₃	E2 ₁	*	257.5	142.5	34.80						
PdNNi ₃	E2 ₁	*	324.7	164.5	53.70						
PdNNi ₃	E2 ₁	Teorik Ref: Bannikov vd. 2010	313.3	161.5	81.1						
PdNNi ₃	E2 ₁	Teorik Ref: Ali vd. 2012	315.6	168.3	42.8						
RuB ₂	oP ₁₂	*	622.1	163.9	249.8	608.0	181.1	94.8	181.4	604.8	182.0

*Bu çalışma

Çizelge 5.7’deki elastik sabiti değerleri incelendiğinde alaşımların Born kararlılık kriterlerini kristal yapılarına göre sağladıkları görülmektedir. Çizelge 5.7’den elastik sabitleri değerlerine bakıldığında, sert bir alaşım olan RuB₂’nin elastik sabitlerinin beklendiği gibi yüksek olduğu görülmektedir. Diğer alaşımlara bakıldığında elastik sabitleri daha küçük değer aldıklarından esneklikleri daha fazla ve yumuşak malzemelerdir.

Bir kristalin sertliğini bulk modülü ve shear modülü ile tanımlamak zordur. Kristalin sertliği bileşiği oluşturan bileşenlerin kimyasal bağları ile belirlenmelidir. Sertlik yoğunluk fonksiyoneli teorisi ve yarı-ampirik verilerin fit edilmesi ile tahmin edilebilmektedir. Simunek methodu kullanılarak RuB₂ alaşımı için sertlik incelenmiştir (Simunek ve Vackar 2006, Simunek 2007). Simunek metodunu kısaca özetleyelim. İlk olarak, kristal yapının tüm ikili bağ sistemlerini ayrıştırılır. Bağ boyları ve popülasyon analizleri yapılır. Bağ sistemleri negatif popülasyon değerinde olmamalıdır. Bunun sebebi bağların kurulması önlenir ve bozuk bağ yapıları oluşur (Sun vd. 2006). i ve j atomları ile temsil edilen ikili bağ sistemleri için, bağ dayanıklılığı (S_{ij}) aşağıdaki gibi tanımlanır:

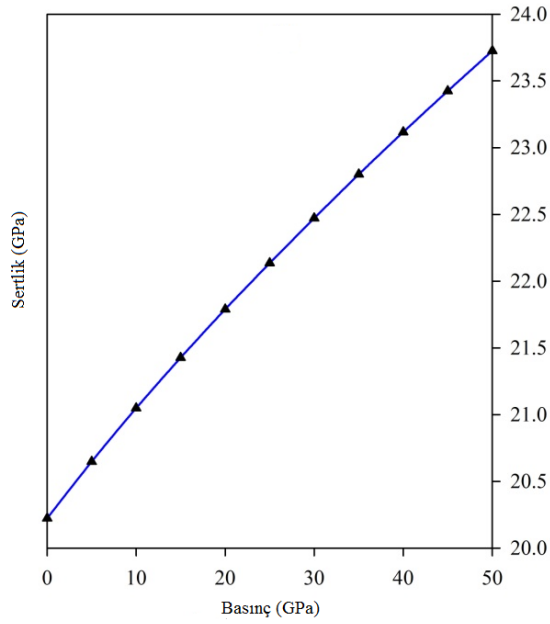
$$S_{ij} = \sqrt{e_i e_j} / (n_i n_j d_{ij}) \quad (5.17)$$

Burada; d_{ij} bağ uzunluğu, n_i ve n_j , i ve j atomlarının koordinasyon sayılarıdır. Sırasıyla, e_i ve e_j , i ve j atomlarının referans enerjileridir. Herhangi bir atomun referans enerjisi, $e_a = Z_a / R_a$ 'dan bulunabilir. Burada Z_a değerlik elektron numarası, R_a ise atomik yarıçaptır. Bağ dayanıklılıklarının bulunmasından sonra sistemin sertliği Denklem 5.18'den bulunabilir.

$$H = \frac{C}{\Omega} n \left[\prod_{i,j=1}^n N_{ij} S_{ij} \right]^{1/n} e^{-\sigma f_e} \quad (5.18)$$

Burada, n yapıdaki farklı ikili bağ sistemlerinin sayısı, Ω , N_{ij} ve f_e sırasıyla birim hücrenin hacmi, herbir ikili bağ sisteminin bağ sayısı ve iyoniklik faktörüdür. C ve σ bu metottaki özel sabitlerdir. Bu çalışmada, $C=1450$ ve $\sigma =2.8$ olarak kullanılmıştır (Simunek 2007). Farklı elementlerin atomik yarıçapları Pearson'ın kitabı kullanılarak bulunmuştur (Pearson 1972). Ru ve B elementlerinin atomik yarıçapları sırasıyla 1.339 Å and 0.98 Å'dur. RuB₂ alaşımı için bu çalışmada hesaplanan sertlik (H) (sıfır basınçta) 20.24 GPa olarak bulunmuştur. Deneysel olarak Chung ve arkadaşları tarafından $19.2 \pm$

2.1 GPa (Chung vd. 2008), teorik olarak Li ve arkadaşları tarafından 26.3 GPa (Li vd. 2012) olarak hesaplanmıştır. Farklı sonuçlar bulunmasının nedeni farklı kristal yapıların uzay grubu numaralarının farklı olmasındandır. oP_{12} -tipli RuB_2 bileşiği sert bir malzeme olarak kabul edilebilir, süper sert malzeme (≥ 40 GPa) değildir.



Şekil 5.33 RuB_2 alaşımı için sertliğin basınca göre değişimi

Şekil 5.33'te RuB_2 alaşımı için sertliğin basınca göre değişimi verilmiştir. Görüldüğü gibi sertlik basınç arttıkça doğrusal olarak artmaktadır.

5.4.1 Elastik sabitlerinin ve bulk modülünün basınçla değişimi

Katıların elastik modüllerini ilk ilkesel metodlarla bulurken, dışarıdan bu katılara ait hacimlere basınç uygulayarak elastik modüllerini hesaplamakta mümkündür. Elastik modülünün basınç değeri arttıkça artması beklenmektedir.

Elastik sabitlerinin ve bulk modülünün basınçla değişiminin yanısıra örgü sabitinin, buna bağlı olarak hacmin ve hacimsel değişiminde basınçla değişimi incelenmiştir. Bu

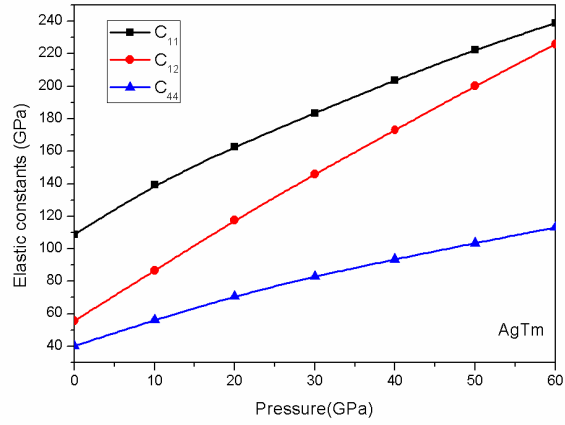
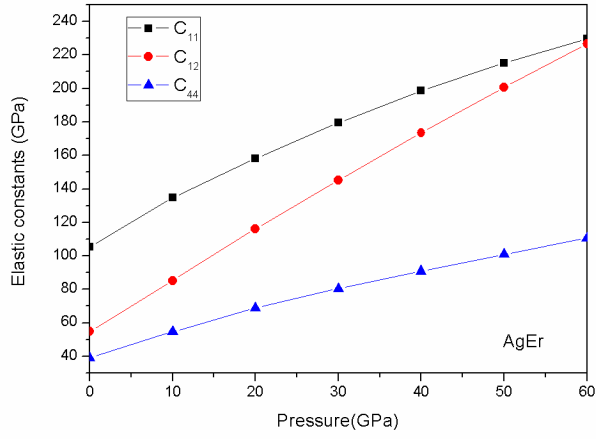
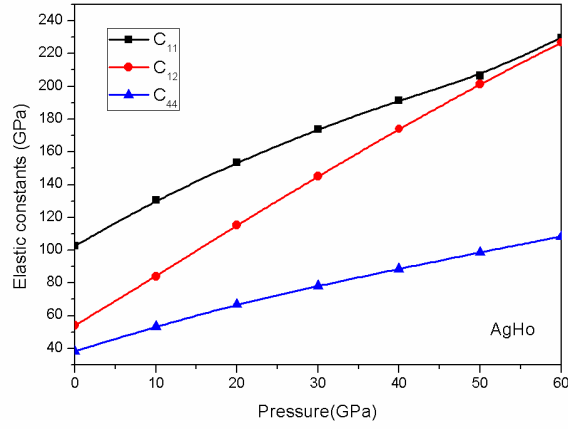
tez çalışmasında bu başlık altında gümüşlü nadir toprak elementleri içeren alaşımlar sunulmuştur (Çizelge 5.8).

Çizelge 5.8 AgHo, AgEr ve AgTm alaşımları için farklı basınçlarda hesaplanan bulk modülü, hacim, hacimsel değişim, örgü sabiti ve elastik sabitleri

<i>Alaşım</i>	<i>P</i> [GPa]	<i>B</i> [GPa]	<i>V</i> [Å ³]	<i>V/V₀</i>	<i>a</i> [Å]	<i>C₁₁</i> [GPa]	<i>C₁₂</i> [GPa]	<i>C₄₄</i> [GPa]
AgHo	0	64.21	323.66	1	3.618	102.59	53.99	38.23
	10	104.23	286.76	0.886	3.489	130.65	84.02	53.36
	20	144.25	264.40	0.817	3.396	153.56	115.32	66.89
	30	184.27	248.71	0.768	3.328	173.99	145.08	78.20
	40	224.29	236.79	0.732	3.274	191.52	174.06	88.62
	50	264.31	227.27	0.702	3.229	206.54	201.39	98.66
	60	304.32	219.41	0.678	3.192	229.59	226.85	108.35
AgEr	0	65.11	319.28	1	3.602	105.38	54.71	39.07
	10	105.93	283.40	0.887	3.475	134.77	85.09	54.69
	20	146.74	261.05	0.819	3.384	158.14	116.10	68.81
	30	187.55	246.38	0.771	3.317	179.43	145.15	80.42
	40	228.37	234.78	0.735	3.264	198.72	173.47	90.86
	50	269.19	225.50	0.706	3.220	215.22	200.74	100.86
	60	310.00	217.84	0.682	3.184	229.69	226.48	110.54
AgTm	0	66.13	314.64	1	3.586	108.71	55.707	40.17
	10	107.80	279.82	0.889	3.461	139.44	86.527	56.14
	20	149.46	258.71	0.822	3.371	162.89	117.58	70.86
	30	191.12	243.89	0.775	3.306	183.50	145.86	82.96
	40	232.78	232.61	0.739	3.254	203.79	173.08	93.52
	50	274.44	223.60	0.710	3.211	222.55	200.09	103.49
	60	316.11	216.14	0.687	3.175	238.87	225.92	113.18

Alaşımların basınçla değişen mekaniksel özelliklerine bakıldığında; basınç arttıkça bulk modülünün (*B*) ve elastik sabitlerinin (*C_{ij}*) arttığı kolaylıkla söylenebilir.

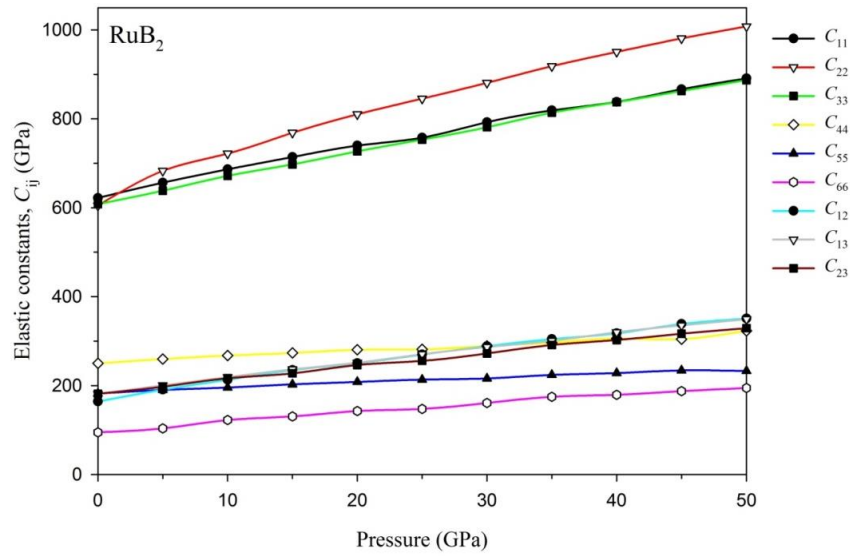
Çizelge 5.8’de *V* hacim, *V/V₀* hacimsel değişim miktarı, *a* örgü sabiti ve *C_{ij}* elastik sabitleridir. Artan basınçla birlikte örgü sabitlerinin değeri azalır ve buna bağlı olarak hacmin ve hacimsel değişimin azaldığı gözlemlenir.



Şekil 5.34 AgHo, AgEr ve AgTm alaşımları B2 kristal yapısı için elastik sabitlerinin basınçla değişimi

Şekil 5.34'ten gümüşlü alaşımlarının B2 kristal yapısı için elastik sabitlerinin basınçla değişim grafikleri verilmiştir. Bu grafiklere ait olan eğrilerin içiçe geçmemesi bu alaşımların B2 kristal yapısında 0-60 GPa aralığında mekaniksel olarak kararlılığının bir ispatı olmaktadır.

Şekil 5.34'ten AgHo alaşımı için olan grafiğe bakıldığında; C_{11} ve C_{12} 'nin değerlerinin 50 GPa değerinde yaklaştığı görülmektedir. AgEr alaşımına ait grafiğe bakıldığında ise 60 GPa'da çok yaklaşıırken, AgTm'ye ait olan eğrilere bakıldığında iki elastik sabiti birbirinden daha fazla uzaklaşarak bu farkı açmışlardır.



Şekil 5.35 RuB₂ alaşımı oP₁₂-tipi ortorombik kristal yapısı için elastik sabitlerinin basınçla değişimi

Şekil 5.35'te RuB₂ alaşımı oP₁₂-tipi ortorombik kristal yapısı için elastik sabitlerinin basınçla değişimine ait grafik verilmiştir. Ortorombik kristal yapı için Denklem 5.15 ve Denklem 5.16 dikkate alınırca Born kararlılık kriterlerinin sağlandığı görülmektedir. Buna göre 0-50 GPa basınç aralığında RuB₂ alaşımı oP₁₂-tipi ortorombik kristal yapısı mekaniksel olarak kararlı davranış sergilemektedir.

5.4.2 Young modülü (E), Kayma modülü (C'), Poisson oranı (ν) ve Zener anizotropi faktörünün (A) hesaplanması ve basınçla değişimleri

Young modülü (E): Elastisite modülü olarak ta bilinen Young modülü, malzemenin kuvvet altında elastik şekil değiştirmesinin ölçüsüdür. Malzemeye gerilme veya sıkışma kuvveti uygulanması halinde oluşan zor/zorlanma (stress/strain) oranı olarak tanımlanabilir. Young modülü Poisson oranı cinsinden Denklem 5.19'dan hesaplanabilir (Mayer vd. 2003).

$$E = 3B(1 - 2\nu) \quad (5.19)$$

Ya da bulk modülü ve izotropik kayma modülü cinsinden Denklem 5.20 kullanılarak hesaplanabilir.

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (5.20)$$

Kayma modülü (C'): Kayma (shear) modülü bir malzemenin sertlik ölçüsünü belirleyen parametrelerden biridir. Yüzeyi üzerine başka bir malzemenin gerginliğine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür ve Denklem 5.21'den elde edilir (Mayer vd. 2003).

$$C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (5.21)$$

İzotropik kayma modülü (G) ise, G değerlerinin üst sınırına karşılık gelen Voigt kayma modüllerinin (G_V) ve alt sınırlarına karşılık gelen Reuss kayma modüllerinin (G_R) ortalaması olarak ifade edilir (Denklem 5.22).

$$G = (G_V + G_R) / 2 \quad (5.22)$$

Kübik yapılar için G_v ,

$$G_v = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5} \quad (5.23)$$

şeklinde hesaplanabilir. Kübik yapılar için G_R ,

$$\frac{5}{G_R} = \frac{4}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{3}{C_{44}} \quad (5.24)$$

şeklinde bulunabilir (Nye 1985).

Poisson oranı (ν): Poisson oranı; dışarıdan gelen bir kuvvetten dolayı katı cismin çapının ne kadar küçülüp büyüyeceğini veren orandır. Poisson oranı 0.5'e yaklaştıkça, bulk modülü kayma modülünden daha büyük hale gelir ve malzeme sıkıştırılmaz olarak nitelendirilir. Poisson oranı 1'e yaklaştığında ise malzeme son derece sıkıştırılabilir olurken, kesme gerilmeleri altında şekil değişikliğine karşı direnci artar. Poisson oranını Denklem 5.25'ten;

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad (5.25)$$

olarak hesaplayabiliriz. Ya da bulk modülü ve izotropik kayma modülünü kullanarak, Denklem 5.26'dan da hesaplayabiliriz.

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{(B - \frac{2G}{3})}{(B + \frac{G}{3})} \right] \quad (5.26)$$

Zener anizotropi faktörü (A): Katı malzeme elastik olarak izotrop ise zener anizotropi faktörü 1, değilse 1'den farklı olur. Kübik bir yapı için Zener anizotropi faktörü,

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (5.27)$$

olarak ifade edilir (Zener 1948).

Tüm bu elastik özellikler NdTe bileşiği örnek alınarak Çizelge 5.9'da bir araya getirilmiştir.

Çizelge 5.9 NdTe alaşımı B1, B2 ve B3 yapıları için hesaplanan Young modülü (E), bulk modülü (B), kayma (C') ve izotropik kayma (Shear) modülü (G), Poisson oranı (ν), Zener anizotropi faktörü (A)

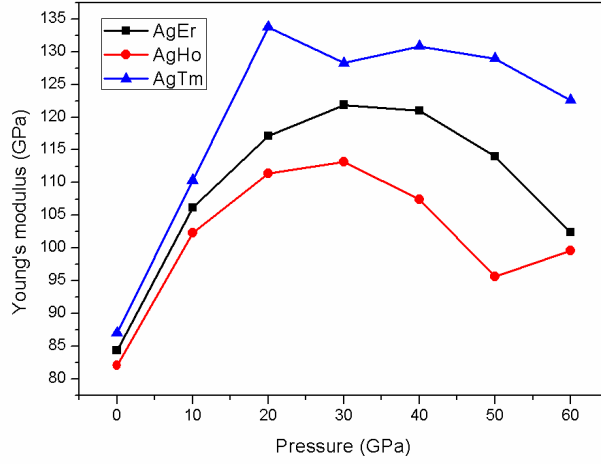
Alaşım	E [GPa]	B [GPa]	C' [GPa]	G [GPa]	ν	A
NdTe (B1)	59.766	57.61	72.425	22.518	0.327	0.103
NdTe (B2)	83.581	58.60	41.703	33.214	0.258	0.684
NdTe (B3)	37.830	36.32	4.615	14.260	0.326	6.270

Çizelge 5.8 ve 5.9'daki verilere göre, kayma modülü bulk modülünden daha büyük bir değerde olduğu için NdTe alaşımımız sıkıştırılabilir bir özellik göstermektedir.

Zener anizotropi faktörü ise 1'den farklı olduğu için elastik olarak anizotrop özellik gösterir.

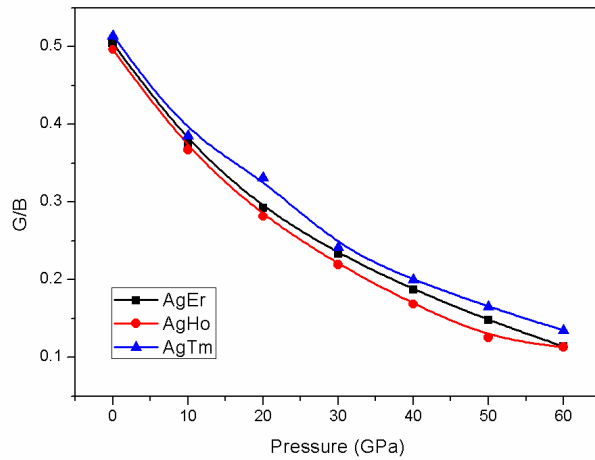
Kayma modülüne karşı kristalin kararlılığını karakterize eden Poisson oranı NdTe (B1) alaşımı için 0.327 elde edilmiştir. Tipik metaller için bu değer 0.33 iken, iyonik-kovalentler için 0.2-0.3 aralığında değişmektedir. Güçlü kovalentler için değer 0.15'in altına düşmektedir (Pugh 1954). Alaşımımız iyonik-kovalent karakterlidir denilebilir.

Elastisite özelliklerine ait parametrelerin basınçla değişimlerini incelemek için örnek olarak AgRE (RE=Ho, Er, Tm) alaşımlarını ele alalım.



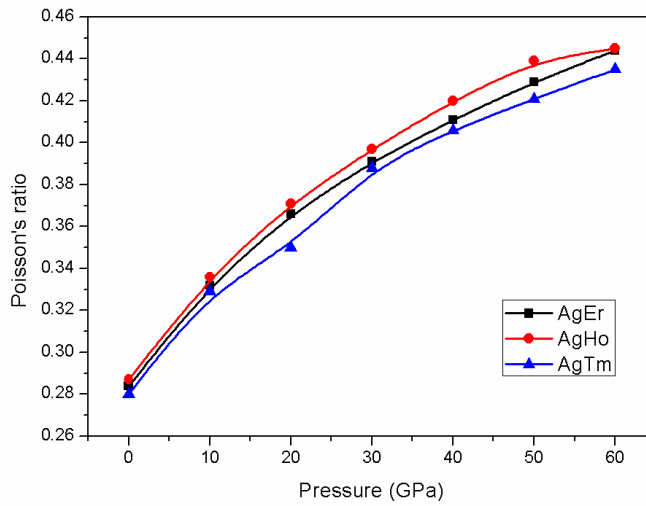
Şekil 5.36 AgRE (RE=Ho, Er, Tm) alaşımları için farklı basınç değerlerinde Young modülü

Şekil 5.36'da AgRE (RE=Ho, Er, Tm) alaşımları için farklı basınç değerlerinde Young modülüne ait değerler gösterilmiştir. Alaşımlardan AgTm 20 GPa'a kadar diğerleri 30 GPa'a kadar Young modülünde artış göstermiştir. AgEr ve AgTm 30 GPa-60 GPa arası bir düşme gösterirken, AgHo alaşımı için 50 GPa'a kadar düşüş saptanmış iken, 50 GPa'dan 60 GPa'a bir artış gözlemlenmiştir.



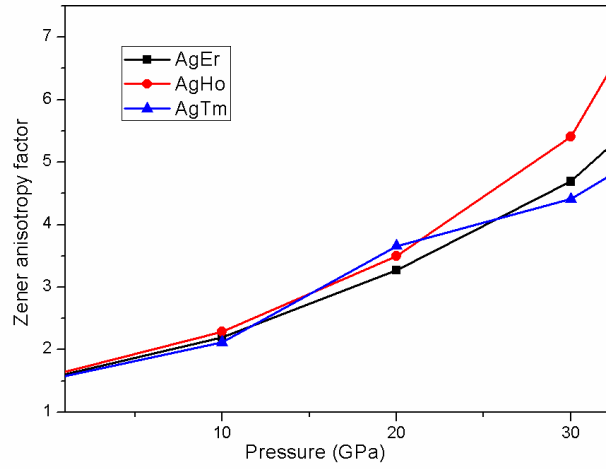
Şekil 5.37 AgRE (RE=Ho, Er, Tm) alaşımları için farklı basınç değerlerinde G/B oranı Şekil 5.37’de AgRE alaşımları için farklı basınç değerlerinde (0 GPa-60 GPa aralığında) G/B oranı irdelenmiştir. Üç alaşım içinde basınç arttıkça G/B oranı (Pugh ratio) düşmüştür. Dolayısıyla; basınç arttıkça sıkıştırılabilirlik ve esneklik azalmıştır.

G/B (shear modülü G ’nin bulk modülü B ’ye bölümü) malzemenin sertlik ve esnekliği hakkında bilgi vermektedir. Eğer $G/B < 0.5$ ise; malzeme esnek özellik göstermektedir. Eğer $G/B > 0.5$ ise, malzeme sert özellik göstermektedir (Pugh 1954). Sıfır basınçta, G/B oranı için B2-AgHo, B2-AgEr ve B2-AgTm’ye ait değerler sırasıyla 0.50, 0.51 ve 0.52’dir. Şekil 5.37 incelendiğinde, basınç arttıkça ilgili alaşımların esneklikleri (sünek davranışları) artmaktadır.



Şekil 5.38 AgRE (RE=Ho, Er, Tm) alaşımları için farklı basınç değerlerinde Poisson oranı

Şekil 5.38’de AgRE (RE=Ho, Er, Tm) alaşımları için farklı basınç değerlerinde Poisson oranı verilmektedir. Sıfır basınçta 0.28-0.29 aralığında değişmektedir. Bu alaşımlar sıfır basınçta iyonik-kovalent özellik sergilemektedir. Basınç arttıkça Poisson oranı artmaktadır. Kovalent özellikte Poisson oranı arttıkça azalmaktadır.



Şekil 5.39 AgRE (RE=Ho, Er, Tm) alaşımları için farklı basınç değerlerinde Zener anizotropi faktörü

Şekil 5.39’da AgRE (RE=Ho, Er, Tm) alaşımları için farklı basınç değerlerinde Zener anizotropi faktörü değişimi görülmektedir. Basınç arttıkça Zener anizotropi faktörü artmıştır. Basınç arttıkça malzemeler anizotrop hale gelmiştir.

Çizelge 5.10 RuB₂ alaşımı için hesaplanan shear modülü (G), bulk modülü (B), B/G oranı, Young modülü (E) ve Poisson oranı (ν)

Referans	G [GPa]	B [GPa]	B/G	E [GPa]	ν
Bu çalışma	181.8	320.9	1.765	458.8	0.262
Deneysel Ref: Chung vd. 2008	144 ± 18	265 ± 33		366 ± 45	
Teorik Ref: Hao vd. 2011	180.9	332.0	1.835	459.3	0.269

Çizelge 5.10’da RuB₂ alaşımı için hesaplanan shear modülü (G), bulk modülü (B), B/G oranı, Young modülü (E) ve Poisson oranı (ν) değerleri verilmiştir. Değerler incelendiğinde shear modülü deneysel değere yakındır ve diğer teorik çalışmayla uyum içindedir. Hesaplanan bulk modülü, deneysel referans değerinden büyük, teorik referans değerinden küçük bulunmuştur. Ancak yapılan yaklaşımlar dikkate alındığında bu

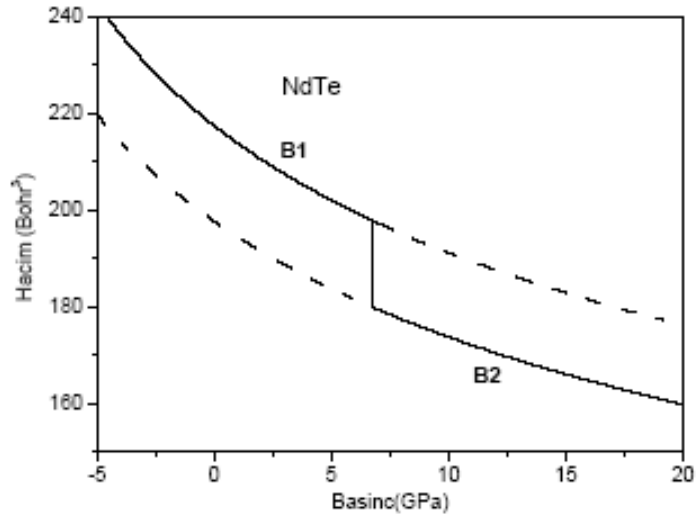
değerlerin uyumlu olduğu kabul edilebilir. Hesaplanan Young modülü deneysel değerden büyük bulunmuştur ancak, bu durum ilk ilkesel çalışmalarda beklenen birşeydir. Ayrıca diğer teorik çalışma ile karşılaştırıldığında değerler birbirine yakın elde edilmiştir. Poisson oranları incelendiğinde değerleri 1'den uzaktır ve sert bir malzemeye ait değerler düşünüldüğünde uyumludur. Hesapladığımız Poisson oranı (0.262) yine diğer teorik çalışmayla (0.269) kıyaslandığında son derece yakındır. Bu da çalışma sırasında yapılan yaklaşım ve hesaplamaların sonuçlarının doğruluğunu göstermektedir.

5.5 Termodinamik Özellikler

Alaşımın termodinamik özellikleri kuasi-harmonik Debye modeli dikkate alınarak incelenmiştir (Blanco vd. 2004). Bu model Gibbs serbest enerjisini, kristalin toplam enerjisi, hidrostatik basınç etkili terim ilavesi ve titreşimsel Helmholtz serbest enerjisi türünden hesaplayarak bulmamızı sağlar.

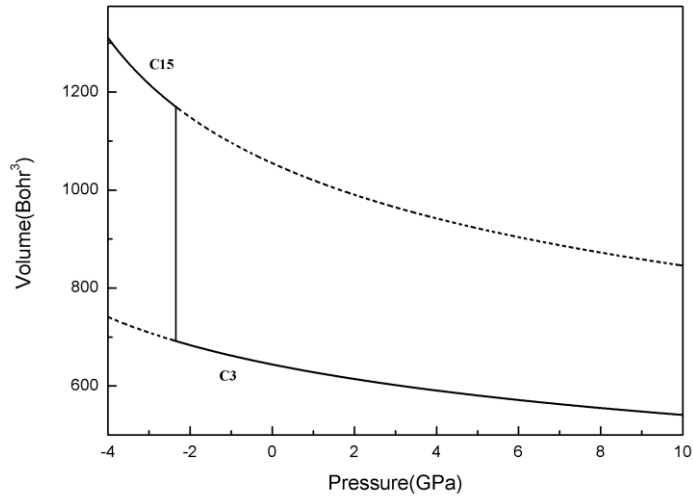
5.5.1 Hacim-basınç ilişkisi

Hacim, bulk modülü, lineer termal genleşme katsayısı ve ısı kapasitesi gibi termodinamik özellikleri veren parametrelerin basınç ve sıcaklıkla değişimleri incelenmiştir. NdTe alaşımı için 0 K sabit sıcaklıkta uygulanan çeşitli basınç değerlerine karşılık gelen hacimdeki değişimler Şekil 5.40'da sunulmuştur.



Şekil 5.40 NdTe alaşımı için hacmin basınçla değişimi

Şekil 5.40'tan NdTe alaşımı için B1 kristal yapıdan B2 kristal yapıya geçiş basıncının 6.57 GPa değerinde olduğu görülmektedir. Basınç arttıkça hacmin azaldığını söylemek mümkündür.



Şekil 5.41 Nd₂Te alaşımı için hacmin basınçla değişimi

Şekil 5.41'de Nd₂Te alaşımı için hacmin basınçla değişimi verilmiştir. Nd₂Te alaşımı C15 kristal yapısından C3 kristal yapısına -2.27 GPa değerinde bir yapısal faz geçişi gözlemlenmiştir. Beklenildiği gibi basınç arttıkça hacimde azalma görülmektedir.

5.5.2 Debye sıcaklığı, erime sıcaklığı ve ses hızlarının hesaplanması

Debye sıcaklığı θ_D ile simgelenmektedir. Debye sıcaklığı ile kristaldeki fonon durumları, ısısal ve elektriksel iletkenlik hakkında bilgi edinilebilmektedir. Debye sıcaklığı katıların bağlarının yapısına bağlıdır. Esneklik katsayısı büyük olan katılarda (elmas gibi) en büyük, esneklik katsayısı küçük olan katılarda (kurşun gibi) ise küçüktür. Bütün bunlar gösteriyor ki; θ_D , katının fiziksel özelliklerinin değiştiği kritik bir sıcaklıktır. Bu çalışmada Debye sıcaklığı, erime sıcaklığı ve ses hızları elastik sabitleri kullanılarak belirlenmiştir. Debye sıcaklığı Denklem 5.28'den bulunabilir (Christman 1988):

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (5.28)$$

Denklem 5.28'de bulunan $\hbar$ indirgenmiş Planck sabiti ($=h/2\pi$), k Boltzmann sabiti, N_A Avogadro sayısı, v_m ortalama ses hızı, n bileşikteki atom sayısı, M bileşiğin kütlesi ve ρ ($=M/V$) yoğunluktur.

Denklem 5.29'da v_m ortalama ses hızı ifade edilmiştir (Anderson 1963).

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{1/3} \quad (5.29)$$

Burada, v_t enine dalganın hızı ve v_l boyuna dalganın hızıdır. Enine dalganın hızı Denklem 5.30 ile verilmiştir (Screiber vd. 1973).

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (5.30)$$

Boyuna dalganın hızı ise;

$$v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad (5.31)$$

Denklem 5.31'den bulunur (Screiber vd. 1973). Denklem 5.30 ve 5.31'de bulunan G kayma modülü ve ρ yoğunluk ve B bulk modülüdür.

Erime sıcaklığı, ampirik bir bağıntı olan $T_m = 553 + (591/\text{Bar})C_{11} \pm 300\text{K}$ kullanılarak hesaplanmıştır (Johnston vd. 1996).

Çizelge 5.11'de NdTe bileşiği için B1, B2 ve B3 yapıda hesaplanan ses hızları, Debye sıcaklığı ve erime sıcaklığı değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.11 NdTe alaşımı için B1, B2 ve B3 yapıda hesaplanan ses hızları, Debye sıcaklığı ve erime sıcaklığı

Alaşım	Yapı	Referans	v_l [m/s]	v_t [m/s]	v_m [m/s]	θ_D [K]	T_m [K]
NdTe	B1	Bu çalışma	3541.2	1795.1	2012.1	495.442	1483±300
NdTe	B1	Deneysel Ref.: Lin vd.1965					2300
NdTe	B2	Bu çalışma	1815.2	1036.4	1151.7	375.764	1250±300
NdTe	B3	Bu çalışma	2813.9	1428.5	1601.1	136.110	809±300
Nd ₂ Te	C3	Bu çalışma	2561.6	1148.4	1295.4	71.639	725±300

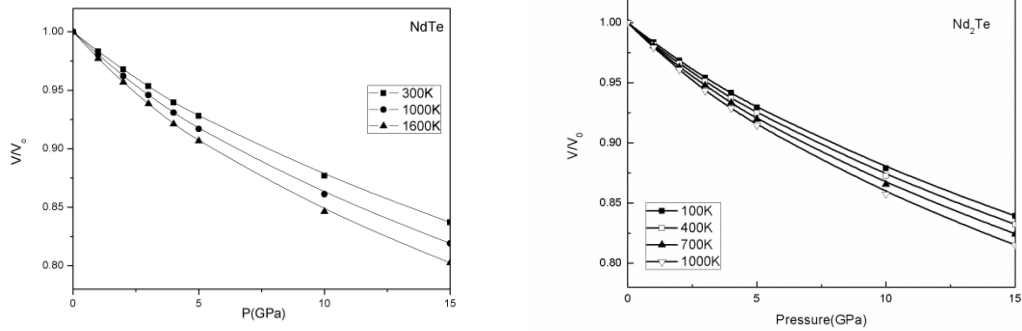
Nd elementi için debye sıcaklığı (θ_D) literatürden 163 K olarak bulunmuştur. Te elementi için debye sıcaklığı (θ_D) 153 K olarak bulunmuştur. Her bir elementin (Nd ve Te) hegzagonal yapıda olduğu dikkate alınırса bileşiğin kübik yapıda hesaplanan debye sıcaklığından farklı olması beklenen bir sonuçtur. Nd ve Te elementleri için erime sıcaklıkları sırasıyla 1294 K ve 722.66 K'dir.

Çizelge 5.1'den görülebileceği gibi NdTe alaşımı için erime sıcaklığı $\sim 1483 \pm 300$ K dolaylarındadır. Nd ve Te elementlerinin erime sıcaklıkları bu değerden küçüktür. (<http://www.ptable.com/?lang=tr> 2013). Boyuna, enine ve ortalama ses hızları literatürde bir çalışma olmadığından kıyaslanamamıştır.

Çizelge 5.12'den de görülebileceği gibi Nd₂Te alaşımı için boyuna ses hızı 2561.6 m/s, enine ses hızı 1148 m/s, ortalama ses hızı 1295.4 m/s, Debye sıcaklığı 71.639 K ve erime sıcaklığı $\sim 725 \pm 300$ K civarında hesaplanmıştır.

5.5.3 Bazı termodinamik özelliklerin sıcaklık-basınç ilişkisi

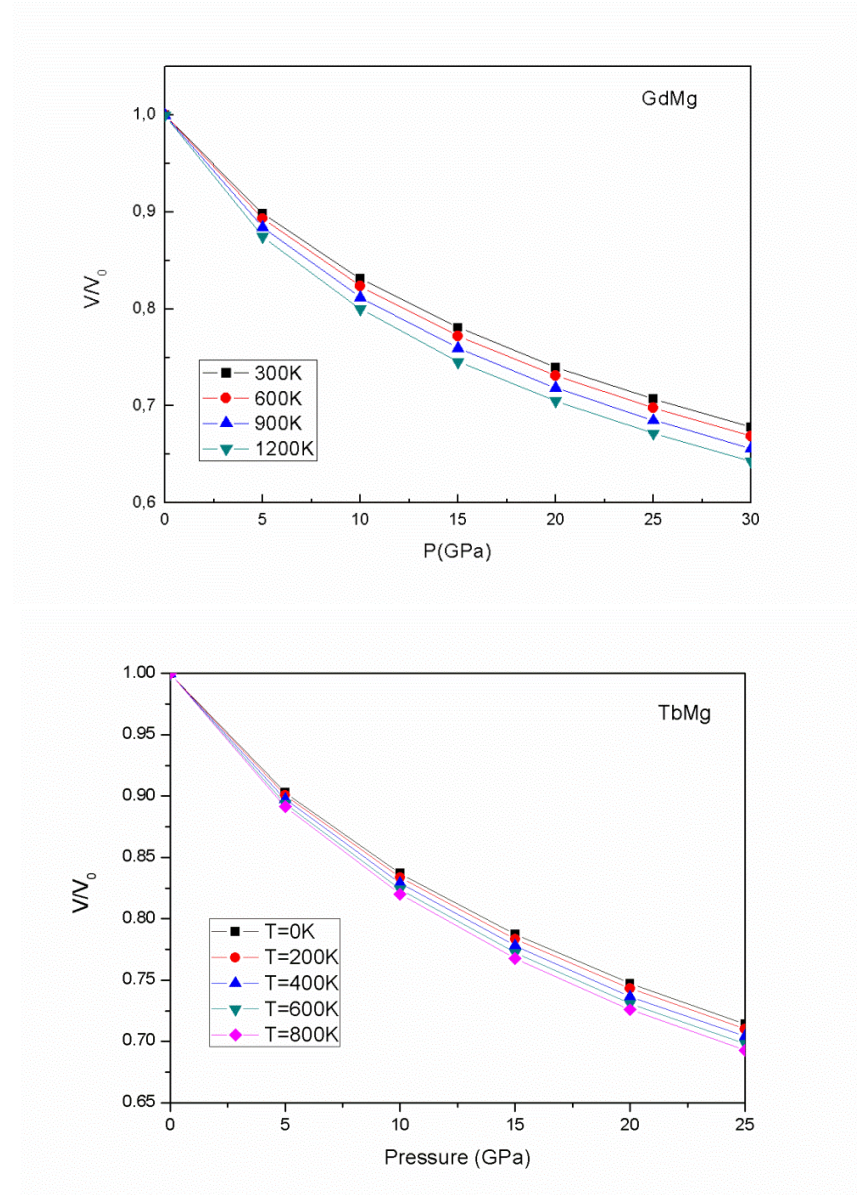
GIBBS kodu kullanılarak elde edilen termodinamik özelliklerden V/V_0 oranı, bulk modülü, lineer termal genleşme, Debye sıcaklığı ve ısı kapasitesinin basınç ve sıcaklıkla değişimleri de bu tez çalışması kapsamında ele alınmıştır.



Şekil 5.42 NdTe ve Nd₂Te alaşımlarının V/V_0 oranının basınçla değişimi

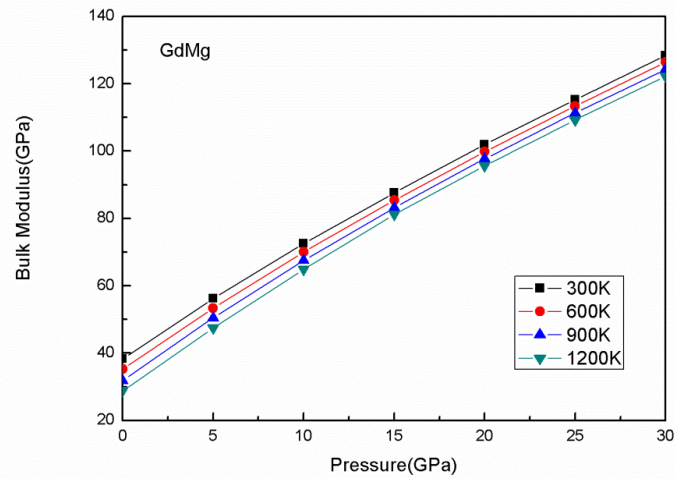
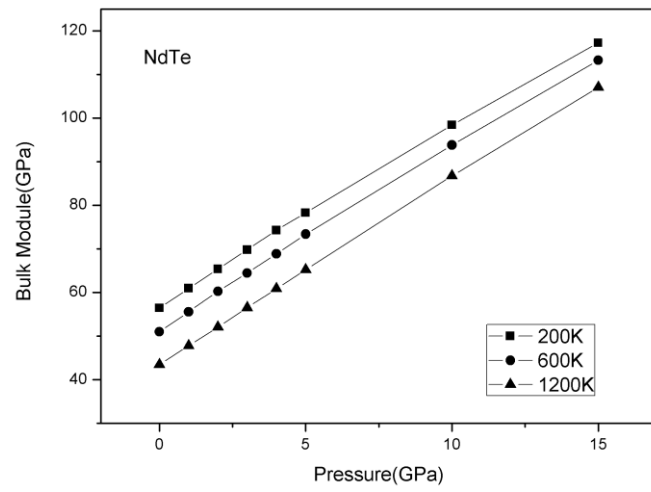
Şekil 5.42'de NdTe ve Nd₂Te alaşımlarının V/V_0 oranının basınçla değişim grafiği sunulmuştur. Bu alaşımlar için termodinamik hesaplamalar yapılırken kararlı durumdaki kristal yapıya ait parametreler dikkate alınmıştır. NdTe alaşımı B1 kristal yapısı ve Nd₂Te alaşımı C15 kristal yapısı kararlı durumları için termodinamik özellikler incelenmiştir. Şekil 5.42'de NdTe alaşımı için B1 yapıda 300 K, 1000 K ve 1600 K

sıcaklıklarında V/V_0 oranının basınçla değişim grafiği verilmiştir. Grafiğe göre; V/V_0 oranı azalırken basıncın arttığı görülmüştür. Sıcaklık arttıkça V/V_0 oranının azaldığı görülmüştür. Nd_2Te alaşımı için C15 yapıda 100 K, 400 K, 700 K ve 1000 K sıcaklıklarında V/V_0 oranının basınçla değişim grafiği verilmiştir. Basınç arttıkça hacimsel değişimin azaldığı görülmüştür. Sıcaklık arttıkça hacimsel değişim oranının azaldığı da görülmüştür.



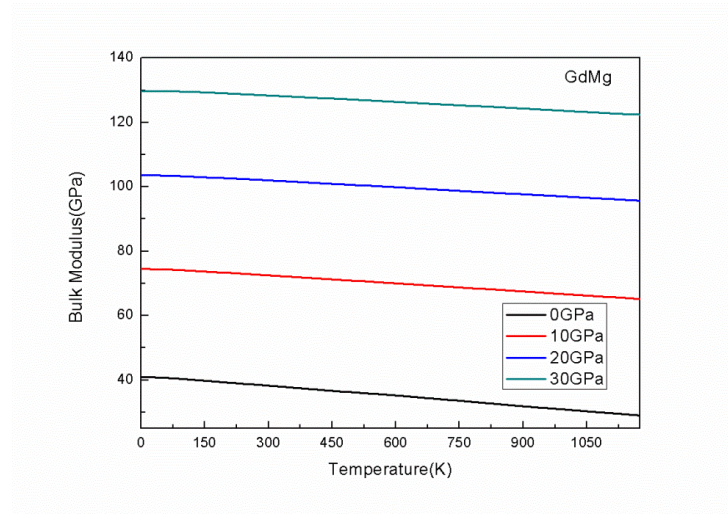
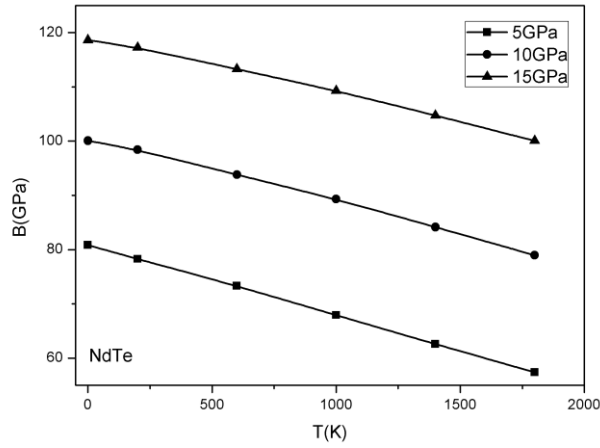
Şekil 5.43 GdMg ve TbMg alaşımlarının V/V_0 oranının basınçla değişimi

Şekil 5.43'te GdMg ve TbMg alaşımlarının B2 kristal yapısı için hesaplanan V/V_0 oranının basınçla değişim grafikleri verilmiştir. GdMg alaşımına ait eğrilere bakıldığında 300 K, 600 K, 900 K ve 1200 K değerleri dikkate alınarak V/V_0 oranının basınç ile değişimi incelendiğinde bu oranın basınç arttıkça azaldığı görülmektedir. Sıcaklık arttıkça hacimsel değişim de azalmıştır. TbMg için çizilen grafik incelendiğinde 0 K, 200 K, 400 K, 600 K ve 800 K sıcaklıklarında hacimsel değişim basınç ve sıcaklık arttıkça azalmıştır.



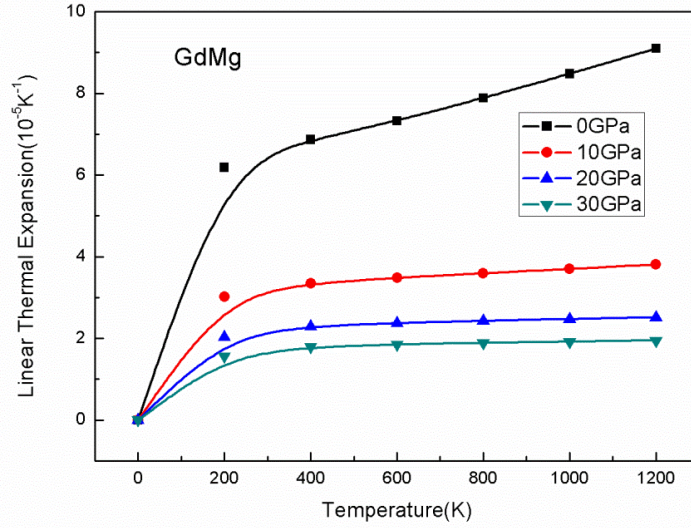
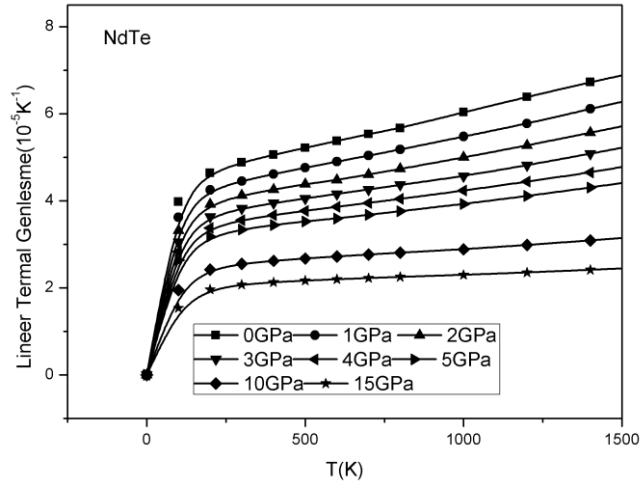
Şekil 5.44 NdTe ve GdMg alaşımlarının bulk modüllerinin basınçla değişimi

Şekil 5.44'te kristalin dış kuvvetlere karşı verdiği tepkinin bir ölçüsü olan bulk modülünün $T=200$ K, 600 K ve 1200 K sıcaklıklarında NdTe alaşımı için ve $T=300$ K, 600 K, 900 K ve 1200 K sıcaklıklarında GdMg alaşımı için basınçla değişim grafikleri verilmiştir. Basınç değerleri arttıkça bulk modülünün de arttığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık arttıkça bulk modülünün azaldığı görülmüştür.



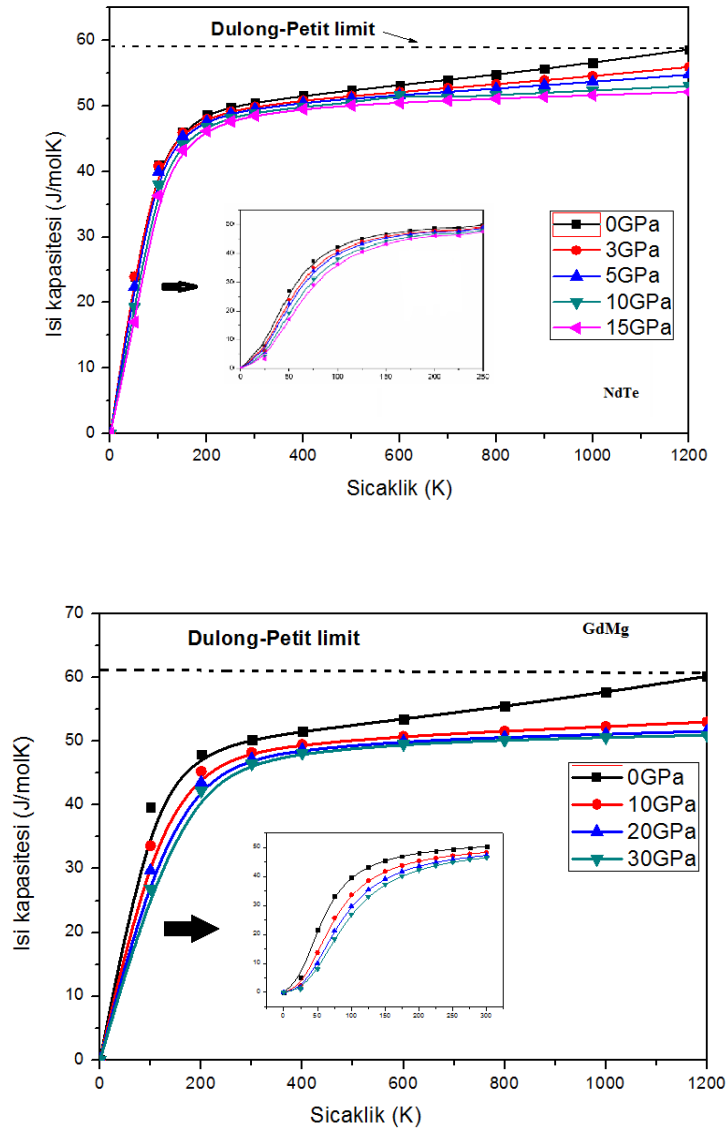
Şekil 5.45 NdTe ve GdMg alaşımlarının bulk modüllerinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 5.45'te NdTe alaşımı için B1 yapıda bulk modülünün 5GPa, 10GPa ve 15GPa basınç değerlerinde ve GdMg alaşımı için B2 yapıda bulk modülünün 0GPa, 10GPa, 20GPa ve 30 GPa basınç değerlerinde sıcaklıkla değişimi Şekil 5.45'te verilmiştir. Sıcaklık arttıkça bulk modülünün azaldığı gözlemlenmiştir. Sıcaklıkla azalırken basınç arttığında bulk modülünün arttığı görülmüştür.



Şekil 5.46 NdTe ve GdMg alaşımlarının lineer termal genleşme sıcaklık değişimi

Şekil 5.46’da NdTe ve GdMg alaşımlarının lineer termal genleşme katsayısının farklı basınç değerlerinde sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Örnek olarak verilen alaşımlardan NdTe alaşımının B1 yapıda farklı basınçlarda ($P= 0 \text{ GPa}, 1 \text{ GPa}, 2 \text{ GPa}, 3 \text{ GPa}, 4 \text{ GPa}, 5 \text{ GPa}, 10 \text{ GPa}$ ve 15 GPa) lineer termal genleşmenin katsayısı arttıkça doğru orantılı olarak sıcaklık değerlerinin de arttığı görülmektedir. GdMg alaşımının B2 yapıda farklı basınçlarda ($P= 0 \text{ GPa}, 10 \text{ GPa}, 20 \text{ GPa}$ ve 30 GPa) lineer termal genleşmenin katsayısı arttıkça doğru orantılı olarak sıcaklık değerlerinin de arttığı görülmektedir.



Şekil 5.47 NdTe ve GdMg alaşımlarının ısı kapasitesi sıcaklık değişimi

Şekil 5.47’de NdTe ve GdMg alaşımlarının kararlı kristal yapısı için ısı kapasitesinin değişen basınçla sıcaklık değişimleri verilmiştir. Grafiklere göre basınç arttıkça ısı kapasitesi azalmakta, sıcaklık arttıkça ısı kapasitesi de artarak Dulong-Petit limitinde NdTe alaşımı için 59 J/molK değerinde GdMg alaşımı için 61 J/molK değerinde sabitlenmektedir. Çizilen bu grafikler incelendiğinde düşük sıcaklıklarda, ısı kapasitesi (C_v) T^3 yaklaşımını sağlamaktadır.

5.6 Optiksel Özellikler

Optik özellikler günümüz teknolojisinde çağımızın en çok gereksinim duyulan fiziksel özellikleri arasında uygulama olarak ilk sırada yer almaktadır. Örnek olarak, yaptığımız çalışmada oP_{12} -tip ortorombik kristal yapısında RuB_2 alaşımının 0.12 eV değerinde dolaylı bir band aralığına sahip olduğunu gördük. Band aralığına sahip yarıiletken malzememizin optiksel özelliklerini inceledik. Optik özelliklerin hesaplanabilmesi için CASTEP paket programı kullanılmıştır. Kesilim enerjisi 750 eV'a arttırılmıştır ve $12 \times 12 \times 14$ k-noktası seçilmiştir. Kor iyonları ve elektronlar arası etkileşimler Troullier-Martins (Troullier ve Martins 1991) hacim-korunumlu potansiyelimsiler ile simule edilmiştir. Yakınsama kriteri için atomlar arası en büyük Hellmann-Feynman kuvveti 0.01 eV/Å, maksimum gerilme 0.02 GPa ve maksimum iyonik yerdeğiştirme miktarı 5.0×10^{-4} Å olarak alınmıştır.

Optik özellikler scissors (makas) yaklaşımı altında incelenmiştir. Bunun sebebi; yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile yapılan hesaplamalarda değiş-tokuş enerjisinin süreksizliği hesaplamalarda karışıklık yaratmaktadır. Band aralığının deneysel sonuçlarla uyumlu hale getirmek için bu yaklaşım yapılmalıdır. Kohn-Sham denklemleri sistemin temel durum özelliklerini belirlemek için kullanılmaktadır ve hesaplamalara katılan işgal edilmemiş iletim bandlarının hiçbir fiziksel anlamı yoktur. Bu bandlar tek-parçacık durumları olarak optik özellik hesaplamalarında kullanıldığında bir band aralığı problemi ortaya çıkmaktadır. Optik soğurma çok düşük enerjilerde başladığından (Hughes ve Sipe 1996) temel durum enerjilerinin uyarılmış spektruma uygulanması enerji bandlarının yeniden düzenlenmesini gerektirir (Wang ve Klein 1981). Optik özellikler RuB_2 alaşımının oP_{12} -tip ortorombik kristal yapısında 0 GPa, 25 GPa ve 50 GPa basınç değerlerinde hesaplanmıştır ve ilgili grafikler çizdirilmiştir.

5.6.1 Dielektrik Fonksiyon

Optik özelliklerin en başında dielektrik fonksiyon gelmektedir. Bunun nedeni; bir kristalin optiksel tepkisi frekansa bağlı kompleks dielektrik fonksiyonu ile belirlenebilir (Pearson 1972). Dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\varepsilon_1(\omega)$ ve imajiner kısmı $\varepsilon_2(\omega)$ ile ifade edilmektedir. Dielektrik fonksiyonu Denklem 5.32'deki gibi ifade edebiliriz.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (5.32)$$

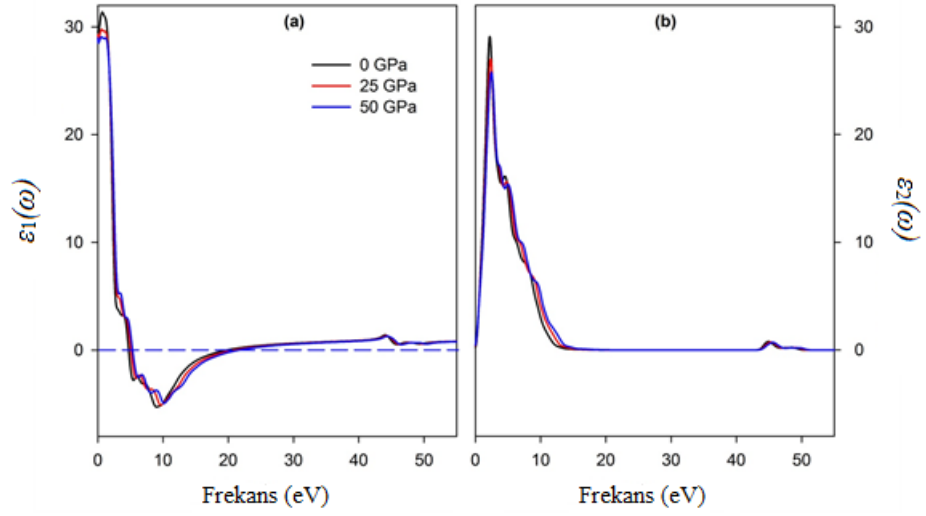
Kramer–Kroning eşitlikleri kullanılarak Denklem 5.32'den dielektrik fonksiyonun reel kısmı olan $\varepsilon_1(\omega)$ elde edilir:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} M \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega \quad (5.33)$$

Denklem 5.33'te M integral sabitidir. Dielektrik fonksiyonun imajiner kısmı olan $\varepsilon_2(\omega)$ dolmuş ve dolmamış dalga fonksiyonları arasındaki momentum matris elemanlarından elde edilir. Denklem 5.34'te dielektrik fonksiyonun imajiner kısmı olan $\varepsilon_2(\omega)$ sunulmuştur.

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{n,n'} \left| \langle kn | p | kn' \rangle \right|^2 f(kn)(1 - f(kn')) \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \quad (5.34)$$

Denklem 5.34'te V birim hücrenin hacmi, e elektronun yükü, m kütlesi, $|kn\rangle$ kristalin dalga fonksiyonu, $f(kn)$ Fermi-Dirac dağınım fonksiyonu ve $\hbar\omega$ gelen fotonun enerjisidir. n dolu olmayan dalga fonksiyonu durumlarına ve n' dolu dalga fonksiyonu durumlarını temsil etmektedir.



Şekil 5.48 RuB₂ alaşımasının farklı basınçlarda dielektrik fonksiyonunun:
a. reel kısmı, b. imajiner kısmı

Frekans bağımlı fonksiyonlarla ilişkili olan statik dielektrik fonksiyonunun 0 GPa, 25 GPa ve 50 GPa basınç değerlerinde reel kısmı Şekil 5.48.a ve dielektrik fonksiyonun imajiner kısmı Şekil 5.48.b'de sunulmuştur. RuB₂ alaşımasının dengedeki örgü sabitlerinde optik parametreler 0 eV'tan 50 eV'a kadar değer almaktadır. Dielektrik fonksiyonun reel kısmının temel pikleri 2.0 eV, 5.0 eV, 7.0 eV, 10.0 eV ve 45.0 eV civarındadır.

Şekil 5.48.a'da gösterildiği statik dielektrik sabitinin değerleri $\epsilon_1(0)$ 0, 25 ve 50 GPa'da sırasıyla 30.0, 29.0 ve 28.0'dir.

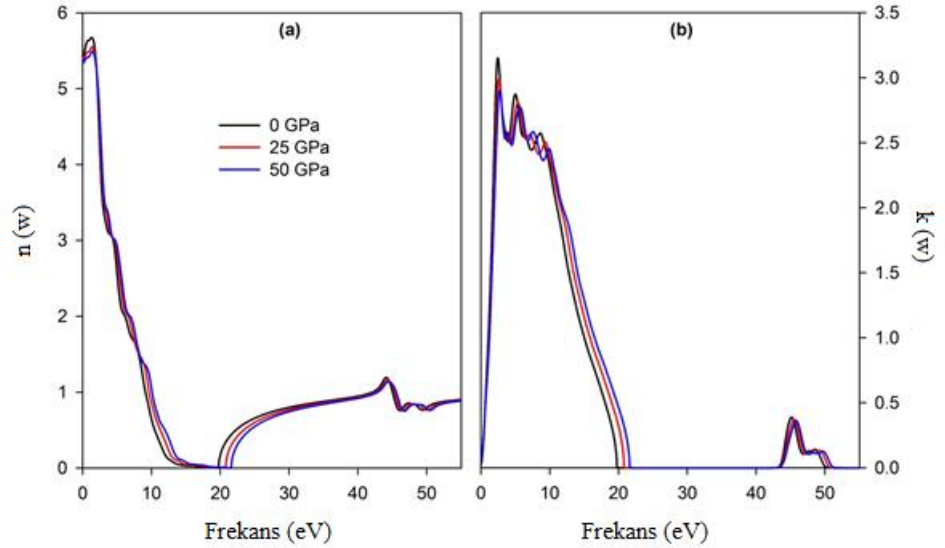
Öncelikle dielektrik fonksiyonun imajiner kısmının baskın temel piki 0 GPa'da 2.0 eV civarında oluşmuştur. 2.0 eV'tan sonra, dielektrik fonksiyonun imajiner kısmı 15.0 eV'a azalmıştır ve son olarak 45.0 eV'ta farklı bir pik daha vardır. Basınç altında; ana ve yerel pikler kaymıştır ve maksimum pik noktalarının yerleri değişmiştir.

5.6.2 Kırılma indisi

Bir malzemenin kırılma indisi, aynı malzemede yol kateden ışığın veya diğer elektromanyetik dalgaların boşlukta yol kateden ışığa göre ne kadar yavaş ilerlediğini gösteren bir katsayıdır. Çoğunlukla n ile gösterilmektedir. Frekansa bağımlı kırılma indisi ise $n(\omega)$ ile gösterilmektedir (Hecht 2001). Kırılma indisinin frekansa bağımlı denklemi Denklem 5.35'te verilmiştir.

$$n(\omega) = \left(\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}{2}} \right)^{1/2} \quad (5.35)$$

Şekil 5.49 a'da RuB₂ alaşımına ait kırılma indisi verilmiştir. Şekilden görülebileceği gibi statik kırılma indisi değerleri $n(0)$ 0, 25 ve 50 GPa değerleri için sırasıyla 5.5, 5.4 ve 5.3'tür. Kırılma indisi genellikle 20 eV değerine kadar azalmıştır ve artan frekansla birlikte 50 eV'a kadar artmıştır.



Şekil 5.49 RuB₂ alaşımının: a. kırılma indisi, b. sönüm katsayısı

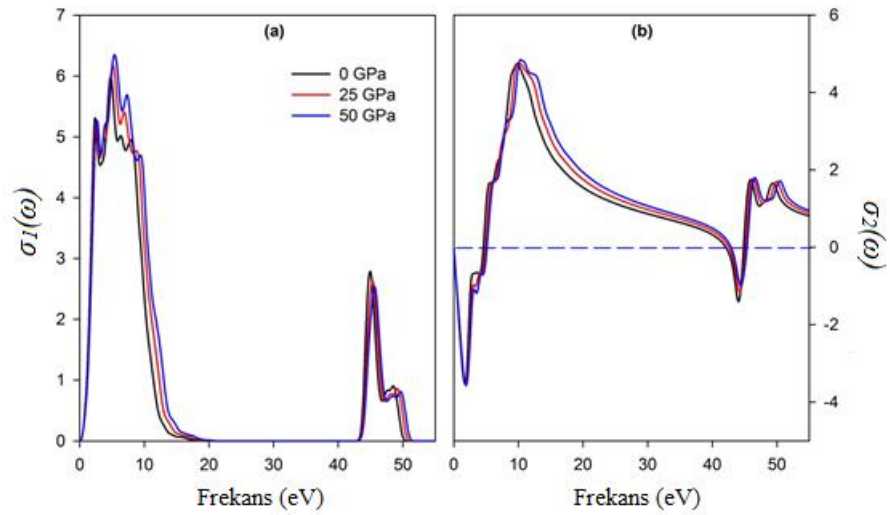
5.6.3 Sönüm katsayısı

RuB₂ alaşımı için farklı basınç değerlerinde sönüm katsayılarıda hesaplanmıştır. Şekil 5.49 (b)'de sönüm katsayısı verilmiştir. Temel pik 3.0 eV civarında bulunmaktadır. Basınç arttıkça belirgin pikler azalmıştır ve yüksek frekans değerlerine doğru kaymıştır. Sönüm katsayısı Denklem 5.36 ile ifade edilmektedir.

$$k(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right)^{1/2} \quad (5.36)$$

Denklem 5.36'da frekansa bağımlı sönüm katsayısı $k(\omega)$ ile gösterilmektedir.

5.6.4 Optiksel iletkenlik

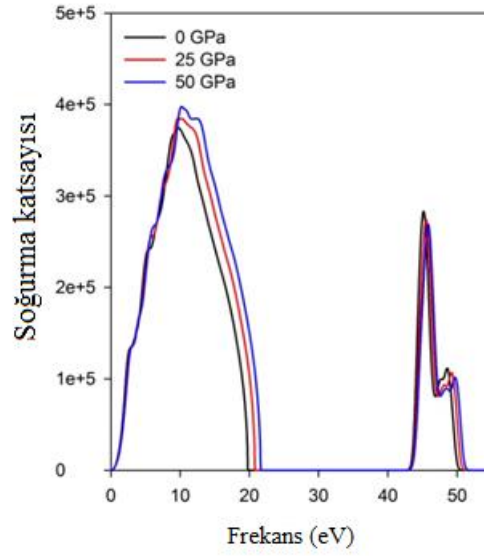


Şekil 5.50 RuB₂ alaşımının optiksel iletkenliği a. reel kısmı ve b. imajiner kısmı

RuB₂ alaşımının optiksel iletkenliği Şekil 5.50.a ve b'de reel ve imajiner kısımlarıyla sunulmuştur. Reel kısmı için (Şekil 5.50.a) $\sigma_1(\omega)$ maksimum optiksel iletkenlikler,

0 GPa, 25 GPa ve 50 GPa için sırasıyla 6.5, 6.3 ve 5.9'dur. İmajiner kısmı için (Şekil 5.50 b) $\sigma_2(\omega)$ minimum optiksel iletkenlik 0 GPa, 25 GPa ve 50 GPa için 1.0 civarındadır. Basınç arttıkça optiksel iletkenlik yüksek frekans değerlerine doğru kaymaktadır.

5.6.5 Soğurma katsayısı



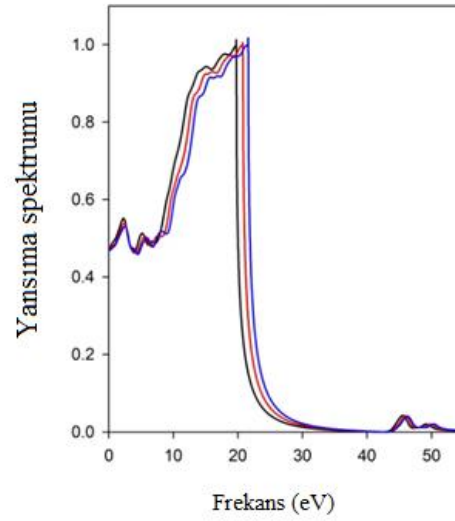
Şekil 5.51 RuB₂ alaşımının soğurma katsayısı

Frekansların fonksiyonu olarak soğurma katsayısı eğrileri 0, 25 ve 50 GPa basınçlarında Şekil 5.51'de gösterilmiştir. 50 GPa basınç değerinde frekansın maksimum piki 11.0 eV ve soğurma katsayısı $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ civarındadır. Basınç değeri arttıkça maksimum piklerde artma görülmüştür. Basınç 50 GPa iken, soğurma maksimum değer alır ve ikinci maksimum nokta 45 eV'ta oluşur. Düşük frekans bölgesinde (yarıiletken ve yalıtkanların karakteristiklerinin belirlendiği kısımda) soğurma katsayısı hızlı bir şekilde artmaktadır.

5.6.6 Yansıma spektrumu

Yansıma spektrumu $R(\omega)$ 'nın frekansa bağlı kırılma indisi ve sönüm katsayısı türünden Denklem 5.37'de verilmiştir.

$$R(\omega) = \left(\frac{(n(\omega) - 1)^2 + k(\omega)^2}{(n(\omega) + 1)^2 + k(\omega)^2} \right) \quad (5.37)$$



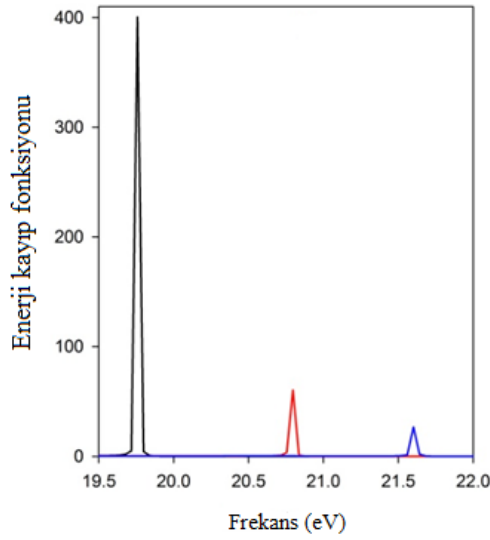
Şekil 5.52 RuB₂ alaşımının yansıma spektrumu

RuB₂ alaşımının yansıma fonksiyonu $R(\omega)$ Şekil 5.52'de gösterilmiştir. Farklı basınç değerlerinde üç yansıma spektrumu vardır. Pik değerleri basınç arttıkça artmıştır. Yüksek basınç değerleri uygulandıkça pikler yüksek frekanslara doğru kaymaktadır. 0, 25 ve 50 GPa basınçta hesaplanan maksimum yansıma değerlerine karşılık gelen frekanslar 22.0, 23.0 ve 24.0 eV olarak sırasıyla verilmiştir.

5.6.7 Enerji kayıp fonksiyon

Reel ve imajiner dielektrik fonksiyonlar türünden enerji kayıp fonksiyonu $L(\omega)$, Denklem 5.38’de verilmiştir.

$$L(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \right) \quad (5.38)$$



Şekil 5.53 RuB₂ alaşımının enerji kayıp fonksiyonu

Enerji kayıp fonksiyonun ana piki plazma frekansı ω_p olarak adlandırılır. Enerji kayıp fonksiyonu Şekil 5.53’te farklı basınç değerleri için çizdirilmiştir. 0, 25 ve 50 GPa basınç değerleri için plazma frekanslarının pikleri sırasıyla; 19.75, 20.80 ve 21.60 eV’tadır. Malzeme plazma frekansının üzerinde dielektrik davranış, plazma frekansının altında ise metalik özellik gösterir. Ortorombik kristal yapıda RuB₂ alaşımı için kayıp fonksiyon; basınç arttıkça azalmaktadır.

5.7 Manyetik Özellikler

Manyetik özellikler malzemelerin en ilgi çekici özelliklerinden biridir. Teknolojik olarak bu özelliklerin bilinmesinin önemi vazgeçilmez bir büyüklüğe sahiptir. Bu tez çalışmasında, manyetik özellikler SPRKKR (Spin Polarized Relativistic Korringa-Kohn-Rostoker) kodu kullanılarak incelenmiştir (Huhne vd. 1998). Paket program hakkında genel bilgi ve çalıştırılması ile ilgili notlar EK 1 ve EK 2’de sunulmuştur.

Manyetik hesaplamalar relativistik spin-yoğunluk-fonksiyoneli-teorisi (SDFT) kullanılarak yapılmıştır. Bir spin-polarize sistem için hesaplamalar Kohn-Sham-Dirac Eşitliğine dayanmaktadır. Denklem 5.39’da bu hamiltoniyen verilmiştir (MacDonald ve Vosko 1979, Ramana ve Rajagopal 1979):

$$\left[\frac{c}{i} \vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla}_i + \frac{1}{2} (1 - \beta) c^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E \Psi_i(\vec{r}) \quad (5.39)$$

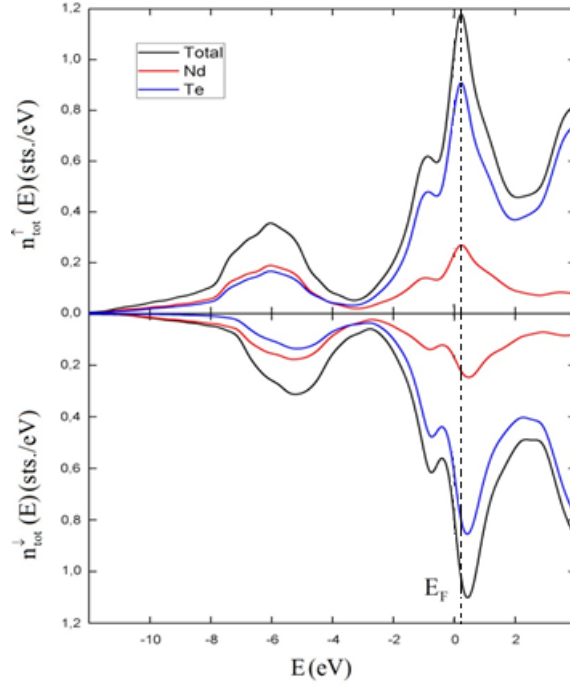
Burada c ışık hızı, E enerji ve Ψ_i dalga fonksiyonudur.

Hesaplamalarda atomik Rydberg birimleri kullanılmıştır. $\hbar = 1, m = 1/2, e^2 = 2$ olarak alınmıştır.

Manyetik özelliklerin incelenmesinde NdTe alaşımı B1 kristal yapısı dikkate alınmıştır. Örgü parametresi, a , SPRKKR programı ile hesaplandığında 11.864 a.u. olarak bulunmuştur. Yaklaşık 6.280 Å değerine karşılık gelmektedir. VASP paket programı kullanılarak yapılan hesapta örgü sabiti 6.367 Å olarak bulunmuştur. Deneysel olarak elde edilen değer ise 6.278 Å’du (Imamalieva vd. 2008). Yapılan hesaplamaların sonucu incelendiğinde örgü sabiti deneysel değerine yakın bulunduğu görülmüştür.

5.7.1 Spin durum yoğunluğu

Spin durum yoğunluğu manyetik bir malzemenin analiz edilmesinde en önemli parametrelerden birisidir. Bu yoğunluk spin-yukarı ve aşağı durumları incelenerek açıklanabilir.



Şekil 5.54 NdTe (B1) alaşımı için spin polarize durum sayıları

SPRKKR ASA (Atomic Sphere Approximation) metod (Skriver ve Mertig 1990) kullanılarak NdTe (B1) alaşımı için yapılan hesaplamaların sonucu XMGRACE paket programı kullanılarak çizdirilmiştir. Şekil 5.54'te NdTe (B1) alaşımı için spin polarizasyon etkili yapılan hesaplama için elde edilen kısmi ve toplam DOS durumlarının sayısı bulunmaktadır. Fermi seviyesi 0.38 eV olarak program tarafından seçilmiştir. Spin-yukarı durumda ana pikin 1.1 sts./eV değerinin üzerine yükseldiği kolaylıkla görülmektedir. Spin aşağı durumda ana pik 1.2 sts./eV'tur. Nd ve Te atomlarının oluşturduğu durumlar sayısı ayrı olarak incelendiğinde, Te durumlarının spin-yukarı durumda daha fazla toplam durum sayısını arttırdığı söylenebilir.

Çizelge 5.12’de Nd ve Te elementleri için hesaplanan enerji seviyeleri ve R^2 değerleri vardır.

Çizelge 5.12 Nd ve Te elementleri için enerji ve R^2 değerleri

	Nd (Z=60)		Te (Z=52)	
Seviye	Enerji (Ry)	R^2 (a.u.) ²	Enerji (Ry)	R^2 (a.u.) ²
1S	-3.18×10^3	7.60×10^{-4}	-2.32×10^3	1.04×10^{-3}
2S	-5.14×10^2	1.19×10^{-2}	-3.55×10^2	1.69×10^{-2}
2P*	-4.87×10^2	8.75×10^{-2}	-3.33×10^2	1.25×10^{-2}
2P	-4.49×10^2	1.00×10^{-2}	-3.13×10^2	1.38×10^{-2}
3S	-1.11×10^2	8.11×10^{-2}	-7.08×10^1	1.18×10^{-1}
3P*	-9.99×10^1	7.61×10^{-2}	-6.16×10^1	1.23×10^{-1}
3P	-9.22×10^1	8.34×10^{-2}	-5.79×10^1	1.21×10^{-1}
4S	-2.22×10^1	4.17×10^{-1}	-1.21×10^1	6.61×10^{-1}
3D*	-7.16×10^1	6.76×10^{-2}	-4.16×10^1	1.03×10^{-1}
3D	-7.00×10^1	6.97×10^{-2}	-4.08×10^1	1.05×10^{-1}
4P*	-1.77×10^1	4.43×10^{-2}	-8.96	7.33×10^{-1}
4P	-1.61×10^1	4.84×10^{-2}	-8.24	7.87×10^{-1}
5S	-3.04	2.44	-1.20	4.93
4D*	-8.78	5.72×10^{-1}	-3.20	1.09
4D	-8.49	5.89×10^{-1}	-3.09	1.12
5P*	-1.85	3.15	-5.70×10^{-1}	8.25
5P	-1.63	3.52	-5.12×10^{-1}	9.38
6S	-3.42×10^{-1}	2.47×10^1		
4F*	-2.24×10^{-1}	1.82		

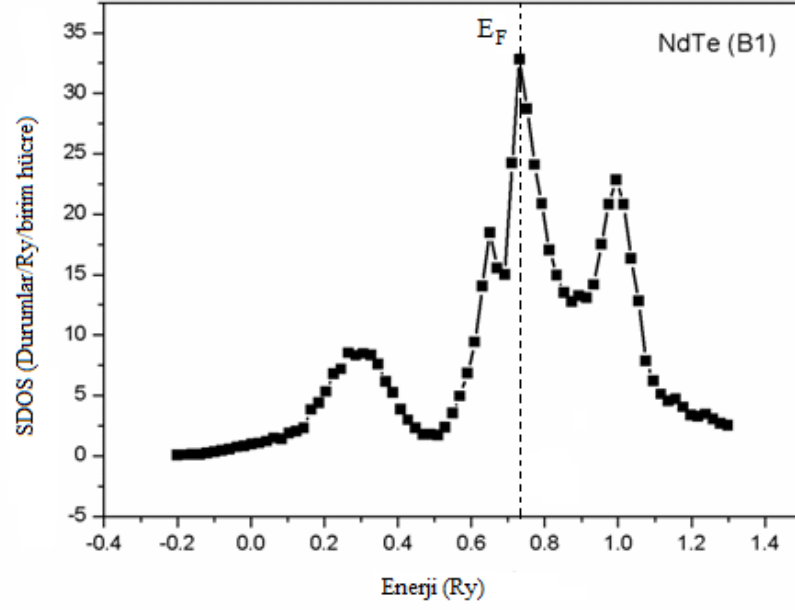
Çizelge 5.12’de verilen değerler incelendiğinde enerji seviyesi arttıkça enerji değerlerinin azaldığı ve yarıçapın karesinin arttığı gözlenmektedir.

Kuantum sayıları dikkate alınarak yapılan LMTO metod kullanılarak elde edilen enerji Nd ve Te için ayrı ayrı Çizelge 5.13’te verilmiştir.

Çizelge 5.13 Nd ve Te elementleri için kuantum sayılarıyla birlikte enerji değerleri

	n l j	E (Ry)
Nd	1 s 1/2	-3181.271
Nd	2 s 1/2	-512.063
Nd	2 p 1/2	-484.512
Nd	2 p 3/2	-446.325
Nd	3 s 1/2	-108.560
Nd	3 p 1/2	-96.780
Nd	3 p 3/2	-89.143
Nd	3 d 3/2	-68.580
Nd	3 d 5/2	-66.925
Nd	4 s 1/2	-18.658
Nd	4 p 1/2	-14.193
Nd	4 p 3/2	-12.501
Nd	4 d 3/2	-5.147
Nd	4 d 5/2	-4.845
Te	1 s 1/2	-2316.237
Te	2 s 1/2	-351.539
Te	2 p 1/2	-329.279
Te	2 p 3/2	-309.130
Te	3 s 1/2	-66.457
Te	3 p 1/2	-57.287
Te	3 p 3/2	-53.532
Te	3 d 3/2	-37.296
Te	3 d 5/2	-36.510
Te	4 s 1/2	-7.809
Te	4 p 1/2	-4.683
Te	4 p 3/2	-3.984

Çizelge 5.14'te enerji değerleri olarak hangi kuantum sayısında hangi enerji seviyesi olduğu kolayca görülebilmektedir.



Şekil 5.55 NdTe (B1) alaşıımı için spin DOS eğrisi

Şekil 5.55'te NdTe (B1) alaşıımı için toplam spin DOS eğrisi gösterilmiştir. 0.74 Rydberg civarında 1. pik ve 1.0 civarında 2. pik yükselmiştir. 0.5-1.0 Rydberg enerji seviyeleri arasında spin katkısı gözle görülür derecede artmıştır. SDOS Nd elementinin 4f uyarılmış durumdan gelen katkısı ve Te elementinin p durumlarından gelen katkısı spin durum yoğunluğu için fazladır.

5.7.2 Manyetik momentler

Manyetik hesaplamalar 22x22x22 k-noktası seçilerek yapılmıştır. İterasyonlar sonucu ASA yaklaşımı ve FP-OP yaklaşımı kullanılarak NdTe B1 kristal yapısı için elde edilen manyetik moment değerleri çizelge 5.13 ve 5.14’te sunulmuştur.

Toplam manyetik momente katkı belli bir iterasyona kadar Nd baskın olup spin momentlerinden geldiği, iterasyon sayısı arttıkça bunun sonucu olarak ölçüm doğruluğunu artırıp yaklaşım yapıldıkça manyetizasyona katkının yörüngesel manyetik momentlerden de geldiğini görmek mümkündür. Ortalama manyetik momentlerin karşılaştırılması çizelge 5.14’te verilmiştir.

Çizelge 5.14 NdTe (B1) alaşımına ait manyetik moment değerleri

Referans	Manyetik moment (μ_B/atom)
Bu çalışma	3.74
Deneysel Ref.: Papamentellos vd. 1974	3.54
Teorik Ref.: Shankar vd. 2012	3.58

Çizelge 5.14’ten manyetik moment değerlerine baktığımızda hesaplamamızın iyi bir sonuç verdiğini ve deneysel çalışma ve diğer nümerik hesaplamaya yakın bir sonuç olduğu görülmektedir. Aradaki fark, diğer teorik çalışmada farklı bir yöntem kullanılmış olmasındandır.

Çizelge 5.15’te Nd ve Te elementleri için spin ve orbital manyetik moment değerleri SPRKKR paket programı ASA (Atomic Sphere Approximation) ve FP-OP (Full-Potential Orbital Polarization) farklı yaklaşımlar kullanılarak elde edilmiştir.

Çizelge 5.15 NdTe (B1) alaşımı için spin ve orbital manyetik momentler

SPRKKR	Nd		Te		Toplam	
	μ_{spin}	μ_{orb}	μ_{spin}	μ_{orb}	μ_{spin}	μ_{orb}
ASA	2.195	0.073	0.430	0.060	2.625	0.133
FP-OP	2.085	0.051	0.320	0.046	2.405	0.097

Çizelge 5.15 incelenecek olursa, bulunan sonuçlar Nd ve Te için yaklaşımlar farklı bile olsa değerler arasındaki fark azdır. Çizelge 5.14'te verilen μ_{spin} ve μ_{orb} hesaplamaları için kullanılan formüller sırasıyla Denklem 5.40 ve Denklem 5.41'de verilmiştir (Ebert vd. 1988).

$$\mu_{spin} = -\frac{\mu_B}{\pi} \text{Im} Tr \int^{E_F} dE \int d^3r \beta \sigma_z G(\vec{r}, \vec{r}, E) \quad (5.40)$$

$$\mu_{orb} = -\frac{\mu_B}{\pi} \text{Im} Tr \int^{E_F} dE \int d^3r \beta l_z G(\vec{r}, \vec{r}, E) \quad (5.41)$$

ASA yaklaşımında hesaplanan manyetik moment değerleri FP-OP yaklaşımında hesaplananlara göre biraz daha büyük elde edilmiştir.

6. SONUÇLAR

İkili ve üçlü alaşımlar için yapılan kuantum mekaniksel hesaplamalar, deneysel olarak yapılan çalışmaları desteklemek, bilimsel çalışmalarda, teknolojiye ve günlük hayatta kullanıma ihtiyaç duyulan yeni uygulanabilir malzemeler sunmak için büyük önem teşkil etmektedir. Günümüz teknolojisinde kullanılan malzemeler her geçen gün hızla artmaktadır. Bu artış malzemelerin göstermiş oldukları fiziksel özellikler ile yakından ilgilidir. Malzemelerin temel fiziksel özelliklerinden yapısal, elastik, elektronik, termodinamik, optik ve manyetik özelliklerinin herbiri ayrı bir uygulamalı alanın konusuna girmektedir. Bu bağlamda yapılan bu çalışmalar önemli, destekleyici veya öncüdür. Yapılan bir çalışmayı nümerik olarak desteklemek o sistemin güvenilirliğini arttırmaktadır. Yapılması planlanan bir çalışma için ise ön uygulama niteliği taşımaktadır veya yapılabilirliğinin sorgulanması bakımından önem arz etmektedir.

Bu tez çalışmasının ilk üç bölümünde temel fiziksel bilgilerden bahsedilmiştir. Kristal yapılar, yüksek simetri noktaları v.b. başlıklar incelenmiştir. Ayrıca “Çok Cisim Problemi” ele alınmıştır. Katılardaki temel etkileşimler elektron-elektron ve elektron-iyon etkileşimleri başlıklarında Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinde kullanılan yaklaşımlarla birlikte incelenmiştir. 4. Bölümde tez için kullanılan materyal ve yöntemden kısaca bahsedilmiştir.

NdTe (B1, B2, B3, B8₁ ve NbO), Nd₂Te (C3 ve C15), NdTe₂ (C38), Nd₃Te (Cu₃Au), Nd₃Te₄ (Pt₃O₄) ve TlNdTe₂ (L2₁), magnezyum alaşımlarından GdMg (B2) ve TbMg (B2), gümüşlü nadir yer elementlerinden oluşan alaşımlardan AgHo (B2), AgEr (B2) ve AgTm (B2), kübik perovskite üçlü alaşımlardan SnNNi₃ (E2₁), SbNNi₃ (E2₁) ve PdNNi₃ (E2₁) ve sert bir alaşım olan RuB₂ (oP₁₂) alaşımları için temel fiziksel özellikleri irdelenmiştir. Alaşımların göstermiş oldukları özelliklere göre farklı basınç altında değişimleri de elastik, elektronik ve optik özellikler için dikkate alınarak hesaplamalar bu başlıklar altında uygun alaşımlar için yinelenmiştir. Bulgular ve Tartışma kısmında incelenen alaşımın göstermiş oldukları özelliklere ait sonuçlar şekiller ve çizelgelerle birlikte yorumlanmıştır. Yapılan çalışmalar literatürde bulunan benzer teorik ve deneysel çalışmalarla referanslar halinde çizelgelerde

sunulmuştur ve gerekli durumlarda açıklamalar tez içerisinde yapılmıştır. Yapılan hesaplamalara ait çalışmalar literatüre kazandırılmıştır. NdTe, Nd₂Te, NdTe₂, TlNdTe₂ ve GdMg alaşımlarına ait çalışmalar ulusal ve uluslararası yayınlara dönüştürülmüştür.

KAYNAKLAR

- Aleonard, R., Morin, P., Pierre, J. and Schmitt, D. 1976. Magnetic properties, magnetic structure and crystal field in equiatomic rare earth-magnesium compounds. *J. Phys. F: Metal Phys.*, 6; 7.
- Alexandrov, K.S. and Beznosikov, B.V. 2004. Perovskites. Present and Future. Novosibirsk. pp. 200-201.
- Anderson, O.L. 1963. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants. *J. Phys. Chem. Solids* 24; 909-917.
- Anonymous. 2013. Bilbao Crystallographic Server. Simetri Yüksek Grup ve Altgrup grafikleri Web Sitesi. <http://www.cryst.ehu.es/> Erişim Tarihi: 18.06.2013.
- Ashcroft, N.W. and Mermin, N.D. 1976. Solid State Physics. Harcourt College Publishers, New York. 826 p.
- Bannikov, V.V., Shein, I.R. and Ivanovskii, A.L. 2010. Elastic properties of antiperovskite-type Ni-rich nitrides MNi_3 (M=Zn, Cd, Mg, Al, Ga, In, Sn, Sb, Pd, Cu, Ag and Pt) as predicted from first-principles calculations. *Physica B*, 405; 4615-4619.
- Bastos, C.C., Freire, R.O., Rocha, G.B. and Simas, A.M. 2006. Sparkle model for AM1 calculation of neodymium (III) coordination compounds. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 177; 225–237.
- Blanco, M.A., Francisco E. and Luana V. 2004. GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. *Computer Physics Communications* 158; 57-72.
- Burns, G. 1990. Solid State Physics. Academy Press, Center for Computational Materials Science, Crystal Lattice Structures, London, 712 s.
- Burke, K. and friends. 2007. The ABC of DFT. Department and Chemistry, University of California, <http://chem.ps.uci.edu/~kieron/dft/book/>.
- Buschow, K.H.J. 1979. Intermetallic compounds of rare earths and non-magnetic metals. *Rep. Prog. Phys.*, Printed in Great Britain, 42.
- Chenliang, L., Wang, B., Wang, R., Wang, H. and Lu, X. 2008. First-principles study of structural, elastic, electronic, and optical properties of orthorhombic BiGaO_3 . *Computational Materials Science*, 42; 614–618.
- Christman, J.R. 1988. Fundamentals of Solid State Physics. Wiley, New York.

- Chung, H., Weinberger, M.B., Yang, J., Tolbert, S.H. and Kaner, R.B. 2008. Correlation between hardness and elastic moduli ultraincompressible transition metal diborides RuB₂, OsB₂, and ReB₂. Appl. Phys. Lett. 92; 261904.
- Ciftci, Y.O., Colakoglu, K. and Deligoz, E. 2008. The structural, thermodynamical, elastic, and vibrational properties of LaBi. J.Phys.,Condens. Matter 20; 345202.
- Clark, S.J., Segall, M.D., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Probert, M.I.J., Refson, K. and Payne, M.C. 2005. First principles methods using CASTEP. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials: Vol. 220, Issue 5-6 Computational Crystallography, pp. 567-570.
- Cohen, M.L. and Heine, V. 1970. The fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent application. Solid State Physics, 24: 37-248.
- Cowin, S.C., Yang, G. and Mehrabadi, M.M. 1999. Bounds on the effective anisotropic elastic constants. Journal of Elasticity, 57; 1-24.
- Czerwinski, F. 2011. Magnesium Alloys-Corrosion and Surface Treatments. Publishes by INTEK.
- Dario, A., 2009. PHON: A program to calculate phonons using the small displacement method. Computer Physics Communications, 180; 2622-2633.
- Di Vece, M., van der Erden, A.M.J., van Bokhoven, J.A., Lemaux, S., Kelly, J.J. and Köningsberger, D.C. 2003. X-ray absorption fine structure study of the structural and electronic properties of the GdMg hydride switchable mirror. Phys. Rev. B, 035430.
- Grimvall, G. 1986. Thermophysical Properties of Materials. North-Holland, Amsterdam, 28-29.
- Haasen, P. 1992. Physical Metallurgy. Cambridge University Press, 78, UK.
- Hafner, J. 2008. Ab-Initio Simulations of Materials Using VASP: Density-Functional Theory and Beyond. J. Comput. Chem. 29; 2044–2078.
- Hao, X., Xu, Y. and Gao, F. 2011. Electronic and elastic properties of new semiconducting oP(12)-type RuB(2) and OsB(2). J. Phys.: Condens. Matter. 23; 125501.
- Hecht, E. 2001. Optics, 4th Edition. Addison Wesley, p.360.
- Helal, M.A. and Islam, A.K.M.A. 2011. Elastic, electronic, and optical properties of hypothetical SnNNi₃ and CuNNi₃ in comparison with superconducting ZnNNi₃. Physica B 406; 4564-4568.

- Henkelman, G., Arnaldsson, A., and Jónsson, H. 2006. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density, *Comput. Mater. Sci.* 36; 254-360.
- Hohenberg, P. and Kohn, W. 1964. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136; B864-B871.
- Hughes, J.L.P. and Sipe, J.E. 1996. Calculation Of Second-Order Optical Response in Semiconductors. *Phys. Rev. B*, 53; 10751–10763.
- Huhne, T., Zecha, C. and Ebert, H. 1998. Full-potential spin-polarized relativistic Korringa-Kohn-Rostoker method implemented and applied to bcc Fe, fcc Co, and fcc Ni. *Physical Review B*, Volume 58, Number 16.
- Imamalieva, S.Z., Sadygov, F.M., and Babanly, M.B. 2008. New Thallium Neodymium Tellurides. *Inorganic Materials*. Vol.44, No.9, pp 935-938.
- Johnston, I., Keeler, G., Rollins, R. and Spicklemire, S. 1996. *Solid State Physics Simulations. The Consortium for Upper-Level Physics Software*, Wiley, New York.
- Kaxiras, E. 2003. *Atomic&Electronic Structure of Solids*, ISBN-10 0-521-52339-7, p. 676. Cambridge University Press.
- Kevorkov, D.G., Grobner, J., Fetzer, R.S., Pavlyuk, V.V., Dmytriv, G.S. and Bodak, O.I. 2000. *Basic and Applied Research*, Section 1.
- Kittel, C. 1996. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, 1-19, New York.
- Kohn, W. and Sham, L.J. 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140; A1133-A1138.
- Kresse, G. and Furthmüller, J. 1996 a. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mat. Sci.*, 6; 15.
- Kresse, G. and Furthmüller, J. 1996 b. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54; 11169.
- Landelli, A., 1961. Reactions of dichlorobis (cyclopentadienyl) titanium (IV) with multidentate Schiff bases. In *Rare Earth Research* Edited by E. V. Klever (Mc Millan, New York), 135.
- Li, K., Yang, P. and Xue, D. 2012. Anisotropic hardness prediction of crystalline hard materials from the electronegativity. *Acta Materialia* 60; 35.

- Lin, W., Steinfink, H. and Weiss, E.J. 1965. The Phase Equilibria and Crystal Chemistry of the Rare Earth Group VI Systems. III. Neodymium-Tellurium. *Inorganic Chemistry*, Vol.4; 877-881.
- MacDonald, A.H. and Vosko, S.H. 1979. A relativistic density functional formalism. *J. Phys. C* 12; 2977.
- Marder, M.P. 2010. *Condensed Matter Physics*. A John Wiley & Sons, Inc. Publication, 952s., Hoboken, New Jersey.
- Martin, R.M. 2004. *Electronic Structure*. Printed in the United Kingdom at the University Press, Cambridge.
- Mayer, B., Anton, H., Bott, E., Methfessel, M., Sticht, J. and Schmidt, P.C. 2003. Ab-initio calculation of the elastic constants and the thermal expansion coefficients of Laves phases. *Intermetallics* 11; 23.
- Miller, A.E. and Daane, A.H. 1964. Transition. *TMS-AIME* 250; 568-572.
- Modder, I.W. and Bakker, H.D. 1999. Mechanically induced structural and magnetic property changes of GdMg. *Journal of Alloys and Compounds* 283; 21-25.
- Mogulkoc, Y., Ciftci, Y.O. and Colakoglu, K. 2011. Structural, elastic, electronic and thermodynamic properties Nd₂Te via first principle calculations. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 13; 946-951.
- Mogulkoc, Y., Ciftci, Y.O., Colakoglu, K. and E. Deligoz. 2013. The structural, electronic, elastic, vibration and thermodynamic properties of GdMg. *Solid State Sciences*. 16; 168-174.
- Monkhorst, H. J. and Pack, J. D. 1976. Special Points for Brillouin-zone Integrations. *Phys. Rev. B*, 13; 5188-5192.
- Murnaghan, F. D. 1937. Electronic structure. *Am. J. Math.*, 49; 235.
- Nye, J.F. 1985. *Physical properties of crystals*. Oxford University Press, 20-55, Oxford.
- Ouyang, Y.F., Zhang, B.W., Jin, Z.P. and Liao, S.Z. 1996. The formation enthalpies of rare-earth-4d transition metal alloys and intermetallic compounds. *Z. Metallkd.* 87; 802.
- Pal, S.R., Kumar, S.R. and Rajagopalan M. 2011. Structural, elastic and electronic properties of neodymium chalcogenides (NdX, X = S, Se, Te): first principles study. *Chalcogenide Lett.*, 8; 325.
- Papamentellos, P.S., Fischer, P. and Niggli, A. 1974. Magnetic ordering of rare earth monochalcogenides: I. neutron diffraction investigation of CeS, NdS, NdSe, NdTe and TbSe. *J. Phys. C: Solid State Physics*, 7; 2023.

- Payne, M.C., Teter, M. P., Allan, D.C., Arias, T.A., and Joannopoulos, J.D. 1992. Iterative Minimization Techniques for ab initio Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64; 1045-1097.
- Pearson, W.B. 1972. *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys* (Wiley, NewYork), Table 4-4, p 151.
- Perdew, J.P. and Burke, K. 1996. Comparison shopping for a gradient-corrected density functional, *Int. J. Quant. Chem.* 57; 309-319.
- Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. 1996. Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77; 3865-3868.
- Perdew, J.P. and Wang, Y. 1992. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45; 13244.
- Perdew, J.P. and Zunger, A. 1981. Self-interaction correction to density-functional approximations for many electrons systems. *Phys. Rev. B*, 23; 5048-5079.
- Phillips, J.C. and Kleinman, L. 1959. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. *Phys. Rev.*, 116; 287-294.
- Ptable, 2013. Dinamik Periyodik Tablo. Web Sitesi. <http://www.ptable.com/?lang=tr>. Erişim Tarihi: 27.05.2013.
- Pugh, S.F. 1954. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Phil. Mag.* 45; 823.
- Ramana, M.V. and Rajagopal A.K. 1979. Relativistic spin-polarized electron gas. *J. Phys. C* 12; 845.
- Reid, F.J., Matson, L.K., Miller, J. F. and Himes, R.C. 1964. High pressure band structures and structured stability of EuS. *J. Phys. Chem. Solids*, 25; 969.
- Rusz, J., Turek, I. and Divis, M. 2006. Ab initio calculations of Curie temperatures in GdX compounds. *Journal of Alloys and Compounds* 408-412; 930-933.
- Screiber, E., Anderson, O.L. and Soga, N. 1973. *Elastic constants and their measurements*. McGraw-Hill, Newyork.
- Shankar, A., Rai, D.P., Sandeep, and Thapa, R.K. 2012. Structural, electronic, magnetic and optical properties of neodymium chalcogenides using LSDA+*U* method *J. Semicond.* 33; 8.
- Sholl, D.S. and Steckel, J.A. 2009. *Density Functional Theory. A Practical Introduction*, Wiley Publication, p238, New Jersey, ISBN 978 0 470 37317 0.

- Simunek, A. and Vackar, J. 2006. Hardness of covalent and ionic crystals: first-principle calculations. *Phys. Rev. Lett*, 96; 085501.
- Simunek, A. 2007. How to estimate hardness of crystals on a pocket calculator. *Phys. Rev. B*, 75; 172108.
- Skriver, H.L. and Mertig, I. 1990. Electron-phonon coupling in the rare-earth metals. *Phys. Rev. B* 41; 6553.
- Slater, J.C. 1937. Wave functions in a periodic potential, *Physical Review*, 51; 846-851.
- Sun, J., Zhou, X.F., Fan, Y.F., Chen, J. and Wang, H.T. 2006. *Phys. Rev. B*, 73; 045108.
- Tao, X., Ouyang, Y., Liu, H., Feng, Y., Du, Y., Jin, Zh., Guo, X., He, J. and Tian, Y. 2008. First-principles study of electronic structure and optical properties of heterodiamond BC₂N. *Solid State Commun.*, 148; 314.
- Tao, X., Chen, H., Li, X., Ouyang, Y. and Liao, S. 2011. The mechanical, electronic structure and thermodynamic properties of B2-based AgRE studied from first-principles. *Phys. Scr.* 83; 045301.
- Togo, A., Oba, F. and Tanaka, I. 2008. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures. *Phys. Rev. B* 78; 134106.
- Troullier, N. and Martins, J.L. 1991. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B* 43; 1993-2006.
- Uehara, M., Uehara, A., Kozawa, K. and Kimishima, Y. 2009. New Antiperovskite-Type Superconductor ZnN_yNi₃. *J. Phys. Soc. Jpn.* 78; 033702.
- Villars, P. and Calvert, L.D. 1985. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* (ASM, Metals Park, OH).
- Wallace, D.C. 1972. *Thermodynamics of Crystals*, John Wiley and Sons, New York, 58-83.
- Wang, C.S. and Klein, B.M. 1981. First-principles electronic structure of Si, Ge, GaP, GaAs, ZnS, and ZnSe. II. Optical Properties. *Phys. Rev. B*, 24:3417–3429.
- Wang, R., Wang, S., Wu, X., Yao, Y. and Liu, A. 2010. Ab initio calculations on the third-order elastic constants for selected B₂-MgRE (RE = Y, Tb, Dy, Nd). *Intermetallics* 18, 2472-2476.
- Wang, R., Wang, S. and Wu, X. 2011. *Ab initio* study of the thermodynamic properties of rare-earth-magnesium intermetallics MgRE (RE= Y, Dy, Pr, Tb). *Phys. Scr.* 83, 065707.

- Wang, R., Wang, S., Yao, Y., Liu, L. and Wu, X. 2012. The temperature-dependent elastic properties of B2-MgRE intermetallic compounds from first principles. *Physica B*, 407, 96-102.
- Wang, J., Yip, S., Phillpot, S.R. and Wolf, D. 1993. Crystal instabilities at finite strain. *Phys. Rev. Lett.*, 71:4182-4185.
- Wu, X., Wang, R., Wang, S. and Liu, L. 2011. Generalized-stacking-fault energy surfaces for B2-MgRE (RE=Y, Dy, Pr, Tb) intermetallic compounds: Ab initio calculations. *Physica B* 406, 967-971.
- Wu, Y. and Hu, W. 2007. Elastic and brittle properties of the B2-MgRE (RE = Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) intermetallics. *The Eur. Phys. J. B* 57, 305-312.
- Wyckoff, R.W.G. *Crystal structures*. New York: Interscience Publishers, 1963, 1: 85.
- Zener, C. 1948. *Elasticity and anelasticity of metals*. University of Chicago Press, 711, Chicago.

EKLER

EK 1 SPRKKR Paket Programı Hakkında Genel Bilgi

EK 2 SPRKKR Paket Programının Çalıştırılması

EK 1: SPRKKR Paket Programı Hakkında Genel Bilgi

SPRKKR paket programı; spin-polarize rölativistik Korringa-Kohn-Rostoker Green fonksiyonları methodunu kullanan bir paket programdır.

SPRKKR paket programı Linux işletim sistemli bilgisayarlar gerektirmektedir. Grafiksel kullanıcı arayüzü olarak XBAND paket programı kurulmuş olmalıdır. Paralel bağlı bilgisayarlar kullanılacaksa gerekli kaynak kodu dosyalar MPI olarak düzenlenmelidir. Tüm kütüphaneler (BLAS, LAPACK, v.b.) çalışılacak bilgisayara eklenmelidir. Fortran derleyicilerin kurulmuş olması gerekmektedir.

SPRKKR paket programı birden fazla programı farklı görevler için kullanır. Bu programlar ve görevleri şunlardır:

kkrsf : Bu program sadece SCF (Self-Consistent-Field) hesaplamaları için kullanılmaktadır.

kkrgen : Bu program genel amaç oluştuktan sonra çeşitli görevlere göre tanımlanıp kullanılır. Örneğin DOS hesabının yaptırılması gibi.

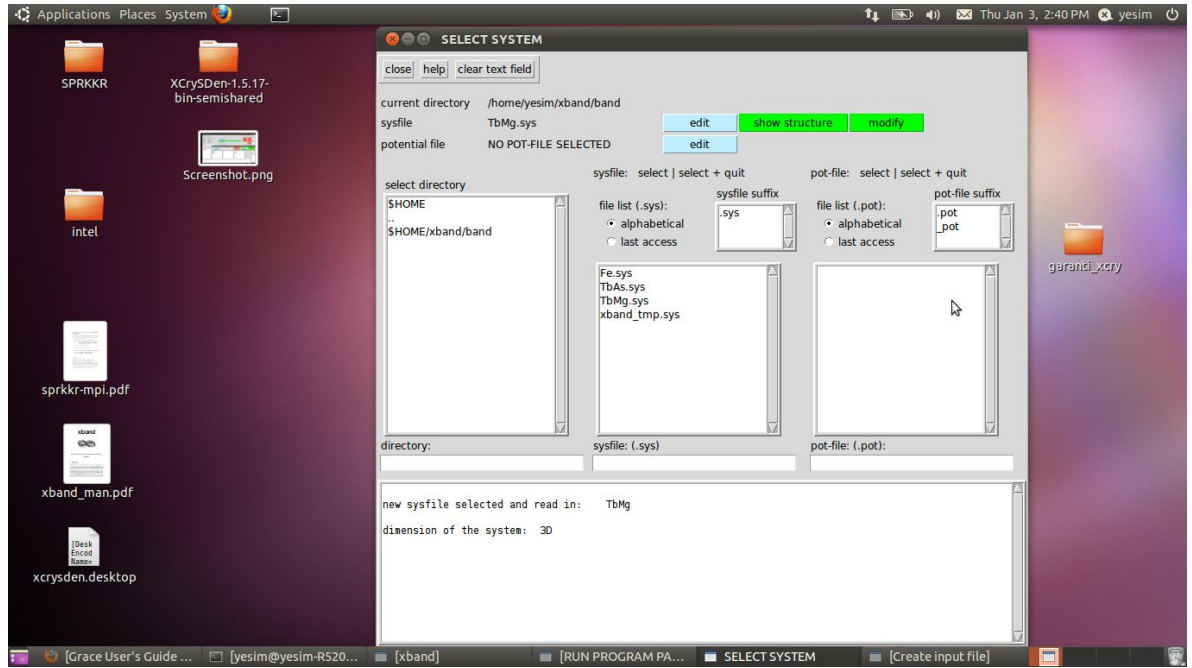
clugen : Bu programın kkrgeinden tek farkı farklı bir matris olan tau matrisini dikkate alarak hesaplama yapmasıdır. Kkrgeinin kullandığı BZ-toplama yığın yaklaşımını kullanmaktadır.

kkrch : Bu program fonksiyonların lineer tepkilerinin sayısını hesaplamaya izin vermektedir.

kkrsf, kkrge, clugen ve kkrchi SPRKKR programları için genel bir INPUT dosyası oluşturulur. Bu dosya minimum şekilde olmalıdır. Çünkü temel olan gerekli bilgi potansiyel dosyasında oluşturulmaktadır. Potansiyel dosyası atomik potansiyellerin yanı sıra sistemle ilgili tüm bilgiyi geometrik ve atomik konfigürasyonu içermektedir.

EK 2: SPRKKR Paket Programının Çalıştırılması

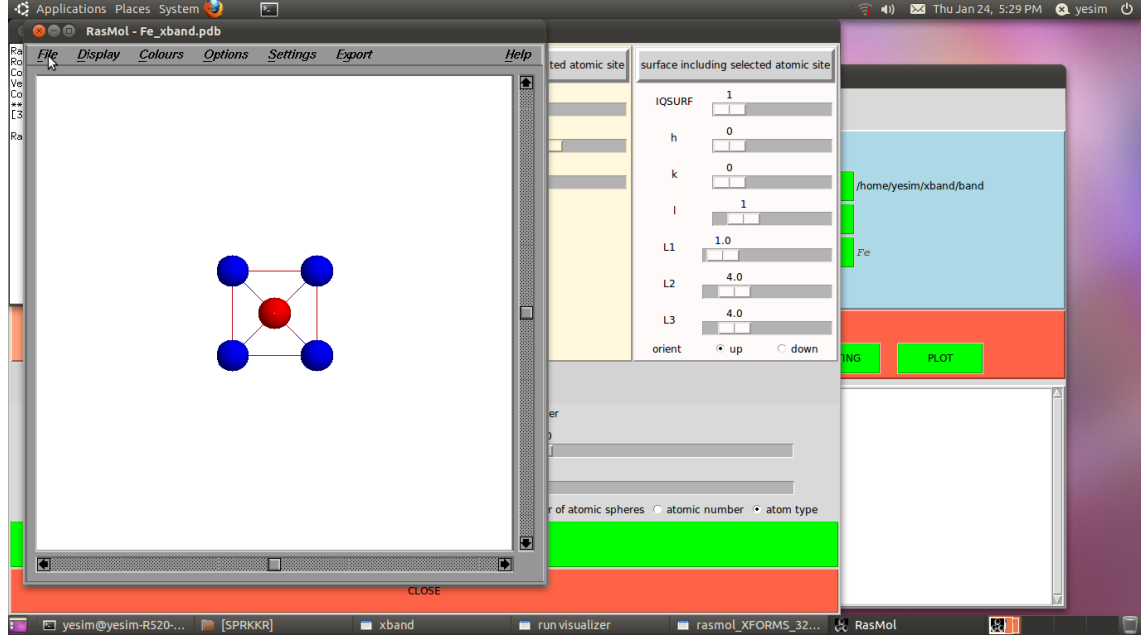
Şekil 1’de XBAND programına ait giriş kısmını görmekteyiz. Gerekli yapıların kurulumu ve sistemin belirlenmesi, seçilmesi vb. işlemler için çeşitli butonlar bulunmaktadır. İlk olarak Create System’ın seçilmesi gerekmektedir. Sistemin seçilmesi ve oluşturulması için 6-7 aşamalı işlem gerekmektedir.



Şekil 1 Oluşturulan sistemin seçilmesi

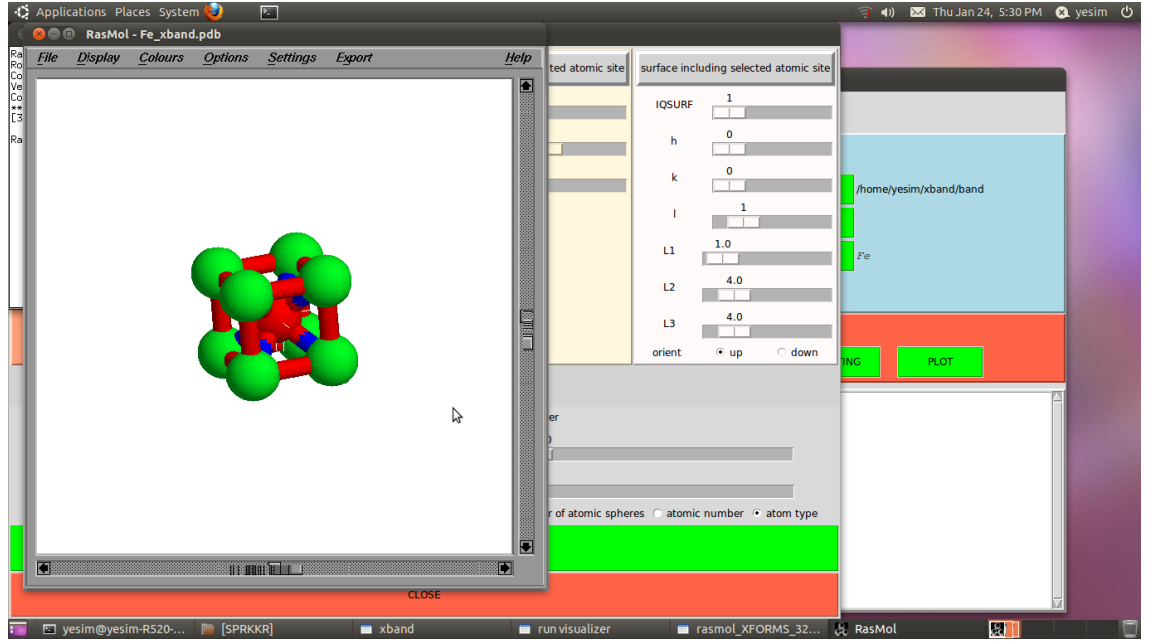
Şekil 1’de oluşturulan sistemin seçimi kolaylıkla yapılır. XBAND arayüzü açıldıktan sonra SPRKKR çalıştırılmadan önce CREATE SYSTEM seçilmelidir ve sistem oluşturulmalıdır. Çalışılmak istenen kristal yapı istenilen malzemenin türü ve özelliklerine göre aşama aşama oluşturulur. Bu aşamaların arasında örgü parametrelerinin değerleri, uzay grubu, uzay numarası, kristal yapının simetrisi, Wigner-seitz hücresi, Fe sistemi, Fe.sys isimli klasörün seçilmesi ile sistem ve ilgili seçilen uzay grubu ve diğer özelliklerle birlikte kullanılmaya başlanacaktır. Oluşturulan sistemin ilgili örgü parametrelerine bağlı olarak hacim merkezli Fe sisteminin kristal yapısı Şekil 2’de görülmektedir. Rasmol programı ve XCrysden programları

kurulmuştur. Şekil 2’de bulunan demire ait yapı rasmol programı yardımıyla çizdirilmiştir.



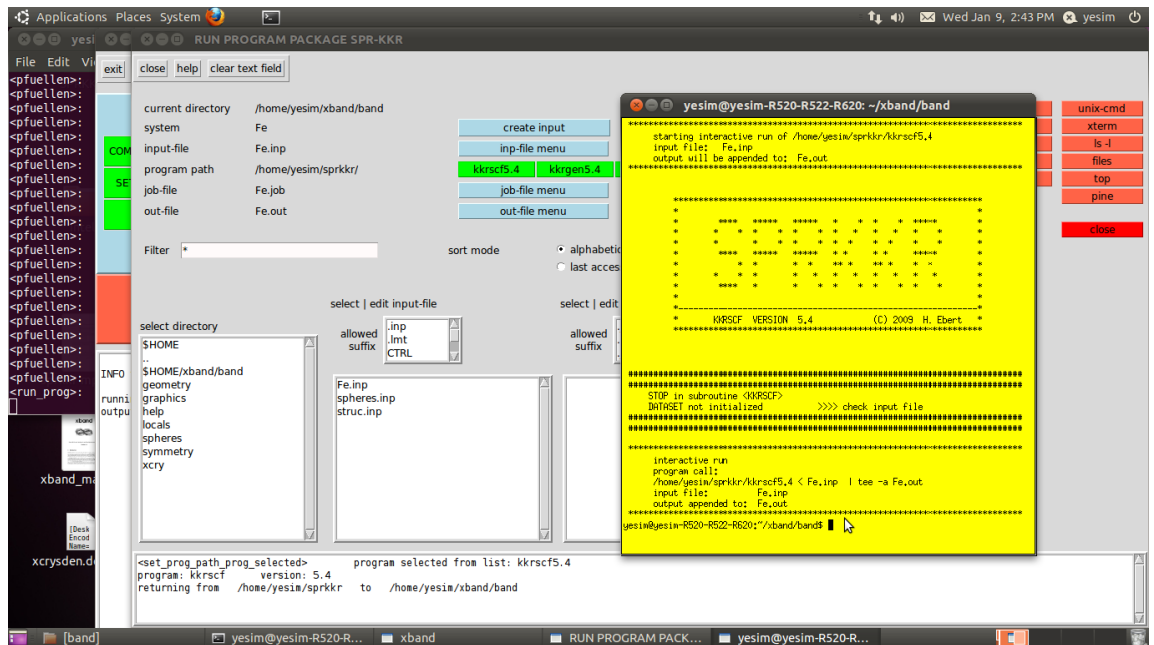
Şekil 2 Rasmol kullanılarak kristal yapının çizimi

Seçilen sisteme göre çizdirilen kristal yapı ve ilgili parametreler kullanılarak hesaplamaları yapılacak bileşik optimize edilir ve optimizasyonu tamamlanmış kristal yapıya ait ilgili görünüm, Şekil 3’teki gibidir.



Şekil 3 RasMol kullanılarak kristal yapının çizimi

İlgili dosyalardan, program yolu tanımlanarak oluşturulan verilerle SPRKKR programının çalıştırılması sağlanmıştır (Şekil 4).



Şekil 4 SPRKKR programının çalışır durumdaki görüntüsü

Örnek olarak hazırlanan demir sistemine ait Fe.inp isimli girdi dosyası Şekil 5'te sunulmuştur.

```
CONTROL DATASET = Fe
        POIFIL  = Fe.pot
        PRINT   = 0

SIRCONST ETA= 0.35  RMAX=2.9  GMAX=3.3

TAU      BZINT= POINTS  NKTAB= 250

ENERGY   NE=30  EMIN=-0.2

SCF      NITER=200 MIX=0.20 SCFVXC=VWN
        TOL=0.00001  ISTBRY=1

TASK     SCF
```

Şekil 5 SPRKKR programı örnek INPUT dosyası

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yeşim MOĞULKOÇ
Doğum Yeri : Bursa
Doğum Tarihi : 30.12.1983
Medeni Hali : Evli, 1 çocuklu
Yabancı Dili : İngilizce (ileri düzey), Almanca (başlangıç düzeyi)

Eğitim

Lisans : (2002-2006) Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans : (2006-2008) Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Akademik ve Mesleki Deneyim

(04.07.2005-08.09.2005) Stajer/Helmholtz Zentrum Dresden-Rossendorf, Almanya/Ion Beam Physics and Materials Research
(01.03.2008-01.03.2009) Sözleşmeli Proje Mühendisi/Ankara Üniversitesi/Mühendislik Fakültesi
(09.02.2010-Halen) Uzman/Ankara Üniversitesi/Fizik Mühendisliği/Katıhal Fiziği Anabilim Dalı

Proje Deneyimi

(Haziran 2012- Haziran 2013) Ankara Üniversitesi, BAP Projesi, Bazı Alaşımların Temel Fiziksel Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) Kullanılarak İlk İlkel Yöntemlerle İncelenmesi, 12B4343020, Araştırmacı.

Yayın Bilgisi

1. Y. Mogulkoc, Y.O. Ciftci, M. Kabak, K. Colakoglu, “First-principles study of structural, elastic and electronic properties of NdTe₂ and TlNdTe₂” (*Kabul edildi. Cumhuriyet Science Journal*).

2. **Y. Mogulkoc**, Y.O. Ciftci, K. Colakoglu, E. Deligoz, “The structural, electronic, elastic, vibration and thermodynamic properties of GdMg”. Solid State Sciences 16 (2013) 168-174.
3. Z. Koç, M. Çelik, M. Önal, Y. Sarıkaya, **Y. Mogulkoc**, “Preparation and Characterization of Poly (2-hydroxy ethyl methacrylate) / Na-Montmorillonite Intercalated Nanocomposites”. Journal of Polymer Engineering, J. Polym. Eng. 2013; 33(1): 27–32.
4. **Y. Mogulkoc**, Y.O. Ciftci, K. Colakoglu, “Structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of Nd₂Te via first principle calculations”. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 3, 946-951 (2011).
5. **Y. Mogulkoc**, Y.O. Ciftci, K. Colakoglu, E. Deligoz, “Ab-initio study on the structural and elastic properties of cubic structures of NdTe”. Fizika, 16, 227-230 (2010).
6. O. Yavas, A. Aksoy, O. Karsli, **Y. Mogulkoc**, S. Ozkorucuklu, I. Tapan, H.D. Yildiz, “Main Characteristics of TAC IR FEL”. Balkan Physics Letter, 17, 319-323 (2009).
7. **Y. Mogulkoc**, Y.O. Ciftci, K. Colakoglu,” Elastic and vibrational properties of B2-AgRE (RE= Ho, Er, Tm) calculated with first-principles under pressure effect”. (*Hakem incelemesinde*).
8. **Y. Mogulkoc**, Y.O. Ciftci, M. Kabak, K. Colakoglu, “Ab initio study of the structural, elastic, electronic, thermodynamic, and vibrational properties of TbMg intermetallic compound”. (*Hakem incelemesinde*).

Aldığı Ödüller

- (2006) Bölüm Birinciliği/Ankara Üniversitesi/ Mühendislik Fak, /Fizik Müh.
- (2005) DAAD (Alman Akademik Değişim Bursu)
- (2002-2007) Türk Fizik Vakfı Başarı Bursu

Yurtiçi ve Yurtdışı Eğitimler

- (17-29 Temmuz 2011) Yaz Okulu, Advanced Quantum Mechanics & Statistical Mechanics for Condensed Matter Physicists/Institute of Theoretical and Applied Physics, Marmaris, Türkiye.

- (26 Haziran-2 Temmuz 2011) Malzeme Bilimi İleri Düzey TEM Eğitimi/FEI, Eindhoven, Hollanda.
- (6-7 Mayıs 2010) Dual Beam Workshop 1, FEI&ANATEK, UNAM, Bilkent Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
- (24 Temmuz-18 Eylül 2007) Yaz Okulu, DESY Summer Student Programme/DESY, Hamburg, Almanya.

Sözlü ve Poster Bildiriler

1. **Y. Moğulkoç**, Y.Ö. Çiftçi, K. Çolakoğlu. Structural, Elastic and Electronic Properties of Nd₃Te from First Principles. Chemical Physics Congress X, 10-12 October 2012, TOBB University of Economics and Technology, Ankara, Türkiye (Poster).
2. **Y. Moğulkoç**, Y.Ö. Çiftçi, M. Kabak, K. Çolakoğlu. TbMg bileşiğinin yapısal, elastic, elektronik ve termodinamik özelliklerinin ilk ilkeler yöntemi kullanılarak incelenmesi. 18. Yoğun Madde Fiziği, 25 Kasım 2011, ODTÜ, Ankara, Türkiye (Poster Sunum).
3. C. Çoban, Y.Ö. Çiftçi, **Y. Moğulkoç**, K. Çolakoğlu. AgSc bileşiğinin yapısal, elastic, termodinamik ve fonon özellikleri: Bir ilk prensipler çalışması. 18. Yoğun Madde Fiziği, 25 Kasım 2011, ODTÜ, Ankara, Türkiye (Poster Sunum).
4. **Y. Moğulkoç**, Y.Ö. Çiftçi, K. Çolakoğlu. Bazı ikili ve üçlü alaşımların ilk ilkeler yöntemlerle incelenmesi. 17. Yoğun Madde Fiziği Toplantısı, 5 Kasım 2010, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye (Sözlü Sunum).
5. **Y. Moğulkoç**, Y.Ö. Çiftçi, K. Çolakoğlu. First principle study on the elastic and thermodynamic properties of Nd₂Te. Turkish Physical Society 27. International Physics Congress, 14-17 September 2010, İstanbul, Türkiye (Sözlü Sunum).
6. **Y. Moğulkoç**, Y.Ö. Çiftçi, K. Çolakoğlu, E. Deligöz. NdTe Bileşiğinin Yapısal, Elastik, Elektronik ve Termodinamik Özelliklerinin Ab-Initio Yöntemi ile İncelenmesi. International Conference on "PHYSICS-2010", 30 Haziran-2 Temmuz 2010, Bakü, Azerbaycan (Poster Sunum).
7. **Y. Moğulkoç**, Ö. Yavaş. Accelerator Based Light Sources: Bright Tools for Scientific Research. International Workshop on New Trends in Science and Technology, 3-4 November 2008, Ankara, Türkiye (Poster Sunum).

8. A. Aksoy, B. Ketenoğlu, Ö. Karşlı, **Y. Moğulkoç**, S. Tekin, Ö. Yavaş. Turkish Accelerator Center IR FEL and Bremsstrahlung Project. VI. Avrasya Nükleer Bilimler Konferansı, 14-17 October 2008, TAEK, Ankara, Türkiye (Sözlü Sunum).
9. **Y. Moğulkoç**, Ö. Yavaş. Turkish Accelerator Center (TAC) Project. Turkish Physical Society 25. International Physics Congress, 25-29 August 2008, Bodrum, Türkiye (Sözlü Sunum).
10. Ö. Karşlı, A. Aksoy, **Y. Cenger**, Ö. Yavaş. A First Step to Turkish Accelerator Center (TAC): An IR FEL Facility. International Free Electron Laser Conference (FEL08), 24-29 August 2008, Gyeongju, Korea (Sözlü Sunum).
11. **Y. Cenger**, Ç. Kaya, Ö. Yavaş. Sinkrotron Işınımı ve Serbest Elektron Lazerleri İçin Salındırıcı ve Zigzaglayıcı Magnetler. III. Ulusal Parçacık Hızlandırıcıları ve Uygulamaları Kongresi, 17-19 Eylül 2007, Bodrum, Türkiye (Sözlü Sunum).
12. **Y. Cenger**, Ö. Karşlı, Ç. Kaya, S. Tekin, M. Tural, Ö. Yavaş. Türk Hızlandırıcı Merkezi Kızılötesi Serbest Elektron Lazerinin Uygulama Alanları ve Ar-Ge Potansiyeli. III. Ulusal Parçacık Hızlandırıcıları ve Uygulamaları Kongresi, 17-19 Eylül 2007, Bodrum, Türkiye (Sözlü Sunum).
13. **Y. Cenger**, Ç. Kaya, S. Seyhun, M. Tural, Ö. Yavaş. Serbest Elektron Lazeri: Malzeme Bilimi Uygulamaları. III. Ulusal Parçacık Hızlandırıcıları ve Uygulamaları Kongresi, 17-19 Eylül 2007, Bodrum, Türkiye (Poster Sunum).