

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

**Cr ve CrC KRİSTALLERİNİN TİTREŞİM ve
SÜPERİLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK
FONKSİYON TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşenur AKBULUT

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ

Mayıs 2011

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Cr ve CrC KRİSTALLERİNİN TİTREŞİM ve
SÜPERİLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK
FONKSİYON TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ


Ayşenur AKBULUT


Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ

Bu tez 14/06/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ
Jüri Başkanı


Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR
Jüri Üyesi


Yrd. Doç. Dr. Sadık BAĞCI
Jüri Üyesi

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmam boyunca bana gerek bilimsel çalıőmalarında, gerekse sosyal hayatımda hiçbir zaman yardım ve katkılarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Huseyin Murat TÖTÖNCÖ'ye sonsuz teőekkürlerimi sunuyorum. Ayrıca, bana her zaman destek olan Yrd. Doç. Dr. Sadık BAĞCI'ya, Yrd. Doç. Dr. Sıtkı DUMAN'a ve doktora öğrencisi Tamer KAMIŐ'a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Bu tezi hazırlarken kullandığımız PWSCF kodunun hazırlanmasında emei geçen tüm bilim adamlarına saygılarımı sunarım.

Çalışma sürecinde beni sonuna kadar destekleyen ve hayatım boyunca benim için her türlü fedakârlıkları gösteren değerli anneme, babama, kardeőime sonsuz saygı ve teőekkürlerimi sunarım. Özellikle de her zaman yanımda olan ve çalıőmalarım süresinde hem bilimsel hem de maddi manevi yardımlarını esirgemeyen sevgili eőim Salih AKBULUT'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
1.1. İncelenen Materyallerin Hacim Özellikleri.....	3
1.1.1. Hacim Merkezli Kübik Örgü.....	3
1.1.2. Yüzey Merkezli Kübik Örgü.....	4
1.1.3. Ters Örgü.....	6
1.1.4. Hacim Merkezli Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi....	6
1.1.5. Yüzey Merkezli Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi....	8
1.1.6. Sodyum Klorür Kristal Yapı.....	9
BÖLÜM 2.	
ELASTİK SABİTLER VE ELASTİK DALGALAR.....	11
2.1. Elastik Gerilmenin Analizi.....	11
2.1.1. Genişleme.....	15
2.1.2. Sıkışma Bileşenleri.....	16
2.2. Elastik Durum ve Sertlik Sabitleri.....	17
2.2.1. Elastik Enerji Yoğunluğu.....	18

2.2.2. Kübik Kristalin Elastik Durum Sabitleri.....	20
2.2.3. Hacim Modülü ve Sıkışabilirlik.....	22
2.3. Kübik Kristallerdeki Elastik Dalgalar.....	23
2.3.1. [100] doğrultusundaki dalgalar.....	25
2.3.2. [110] ve [111] doğrultularındaki dalgalar.....	27
BÖLÜM 3.	
TEORİ VE UYGULANIŞI.....	31
3.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	31
3.1.1. Giriş.....	31
3.1.2. Çok cisim problemi.....	31
3.1.3. Born-Oppenheimer yaklaşımı.....	33
3.1.4. Hartree ve Hartree-Fock yaklaşımı.....	33
3.2. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	34
3.2.1. Kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri.....	37
3.2.2. Yerel yoğunluk yaklaşımı	40
3.2.3. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı.....	42
3.2.4. Yapay(Pseudo) potansiyel metodu.....	44
3.2.5. Kohn-Sham eşitliklerinin momentum uzayına taşınması.....	48
3.3. Katıların Örgü Dinamiği.....	49
3.3.1. Giriş.....	49
3.3.2. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri.....	50
3.3.3. Örgü dinamiğinde lineer bağımlılık.....	53
3.4. Hellman-Feynman Teoremi ve Enerjinin Birinci Türevi.....	55
3.5. Durum Yoğunluğu Hesaplama Metodu (root-sampling metod).....	56
3.6. Elastik Sabitlerin Yoğunluk Fonksiyon Teorisiyle.....	57
3.7. Teorinin Uygulanışı.....	58
BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	61
4.1. Giriş.....	61
4.2. Yapısal Özellikler.....	61
4.3. Elastik Özellikler.....	65

4.4. Elektronik Özellikleri.....	68
4.4.1. Cr'nin Elektronik Özellikleri.....	69
4.4.2. CrC'nin Elektronik Özellikleri.....	71
4.5. Titreşim Özellikleri.....	73
4.5.1. Cr'nin Titreşim Özellikleri.....	73
4.5.2. CrC'nin Titreşim Özellikleri.....	76
4.6. Geçiş Metali Cr'nin Atomik Titreşim Karakterleri.....	78
4.6.1. Γ noktasında titreşim özellikleri.....	78
4.6.2. H noktasında titreşim özellikleri.....	78
4.6.3. P noktasında titreşim özellikleri.....	79
4.6.4. N noktasında titreşim özellikleri.....	80
4.7. Geçiş metali Karbürü CrC'nin Atomik Titreşim Karakterleri.....	82
4.7.1. Γ noktasında titreşim özellikleri.....	82
4.7.2. X noktasında titreşim özellikleri.....	83
4.7.3. L noktasında titreşim özellikleri.....	84
4.8. Elektron-fonon Etkileşmesi.....	86
KAYNAKLAR.....	89
ÖZGEÇMİŞ.....	95

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a	: Örgü sabiti
\vec{a}_i (i=tamsayı)	: Örgü öteleme vektörleri
$\rho(\omega)$: Durum yoğunluğu
N_0	: Kristaldeki birim hücre sayısı
ω	: Frekans
\vec{R}	: Örgü vektörü
\vec{G}	: Ters örgü vektörü
\vec{b}_i (i=tamsayı)	: Ters örgü için yer değiştirme vektörleri
\vec{q}	: Dalga vektörü
α	: Atomik kuvvet sabiti
u_i	: i. atomun yer değiştirmesi
Ω	: Kristal hacmi
F	: Kuvvet
$\rho(r)$: Taban durumu elektronik yük yoğunluğu
$n(r)$: Herhangi bir durum için elektronik yük yoğunluğu
V_{ee}	: Elektron-elektron etkileşme potansiyeli
$V_{dış}$: Bir elektronik sistemde elektronlardan kaynaklanan dış potansiyel
V_{dt}	: Değiş-tokuş potansiyeli
V_R	: İtici potansiyel
V_A	: Gerçek potansiyel
V_{ps}	: Pseudo potansiyel
V_{den}	: Deneme potansiyeli
V_{KS}	: Kohn-Sham potansiyeli

ϕ	: Pseudo dalga fonksiyonu
Ψ	: Gerçek dalga fonksiyonu
\hat{H}_{KS}	: Kohn-Sham hamiltoniyeni
ε	: Bir sistemi oluşturan parçalardan birinin enerjisi
E	: Toplam enerji
E_{dt}	: Değiş-tokuş enerjisi
ε	: Kristalin potansiyel enerjisi
$\varepsilon_{\alpha\beta}$: Atomik kuvvet sabiti
B_0	: Hacim modülü
B'_0	: Hacim modülünün basınca göre birinci türevi
G	: Kayma modülü
E	: Young modülü
ν	: Poisson oranı
C_{mn}	: Elastik sertlik sabitleri
S_{mn}	: Elastik durum sabitleri
LA	: Boyuna akustik dalga
TA	: Enine akustik dalga
LO	: Boyuna optik dalga
TO	: Enine optik dalga
μ^*	: Perdelenmiş etkin Coulomb itme sabiti
λ	: Elektron-fonon etkileşim sabiti
T_C	: Süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı
$N(E_F)$: Fermi enerjisi yakınlarındaki elektronik durumlar yoğunluğu
Θ_D	: Debye sıcaklığı
ω_{ln}	: Logaritmik ortalama fonon frekansı
M_i	: Çekirdeğin kütlesi
m_e	: Elektronun kütlesi
\hat{T}_n	: Çekirdek için kinetik enerji operatörü
\hat{T}_e	: Elektronlar için kinetik enerji operatörü
\hat{V}_{nn}	: Çekirdek-çekirdek etkileşme potansiyeli

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Hacim merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi.....	3
Şekil 1.2.	Hacim merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre.....	4
Şekil 1.3.	Yüzey merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi.....	5
Şekil 1.4.	Yüzey merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre.....	5
Şekil 1.5.	Hacim merkezli kübik örgünün indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi.	7
Şekil 1.6.	Yüzey merkezli kübik örgünün indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi..	8
Şekil 1.7.	Sodyum Klorür kristal yapı.....	9
Şekil 2.1.	Gerilme durumunu belirleyen koordinat eksenleri.....	13
Şekil 2.2.	Üniform ve üniform olmayan gerilmedeki yer değiştirme vektörleri.....	14
Şekil 2.3.	Sıkışma bileşenlerinin şematik görünümü.....	17
Şekil 2.4.	$X_z=X_y$ statik dengedeki bir cisim için gösterilişi.....	17
Şekil 2.5.	Küpün 3 ile işaretlenmiş eksenini etrafında $2\pi/3$ kadarlık döndürülmesi sonunda $x\rightarrow y$, $y\rightarrow z$ ve $z\rightarrow x$ değişmesi.....	21
Şekil 2.6.	Küpün x doğrultusundaki $-X_x(x)$ sıkışması ve $x+\Delta x$ paralel yüzüne $-X_x(x+\Delta x)$ sıkışması.....	24
Şekil 2.7.	Kübik kristalin temel doğrultularında yayılan elastik dalgalar için elde edilen etkin elastik sabitler.....	28
Şekil 3.1.	Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış çizelgesi.....	39
Şekil 3.2.	Çekirdek, öz (kor) elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom.....	45
Şekil 3.3.	Yapay potansiyel ve yapay dalga fonksiyonu.....	46

Şekil 3.4.	Bir atom için iyonik pseudopotansiyelinin yapılanmasını gösteren akış çizelgesi.....	47
Şekil 4.1.	Cr geçiş metali için Enerji - Örgü sabiti grafiği.....	62
Şekil 4.2.	CrC geçiş metali karbürü için Enerji - Örgü sabiti grafiği.....	63
Şekil 4.3.	Cr için elektronik bant yapısı grafiği.....	69
Şekil 4.4.	Cr için toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri.....	70
Şekil 4.5.	CrC için elektronik bant yapısı grafiği.....	71
Şekil 4.6.	CrC için toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri.....	72
Şekil 4.7.	Cr için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği.....	74
Şekil 4.8.	Cr için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği.....	76
Şekil 4.9.	Cr için H noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	79
Şekil 4.10.	Cr için P noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	80
Şekil 4.11.	Cr için N noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	81
Şekil 4.12.	CrC'nin Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	82
Şekil 4.13.	CrC'nin X noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	84
Şekil 4.14.	CrC'nin L noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	85

TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1.	Çalışılan geçiş metali ve geçiş metali karbürlerinin örgü sabiti, hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre türevi değerleri.....	64
Tablo 4.2.	Cr geçiş metali ve CrC geçiş metali karbürünün elastik sabitleri.	65
Tablo 4.3.	İncelenen kristallerin hacim modülü (B), kayma modülü (G), Young modülü (E) ve Poisson oranları (ν).....	66
Tablo 4.4.	Cr ve CrC'nin elastik durum sabitleri.....	67
Tablo 4.5.	Cr'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında önceki teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.....	75
Tablo 4.6.	CrC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarındaki değerleri.....	77
Tablo 4.7.	Tablo4.7. Cr ve CrC'nin süperiletkenlik geçişleriyle ilgili parametrelerin değerleri.....	87

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk fonksiyon teorisi, Geçiş metali (Cr), Geçiş metali karbürü (CrC), Brillouin bölgesi, Yapısal özellikler, Elastik özellikler, Elektronik özellikler, Titreşim özellikler, Yüksek simetri noktaları, Süperiletkenlik özellikler.

Bu tezde, hacim merkezli kübik örgüde kristalleşen geçiş metali Cr ve sodyum klorür yapıda kristalleşen geçiş metali karbürü CrC'nin yapısal, elastik, elektronik, titreşim ve süperiletkenlik özellikleri yoğunluk fonksiyon teorisi kullanılarak incelenmiştir. Yoğunluk fonksiyon teorisi Perdew-Burke-Ernzerhof metodu kullanılarak geliştirilmiş gradyan yaklaşımı (PBE-GGA) içinde kullanılmıştır. Khon-Sham eşitliklerinin kendi kendine tutarlı çözümlerinde özel k noktaları kullanılarak ve Brillouin bölgesinin indirgenemez parçası örnek alınarak elde edilmiştir. 60 Ryd kesme kinetik enerjisi kullanılmıştır.

Bu çalışmanın giriş bölümünde, çalışılan materyaller için yapılan önceki çalışmalar verilmiş ve tezin amacı açıklanmıştır. Tezin ikinci bölümünde ise elastik özelliklerle ilgili genel bilgiler verilmiştir. Üçüncü bölümde yoğunluk fonksiyon teorisi ve kullanılan yaklaşımlar özetlenmiştir. Aynı bölümde bu materyallere yoğunluk fonksiyon teorisinin uygulanışı da açıklanmıştır. Son bölümde, geçiş metali Cr ve geçiş metali karbürü CrC'nin yapısal, elastik, elektronik, titreşim ve süperiletkenlik özellikleri için elde edilen sonuçlar sunulmuş ve daha önceki verilerle karşılaştırılmıştır.

INVESTIGATION OF VIBRATIONAL AND SUPERCONDUCTIVITY PROPERTIES OF Cr AND CrC CRYSTALS USING THE DENSITY FUNCTIONAL THEORY

SUMMARY

Keywords: Density functional theory, Transition metal (Cr), Transition metal carbide (CrC), Structural properties, Elastica properties, Electronic properties, Vibrational properties, High symmetry points, Superconductivity properties.

In this thesis, we have investigated structural, elastica, electronic, vibrational and superconductivity properties of transition metal Cr which is crystallized in volume-centered cubic lattice and transition metal carbide CrC which is crystallized in sodium chloride structure by using the density functional theory. The density functional theory has been implemented within a generalised gradient approximation, using the Perdew-Burke-Ernzerhof method. The Kohn-Sham single-particle functions were expanded in a basis of plane waves. Self-consistent solutions of Kohn-Sham equations were obtained by sampling the irreducible part of the Brillouin zone by employing special k points. A kinetic energy cut off of 60 Ryd is used.

In the introduction of this study, previous studies on these materials have been cited and we have explained the goal of this thesis. The general informations of elastica properties have been given in the second chapter. In the third chapter, density functional theory and used approximations are summarized. In the same chapter the application of density functional theory to these materials has been also explained. In the last chapter, the obtained results for structural, elastica, electronic, vibrational and superconductivity properties of transition metal (Cr) and transition metal carbide (CrC) have presented and compared with corresponding previous studies.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüzde geçiş metalleri (Cr) ve geçiş metali karbürleri (CrC) bilimsel ve teknolojik olarak ilgi odağı olmaktadır. Geçiş metalleri ile kovalent ve iyonik bağı aynı anda bünyelerinde bulunduran NaCl yapıdaki geçiş metali karbürleri birçok yönden sıra dışı özellikler içerirler. Bunlar aşırı sert ve çok yüksek erime sıcaklığına sahiptirler. Aynı zamanda kimyasal olarak çok kararlıdır ve yüksek korozyon direncine de sahiptirler. Bundan dolayı geçiş metali karbürleri endüstride yaygın olarak kullanılırlar. Örneğin, kesici ve delici aletlerde, mikroelektromekanikte, optoelektronikte, uzay ve uçak teknolojisinde kullanılırlar. Ayrıca olağanüstü fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok alanda kendilerine uygulama alanı bulmuşlardır. Bilgi saklama teknolojisinde kayıt cihazlarının düzgün çalışabilmesi için manyetik tabakaların korunmasında ve fizyon reaktörleri duvarlarında kaplama malzemesi olarak kullanılabilirler. Son zamanlarda büyük gelişmeler kaydeden grafen ve nanoyapıların büyütülmesinde alt tabaka malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Geçiş metali ve karbürlerinin elektriksel iletkenlikleri fazla olduğundan dolayı mikroelektronikte de kullanılmaktadırlar. Geçiş metallerinin ve geçiş metali karbürlerinin bu uygulama alanlarında sağlıklı olarak kullanılabilmesi için bu materyallerin atomik, elektronik ve titreşim özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde araştırılması gerekir.

Geçiş metalleri ve geçiş metali karbürleri metaller gibi iyi iletkenliğe sahiptirler ve aynı zamanda da bazıları süperiletkenlik özellik gösterirler.

Geçiş metali olan Cr ve geçiş metali karbürü olan CrC için uygun şartlar sağlandığında farklı farklı yapılarda kristalleşebilmektedirler. Bu çalışmada bcc yapıda kristalleşen Cr ve NaCl yapıda kristalleşen CrC ele alınacaktır. Bu maddelerin günümüzde yaygın olarak kullanılabilmesi için ayrı ayrı yapısal, elektronik, elastik,

titreşim ve süperiletkenlik özelliklerinin incelenmesi ve aralarındaki ilişkilerin belirlenmesi son derece önemlidir.

1920'li yıllarda x-ışını analiziyle Cr'nin kristal yapısı ve örgü sabiti keşfedilmiştir [1-2]. Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda Cr'nin 311 Néel sıcaklığının altında antiferromanyetik, bu sıcaklığın üstünde ise paramanyetik olduğu görülür [3-7]. Cr'nin elastik sabitlerindeki anomali 1960'da, fonon anomali ile ilgili çalışmalar ise 1970'lerde araştırılmıştır. Cr'nin yapısal, elektronik ve titreşim özellikleriyle ilgili çalışmalar yaklaşık bir asır öncesinden 90'lı yıllara kadar devam etmiştir [8-17].

Geçiş metali karbürü olan CrC önceki yıllarda çok fazla çalışılmamıştır ve literatürde birçok özelliği bakımından yeterli bilgi yoktur. 1992' de teorik olarak elektronik yapısı, örgü sabiti ve süperiletkenliği araştırılmıştır.

Bu tezin amacı, geçiş metali (Cr) ve geçiş metali karbürü (CrC) kristallerinin yapısal, elektronik, elastik, fonon ve süperiletkenlik özelliklerini yoğunluk fonksiyon teorisi ile incelemektir.

İlk olarak tezin birinci bölümünde kısa bir girişten sonra çalışmada incelenen kristallerin örgü yapıları hakkında temel bilgiler verilecektir. İkinci bölümünde elastik dalgalar ve elastik sabitler konusu anlatılacaktır. Bölüm 3'te geçiş metali ve geçiş metali karbürlerinin yapısal ve elektronik özelliklerini incelemek için kullanacağımız yoğunluk fonksiyon teorisi ile bu teori için kullanılacak olan bazı yaklaşımlar açıklanacaktır. Ayrıca Bölüm 3'te titreşim özelliklerinin incelenmesi için kullanılan örgü dinamiği hesaplama metodu ile elastik özelliklerin incelenmesi için kullanılan metod da bulunmaktadır. Bölüm 4'de ise sonuçlar ve tartışmalar kısmı yer alacaktır. Cr ve CrC kristallerinin yapısal özellikleri; örgü sabitleri, hacim modülleri ve elastik sabitleri yoğunluk fonksiyon teorisi ile tayin edilmiştir. Aynı zamanda elektronik ve titreşim özellikleri belirlenerek elde edilen bulgular ile bu kristallerin süperiletkenlik özellikleri de sonuçlar kısmında araştırılacaktır. Ayrıca bulunan sonuçlar daha önce yapılan teorik ve deneysel çalışmalarla da karşılaştırılacaktır. Sonuçlar ve tartışmalar kısmında incelenen bu kristallerin yoğunluk fonksiyon

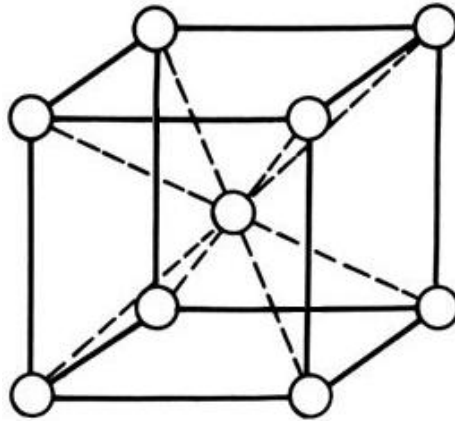
teorisi kullanılarak hesaplanan fonon dispersiyon grafikleri ve yüksek simetri noktalarında titreşim şekilleri de sunulacaktır.

1.1. İncelenen Materyallerin Hacim Yapıları

Bu çalışmada bcc yapıdaki geçiş metali (Cr) ve NaCl yapıdaki geçiş metali karbürü (CrC) ele alınmıştır. Bu bölümde hacim merkezli kübik örgü ve yüzey merkezli kübik örgü hakkında bilgi verilecektir.

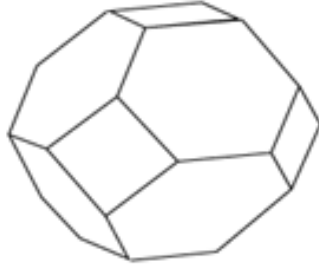
1.1.1. Hacim merkezli kübik örgü

Basit kübik örgünün cisim merkezine bir örgü noktası daha koyarak yeni bir örgü elde etmek mümkündür. Bu örgü hacim(cisim) merkezli kübik örgü olarak bilinir. Uluslararası literatürde bu örgü (bcc) olarak ifade edilir [18]. Hacim merkezli kübik örgü için geleneksel birim hücre Şekil 1.1'de gösterilmiştir. Bu geleneksel birim hücrede toplam 2 örgü noktası bulunur.



Şekil 1.1. Hacim merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi

Fakat bu hücre, hacim merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre değildir. Bir örgü noktası içeren ve hacmi $\frac{a^3}{2}$ olan ilkel birim hücre Şekil 1.2'de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Hacim merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre

Hacim merkezli kübik örgü için temel örgü vektörleri;

$$\vec{a}_1 = -\frac{1}{2}a\hat{i} + \frac{1}{2}a\hat{j} + \frac{1}{2}a\hat{k} \quad (1.1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{i} - \frac{1}{2}a\hat{j} + \frac{1}{2}a\hat{k} \quad (1.2)$$

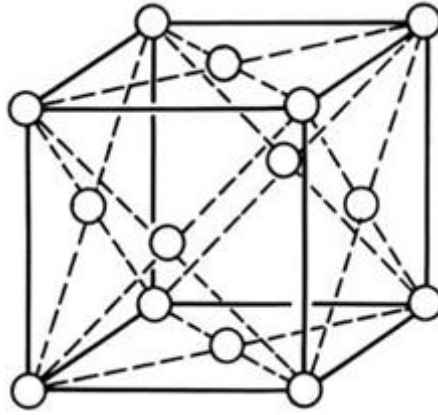
$$\vec{a}_3 = \frac{1}{2}a\hat{i} + \frac{1}{2}a\hat{j} - \frac{1}{2}a\hat{k} \quad (1.3)$$

olarak verilir. Bu örgüde atomların birbirlerine en yakın olduğu yön [111] yönüdür.

En yakın komşu atom uzaklığı $\frac{a}{2}\sqrt{3}$ olarak ifade edilir [18].

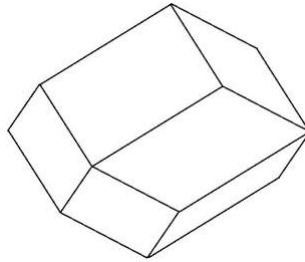
1.1.2. Yüzey merkezli kübik örgü

Yüzey merkezli kübik örgü, basit kübik örgüden kolaylıkla elde edilebilir. Bir basit kübik örgünün yüzey merkezlerine birer örgü noktası konulursa oluşan yapı yüzey merkezli kübik örgü olarak bilinir [18]. Şekil 1.3'de yüzey merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi gösterilmiştir. Bu geleneksel birim hücrede toplam 4 örgü noktası bulunur.



Şekil 1.3. Yüzey merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi

Tabii ki bu hücre, yüzey merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre değildir. Bir örgü noktası içeren ve hacmi $\frac{a^3}{4}$ olan ilkel birim hücre Şekil 1.4'de gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Yüzey merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre

Yüzey merkezli kübik örgü için temel örgü vektörleri;

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a\hat{j} + \frac{1}{2}a\hat{k} \quad (1.4)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{i} + \frac{1}{2}a\hat{k} \quad (1.5)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{1}{2}a\hat{i} + \frac{1}{2}a\hat{j} \quad (1.6)$$

olarak verilir. [110] yönündeki örgü atomları en yakın komşu atomlardır. En yakın komşu atom uzaklığı $\frac{a}{\sqrt{2}}$ olarak ifade edilir[18].

1.1.3. Ters örgü

Bir kristalin özelliklerini incelemek için gerekli olan bütün dalga vektörleri kristalin ters örgüsünden belirlenir. Ters örgü vektörü

$$\vec{G}_m = \sum_{j=1,2,3} m_j \vec{g}_j$$

şeklinde ifade edilir [19]. Burada m_j değerleri pozitif-negatif tamsayılar ve sıfır değerlerini alabilir. \vec{g}_j parametreleri ise ters örgü temel yer değiştirme vektörleri olup düz örgü vektörleri cinsinden

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \quad \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (1.7)$$

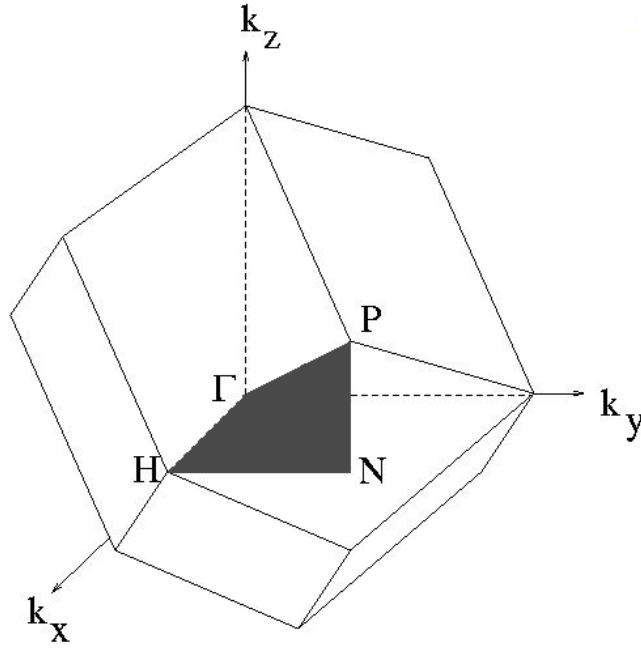
şeklinde yazılabilirler. Burada $\Omega = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|$ olarak hesaplanabilen kristalin ilkel birim hücre hacmidir.

1.1.4. Hacim merkezli kübik örgünün birinci Brillouin bölgesi

Hacim merkezli kübik örgünün temel vektörleri (1.7) eşitliklerinde yerine konularak, ters örgü vektörleri,

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}(0,1,1) \quad \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a}(1,0,1) \quad \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}(1,1,0)$$

olarak bulunur [19].



Şekil 1.5. Hacim merkezli kübik örgünün indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi

Hacim merkezli kübik örgü için 1. Brillouin bölgesi Şekil 1.5’de gösterilmiştir. Taralı alan İndirgenmiş Birinci Brillouin bölgesidir. Bu bölgedeki dalga vektörlerini kullanarak kristalin tüm özelliklerini incelemek mümkündür. Simetriden dolayı bu bölgenin dışındaki dalga vektörleri farklı sonuçlar vermeyecektir. Şekilde görüldüğü gibi bu bölge, Γ , P, N ve H olmak üzere dört simetri noktası içermektedir. Bu simetri noktaları kartezyen koordinatlar cinsinden aşağıda verilmiştir:

$$\Gamma = \frac{2\pi}{a}(0,0,0)$$

$$P = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$$

$$N = \frac{2\pi}{a}\left(0,0, \frac{1}{2}\right)$$

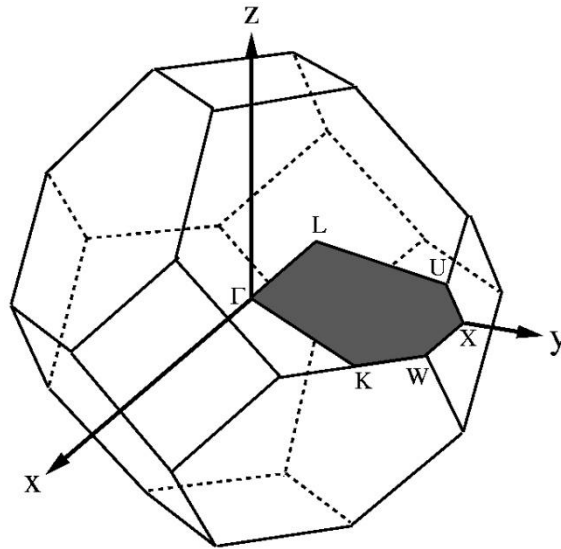
$$H = \frac{2\pi}{a}\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

1.1.5. Yüzey merkezli kübik örgünün birinci Brillouin bölgesi

Yüzey merkezli kübik örgünün temel vektörleri (1.4) eşitliklerinde yerine konularak, ters örgü vektörleri,

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}(-1,1,1) \quad \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a}(1,-1,1) \quad \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}(1,1,-1)$$

olarak bulunur [19].



Şekil 1.6. Yüzey merkezli kübik örgünün indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi

Yüzey merkezli kübik örgü için 1. Brillouin bölgesi Şekil 1.6'da gösterilmiştir. Taralı alan İndirgenmiş Birinci Brillouin bölgesidir ve bu bölge 1. Brillouin bölgesinin 1/48'ine eşittir. Bu bölgedeki dalga vektörlerini kullanarak kristalin tüm özelliklerini incelemek mümkündür. Simetriden dolayı bu bölgenin dışındaki dalga vektörleri farklı sonuçlar vermeyecektir. Şekilde görüldüğü gibi bu bölge, Γ , X, U, L, K ve W olmak üzere altı simetri noktası içermektedir. Bu simetri noktaları kartezyen koordinatlar cinsinden aşağıda verilmiştir:

$$\Gamma = \frac{2\pi}{a}(0,0,0)$$

$$X = \frac{2\pi}{a}(0,1,0)$$

$$U = \frac{2\pi}{a}(1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$$

$$L = \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$K = \frac{2\pi}{a}(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$$

$$W = \frac{2\pi}{a}(1, \frac{1}{2}, 0)$$

İndirgenmiş Brillouin bölgesindeki ana simetri yönleri ise,

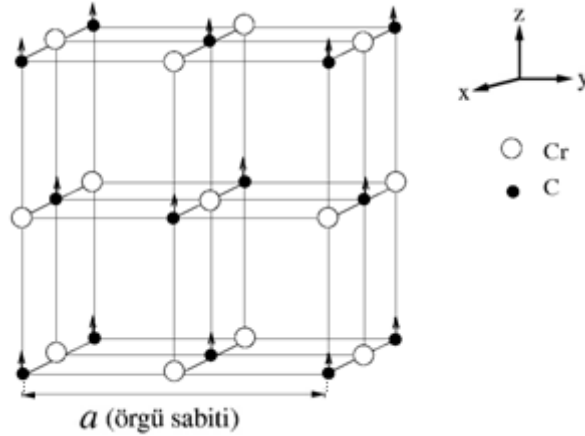
$$\Delta = \Gamma - X$$

$$\Lambda = \Gamma - L$$

$$\Sigma = \Gamma - K$$

olarak verilir. Bu yönlerde deneysel ölçümlerin yapılması daha kolay olduğundan genellikle araştırmalar bu yönlerde yoğunlaşır.

1.1.6. Sodyum klorür kristal yapı



Şekil 1.7. Sodyum Klorür kristal yapı

CrC geçiş metali karbürü Sodyum Klorür yapıda kristalleşir. Sodyum Klorür kristal yapı Şekil 1.7’de gösterilmiştir. Sodyum ve klor atomlarının yerine Krom ve Karbon atomları otururlar. Bu atomlar basit kübik örgü noktalarını doldururlar. Fakat tüm örgü noktaları özdeş değildir. Çünkü bazıları Cr, bazıları da C atomları tarafından doldurulmuştur. Bu noktalar arasındaki fark kolay bir şekilde görülebilir. Çünkü noktalardaki atomlar farklıdır. Sodyum Klorür kristal yapının örgüsünü anlamak için

Şekil 1.7’de hacmi a^3 olan hücreye bakmak gerekir. Bu şekil incelendiğinde sodyum atomlarının yüzey merkezli kübik örgü noktalarına oturdukları açık bir şekilde görülür. Bu sebeple Sodyum Klorür yapısındaki kristalin iskeleti yüzey merkezli kübik örgüdür. Her bir krom atomu 6 tane karbon atomu ile en yakın komşudur. Bundan dolayı kristal yapı oktahedral (altılı) bağlanmaya sahiptir. Bu geleneksel birim hücrede 4 Cr, 4 tane de C atomu mevcuttur [19].

Bu kristal yapının primitif birim hücresinde bir krom ve bir de karbon atomu bulunur. Karbon atomu (0,0,0) noktasında, krom atomu da (1/2, 1/2, 1/2) noktasında yer alır. Buradaki pozisyonlar örgü vektörleri cinsindedir. Kristal yapı yüzey merkezli kübik örgüye sahip olduğundan örgü vektörleri,

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(0,1,1) \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(1,0,1) \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(1,1,0) \quad (1.8)$$

olarak verilir.

BÖLÜM 2. ELASTİK SABİTLER VE ELASTİK DALGALAR

Bu bölümde atomların periyodik düzenlenmesinden daha çok devamlı homojen bir ortamda kristalin elastik sabitleri göz önüne alınacaktır. Buradaki bütün yaklaşımlar 10^{11} veya 10^{12} cps den daha küçük frekanslarda yani 10^{-6} cm den daha uzun λ dalga boylarındaki elastik dalgalar için geçerli olmaktadır. Elektronik olarak yüksek frekanslar kolaylıkla elde edilemediğinden, yüksek frekanslardaki elastik dalgalar ancak elastik olmayan saçılma metotlarında kullanılır. Bütün yaklaşımlar için geçerli frekans bölgesi katıhal fiziğinde büyük bir ilgi uyandırmaktadır. Özellikle metallerin elektronik yapısını, örgü kusurlarını, süper iletkenliği incelemede ve kristallerin elastik sabitlerini ölçmede ultra ses dalgaları kullanılır. Sayısız teknolojik uygulamalarda katılardaki elastik dalgaların büyük bir önemi vardır. Aşağıdaki maddelerin bazıları çok karışık görülmektedir. Çünkü sembollerin alt kısmında çok sayıda kaçınılmaz indisler yer almaktadır. Fakat fiziksel temel çok basittir ve Newton'un ikinci kanunu ve Hooke kanunu kullanılır. Hooke yasası elastik bir katıda gerilme ile sıkışmanın direkt olarak orantılı olduğunu belirler. Gerilmenin çok büyük olduğu durumlarda lineer olmayan bölgenin oluşması nedeniyle Hooke kanunu geçerliliğini yitirir [20].

2.1. Elastik Gerilmenin Analizi

Bir koordinat sistemindeki gerilme bileşenleri $e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{xy}, e_{yz}, e_{zx}$ terimleri ile belirlenebilir. Ama bu durum yalnız çok küçük gerilmeler uygulanmasında geçerlidir. İzotermal (sabit sıcaklık) ve adyabatik (sabit entropi) deformasyonlar arasında bu terimler fazla anlamlı olmaz. Çünkü oda sıcaklığında ve daha düşük sıcaklıklarda izotermal ve adyabatik elastik sabitleri arasında çok küçük farklılıklar vardır ve bu farklılıklar da fazla önemli değildir [20].

Bir kristale küçük bir gerilme uygulanırsa kristalde bir deformasyon meydana gelir ve bu deformasyon bariz olarak anizotropiktir. Kristallerdeki deformasyon olayında iki durum vardır. Bunlar;

- Kristal örgüsünün kendisinde oluşan deformasyon
- Kristalin bütününde oluşan deformasyon

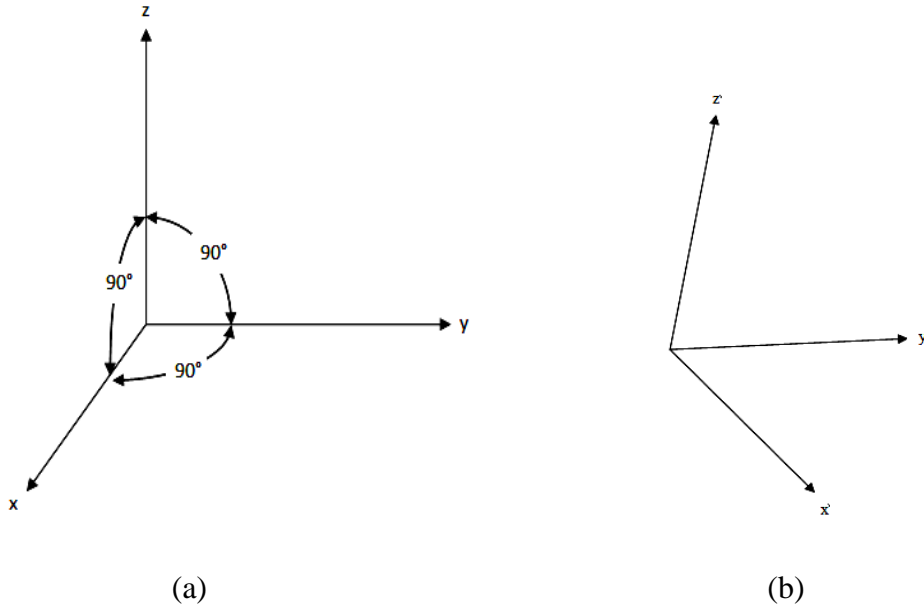
Bu iki deformasyon arasındaki farkı belirlemek gereklidir. Çünkü örgü rotasyonundan ileri gelen ve kristalin şeklindeki bir değişme olarak tarif edilen kristal deformasyonu başlangıçta düz olan örgü düzlemlerinin bükülmesi veya burulması olarak göz önüne alınabilir. Hâlbuki kristalin bir bütün olarak herhangi bir deformasyona uğramadan örgü deformasyonunun meydana gelmesi beklenilemez. Hiçbir doğrultuda gerilme uygulanmamış bir katı cisim için Şekil 2.1' deki gibi birim vektörleri x, y, z , olan birbirine dik üç vektör düşünebiliriz. Katı cisimde küçük bir üniform deformasyon olduğunda cisimlerin eksenlerinin doğrultu ve uzunluklarında bir bozulma meydana gelir [20].

Uniform bir deformasyon kristalin her bir primitif hücresinde deformasyon oluşmasıdır. Deformasyon oluşmadan önceki eski eksenlere bağlı olarak deformasyondan sonraki yeni eksenleri x', y', z' ile gösterirsek;

$$x' = (1 + \varepsilon_{xx})x + \varepsilon_{xy}y + \varepsilon_{xz}z$$

$$y' = \varepsilon_{yx}x + (1 + \varepsilon_{yy})y + \varepsilon_{yz}z \quad (2.1)$$

$$z' = \varepsilon_{zx}x + \varepsilon_{zy}y + (1 + \varepsilon_{zz})z$$



Şekil 2.1. Gerilme durumunu belirleyen koordinat eksenleri, (a) Gerilme uygulanmamış durumda dik eksen takımı (b) Gerilme durumundaki deformasyon

değerini alır. Burada $\varepsilon_{\alpha\beta}$ katsayıları deformasyonu tarif eder ve gerilmelerin küçük olması durumunda boyutsuz ve $\ll 1$ değerindedir. Seçilen eski eksenler birim uzunlukta dırlar, fakat yeni eksenler birim uzunlukta olmak mecburiyetinde değildırler. Örneğın,

$$x'x' = 1 + \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{xy}^2 + \varepsilon_{xz}^2$$

$$x' \cong 1 + \varepsilon_{xx} + \dots$$

olur. x, y ve z eksen uzunluğundaki kesirsel değışme birinci derecedeki düzenlemede sırasıyla ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{zz} olur. $r = xx + yy + zz$ 'deki noktada (veya atomda) Denklem 2.1 alındığında (Şekil 2.1 deki gibi) üniform ise deformasyondan sonraki noktanın durumu $r' = xx' + yy' + zz'$ olur. Bu durum x ekseninin $r = xx$ şeklinde seçilmesi halinde x' nün $r' = xx'$ şeklinde tarifi için genellikle doğrudur [21]. Buna göre deformasyonun R yer değıştirmesi,

$$R = r' - r = x(x' - x) + y(y' - y) + z(z' - z) \quad (2.2)$$

şeklinde tarif edilebilir veya Denklem 2.1 ifadesinden;

$$R(r) = (x\varepsilon_{xx} + y\varepsilon_{yx} + z\varepsilon_{zx})x + (x\varepsilon_{xy} + y\varepsilon_{yy} + z\varepsilon_{zy})y + (x\varepsilon_{xz} + y\varepsilon_{yz} + z\varepsilon_{zz})z \quad (2.3)$$

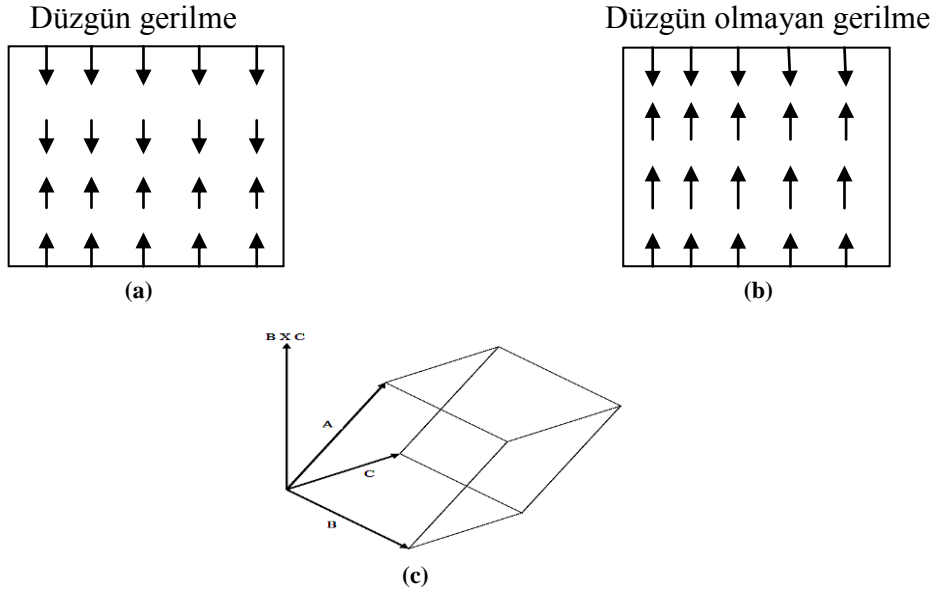
olur. Bu ifadede u, v, w gibi yer değiştirme değerlerinin kullanılmasıyla çok daha genel durumda,

$$R(r) = u(r)x + v(r)y + w(r)z \quad (2.4)$$

şeklinde yazılabilir. Eğer şekil 2.2(b) deki deformasyon düzgün değilse yani kristalin her bir primitif birim hücresinde deformasyon oluşmuyorsa u, v, w' yı lokal gerilme ile belirleyebiliriz. İlgilendiğimiz bölgenin çok yakınında r'nin merkezini alırsak Denklem 2.3 ve Denklem 2.4 ifadelerinin karşılaştırılması, $R(0)=0$ da kullanılan R'nin Taylor serisine açılabilceğini verir.

$$x\varepsilon_{xx} = x \frac{\partial u}{\partial x}; \quad y\varepsilon_{yy} = y \frac{\partial v}{\partial y}; \quad z\varepsilon_{zz} = z \frac{\partial w}{\partial z} \quad (2.5)$$

gibi değerler R için seçilen merkezin bağımsız değerlerini belirler [21].



şekil 2.2. (a) Üniform gerilmedeki, (b) Üniform olmayan gerilmedeki (2.4) denklemindeki R yer değiştirme vektörleri.(c) A, B, C kenarlarına sahip paralel yüzünün hacmi $A \cdot B \times C$ çarpımına eşittir. $B \times C$ vektörü B ve C' nin belirlediği düzleme diktir ve büyüklüğü de kenarları B ve C olan paralel kenarın yüzey alanına eşittir

Çoğunlukla $\varepsilon_{\alpha\beta}$ sabitlerini daha çok $e_{\alpha\beta}$ şeklinde göstermek daha uygun olacaktır. Buna göre gerilme birleşenleri e_{xx}, e_{yy}, e_{zz} ifadeleri ile tarif edilebilir ve Denklem 2.5 ifadesine göre,

$$e_{xx} = \varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}; e_{yy} = \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}; e_{zz} = \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} \quad (2.6)$$

elde ederiz. Diğer e_{xy}, e_{yz}, e_{zx} gerilme birleşenleri eksenler arasındaki açının değişme terimiyle tarif edilebilir ve Denklem 2.1 ifadesini kullanarak,

$$\begin{aligned} e_{xy} &= x'.y' \cong \varepsilon_{yx} + \varepsilon_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}; \\ e_{yz} &= y'.z' \cong \varepsilon_{zy} + \varepsilon_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}; \\ e_{zx} &= z'.x' \cong \varepsilon_{zx} + \varepsilon_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}; \end{aligned} \quad (2.7)$$

şeklinde tarif edilir ve \cong işaretini $=$ işareti şeklinde kullanmak için ε^2 li terimi ihmal etmek gereklidir. Bu altı sabit $e_{\alpha\beta}$ tamamen gerilmeyi belirler ve gerilme tarif edildiği gibi boyutsuzdur [20].

2.1.1. Genişleme

Deformasyona bağlı olarak katı cismin hacmindeki kesirsel bir artmaya genişleme denir. Genişleme hidrostatik basınca göre negatiftir. Kenarları x, y, z olan küpün deformasyon sonraki hacmi,

$$\dot{V} = x'.(y' \times z') \quad (2.8)$$

dır. Buda kenarları x', y', z' olan paralel yüzünün hacmi için bilinen ve Şekil 2.2(c) de gösterilen hacmin bir sonucudur. Denklem 2.1 ifadesinden,

$$x'.y' \times z' = \begin{vmatrix} 1 + \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & 1 + \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & 1 + \varepsilon_{zz} \end{vmatrix}$$

elde edilir[20]. Burada oluşan iki gerilme birleşeni ihmal edilmiştir. δ genişlemesi,

$$\delta = \frac{v' - v}{v} \equiv \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} \quad (2.9)$$

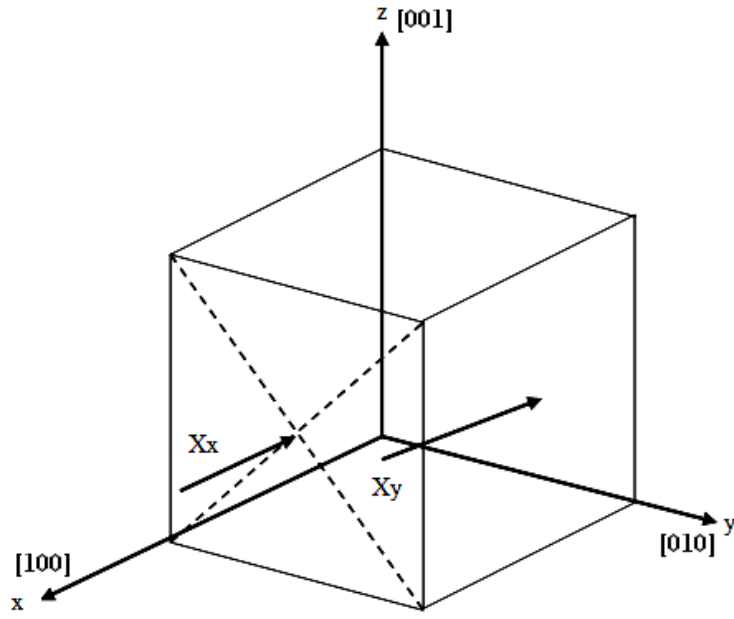
şeklinde verilmiştir.

2.1.2. Sıkışma bileşenleri

Bir katı cisimdeki birim yüzey üzerine etki eden sıkışma kuvvet olarak tarif edilir. $X_x, X_y, X_z, Y_x, Y_y, Y_z, Z_x, Z_y, Z_z$ olmak üzere dokuz tane sıkışma birleşeni vardır. Buradaki büyük harfler kuvvetin doğrultusunu, küçük harflerle gösterilen indisler ise kuvvetin uygulandığı düzlem normalerini belirler [20]. Şekil 2.3'de gösterildiği gibi X_x , sıkışma birleşeni, x doğrultusuna dik olan bir düzlemin birim yüzeyine x doğrultusunda uygulanan bir kuvveti belirlemektedir. X_y , sıkışma birleşeni ise y doğrultusuna dik olarak alınan bir düzlemin birim yüzeyine x doğrultusunda uygulanan bir kuvveti gösterir. Toplam dönme sıfır olması ve açısız ivmenin kaybolması koşullarında elastik sabitlerle tarif edilen statik durumun kullanılması halinde Şekil 2.4'de görüldüğü gibi bir basit küpte bağımsız sıkışma birleşenlerinin sayısı dokuzdan altıya iner ve bu durumda;

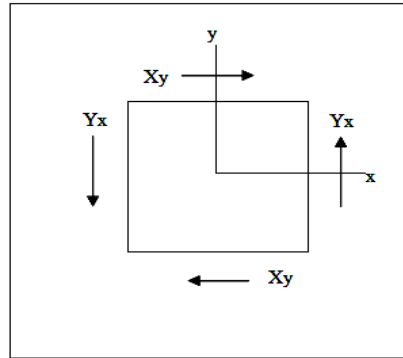
$$Y_z = Z_y; \quad Z_x = X_z; \quad X_y = Y_x \quad (2.10)$$

olur. Böylece altı tane bağımsız sıkışma birleşenleri $X_x, Y_y, Z_z, X_y, Y_z, Z_x$ şeklinde alınabilir.



Şekil 2.3. x doğrultusuna dik olarak yayılan bir düzlemin birim yüzeyine x doğrultusunda uygulanan bir kuvveti X_x sıkışma bileşeni ile ve y doğrultusuna dik doğrultuda yayılan bir düzlemin x doğrultusunda uygulanan kuvvetin X_y sıkışma bileşeninin şematik görünümü

Sıkışma birleşenleri birim hacimdeki enerji veya birim yüzeydeki kuvvet birimine sahiptir. Gerilme birleşenleri uzunluğun oranıdır ve birimsizdir [20].



Şekil 2.4. $X_z=X_y$ statik dengedeki bir cisim için gösterilişi. x ve y doğrultusundaki toplam kuvvetler sıfırdır. Böylece toplam kuvvet yok olmuştur. Eğer $Y_z=X_z$ ise merkeze göre toplam moment de sıfırdır

2.2. Elastik Durum ve Sertlik Sabitleri

Oldukça küçük deformasyonlarda Hooke kanunu gerilmenin sıkışma ile direk olarak orantılı olduğunu belirler. Böylece gerilme birleşenleri sıkışma birleşenlerinin lineer bir fonksiyonu ise,

$$\begin{aligned}
e_{xx} &= S_{11}X_x + S_{12}Y_y + S_{13}Z_z + S_{14}Y_z + S_{15}Z_x + S_{16}X_y; \\
e_{yy} &= S_{21}X_x + S_{22}Y_y + S_{23}Z_z + S_{24}Y_z + S_{25}Z_x + S_{26}X_y; \\
e_{zz} &= S_{31}X_x + S_{32}Y_y + S_{33}Z_z + S_{34}Y_z + S_{35}Z_x + S_{36}X_y; \\
e_{yz} &= S_{41}X_x + S_{42}Y_y + S_{43}Z_z + S_{44}Y_z + S_{45}Z_x + S_{46}X_y; \\
e_{zx} &= S_{51}X_x + S_{52}Y_y + S_{53}Z_z + S_{54}Y_z + S_{55}Z_x + S_{56}X_y; \\
e_{xy} &= S_{61}X_x + S_{62}Y_y + S_{63}Z_z + S_{64}Y_z + S_{65}Z_x + S_{66}X_y;
\end{aligned} \tag{2.11}$$

Karşıt olarak, sıkışma birleşenleri, gerilme birleşenlerinin lineer bir fonksiyonu ise,

$$\begin{aligned}
X_x &= C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{13}e_{zz} + C_{14}e_{yz} + C_{15}e_{zx} + C_{16}e_{xy}; \\
Y_y &= C_{21}e_{xx} + C_{22}e_{yy} + C_{23}e_{zz} + C_{24}e_{yz} + C_{25}e_{zx} + C_{26}e_{xy}; \\
Z_z &= C_{31}e_{xx} + C_{32}e_{yy} + C_{33}e_{zz} + C_{34}e_{yz} + C_{35}e_{zx} + C_{36}e_{xy}; \\
Y_z &= C_{41}e_{xx} + C_{42}e_{yy} + C_{43}e_{zz} + C_{44}e_{yz} + C_{45}e_{zx} + C_{46}e_{xy}; \\
Z_x &= C_{51}e_{xx} + C_{52}e_{yy} + C_{53}e_{zz} + C_{54}e_{yz} + C_{55}e_{zx} + C_{56}e_{xy}; \\
X_y &= C_{61}e_{xx} + C_{62}e_{yy} + C_{63}e_{zz} + C_{64}e_{yz} + C_{65}e_{zx} + C_{66}e_{xy};
\end{aligned} \tag{2.12}$$

S_{11} , S_{12} niceliklerine elastik durum sabitleri veya elastik sabitleri, C_{11} , C_{12} niceliklerine elastik sertlik sabitleri veya elastik modülü denir [20]. Bunlar için diğer isimlendirmelerde geçerlidir. Elastik durum sabiti olan S 'ler $|yüzey|/|kuvvet|$ veya $|Hacim|/|Enerji|$ büyüklüğündedir. Elastik sertlik sabiti olan C 'ler ise $|kuvvet|/|yüzey|$ veya $|Enerji|/|Hacim|$ büyüklüğündedir.

2.2.1. Elastik enerji yoğunluğu

Denklem 2.11 veya Denklem 2.12 ifadelerinde belirlenen bu 36 tane sabit sayı birçok düşünce yöntemleriyle azaltılabilir. Hooke yasası yaklaşımında, örneğin gerilmiş bir yayın enerjisi için ifadeyi göz önüne aldığımızda, elastik enerji yoğunluğu U gerilmenin ikinci derece fonksiyonudur. Böylece elastik enerji yoğunluğu,

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 \bar{C}_{\lambda\mu} e_{\lambda} e_{\mu} \quad (2.13)$$

şeklini alır. Toplamlardaki 1'den 6'ya kadar sayıların değişimi,

$$1 = xx, 2 = yy, 3 = zz, 4 = yz, 5 = zx, 6 = xy \quad (2.14)$$

değerlerini tarif eder. Aşağıdaki Denklem 2.17 ifadesinde görüldüğü gibi C büyüklüğü Denklem 2.12 ifadesindeki C'ye bağlıdır.

Gerilme birleşenlerinin değişimine göre U'nun türevinden sıkışma birleşenleri bulunabilir. Bu netice, potansiyel enerjinin tarifinden de elde edilebilir [20].

Bir birim küpün bir yüzüne X_x baskısının uygulandığını ve küpün karşıt yüzünün serbest kaldığını göz önüne alalım.

$$X_x = \frac{\partial u}{\partial e_{xx}} = \frac{\partial u}{e_1} = \bar{C}_{11} e_1 + \frac{1}{2} \sum_{\beta=2}^6 (\bar{C}_{1\beta} \bar{C}_{\beta 2}) e_{\beta} \quad (2.15)$$

Burada yalnız $(C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha})/2$ kombinasyonunun sıkışma-gerilme bağıntısında geçerli olduğunu düşünmeliyiz. Buna göre elastik durum sabiti simetrik olmaktadır.

$$C_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (\bar{C}_{\alpha\beta} + \bar{C}_{\beta\alpha}) = C_{\beta\alpha} \quad (2.16)$$

olur. Böylece $C_{\alpha\beta} = C_{\beta\alpha}$ eşitliği C'nin bulunduğu Denklem 2.12 matrisindeki köşegenler boyunca olmayan otuz tane terim arasındaki on beş tanesinin eşit olduğunu belirler. Bu yolla otuz altı tane elastik durum sabiti yirmi bir tane sabite indirgenmiş olur. Buna göre C'lerin veya S'lerin bulunduğu matrisler simetriktir.

2.2.2. Kübik kristalin elastik durum sabitleri

Genellikle bir kristal simetri elemanlarına sahipse bağımsız elastik durum sabitleri çok daha az sayılara indirgenebilir. Örneğin, burada kübik kristalin yalnız üç tane bağımsız elastik durum sabitine sahip olduğunu gösterebiliriz. Küpün kenarlarının seçilmiş olan koordinat eksenlerine paralel olduğunu kabul edelim. Bir kübik kristalin elastik enerji yoğunluğunun,

$$U = \frac{1}{2}C_{11}(e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2}C_{44}(e_{yz}^2 + e_{zx}^2 + e_{xy}^2) + \frac{1}{2}C_{12}(e_{yy}e_{zz} + e_{zz}e_{xx} + e_{xx}e_{yy}) \quad (2.17)$$

olduğunu ve diğer ikinci derece terimlerin bulunmadığını söyleyebiliriz. Yani,

$$(e_{xx}e_{yy} + \dots); (e_{yz}e_{zx} + \dots); (e_{xx}e_{yz} + \dots); \quad (2.18)$$

gibi terimler yoktur.

Bir kübik yapıda bulunan simetri elemanları, küpün köşegenlerinden geçen dört tane üç katlı dönme eksenidir. Bu eksenler Şekil 2.5'de görüldüğü gibi [111] doğrultusuna eşdeğerdir. Bu dört eksen etrafında $2\pi/3$ ' lük dönmede x, y, z, eksenleri şematik olarak,

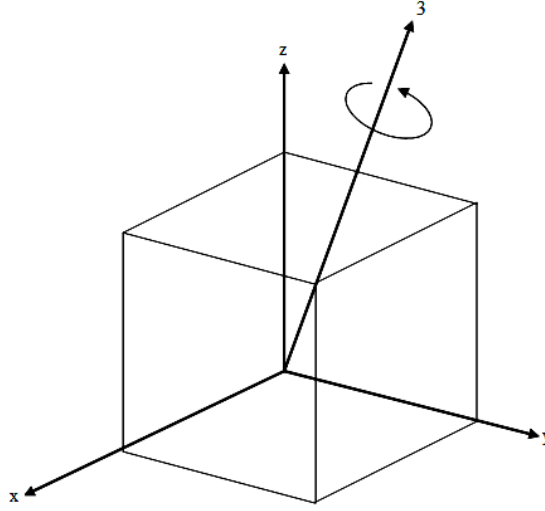
$$\begin{aligned} x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x; -x \rightarrow z \rightarrow -y \rightarrow -x; \\ x \rightarrow z \rightarrow -y \rightarrow x; -x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow -x; \end{aligned} \quad (2.19)$$

şeklinde seçilmiş eksene bağlı olarak değişir. Örneğin, bu şemadaki ilk durum için,

$$e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2 \rightarrow e_{xx}^2 + e_{zz}^2 + e_{xx}^2$$

olur.

Bu durum Denklem 2.17'deki parantez içindeki diğer terimler için aynıdır.



Şekil 2.5. Küpün 3 ile işaretlenmiş eksenini etrafında $2\pi/3$ kademelik döndürülmesi sonundaki $x \rightarrow y$, $y \rightarrow z$ ve $z \rightarrow x$ değişmesi

Böylece; Denklem 2.17 ifadesi göz önüne alınan dönme operasyonları altında değişmez. Fakat terimlerin her birinde bir veya daha fazla indis çift sayı ise Denklem 2.18 ifadesi meydana gelir.

Denklem 2.19 ifadesindeki dönerek değişme dizisinde terimlerin işaretlerinin değiştiği bulunmuştur. Çünkü $e_{xy} = -e_{x(-y)}$ buna bir örnektir. Böylece uygulanan bir dönme operasyonu altında Denklem 2.18 ifadesi sabit kalmaz. Bu durumda Denklem 2.17 ifadesindeki sayısal çarpanın doğruluğu incelenmiş olmaktadır. Denklem 2.15 ifadesi yardımıyla,

$$\frac{\partial u}{\partial e_{xx}} = X_x = C_{11}e_{xx} + C_{12}(e_{yy} + e_{zz}) \quad (2.20)$$

olur. Burada $C_{11}e_{xx}$ 'in ortaya çıkması Denklem 2.12 ifadesi ile uyum içinde olduğunu belirler. Daha genel bir karşılaştırmada,

$$C_{12} = C_{13}; \quad C_{14} = C_{15} = C_{16} = 0 \quad (2.21)$$

olduğunu görürüz [20]. Denklem 2.17 ifadesinden;

$$\frac{\partial u}{\partial e_{xy}} = X_y = C_{44}e_{xy} \quad (2.22)$$

elde edilir. Bunu Denklem 2.12 ifadesi ile karşılaştırdığımızda,

$$C_{61} = C_{62} = C_{63} = C_{64} = C_{65} = 0, \quad C_{66} = C_{44} \quad (2.23)$$

olduğunu buluruz. Böylece bir kübik kristal için elastik durum sabitlerinin değerlerini Denklem 2.17 ifadesinde;

	e_{xx}	e_{yy}	e_{zz}	e_{yz}	e_{zx}	e_{xy}
X_x	C_{11}	C_{12}	C_{12}	0	0	0
Y_y	C_{12}	C_{11}	C_{12}	0	0	0
Z_z	C_{12}	C_{12}	C_{11}	0	0	0
Y_z	0	0	0	C_{44}	0	0
Z_x	0	0	0	0	C_{44}	0
X_y	0	0	0	0	0	C_{44}

(2.24)

matrisi şeklinde buluruz [20]. Kübik kristaller için elastik durum ve kabul sabitleri;

$$C_{44} = \frac{1}{S_{44}}; \quad C_{11} - C_{44} = (S_{11} - S_{12})^{-1}; \quad C_{11} + 2C_{12} = (S_{11} + 2S_{12})^{-1} \quad (2.25)$$

değerlerine bağlıdır. Bu bağıntılar Denklem 2.24 matrisindeki ters matrisin kabulünü belirler.

2.2.3. Hacim modülü ve sıkışabilirlik

Üniform bir genişlemenin $e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = \delta/3$ olduğunu kabul edelim. Bu deformasyon için bir kübik kristaldeki Denklem 2.17 ifadesindeki enerji yoğunluğu,

$$U = \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12})\delta^2 \quad (2.26)$$

olur. Hacim modülü B 'yi,

$$U = \frac{1}{2}B\delta^2 \quad (2.27)$$

ifadesi ile tarif edersek, bir kübik kristal için hacim modülü,

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (2.28)$$

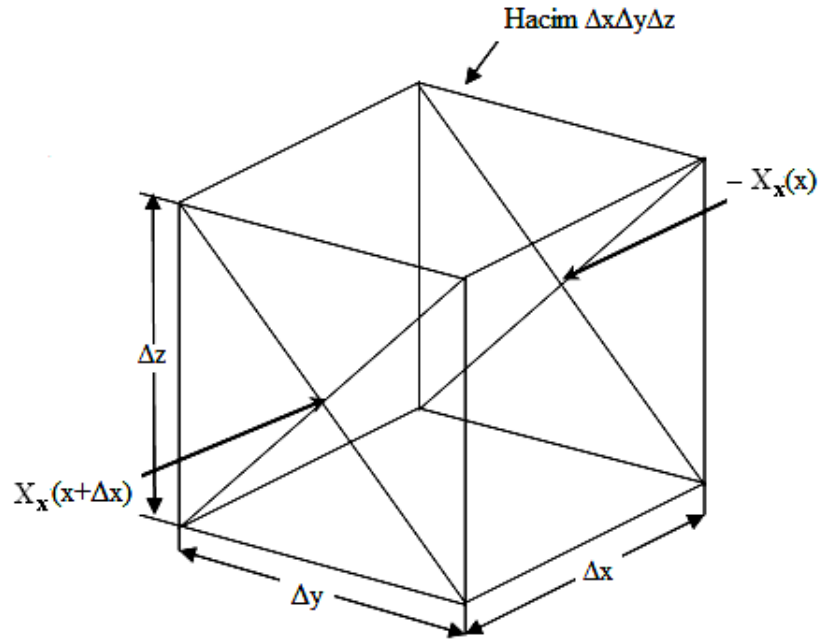
şeklini alır. K ile gösterilen sıkışabilirlik ise $K = 1/B$ ifadesi ile tarif edilebilir[20].

2.3. Kübik Kristallerdeki Elastik Dalgalar

Kristal örgülerindeki titreşim hareketlerini iki şekilde tarif edebiliriz. Kristali oluşturan atomların veya iyonların buldukları durum nedeniyle doğal titreşim hareketleri vardır. Buna örgüdeki doğal titreşim hareketleri denir. Çoğunlukla aldıkları ısı enerjisine bağlıdır.

Bir kristali oluşturan atomlar veya iyonlar dış kuvvetlerin etkisiyle örneğin, mekanik veya elektromanyetik uyarımlar neticesinde titreşim hareketi yaparlar. Kristallerdeki bu titreşim hareketleri akustik ve optik özelliklere neden olur.

Şekil 2.6'da görüldüğü gibi hacmi $\Delta x \Delta y \Delta z$ ile belirlenen bir küpün x doğrultusundaki yüzüne $-X_x(x)$ baskısını ve $x+\Delta x$ paralel yüzüne $X_x(x+\Delta x) = X_x(x) + \left(\frac{\partial X_x}{\partial x}\right)\Delta x$ sıkışmasını uygulayalım. Yüzeye uygulanan net kuvvet, $\left(\frac{\partial X_x}{\partial x}\right)\Delta x \Delta y \Delta z$ olur. y ve z yüzlerine yapılan X_y ve X_z sıkışmalarının küp boyunca değişmesinden X doğrultusunda diğer kuvvetler ortaya çıkar. Küp üzerindeki net kuvvetin x doğrultusundaki bileşeni,



Şekil 2.6. Hacmi $\Delta x\Delta y\Delta z$ ile belirlenen küpün x doğrultusundaki $-X_x(x)$ sıkışması ve $x+\Delta x$ paralel yüzüne $-X_x(x+\Delta x)$ sıkışmasının uygulanmasının şematik görünümü

$$F_x = \left[\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \right] \Delta x \Delta y \Delta z \quad (2.29)$$

olur. x doğrultusundaki ivme birleşeni ile küpün kütlesinin çarpımı kuvvete eşit olduğundan, küpün kütlesi $m = \rho \Delta x \Delta y \Delta z$ ve ivme $\partial^2 u / \partial t^2$ olacaktır. Buna göre kristal içindeki bir hacim elemanına etki eden kuvvetle x doğrultusundaki hareketin denklemini elde ederiz. Bu da,

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \quad (2.30)$$

olur. Burada ρ yoğunluk u ise x doğrultusundaki yer değiştirmediir. y ve z doğrultuları için de benzer hareket denklemleri vardır. Bir kübik kristal için Denklem 2.13 ve Denklem 2.24 ifadelerinden,

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial e_{xx}}{\partial x} + C_{12} \left[\frac{\partial e_{yy}}{\partial x} + \frac{\partial e_{zz}}{\partial x} \right] + C_{44} \left[\frac{\partial e_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial e_{zx}}{\partial z} \right] \quad (2.31)$$

hareket denklemini elde ederiz. Burada x, y, z doğrultuları küpün kenarlarına paraleldir. Denklem 2.6 ve Denklem 2.7 ifadelerindeki tariflerden gerilme birleşenleri,

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + C_{44} \left[\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] + (C_{12} + C_{44}) \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} - \frac{\partial^2 W}{\partial x \partial z} \right] \quad (2.32a)$$

şeklinde ikinci dereceden diferansiyel denklem elde ederiz. Bu denklemde u, v, w sembolleri Denklem 2.4 ifadesinde R ile tarif edilen vektörün x, y, z koordinatlarındaki yer değiştirme birleşenleridir [20]. Bu denklem kübik kristalin x doğrultusundaki elastik sabitlerini içermesi bakımından elastik dalga fonksiyonu olarak tanımlanır. y ve z doğrultularında $\partial^2 V / \partial t^2$ ve $\partial^2 W / \partial t^2$ için benzer hareket denklemleri simetri nedeniyle Denklem 2.32a ifadesinden direk olarak bulunur. Bunlar;

$$\rho \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + C_{44} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right] + (C_{12} + C_{44}) \left[\frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x} - \frac{\partial^2 W}{\partial y \partial z} \right] \quad (2.32b)$$

$$\rho \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 W}{\partial z^2} + C_{44} \left[\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial y^2} \right] + (C_{12} + C_{44}) \left[\frac{\partial^2 U}{\partial z \partial x} - \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial y} \right] \quad (2.32c)$$

şeklindedir. Şimdi bu denklemlerin özel basit çözümlerini arayalım.

2.3.1. [100] doğrultusundaki dalgalar

Kübik kristal için Denklem 2.32a ifadesinde elde edilen elastik dalga fonksiyonunun bir boyuna (Longitudinal) dalga için özel bir basit çözüm,

$$u = u_0 \exp[i(Kx - \omega t)] \quad (2.33)$$

şeklindedir. Burada u yer değiştiren parçacığın x birleşenidir. Dalga vektörü ve parçacık hareketinin her ikisi de küpün x kenarı boyuncadır. Burada $K = 2\pi/\lambda$ ile gösterilen dalga vektörü ve $\omega = 2\pi\nu$ açısal frekanstır. Bu denklemin türevini alalım,

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \pm iKu; \quad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \pm K^2 u; \quad \frac{\partial u}{\partial t} = -i\omega u; \quad \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -\omega^2 u \quad (2.33a)$$

ifadelerini elde ederiz. Bu değerleri Denklem 2.33 ifadesi ile birlikte Denklem 2.32a'daki dalga fonksiyonunda yerine yazarsak,

$$\omega^2 \rho = C_{11} K^2 \quad \text{veya} \quad K^2 = \frac{\rho \omega^2}{C_{11}} \quad \text{ya da} \quad \omega = K \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad (2.34)$$

olur. Burada C_{11} kristalin $[xx]$ doğrultusundaki elastik modülüdür. Böylece $[100]$ doğrultusundaki bir boyuna dalğanın hızını bulmak istersek x yönünde ilerleyen bir dalga için Denklem 2.33 ifadesindeki üstel terimi sıfıra eşitlersek $Kx - \omega t = 0$ ' dan x noktasının hızını, $x = (\omega / K)t$ 'den $V_g = \omega / K$ şeklinde elde ederiz.

$$V_g = \frac{\omega}{K} = \frac{2\pi\nu}{2\pi/\lambda} = \nu\lambda = K \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad (2.35)$$

olur. Bu aynı zamanda boyuna dalğanın faz hızı olarak tanımlanır ve faz hızı; sabit faz açılı bir noktanın ilerleme hızıdır. Burada V_f bulmak için faz açısının sıfır olduğu nokta göz önüne alınmıştır. Hatırlatma olarak homojen ve lineer bir cisimde elastik dalgaların faz hızı ve grup hızı birbirine eşittir. Faz ve grup hızları büyüklük olarak pozitif değerler alacağından Denklem 2.35 denkleminde bulunan kareköklü ifadenin içi her zaman pozitif olmalıdır. Burada $C_{11} > 0$ şartı elde edilir. Bu kübik kristaller için birinci dayanıklılık şartıdır. Kristal bu şartı sağlıyorsa “dayanıklısı” denir.

Bir enine dalganın veya bir kesme dalganın dalga vektörü küpün x kenarı boyunca olduğunu ve parçacığın v yer değiştirmesinin y eksenine doğrultusunda olduğunu göz önüne alalım. Dalga denkleminin bir çözümü de,

$$v = v_0 \exp[i(Kx - \omega t)] \quad (2.36)$$

şeklinde olur. Bu Denklem 2.32b ifadesindeki dalga fonksiyonu ile ortak çözümünden yayılan dalga için;

$$\omega^2 \rho = C_{44} K^2; \quad \omega = K \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad (2.37)$$

ifadesini elde ederiz. Burada C_{44} kristalin $[yz]$ doğrultusundaki elastik modülüdür.

Böylece $[100]$ doğrultusunda bir enine dalganın ω/K hızı;

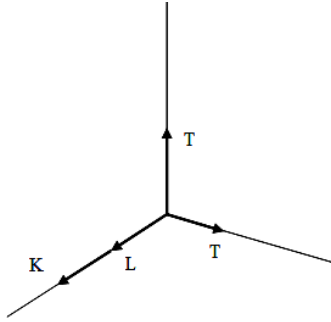
$$V_g = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad (2.38)$$

olur. Parçacığın z doğrultusundaki yer değiştirmesi için aynı hız ifadesini elde ederiz. Böylece $[100]$ doğrultusuna paralel K dalga vektörü için eşit hızlarda iki tane bağımsız enine dalga elde ederiz. Bu durum kristalin herhangi bir doğrultudaki K dalga vektörü için geçerli değildir. Yalnız $[100]$ doğrultusunda elde edilir $[20]$. $[100]$ doğrultusundaki enine dalganın hızının büyüklüğü her zaman pozitif olmalıdır. Bu şart Denklem 2.38'e uygulanırsa $C_{44} > 0$ bağıntısı elde edilir. Bu bağıntı kübik kristaller için ikinci dayanıklılık şartını ifade eder.

2.3.2. $[110]$ ve $[111]$ doğrultularındaki dalgalar

Bir kübik kristalin yüz köşegenleri $[100]$ doğrultusunda veya hacim köşegeni $[111]$ doğrultusunda dalgaların yayılmasını incelemek özel bir ilgi istemektedir. Çünkü bu doğrultularda bilinen iki tane elastik sabitinden iki tane yayılma hızını basit olarak bulabiliriz. Bunun için boyuna ve enine dalgalar için bulduğumuz Denklem 2.34

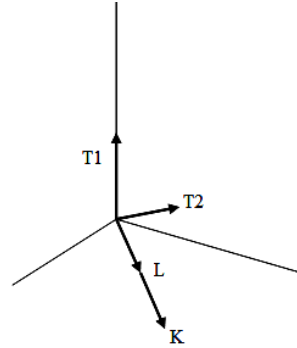
ifadesinden faydalanarak dalganın ω/K hızını Şekil 2.7'de gösterilen elastik sabitlerini yazarak kolaylıkla elde ederiz.



[100] doğrultusundaki dalga

$$L : C_{11}$$

$$T : C_{44}$$

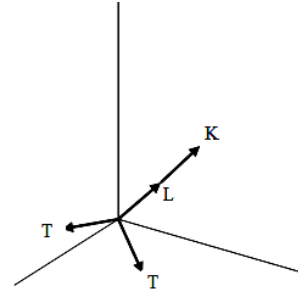


[110] doğrultusundaki dalga

$$L : \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$$

$$T_1 : C_{44}$$

$$T_2 : \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$$



[111] doğrultusundaki dalga

$$L : \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})$$

$$T : \frac{1}{3}(C_{11} - C_{12} + C_{44})$$

Şekil 2.7. Kübik kristalin temel doğrultularında yayılan elastik dalgalar için elde edilen etkin elastik sabitler ve [110] ve [111] doğrultularındaki yayılmalar için iki enine dalganın bozulması

[110] doğrultusunda yayılan dalgaların elastik sabitlerini elde edelim. Enine bir dalganın xy düzleminde yayıldığını ve parçacığın z doğrultusunda u yer değiştirmesine sahip olduğunu düşünelim.

$$u = u_0 \exp[i(K_x x + K_y y - \omega t)] \quad (2.39)$$

Burada Denklem 2.32c ifadesindeki dalga denklemini kullanarak düzlemdeki yayılma doğrultusundan bağımsız,

$$\omega^2 \rho = C_{44}(K_x^2 + K_y^2) = C_{44} K^2 \quad (2.40)$$

ifadesini elde ederiz.

Diğer bir dalğanın xy düzleminde yayıldığını ve parçacığın hareketinin de xy düzleminde olduğunu düşünelim. Bu dalga boyuna dalga veya enine bir dalga olabilir.

$$u = u_0 \exp[i(K_x x + K_y y - \omega t)]; \quad v = v_0 \exp[i(K_x x + K_y y - \omega t)] \quad (2.41)$$

dir. Denklem 2.32a ve Denklem 2.32b'den;

$$\omega^2 \rho u = (C_{11} K_x^2 + C_{44} K_y^2) u + (C_{12} + C_{44}) K_x K_y v \quad (2.42a)$$

$$\omega^2 \rho v = (C_{11} K_x^2 + C_{44} K_y^2) v + (C_{12} + C_{44}) K_x K_y u \quad (2.42b)$$

olur. [110] doğrultusundaki bir dalga için bu iki denklemin oldukça basit bir çözümü vardır ve burada $K_x = K_y = K/\sqrt{2}$ 'dir. Bu Denklem 2.42a ve Denklem 2.42b'nin çözümü için gerekli şart; u ve v katsayılar determinantının sıfır olmasıdır.

$$\begin{vmatrix} -\omega^2 \rho + \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44})K^2 & \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44})K^2 \\ \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44})K^2 & -\omega^2 \rho + \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44})K^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.43)$$

Bu denklemin kökleri,

$$\omega^2 \rho = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})K^2; \quad \omega^2 \rho = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})K^2 \quad (2.44)$$

olur. Birinci kök boyuna dalgayı, ikinci kök enine dalgayı belirler [20]. Parçacığın herhangi bir doğrultuda yer değiştirdiğini bulmak istersek birinci kökü Denklem 2.42a ifadesinde yerine yazarsak, boyuna dalga için,

$$\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})K^2 u = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44})K^2 u + \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44})K^2 v \quad (2.45)$$

ifadesindeki yer değiştirme birleşeni $u=v$ olur ve K vektörüne paraleldir. Denklem 2.44 denklemdeki ikinci kökü Denklem 2.42a ifadesinde yerine yazarsak, Enine dalga için,

$$\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})K^2u = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44})K^2u + \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44})K^2v \quad (2.46)$$

ifadesindeki yer değiştirme birleşeni $u=-v$ olur ve K vektörüne diktir.

$$[110] \text{ yönünde ikinci enine dalganın hızı Denklem 2.44'ten } V_f = \frac{\omega}{K} = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}}$$

olarak bulunur. Karekök içindeki ifadenin her zaman pozitif olması gerektiğinden üçüncü dayanıklılık şartı $C_{11} - C_{12} > 0$ veya $C_{11} > C_{12}$ olarak elde edilir. Bu dayanıklılık şartına ek olarak dördüncü dayanıklılık şartı hacim modülünün pozitif olmasından gelir. Kübik kristallerde hacim modülü $B = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3}$ olarak verilir.

Buradan $C_{11} + 2C_{12} > 0$ şartı elde edilir. Toplu halde yazacak olursak dayanıklılık şartları;

$$C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (2.47)$$

olur.

BÖLÜM 3. TEORİ VE UYGULANIŞI

3.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

3.1.1. Giriş

Yoğunluk fonksiyon teorisinin temelleri çok elektronlu sistemlerin temel durum özelliklerini açıklamak için Hohenberg-Kohn [22] ve Kohn-Sham [23] tarafından 1960'lı yıllarda atılmıştır. Temeli yoğunluk fonksiyon teorisine dayanan *ab initio* teorileri, kristallerin yapısal, elektronik, elastik ve dinamik özelliklerini araştırmak için ideal metotlardır. Yoğunluk fonksiyon teorileri sadece metaller, yarıiletkenler ve yalıtkanlar gibi bulk materyallerin taban durum özelliklerini tanımlamak için değil ayrıca proteinler ve karbon nano tüpler gibi kompleks materyallerin de özelliklerinin incelenmesi ve araştırılmasında kullanılmaktadır. Bu metotların son yıllarda çok sık ön plana çıkmalarının nedeni ise hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilmesidir. Bu kısımda yoğunluk fonksiyon teorisinin esas aldığı temel teoremlerden, çok cisim probleminden ve elektronik enerji fonksiyonundan bahsedilecektir.

3.1.2. Çok cisim problemi

Çok cisim problemini anlamak için, uzaysal ve zamansal değişimi az olan ve çeşitli kuvvetler alanında hareket eden sert bir küre düşünelim. Bu alanlar kürenin hareketine bağlı olmazsa ve uzayın her noktasında küre üzerindeki kuvvet bilirse Newton kanunlarıyla kürenin yörüngesi hesaplanabilir. Bu olay dış alanda hareket eden parçacığın durumuyla benzerlik gösterir. Sonra bu probleme bir ikinci küre eklersek ve aralarında yayla birbirine bağlı olduğunu düşünersek, yay esnediğinde veya gerildiğinde küreler birbirlerine kuvvet uygulayacaklardır. Bu kürelerin

hareketini yine Newton'un klasik hareket kanunlarıyla çözmek mümkündür fakat kürelerin birbirleriyle hareketi son derece önemlidir ve bu durumda kürelerin yörüngeleri bağımsız olarak çözülemez. Probleme daha birçok küre ilave edilirse, küreler yine Newton kanunlarına bağlı olur fakat problemin çözümü çok zorlaşır. Birçok bağlanmalar nedeniyle bu kanunların sayısı artar ve bu ifade çok cisim probleminin temelini oluşturur. Maddelerin ve onların özelliklerinin çalışılması için bu problemin çözümü zamandan bağımsız Shrödinger denkleminin çözümüyle mümkün olur.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Burada Ψ bütün parçacıkların dalga fonksiyonu ve \hat{H} ise bu sistem için çok parçacıklı Hamiltonyendir.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.2)$$

\vec{R}_i deki çekirdeğin kütlesi M_i , \vec{r}_i deki elektronun kütlesi ise m_e dir. Denklem 3.2'deki ilk terim \hat{T}_n çekirdek için kinetik enerji operatörüdür, \hat{T}_e ise elektronlar için kinetik enerji operatörüdür. Denklemdaki son üç terim sırasıyla \hat{V}_{en} elektron-çekirdek Coulomb etkileşimine, \hat{V}_{ee} elektron-elektron ve \hat{V}_{nn} ise çekirdek-çekirdek etkileşimine karşılık gelmektedir. Bu çok cisim problemini çözmek için üç farklı yaklaşım kullanılmaktadır. Bu yaklaşımlardan ilk ikisine kısaca değindikten sonra çalışmamızda kullandığımız yoğunluk fonksiyon teorisinden bahsedeceğiz.

3.1.3. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımı çok cisim problemini çözmek için kullanılan yaklaşımlardan biridir. Bu yaklaşımın temelinde çekirdeğin kütlelerinin elektronların kütlelerinden çok daha ağır olması ve yavaş hareket etmesinden dolayı çekirdekleri sabit, asılı parçacıklar olarak düşünülmesi temeline dayanır. Başka bir deyişle bu yaklaşımda çekirdek, elektron bulutu için bir dış potansiyel niteliği taşır. Denklem 3.3'de moleküler sistem için tam Hamiltonyen denklemi ifade edilmişti. Bu yaklaşıma göre ise çekirdeğin kinetik enerjisi sıfır olur ve ilk terim gözden kaybolur. Çok cisim sistemi için yeni Hamiltonyen denklemi,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.3)$$

yada

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{dış} \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilir.

3.1.4. Hartree ve Hartree-Fock yaklaşımı

Hartree-Fock yaklaşımı diğer adıyla öz uyumlu alan (SCF) metodu ilk olarak Hartree tarafından 1928'de öne sürülmüş ve temeli zamandan bağımsız parçacık modeline dayanmaktadır. Hartree'ye göre çok elektronlu Hamiltonyenin çözümü elektronların herbirinin birbirinden bağımsız olduğu kabul edilerek tek elektronlu Hamiltonyenin çözümüne dönüştürülmüştür. Başka bir ifadeyle bu yaklaşıma göre her bir elektron diğer elektronlardan dolayı itme etkileşmelerinin ortalama etkisini ve çekirdeğin çekici alanını hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket eder. Bundan dolayı çok elektronlu sistemdeki her bir elektron kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır.

Hartree-Fock (1930) yaklaşımı ise Hartree yaklaşımının genişletilmiş halidir. Bu yaklaşımda ise Pauli dışarlama ilkesine ve bağımsız parçacık yaklaşıklığına uygun olarak, N elektronlu dalga fonksiyonunun bir ϕ Slater determinantı olduğu kabul edilir. Tek elektron dalga fonksiyonunu kullanan Slater determinantının, toplam enerjiyi minimize eden bir deneme fonksiyonunun kullanılması ve varyasyonel olması bu yöntemin avantajlarından. Bu yaklaşım atom ve moleküllerde doğru sonuçlar vermektedir. Fakat katılarda daha az doğru sonuçlar vermesinden dolayı ve aynı zamanda da hesaplanmasının yoğunluk fonksiyon teorisine göre daha uzun olmasından dolayı katılarda daha çok yoğunluk fonksiyon teorisi tercih edilmektedir.

3.2. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Yoğunluk fonksiyon teorisinin başlangıç noktası Hohenberg ve Kohn'un 1964'de elektron yoğunluğunun çok elektronlu dalga fonksiyonunda yer alan bütün bilgileri içerdiği gerçeğini gözlemlemesidir. Bunun anlamı; sistemin temel durumu, toplam enerjiyi minimize eden elektron yoğunluk dağılımıyla tanımlanabilmesiydi. Bu şaşırtıcı bir durumdur. Çünkü yoğunluk sadece uzaysal bir değişkene bağlı gerçek bir fonksiyondur. Diğer yandan kuantum mekaniksel bir dalga fonksiyonunu tanımlayabilmek için N tane değişkene ihtiyaç vardır. N burada elektron sayısıdır.

N elektronlu bir sistemde taban durumu elektronik yük yoğunluğu $n(r)$ 'nin bir fonksiyonu olarak, dejenere olmamış temel hal dalga fonksiyonları,

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \rightarrow \Psi[n(r)] \quad (3.5)$$

şeklinde yazılabilir [24]. Burada biz henüz genel yoğunluk $n(r)$ 'yi, dolayısıyla da genel dalga fonksiyonu $\Psi[n(r)]$ 'yi bilmiyoruz. Bunu çözümlmek için Hohenberg ve Kohn aşağıdaki şekilde yeni bir $F[n]$ fonksiyonu tanımladılar [25,22]:

$$F[n] = T + V_{e-e} \quad (3.6)$$

Buradaki T çok cisim sistemi için kinetik enerji V_{e-e} ise çok cisim sistemi için elektron-elektron etkileşme enerjisidir. $F[n]$, özel bir sisteme ve ya dış potansiyele ait olmayan genel bir fonksiyondur. Hohenberg ve Kohn bu fonksiyon yardımıyla, verilen bir dış potansiyel için toplam enerjiyi şu şekilde tanımlamışlardır [22].

$$E_{el}[V_{dış}, n] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + F[n] \quad (3.7)$$

Bu eşitlikteki $E_{el}[V_{dış}, n]$ fonksiyonu, yük yoğunluğu n 'ye bağlı olan bir dönüşüm prensibine uyar. Diğer bir deyişle $E_{el}[V_{dış}, n]$ fonksiyonunu minimum yapan yani temel hal enerjisinde bulunacağı durum sadece bir tek yoğunluk için $n(r)=\rho(r)$ olduğunda sağlanır [25,26]. Diğer hiçbir $n(r)$ değeri bu duruma karşılık gelmez.

Bu teoremin ispatında Ψ dalga fonksiyonunu dejenere olmamış kabul etmiştik. Bundan dolayı Ψ , 3.7 eşitliğinden bulunacak olan diğer Ψ' dalga fonksiyonlarına göre daha düşük enerjili, taban durumu dalga fonksiyonudur. Ψ' dalga fonksiyonuna karşılık gelen enerji,

$$E_{el}[\Psi'] \equiv (\Psi', H\Psi') \quad (3.8)$$

olarak yazılabilir [27]. Böylece diğer $n(r)$ değerlerine karşılık gelen Ψ' dalga fonksiyonlarının enerjileri ile, $\rho(r)$ temel hal yoğunluğuna karşılık gelen Ψ dalga fonksiyonunun enerjisi karşılaştırıldığında,

$$E_{el}[V_{dış}, n] > E_{el}[V_{dış}, \rho] \quad (3.9)$$

olduğu açıkça görülmektedir. Burada $E_{el}[V_{dış}, \rho]$, $V_{dış}(r)$ potansiyeline sahip ve N elektrondan oluşan bir sistemin taban durumu enerjisidir [25,26]. Bu ifadeyi daha açık bir şekilde yazacak olursak,

$$\varepsilon_{el}[\Psi'] = \int dr V_{dış}(r)n(r) + F[n] > \varepsilon_{el}[\Psi] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + F[\rho] \quad (3.10)$$

ifadesi elde edilmiş olur. Buradaki $F[\rho]$ fonksiyonunu aşağıdaki şekilde açık bir biçimde ifade edebiliriz.

$$F[\rho] = \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G[\rho] \quad (3.11)$$

Böylece denklem 3.6 ile verilen temel hal enerji dalga fonksiyonu

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G[\rho] \quad (3.12)$$

şeklini alır. Buradaki $G[\rho]$, 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından aşağıdaki gibi iki kısım halinde tanımlanan $F[\rho]$ tipinde bir fonksiyondur [23].

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{dt-e}[\rho] \quad (3.13)$$

Bu denklemdeki $T_0[\rho]$, $\rho(r)$ yoğunluklu birbirleriyle etkileşmeyen elektronlardan oluşan bir sistemin kinetik enerjisidir. $E_{dt-e}[\rho]$ ise, hala tam olarak bilinmemekle beraber, bağımsız elektron modeli için klasik olmayan çok cisim değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşimleri ifade eder. Denklem 3.11 ve denklem 3.12 birlikte yazılırsa, bir $V_{dış}$ potansiyeli için enerji,

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = T_0[\rho] + \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{dt-e}[\rho] \quad (3.14)$$

olarak ifade edilir. Bu eşitlikte verilen enerji değerlerini bulmak için bazı zorluklar vardır[25]. Bu zorluklar sırasıyla E_{el} değerini minimum yapan $\rho(r)$ temel hal elektronik yük yoğunluğunu tanımlamak, dalga fonksiyonu ile ilgili bilgi olmadığından sadece verilen $\rho(r)$ yoğunluğu ile $T_0[\rho]$ değerini tam olarak belirlemek,

birkaç basit sistem dışında hakkında hiçbir bilgiye sahip olmadığımız $E_{dt-e}[\rho]$ fonksiyonu için bazı yaklaşımlar yapmak gerekir.

3.2.1. Kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri

Yukarıda bahsettiğimiz zorluklardan ilk ikisi Kohn ve Sham'ın önerileriyle 1965 yılında aşağıdaki şekilde çözümlenmiştir [23].

Bu kısımda denklem 3.13'de verilen enerji ifadesini minimum yapan elektronik yük yoğunluğunun $n(r)$ olduğunu kabul edeceğiz. Bu durumda bu denklem,

$$E_{el}[V_{dış}, n] = T_0[n] + \int dr V_{dış}(r)n(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{dt-e}[n] \quad (3.15)$$

şeklini alır. Öncelikle aşağıdaki gibi tanımlanan bir $n(r)$ elektron yoğunluğuna bağlı bir V_{den} tek parçacık deneme potansiyeli tanımlayalım.

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2 \quad (3.16)$$

Buradaki toplam, dolu durumlar ($j=1,2,3,\dots,N$) üzerinden yapılmaktadır. $\phi_j(r)$ ise, aşağıdaki gibi bir Schrödinger eşitliğini sağlayan, birbirleriyle etkileşmediğini kabul ettiğimiz elektronların dalga fonksiyonlarıdır:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{den}(r) \right] \phi_j(r) = \epsilon_j \phi_j(r) \quad (3.17)$$

Bu eşitliğin bir çözümü,

$$\sum_j \varepsilon_j = \sum_j \left[\phi_j, \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{den}}(r) \right) \phi_j \right] = T_0[n] + \int dr V_{\text{den}}(r) n(r) \quad (3.18)$$

şeklinde yazılabilir. Böylece denklem 3.14 aşağıdaki şekli alır:

$$E_{el}[n] = \sum_j \varepsilon_j - \int dr V_{\text{den}}(r) n(r) + \int dr V_{\text{dış}}(r) n(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{\text{dt-e}}[n] \quad (3.19)$$

Bu eşitliği, V_{den} 'i, $n(r)$ 'nin bir fonksiyonu kabul edip, $n(r)$ 'ye bağlı olarak; yada $n(r)$ 'yi V_{den} 'in bir fonksiyonu kabul edip, V_{den} 'e bağlı olarak minimum hale getirmemiz gerekir. Biz $n(r)$ 'ye bağlı bir döngü olarak, $E_{el}[n]$ 'yi minimum yapacak olan $V_{\text{den}}(r)$ 'yi aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$V_{\text{den}}(r) = V_{\text{dış}}(r) + e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{\text{dt-e}}[n]}{\partial n(r)} + \text{sabit} = V_{\text{KS}}(r) + \text{sabit} \quad (3.20)$$

Denklemdaki V_{KS} , Kohn-Sham potansiyeli olarak bilinen etkin bir potansiyeldir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir [23]:

$$V_{\text{KS}}(r) = V_{\text{dış}}(r) + e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{\text{dt-e}}[n]}{\partial n(r)} = V_{\text{dış}}(r) + V_{\text{H}}(r) + V_{\text{dt-e}}(r) \quad (3.21)$$

Burada V_{H} Coulomb potansiyelidir. Aşağıdaki şekilde tanımlanan,

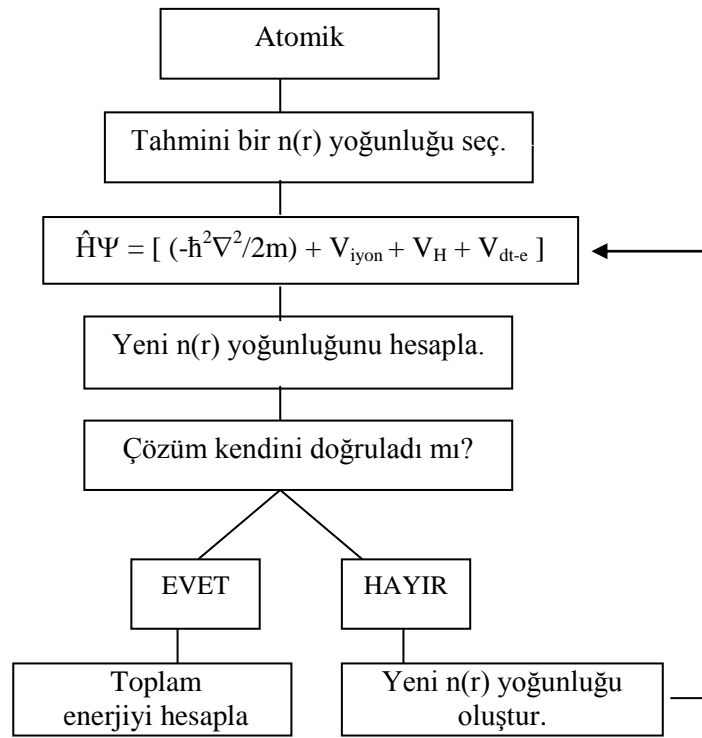
$$V_{\text{dt-e}}(r) = \frac{\partial E_{\text{dt-e}}[n]}{\partial n(r)} \quad (3.22)$$

ifadesi ise etkin bir tek elektron değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim potansiyelidir. Şimdi denklem 3.15 ve 3.16 temel hal durumunu temsil edecek şekilde sırasıyla,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (3.23)$$

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \phi_j(\mathbf{r}) \quad (3.24)$$

olarak yazılabilir. Denklem 3.23'teki köşeli parantez içindeki ifade, Kohn-Sham Hamiltoniyeni (\hat{H}_{KS}) olarak bilinir. Bu eşitlikler kendi kendini doğrulayarak çözülebilmektedir. Bu yüzden bunlar kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri olarak bilinirler [23]. Bu doğrulama işlemi Şekil 3.1'de verilen algoritma diyagramıyla gösterilmiştir [28,29].



Şekil 3.1. Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış çizelgesi

Kohn-Sham denklemleri etkileşmeyen parçacıkların sistemini tanımlarken bu yapı Kohn-Sham denklemlerinin kolay çözülebilir olmasını sağlamaktadır. Fakat Kohn-

Sham elektronlarının etkin bir potansiyelde hareket etmelerinden dolayı çok-cisim korelasyon etkileri bu denklemlerde tanımlanır ve çok elektron sisteminin tam olarak açıklanmasına olanak tanır.

3.2.2. Yerel yoğunluk yaklaşımı

Eşitlik 3.21'de $V_{dt-e}(r)$ bir yaklaşımla tanımlanmadıkça değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim potansiyel enerjisinin bilinmemesi nedeniyle Kohn-Sham denklemi pratik bir yaklaşım olmaz. Başka bir deyişle eşitlik 3.13'te verilen enerji değerlerinin bulunmasında karşımıza çıkan zorluklardan üçüncüsü, yani $E_{dt-e}[\rho]$ değerinin belirlenmesi yerel yoğunluk yaklaşımı(local density approximation)(LDA) kullanılarak aşılmıştır. Bu yaklaşımda, sistem homojen bir elektron gazı olarak düşünülür ve elektronik yük yoğunluğu bu sisteme göre belirlenir [25,26,30]. Böylece $\rho(r)$ sistem içinde çok az değişir ve aşağıdaki yaklaşımı yapmak mümkün hale gelir:

$$E_{dt-e}[\rho] \cong \int dr \rho(r) \varepsilon_{dt-e}[\rho(r)] \cong \int dr \rho(r) \{ \varepsilon_{dt}[\rho(r)] + \varepsilon_e[\rho(r)] \} \quad (3.25)$$

Buradaki $\varepsilon_{dt-e}[\rho(r)]$, elektron gazındaki her bir elektronun değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisidir. $\varepsilon_{dt}[\rho(r)]$, değiş-tokuş etkileşimlerini gösterirken; $\varepsilon_e[\rho(r)]$ ise karşılıklı etkileşimleri ifade eder. Yukarıdaki eşitliğe uygun gelen değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim potansiyeli ise

$$V_{dt-e}(r) = \frac{d}{d\rho} \{ \varepsilon_{dt-e}[\rho(r)] \rho(r) \} \equiv \mu_{dt-e}[\rho(r)] \quad (3.26)$$

şeklinde yazılabilir. $\mu_{dt-e}[\rho]$, bu sistemin kimyasal potansiyeline değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim katkısıdır. Elektronlar arası ortalama uzaklığı r_s olarak alırsak, ρ 'yu,

$$\rho^{-1} = \frac{4}{3} \pi r_s^3 \quad (3.27)$$

şeklinde tanımlayabiliriz. Böylece denklem 3.25'i aşağıdaki şekilde yazabiliriz:

$$V_{dt-e} \equiv \mu_{dt-e} = \varepsilon_{dt-e} - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_{dt-e}}{dr_s} \quad (3.28)$$

Sonuç olarak denklem 3.13, 3.20, 3.24 ve 3.25'i kullanarak toplam taban durumu enerjisi için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$E_{el} = \sum_j \varepsilon_j - \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \int dr \{ \varepsilon_{dt-e}[\rho(r)] - \mu_{dt-e}[\rho(r)] \} \rho(r) \quad (3.29)$$

Bu eşitlikten de açıkça görüleceği gibi enerji ifadesindeki bütün terimler yük yoğunluğuna bağlı olarak yazılabilmektedir. Zaten yoğunluk fonksiyon teorisinin de getirdiği en büyük yenilik, Kohn-Sham eşitliklerinden bulunabilen $\rho(r)$ yük yoğunluğu sayesinde enerji ifadesindeki bütün terimlerin bilinmesi ve böylece toplam enerjinin rahatlıkla belirlenmesini sağlamasıdır.

ε_{dt-e} için uygun olan bazı sonuçlar aşağıdaki gibidir.

Wigner (1938)(Ryd biriminde) [31]

$$\varepsilon_{dt-e} = \frac{-0.9164}{r_s} - \frac{0.88}{(7.8 + r_s)} \quad (3.30)$$

ifadesini önermiştir. Ceperley ve Alder[32], Perdew ve Zunger [33] belirledikleri parametreleri kullanarak, polarize olmamış bir elektron gazı için Hartree biriminde aşağıdaki sonucu bulmuşlardır.

$$\varepsilon_{dt-e} = \frac{-0.4582}{r_s} + \begin{cases} -0.1423/(1+1.9529\sqrt{r_s}) & r_s \geq 1 \text{ için} \\ -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln r_s & r_s < 1 \text{ için} \end{cases} \quad (3.31)$$

şeklindedir. Burada $r_s = \left(\frac{4\pi n(\vec{r})}{3} \right)^{1/3}$, Wigner-Seitz yarıçapıdır.

Bu tez çalışmasında, son denklemde verdiğimiz Ceperley ve Alder'in sonuçları kullanılmıştır.

Yerel yoğunluk yaklaşımı, temel durum özelliklerini (örgü sabiti, hacim modülü v.b.) açıklamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat molekül hesaplamalarında performansı biraz daha düşüktür.

Yerel yoğunluk yaklaşımının bazı eksiklikleri bulunmaktadır. Bunlar kısaca ifade edilecek olursa,

- Yoğunluk fonksiyon teorisinin temel durum seviyelerini baz almasından dolayı, uyarılmış enerji durumları yalıtkanlarda ve yarıiletkenlerde yasak band aralıkları gerçek değerinin altındadır.
- Örgü sabitleri gerçek değerinin altında olurken, kohesif enerjiler gerçek değerinin üzerinde çıkar.

3.2.3. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı

Elektronik yük yoğunluğunun yerel değerleri üzerindeki değiş-tokuş etkileşim enerjisinin işlevsel bağıllığını yok etmek için yerel tanımlamaların sınırlandırılmasına genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (generalized gradient approximation)(GGA)denir. Bu yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımına ek olarak, her noktada elektronik yük yoğunluğunun (ρ) yanı sıra bu yoğunluğun $|\nabla\rho|$ olarak ifade

edilen gradyanının da hesaplanması gerektiği fikrini temel alır. Bu durumda denklem 3.25 aşağıdaki şekilde yazılabilir[34].

$$E_{dt-e}^{GGA}[\rho] \cong \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{dt-e}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|] \cong \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{dt}[\rho(\mathbf{r})] F_{dt-e}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|] \quad (3.32)$$

Burada $\varepsilon_{dt}[\rho(\mathbf{r})]$, homojen bir sistem için sadece değiş-tokuş etkileşmelerini içeren enerjisi ifadesidir. F_{dt-e} ise elektronik yük yoğunluğunun yanı sıra onun gradyanını da içeren bir düzeltme fonksiyonudur. Bu düzeltme fonksiyonu değiş-tokuş etkileşimleri ve karşılıklı etkileşmeler olmak üzere iki kısma ayrılabilir. Değiş-tokuş etkileşmelerini içeren düzeltme fonksiyonu $F_{dt}(\rho, \nabla \rho)$ şeklinde ifade edilebilir.

Buna benzer olarak geliştirilmiş gradyan yaklaşımının farklı formları için çok sayıda düzeltme fonksiyonu tanımlanabilir [35-37]. Bu çalışmada bu formlardan Perdew, Burke ve Enzerhof'un birlikte geliştirdikleri PBE kullanılmıştır [37].

Karşılıklı etkileşme için düzeltme fonksiyonu ise yüksek yoğunlukta, düşük dereceli gradyanlar için Ma ve Brueckner tarafından tanımlanmıştır [39]. Büyük dereceli gradyanlar için karşılıklı etkileşme enerjisinin katkısı azalır.

Sonuç olarak geliştirilmiş gradyan yaklaşımında değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisi

$$E_{dt-e}[\rho(r)] = \sum \int d\mathbf{r} \left[\varepsilon_{dt-e}^{GGA} + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho(r)} + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \nabla \rho(r)} \nabla \right] \rho(r) \quad (3.33)$$

olarak verilir. Buna karşılık gelen potansiyel ise köşeli parantez içindeki ifadedir ve aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$V_{dt-e}(r) = \left[\varepsilon_{dt-e}^{GGA} + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho(r)} - \nabla \left(\rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \nabla \rho(r)} \right) \right] \quad (3.34)$$

Bu yaklaşım günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır fakat bazı eksik yanları bulunmaktadır [39]. White ve Bird'in 1994 yılında tanımladıkları enerji ve potansiyel ifadelerinde bu eksiklikler giderilmiş ve daha doğru sonuçlara ulaşılmasına imkan sağlanmıştır [40]. Bu yaklaşıma göre değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisi,

$$E_{dt-e}[\rho(r)] = \sum \int dr \left[\varepsilon_{dt-e}^{GGA} + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho(r)} \right] \rho(r) + \sum \iint dr dr' \rho(r) \left[\frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \nabla \rho(r)} \right] \frac{\nabla \rho(r')}{\rho(r)} \rho(r) \quad (3.35)$$

olarak yazılabilir. Burada $\nabla \rho(r_m) = \sum_{m'} C_{m-m'} \rho(r_{m'})$ şeklinde tanımlıdır. Bu tanımlamadan yararlanarak potansiyel ifadesi

$$V_{dt-e}(r_m) = \left[\varepsilon_{dt-e}^{GGA} + \rho \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho} \right] + \sum_{m'} \left[\rho \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial |\nabla \rho|} \frac{\nabla \rho}{|\nabla \rho|} \right] C_{m'-m} \quad (3.36)$$

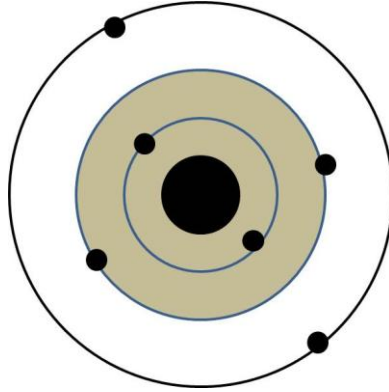
formülüyle verilebilir. Bu şekilde bir tanımlama hesaplamalarda daha doğru sonuçlara ulaşılmasını sağlamaktadır [39].

3.2.4. Yapay(Pseudo) potansiyel metodu

Pseudo potansiyel metodunun temel unsurları 1966 yılında Harrison tarafından yazılan kitapta ve 1970'de Cohen ve Heine'nin ortak çalışması olan bir araştırma makalesinde ilk olarak ele alınmıştır [41,42]. Bu kısımda yapay potansiyel metodu kısaca açıklanıp bazı önemli noktalarına değinilecektir.

Materyallerin özellikleri atomların bağlarına katılan elektronlar tarafından belirlenir. Örneğin, atom numarası 6 olan karbon atomunun elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^2$ dir. Bu dağılımda $1s^2$ ve $2s^2$ yörüngelerinde bulunan elektronlar kor elektronları, $2p^2$ yörüngesinde bulunan elektronlar da değerlik(valans) elektronlarıdır. Kor elektronları çekirdeğin çevresine yerleşir ve atomun içine yerleşirler, valans

elektronları ise bağa katılırlar. Bundan dolayı materyallerin özellikleri valans elektronları tarafından belirlenir. Yapılan hesaplara kor elektronlarının katılması düşünülemez. Materyallerin özelliklerinin belirlenmesinde kor elektronları ve iyonik potansiyelin etkisinin birleşimini ifade eden ve Coulomb iyonik potansiyelinin yerine geçecek olan pseudopotansiyel kullanılır.



Şekil.3.2. Çekirdek, öz (kor) elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom.

Şimdi, kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş Şekil 3.2'deki gibi bir kristal düşünelim. Bu sistemdeki değerlik elektronlarının dalga fonksiyonları ile kor elektronlarının dalga fonksiyonları ortogonal olsun. Zahiri potansiyel yaklaşımına göre, böyle bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde değerlik elektronları tamamen etkili olurken, iyon korları hiçbir rol oynamaz. Böyle bir sistemin elektronik özelliklerini belirlemek için aşağıdaki gibi bir Schrödinger denkleminde yararlanılabilir.

$$H\Psi = \varepsilon\Psi \quad (3.37)$$

Burada H hamiltoniyeni, T kinetik enerjisi ile kor elektronlarından kaynaklanan V_A etkin potansiyelinin toplamıdır. Denklemden yer alan Ψ dalga fonksiyonu ise, değerlik elektronlarından gelen ve etkisi az olan bir ϕ fonksiyonu ile, iyon korlarından kaynaklanan ϕ_c fonksiyonlarının toplamı şeklinde,

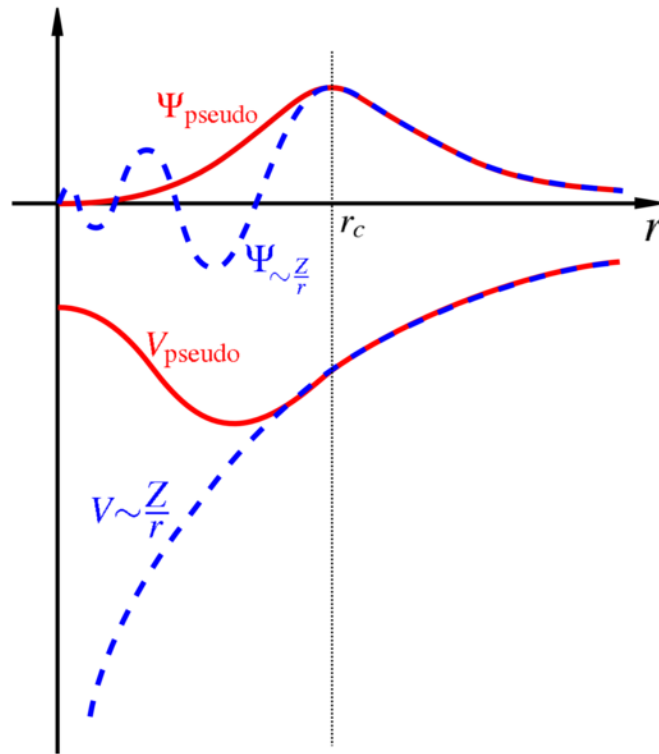
$$\Psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (3.38)$$

olarak yazılabilir [25]. Bu eşitlikten yola çıkılırsa sonuç olarak,

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (3.39)$$

denklemini elde edilir. Bu denklemde tanımlanan V_R , itici bir potansiyel operatörüdür. V_{ps} potansiyeli ise, 1959 yılında Phillips ve Kleinman'ın yaptıkları çalışmalar [43] ile, onlardan bağımsız olarak Antoncic tarafından yapılan çalışmalar [44] sonucunda tanımlanan bir operatördür [25]

Pseudopotansiyel etkin bir potansiyel olan V_A ile itici bir potansiyel olan V_R 'nin birbirleriyle yaptıkları etkileşmelerden oluşan zayıf etkili bir potansiyeldir. Bu şekilde ifade edilen V_{ps} potansiyeline yapay potansiyel ve ϕ 'ye de yapay dalga fonksiyonu denir. Bu potansiyel Şekil 3.3'te görülmektedir.

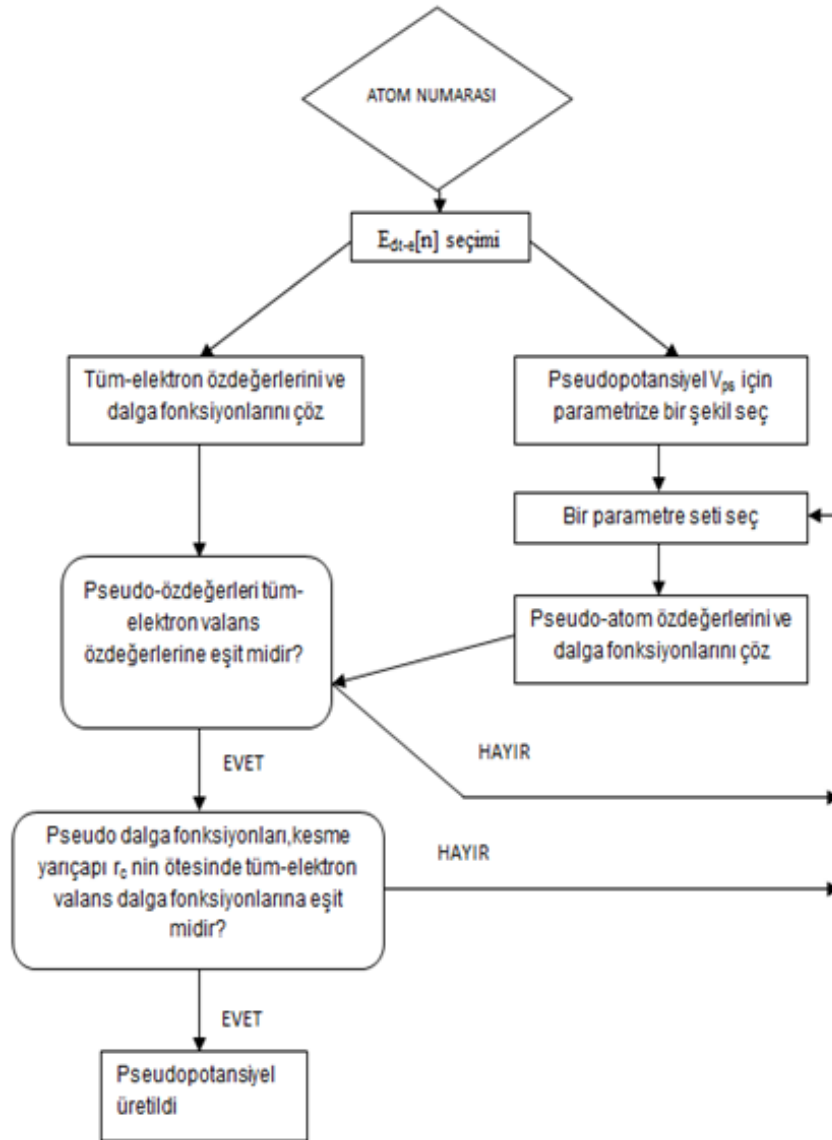


Şekil 3.3. Yapay potansiyel ve dalga fonksiyonu

Şekil, yapay dalga fonksiyonu ve yapay potansiyeli göstermektedir. Ayrıca gerçek dalga fonksiyonu ile potansiyel V_R de görülmektedir. Şekildeki r_c öz bölgesinin

yarıçapıdır. Dikkat edilirse dalga fonksiyonu ve özbölge dışında iki potansiyel birbirinin aynısıdır. Şekilden de görüldüğü gibi gerçek potansiyel sonsuzda yakınsarken, bu potansiyel daha çabuk yakınsamaktadır. Bu sebeple dalga fonksiyonu hesaplamalarında özellikle tercih edilir.

Şekil 3.4’de ise bir atom için iyonik pseudopotansiyelin yapılanmasını gösteren akış diyagramı görülmektedir [45].



Şekil 3.4. Bir atom için iyonik pseudopotansiyelin yapılanmasını gösteren akış çizelgesi

3.2.5 Kohn-Sham eşitliklerinin momentum uzayına taşınması

Momentum uzayında, $(T + V_{ps})\phi = \epsilon\phi$ eşitliği,

$$(T + V_{ps})\phi_{q,n}(\vec{r}) = \epsilon_{q,n}\phi_{q,n}(\vec{r}) \quad (3.40)$$

şeklinde değişebilir. Buradaki \vec{r} , elektronların pozisyonunu; \vec{q} , 1. Brillouin bölgesindeki elektronların dalga vektörlerini ve n ise enerji bantlarını gösterir. Kristal bir katı için V_{ps} pseudo potansiyeli, $V_{ps} = V_{ps}(\vec{r})$ olacak şekilde yerel bir potansiyel olarak düşünülürse aşağıdaki gibi bir Fourier serisine açılabilir [46,30]:

$$V_{ps}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V(\vec{G})e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (3.41)$$

Bu denklemdeki \vec{G} , ters örgü vektörüdür ve $V(\vec{G})$ ise V_{ps} 'nin Fourier katsayılarını temsil eder. Kohn-Sham eşitliklerini pseudo potansiyellerle çözmek, elektron dalga fonksiyonlarını bulmak için kullanılan bir yaklaşımdır. Bu tezde dalga fonksiyonları düzlem dalgaların lineer bir kombinasyonu olarak ele alınmıştır. Bulmak istediğimiz pseudo potansiyelde ki yakınsama, düzlem dalgaların sayısını düzenli bir şekilde artırarak sağlanabilir. n bandındaki, \vec{q} dalga vektörüne sahip bir elektron için düzlem dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\phi_{q,n}(\vec{r}) = \frac{1}{N_0\Omega} \sum_{\vec{G}} A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G})e^{i(\vec{q} + \vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (3.42)$$

Yukarıdaki eşitlikte görülen $N_0\Omega$ ifadesi, kristalin hacmidir. Elektronik dalga vektörü \vec{q} , Brillouin bölgesi boyunca aynıdır. Seçtiğimiz düzlem dalgaların sayısı, kinetik enerjinin daha üzerinde bir durdurma enerjisini meydana getirecek şekilde olmalıdır. $\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{q} + \vec{G})^2 \leq E_{\text{kesme}} \cdot A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G})$ ifadesi $\phi_{q,n}$ 'nin Fourier uzayındaki bir

gösterim şeklindedir. Denklem 3.36 ve 3.37 eşitlikleri, denklem 3.35'te yerlerine yazılıp düzenlenirse,

$$\sum_c A_{q,n} (\vec{q} + \vec{G}) \left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} + \sum_{G'} V(\vec{G}') e^{i(\vec{G}' \cdot \vec{r})} - \varepsilon_{q,n} \right\} e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} = 0 \quad (3.43)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade gerekli işlemlerden sonra,

$$\sum_c A_q (\vec{q} + \vec{G}) \left[\left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \varepsilon_{q,n} \right\} \delta_{G,G'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \right] = 0 \quad (3.44)$$

şeklinde de yazılabilir. Bu eşitliğin önemli sonuçları aşağıdaki gibi bir determinantın çözülmesiyle elde edilir [46,30].

$$\left| \left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \varepsilon_{q,n} \right\} \delta_{G,G'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \right| = 0 \quad (3.45)$$

3.3. Katıların Örgü Dinamiği

3.3.1. Giriş

Katıların elastik sabitlerinin belirlenmesi, ısıl genişmesi, ısı sığası ve daha birçok temel özelliğin belirlenmesinde örgü titreşimleri büyük önem taşımaktadır. Bu yüzden bu konuda birçok araştırmalar yapılmıştır. Özellikle de süperiletkenlik olayının bulunmasından sonra bu çalışmalar büyük bir ivme kazanmıştır. Katıların örgü dinamiğinin hesaplanmasında, hiçbir deneysel parametreye ihtiyaç duymayan ab-initio metodunun bulunuşuna kadar yarı kuantum mekaniksel modeller kullanılmaktaydı.

Bütün kristaller için gerekli deneysel veriler bulunmadığı için yıllarca birçok kristalin titreşim özellikleri incelenememiştir. Bu yüzden ab-initio metodunun bulunması, çalışmaların hızlanmasının sağlanması açısından büyük önem taşımaktadır. Bu kısımda ab-initio metodu yardımıyla katıların örgü dinamiğinin nasıl belirlendiğinden bahsedilecektir.

3.3.2. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri

Her bir birim hücre \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 örgü geçiş vektörleri ile belirlenir. Genel bir geçiş vektörü,

$$\mathbf{R}(n) = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (3.41)$$

şeklinde gösterilir[19]. Buradaki n_1 , n_2 ve n_3 katsayıları sıfır, negatif ve pozitif tamsayı değerleri alırlar. Eğer birim hücrede sadece bir atom varsa, bu denklem atomik pozisyonu da belirtir. Eğer birim hücrede p atom varsa, birim hücredeki her atomun konumu $\mathbf{R}(s)$ vektörleri ile verilir. Burada s birim hücredeki farklı cins atomları belirtir ve 1,2,...,p gibi değerler alır. Böylece n. birim hücredeki s. atomun pozisyonu,

$$\mathbf{r}(s) = \mathbf{r}(n) + \mathbf{r}(s) \quad (3.42)$$

olarak verilir. Atom denge konumundan $\vec{u}(ns)$ kadar uzaklaştığında kristalin potansiyel enerjisi,

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \sum_{ns\alpha} \varepsilon_\alpha(ns)u_\alpha(ns) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ns\alpha \\ n's'\beta}} \varepsilon_{\alpha\beta}(ns, n's')u_\alpha(ns)u_\beta(n's') \quad (3.43)$$

şeklinde ifade edilebilir [19]. Burada ε_0 , atomlar denge durumundayken kristalin potansiyel enerjisini ifade eder ve bu örgü dinamiği için önemsizdir. Çünkü,

potansiyelin konuma göre türevi kuvveti verir ve denge durumunda kuvvet sıfır olacaktır. $\varepsilon_\alpha(ns)$ ve $\varepsilon_{\alpha\beta}(ns;n's')$ ifadeleri,

$$\varepsilon_\alpha(ns) = \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial u_\alpha(ns)} \right|_0 \quad \text{ve} \quad \varepsilon_{\alpha\beta}(ns,n's') = \left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_\alpha(ns) \partial u_\beta(n's')} \right|_0 \quad (3.44)$$

olarak verilir. Bu iki denklem kristalin denge durumunu ifade eder. $\varepsilon_\alpha(ns)$, kristalin kararlı olabilmesi için denge durumunda sıfır olmalıdır. Kristal için hamiltonyen harmonik yaklaşımı kullanarak,

$$H = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_{ns\alpha} M_s \dot{u}_\alpha^2(ns) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ns\alpha \\ n's'\beta}} \varepsilon_{\alpha\beta}(ns,n's') u_\alpha(ns) u_\beta(n's') \quad (3.45)$$

şeklinde yazılabilir. n . birim hücredeki s . atomun hareket denklemi ise,

$$M_s \ddot{u}_\alpha(ns) = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial u_\alpha(ns)} = - \sum_{n's'\beta} \varepsilon_{\alpha\beta}(ns,n's') u_\beta(n's') \quad (3.46)$$

olarak verilir. $\varepsilon_{\alpha\beta}(ns;n's')$ 'ne atomik kuvvet sabiti denir ve bu sabit ($n's'$) atomu β yönünde yer değiştirdiğinde, (ns) atomuna etki eden α yönündeki kuvvetin negatif değerini verir. Kuvvet sabiti matrisi, iki önemli simetri koşulunu sağlar. Bunlar geçiş simetrisinden kaynaklanan koşullardır.

$$\varepsilon_{\alpha\beta}(ns,n's') = \varepsilon_{\alpha\beta}(0s,(n'-n)s') \quad (3.47)$$

Eğer bütün atomlar eşit miktarda yer değiştirirse, herhangi bir atom üzerindeki kuvvet sıfır olur[19,46].

$$\begin{aligned}
\sum \varepsilon_{\alpha\beta}(ns, n's') &= 0 \\
\sum_{n's' \neq ns} \varepsilon_{\alpha\beta}(ns, n's') + \varepsilon_{\alpha\beta}(ns, ns) &= 0 \\
\varepsilon_{\alpha\beta}(ns, ns) &= - \sum_{n's' \neq ns} \varepsilon_{\alpha\beta}(ns, n's')
\end{aligned}
\tag{3.48}$$

Yukarıdaki denklemlerde yazdığımız $\varepsilon_{\alpha\beta}(ns; ns)$ kuvvet sabitine, öz-terim denir. Ayrıca örgü geçiş simetrisinden hareket denklemini,

$$M_s \ddot{u}_\alpha(ns) = - \sum_{n's'\beta} \varepsilon_{\alpha\beta}(0s, n's') u_\beta(n's') \tag{3.49}$$

şeklinde yazılabilir. Yukarıdaki denkleme,

$$u_\alpha(ns, q) = \frac{1}{(M_s)^{1/2}} \sum_q u_\alpha(s, q) e^{i[qr(n) - \omega t]} \tag{3.50}$$

şeklinde bir çözüm önerilebilir. Burada \vec{q} dalga vektörüdür ve $u_\alpha(s, q)$, n 'den bağımsızdır. Bu ifadeyi hareket denkleminde yerine yazarsak hareket denklemini,

$$\omega^2 u_\alpha(q, s) = \sum D_{\alpha\beta}(ss', q) u_\beta(q, s') \tag{3.51}$$

şeklini alır. Burada, $D_{\alpha\beta}(ss', q)$ ifadesine 'D-tipi' dinamik matris denir[19]. Bu matris 3x3 lük bir matris olup,

$$D_{\alpha\beta}(ss', q) = \frac{1}{(M_s)^{1/2}} \sum_{n'} \varepsilon_{\alpha\beta}(0s, n's') e^{i[q.r(n')]} \tag{3.52}$$

şeklinde yazılır. Sonunda, fonon modları,

$$|D_{\alpha\beta}(ss', q) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ss'}| = 0 \quad (3.53)$$

determinantı çözümlenerek elde edilir. Eğer hareket denkleminde,

$$u_{\alpha}(ns, q) = \frac{1}{(M_s)^{1/2}} \dot{u}_{\alpha}(s, q) e^{i[q \cdot r(ns) - \omega t]} \quad (3.54)$$

şeklinde bir çözüm önerilirse, bu ifade denklem 3.49'da yerine yazılır,

$$\omega^2 \dot{u}_{\alpha}(q, s) = \sum_{s'\beta} C_{\alpha\beta}(ss', q) \dot{u}_{\beta}(s', q) \quad (3.55)$$

ve 3.55 çözümü elde edilir. Buradaki $C_{\alpha\beta}(ss'; q)$ ifadesine 'C-tipi' dinamik matris denir ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir [19].

$$C_{\alpha\beta}(ss', q) = \frac{1}{(M_s M_{s'})^{1/2}} \sum_{n'} \varepsilon_{\alpha\beta}(0s, n's') e^{-iq \cdot [r(0s) - r(n's')]} \quad (3.56)$$

3.3.3. Örgü dinamiğinde lineer bağımlılık

Bir kristal yapı içinde elektronlara etki eden dış potansiyel $\lambda = \{\lambda_i\}$ parametrelerinin bir fonksiyonu olarak düşünülürse, bu parametrelere bağlı olarak kuvvet,

$$\frac{\partial E_{\lambda}}{\partial \lambda_i} = \int n_{\lambda}(r) \frac{\partial V_{\lambda}(r)}{\partial \lambda_i} dr \quad (3.57)$$

olarak yazılabilir [26,30,47]. Burada n_{λ} elektron yoğunluk dağılımını, E_{λ} ise elektronların temel hal enerjisini ifade etmektedir. Bu denklem Taylor serisine açılır ve bu seride $\lambda = 0$ civarında türevler hesaplanırsa enerji ifadesi,

$$E_\lambda = E_0 + \sum_i \lambda_i \int [n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr + \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int (\frac{\partial n_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j}) dr] \quad (3.59)$$

olur. Burada kullanılan λ parametreleri, $u_{\alpha i}(R)$ şeklinde gösterilen iyon yer değiştirmelerini ifade eder. Bۆylece enerjinin ikinci dereceden tۈrevi, kuvvet sabitleri matrisleri ile ilişkilidir ve bu ilişki,

$$\frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} = \varepsilon_{\alpha i, \beta j}(R - R') = \varepsilon_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(R - R') + \varepsilon_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(R - R') \quad (3.60)$$

$$\varepsilon_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(R - R') = \frac{\partial^2 E_{iyon-iyon}}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} \quad (3.61)$$

denklemleri ile verilir. Son yazdığımız denklemdeki $E_{iyon-iyon}$ terimi,

$$E_{iyon-iyon} = \sum_i \sum_j \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R + \tau_i - R' - \tau_j|} \quad (3.62)$$

şeklinindedir. Bu eşitlikteki toplam sonsuz bir kristalde yakınsamaz, bu nedenle bu toplama işlemi ters örgۈ uzayında yapılmıştır. Son olarak elektronik kuvvet sabiti de,

$$\varepsilon_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(R - R') = \int (\frac{\partial n(r)}{\partial u_{\alpha i}(R)} \frac{\partial V_{iyon}}{\partial u_{\beta j}(R)} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_{iyon}(r)}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)}) dr \quad (3.63)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem 3.61 ve 3.63'deki iyonik ve elektronik kuvvet sabitleri, denklem 3.51'de yerine konularak dinamik matrisler elde edilir ve denklem 3.53'ün çۆzۈlmesiyle titreşim enerjileri hesaplanabilir.

3.4. Hellman-Feynman Teoremi ve Enerjinin Birinci Türevi

Toplam enerjinin iyonik pozisyonlara göre birinci türevi, seçilen pozisyonlardaki iyonlar üzerine etki eden kuvveti verir.

$$F_i = -\frac{\partial E}{\partial x_i} \quad (3.64)$$

Buradaki x_i , keyfi olarak seçilmiş tek boyutlu konumu gösterir. İfadedeki E toplam enerjisi,

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle \quad (3.65)$$

şeklinde tanımlanabilir. Buradaki \hat{H}_{KS} , daha önce kısım 3.1.5'de tanımlanan Kohn-Sham hamiltoniyenidir. Ψ ise, etkileşmeyen elektronların normalize olmuş dalga fonksiyonlarıdır. Böylece kuvvet ifadesi,

$$F_i = -\frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle$$

$$F_i = -\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} | \hat{H}_{KS} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle \quad (3.66)$$

şeklini alır [44]. Bununla birlikte, \hat{H}_{KS} bir hamiltoniyen operatörüdür ve elektronlar taban durumunda oldukları zaman, Ψ bu operatörün bir öz fonksiyonudur. 3.65 eşitliğinden yararlanarak, 3.66 eşitliğini sadeleştirirsek,

$$F_i = -\left[E \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle + E \left\langle \Psi | \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle + \left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle \right] \quad (3.68)$$

ifadesi elde edilir. Bu denklemin ilk iki terimi,

$$E \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (3.69)$$

şeklinde yazılabilir. Son denklemdaki $\langle \Psi | \Psi \rangle$ ifadesi, dalga fonksiyonu normalize olduğu için sabittir ve türevi de sıfırdır. Böylece enerjinin birinci türevi, aşağıdaki gibi yazılabilen, hamiltoniyenin beklenen değerinin birinci türevi olur [26].

$$F_i = - \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \rangle \quad (3.70)$$

Bu sonuç Hellmann-Feynman teoremi olarak bilinir [48,49]. Sonuç olarak, öncelikle kuvvetlerin değerleri bulunarak, temel hal Kohn-Sham dalga fonksiyonu Ψ belirlenir. Bununla beraber bu sonucun doğruluğu, Kohn-Sham hamiltoniyeninden belirlenen gerçek dalga fonksiyonlarına bağlıdır.

3.5. Durum Yoğunluğu Hesaplama Metodu (root-sampling metod)

Durum yoğunluğu, kristal yapıda indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi içindeki seçilen \mathbf{q} dalga vektörlerinin hangi frekans değerlerinde ve ne kadar yoğunlukta bulunduğunu gösterir. Hesaplamalarda ilk olarak mümkün olduğu kadar çok sayıda fonon frekansının belirlenmesi gerekir. Durum yoğunluğu ifadesi,

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \Omega}{8\pi^3} \sum_q \delta(\omega - \omega(q)) \quad (3.71)$$

denklemini ile verilir [19]. Burada N_0 kristaldeki birim hücre sayısı, Ω birim hücre hacmi ve $\rho(\omega)$ ise durum yoğunluğudur. Eşitlik 3.71 ile verilen denklemden elde edilen frekanslarda durum yoğunluğunu hesaplamak için Dirac delta fonksiyonu yerine Kroniker delta fonksiyonu yazılırsa,

$$\rho(\omega) = \text{sabit} \times \sum_q^{\text{İBB}} \Theta(\omega - \omega(q)) \quad (3.72)$$

eşitliği elde edilir. Burada İBB, indirgenmiş Brillouin bölgesini göstermektedir. Eşitlikte frekans farkı $|\omega - \omega(q)| \leq \frac{\Delta\omega}{2}$ ise $\Theta = 1$ olur. Bu ifade diğer durumlarda ise sıfırdır. Burada $\Delta\omega \approx 0.005 \text{ THz}$ olarak alınır. Durum yoğunluğu sonuçlarını daha kesin kılmak için indirgenmiş Brillouin bölgesinde çok sayıda (genellikle 2000 ve daha fazla) \mathbf{q} dalga vektörü almak gerekir. Bu hesaplama her bir frekans değeri için yapıldığından uzun bir zaman alır. Hesaplamalar sonunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda bir pik oluşur.

3.6. Elastik Sabitlerin Yoğunluk Fonksiyon Teorisiyle Hesaplanması

Teorik olarak elastik sabitler, dengedeki bir cisme küçük zorlanmalar uygulayarak enerjinin değişiminden hesaplanır. Bu zorlanma altındaki elastik enerji;

$$\Delta E = \frac{V}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (3.41)$$

ile verilir. Burada V ; şekli bozulmamış örgü hücresinin hacmi, ΔE ; $\vec{e}(e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$ vektörüne sahip zorlanmanın sebep olduğu enerji artışıdır ve C ise elastik sabitlerinin oluşturduğu matristir. Kristallerin primitif vektörleri, $a_i (i = 1 \dots 3)$; zorlanma altında aşağıdaki şekilde yeni vektörlere dönüşür.

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \cdot (\mathbf{I} + \varepsilon) \quad (3.42)$$

Buradaki ε , zorlanma tensörüdür. Bu tensör, zorlanma vektörü e ye şu şekilde bağlıdır.

$$\varepsilon = \begin{vmatrix} e_1 & e_6/2 & e_5/2 \\ e_6/2 & e_2 & e_4/2 \\ e_5/2 & e_4/2 & e_3 \end{vmatrix} \quad (3.43)$$

Aşağıdaki 2 mod, bu çalışmada kullanılan kristallerin elastik sabitlerini hesaplamada, bir kübik kristal üzerine zorlanma uygulamak için kullanılabilir [50].

5. Mod: Hacim koruması altında ortorombik zorlanma $e = (\delta, \delta, (1 + \delta)^2 - 1, 0, 0, 0)$

$$\frac{\Delta E}{V} = 6C'\delta^2 + O(\delta^3) \quad (3.44)$$

Burada C' kayma modülüdür ve $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ şeklinde tanımlanır.

7. Mod: Hacim koruması altında monoklinik zorlanma $e = (0, 0, \delta^2/(4 - \delta^2), 0, 0, \delta)$

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2}C_{44}\delta^2 + O(\delta^4) \quad (3.45)$$

3.7. Teorinin Uygulanışı

Bu tezde yoğunluk fonksiyon teorisi PWSCF (Plane Wave Self Consistent Field)[pwsfc] kodu kullanılarak geçiş metali Cr ve geçiş metali karbürü CrC'nin yapısal, elastik, elektronik ve titreşim özellikleri incelenmiştir [51]. Bu teorinin çalışılan materyallerin hacim özelliklerinin araştırılmasına nasıl uygulandığını açıklayalım.

Öncelikle geçiş metali Cr'yi ele alalım. Bu materyal hacim merkezli kübik kristal yapıya sahiptir. Hacim araştırmalarında ilk olarak primitif birim hücredeki atomların pozisyonları girilmiştir. Örgü vektörleri cinsinden primitif birim hücredeki atom koordinatları aşağıdaki gibidir.

Geçiş metali(Cr) atomu $\{0, 0, 0\}$

Bu pozisyon kullanılarak Cr'nin örgü sabiti hesaplanmıştır. Bu işlemde elektronların maksimum kinetik enerjisi 60 Ryd olarak alınmıştır. İncelenen geçiş metali için yapılan hesaplamalar genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) yardımıyla yapılmıştır. Denge durumu tespit edildikten sonra $C_{11} - C_{12}$ hesaplamalarında mod 5 kullanılmıştır. C_{44} ise mod 7 kullanılarak elde edilmiştir. Elektronik yapının hesaplanması için yüksek simetri yönlerinde 111 tane dalga vektörü alınarak elektronik enerji değerleri hesaplanmış ve elektronik spektrumlar çizilmiştir. Daha sonra lineer tepki metodu kullanılarak 8 tane \mathbf{q} vektörü kullanılmış ve bu \mathbf{q} vektörleri için elde edilen dinamik matrisler analiz edilerek yüksek simetri yönlerinde fonon spektrumu çizilmiştir. Son olarak da $\mu^* = 0.1$ alınarak süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı hesaplanmıştır.

İkinci olarak CrC geçiş metali karbürünü ele alalım. Bu materyal sodyum klorür kristal yapıya sahiptirler. Hacim araştırmalarında ilk olarak primitif birim hücredeki atomların pozisyonları girilmiştir. Örgü vektörleri cinsinden primitif birim hücredeki atom koordinatları aşağıdaki gibidir.

Geçiş metali Cr (Krom) atomu $\{0, 0, 0\}$

C (Karbon) atomu $\{1/2, 1/2, 1/2\}$

Bu pozisyonlar kullanılarak örgü sabiti hesaplanmıştır. Bu işlemde elektronların maksimum kinetik enerjisi yine 60 Ryd olarak alınmıştır. İncelenen geçiş metali karbürü için yapılan hesaplamalar genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) yardımıyla yapılmıştır. Denge durumu tespit edildikten sonra $C_{11} - C_{12}$ hesaplamalarında mod 5 kullanılmıştır. C_{44} ise mod 7 kullanılarak elde edilmiştir.

Elektronik yapının hesaplanması için yüksek simetri yönlerinde 181 tane dalga vektörü alınarak elektronik enerji değerleri hesaplanmış ve elektronik spektrumlar çizilmiştir. Daha sonra lineer tepki metodu kullanılarak 8 tane \mathbf{q} vektörü kullanılmış ve bu \mathbf{q} vektörleri için elde edilen dinamik matrisler analiz edilerek yüksek simetri yönlerinde fonon spektrumu çizilmiştir. Son olarak da $\mu^* = 0.16$ alınarak süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı hesaplanmıştır.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

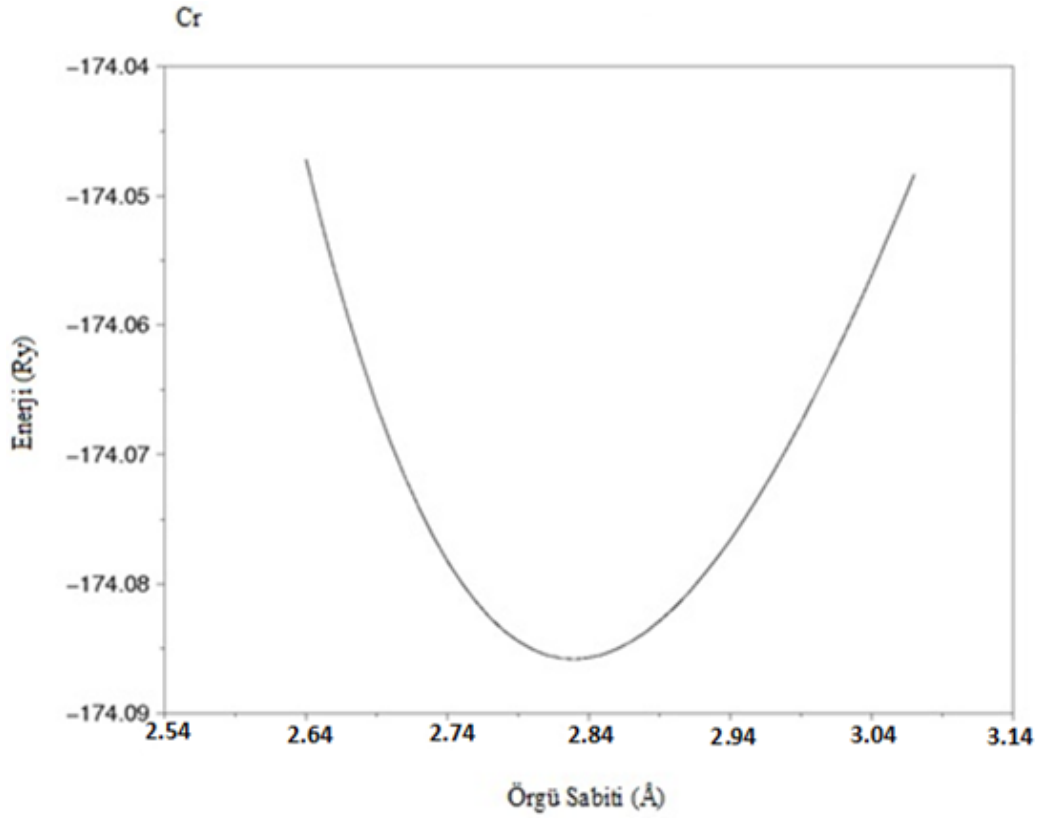
4.1. Giriş

Geçiş metalleri ve geçiş metali karbürlerinin birçok olağanüstü özelliğe sahip olmasından dolayı, son yıllarda bilimsel ve teknolojik olarak büyük ilgi odağı haline geldiğine değinmiştik. Bu nedenle kendilerine endüstride çok fazla uygulama alanı bulmuşlardır. Bu materyallerin endüstride uygun bir biçimde kullanılmaları için onların yapısal, elektronik, elastik, titreşim ve süperiletkenlik özelliklerinin detaylı bir biçimde incelenmesi gerekir. Geçiş metali olan Cr'nin neredeyse bir asır öncesinden araştırılmaya başlanmış olmasına rağmen bu kadar ilgi çekici özelliklere sahip olan CrC geçiş metal karbürü çok az araştırılmış ve literatürde özelliklerine çok kısıtlı yer verilmiştir. Bu çalışmada bir kez daha Cr ve CrC kristallerinin özellikleri araştırılarak elde edilen veriler daha önce hesaplanan teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılacaktır.

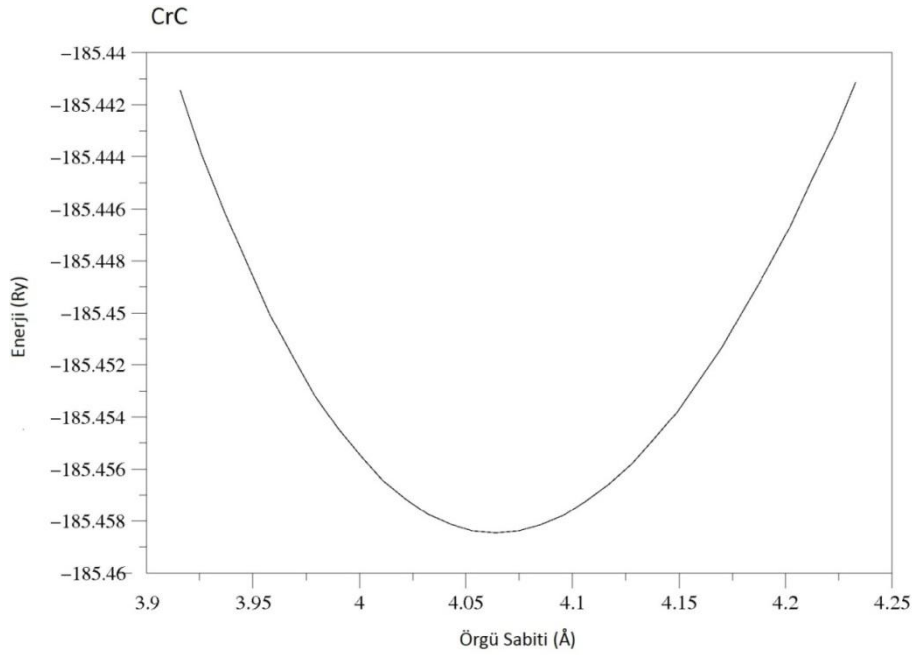
4.2. Yapısal Özellikler

Hacim merkezli kübik kristal yapıdaki Cr geçiş metali ve Sodyum klorür kristal yapıdaki CrC geçiş metali karbürünün yapısal özelliklerini incelerken ilk olarak her iki materyalin de örgü sabitini hesaplayacağız. Bu hesaplamaları yaparken denge durumu civarında ki farklı örgü sabitleri için enerji değerlerini hesaplayacak ve bulunan enerji değerlerini örgü sabitlerine göre grafiğe aktaracağız. Grafiklerin her ikisinde de belli bir örgü sabiti değeri için enerjinin minimum olduğu görülecektir. Enerjinin minimum olduğu değere karşılık gelen örgü sabiti, denge durumu örgü sabitidir.

Şekil 4.1’de Cr geçiş metalinin ve Şekil 4.2’de CrC geçiş metali karbürünün enerji - örgü sabiti grafikleri gösterilmiştir. Şekil 4.1’den görüldüğü gibi Cr için hesaplanan örgü sabiti 2.847 Å’dur. Bu değere karşılık gelen deneysel değerler ise 2,872 [2] ve 2.88 [52] Å’dur. Şekil 4.2’den yararlanarak CrC geçiş metali karbürü için hesaplanan örgü sabiti ise 4,064 Å olarak hesaplanmıştır. Bu değer deneysel değer olan 4.03 Å ile son derece uyumludur. Deneysel değerlerden maksimum sapma Cr için % 0,8 ile % 1,15 olarak elde edilmiştir. CrC için bu sapma değeri yaklaşık olarak % 0,8’dir. Bu uyum deneysel hatalar mertebesinde oldukça iyi sayılmaktadır ve sonuçlar teorik bulgularımızın güvenilir olduğunun açık bir kanıtıdır.



Şekil-4.1. Cr geçiş metali için Enerji - Örgü sabiti grafiği



Şekil-4.2. CrC geçiş metali karbürü için Enerji - Örgü sabiti grafiği

Örgü sabiti parametresine ek olarak hacim modülleri ve onların basınca göre türevleri aşağıdaki Murnaghan [54] eşitlikleri kullanılarak elde edilmiştir.

$$P = \frac{B}{B'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (4.1)$$

$$E(V) = E_0 + \frac{BV}{B'} \left(\frac{(V_0/V)^{B'}}{B'-1} + 1 \right) - \frac{BV_0}{B'-1} \quad (4.2)$$

Burada V_0 kristalin denge durumundaki hacmi, V ise basınç altındaki hacmi göstermektedir. E_0 ise kristalin basıncın sıfır olduğu denge durumundaki enerjisidir.

Tablo 4.1'de hesaplanan geçiş metali ve geçiş metali karbürünün örgü sabiti (a), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B') değerleri verilmiştir. Bu değerler daha önceki deneysel ve teorik bulgularla karşılaştırılmıştır.

Genel olarak geçiş metallerinin ve geçiş metali karbürlerinin bulk modüllerinin ortalama değeri sırasıyla 2.0 ve 2.7 Mbar'dır. Hesaplanan bulk modülü değerleri Cr için 2.537 ve CrC için 3.266 Mbar 'dır. Bu değerler deneysel bulgular olan 1.90 ve 3.33 Mbar değerleri ile uyum içindedir [52]. Özellikle CrC için deneysel bulgularla uyum oldukça iyidir. Teorik ve deneysel sonuçlar arasındaki fark CrC için % 1.95, Cr için % 25'dir. Bu kısımda son olarak her bir materyal için hacim modülünün basınca göre türevi (B'); Cr için 4.28, CrC için 4.25 olarak hesaplanmıştır. Yaptığımız araştırmalarda hacim modülünün basınca göre türevi için herhangi bir deneysel bulguya rastlanmamıştır ve bundan dolayı sonuçlar hiçbir değerle karşılaştırılamamıştır. Fakat çalıştığımız geçiş metali ve geçiş metali karbürünün hesaplanan örgü sabiti ve hacim modülü değerleri deneysel verilerle uyum içinde olduğundan hesaplanan hacim modülünün basınca göre birinci türevlerinin de doğru olduğu söylenebilir.

Tablo 4.1. Çalışılan geçiş metali ve geçiş metali karbürlerinin örgü sabiti (a), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B') değerleri verilmiştir

Geçiş metali	a (Å)	B (Mbar)	B'
Cr			
Bu Çalışma (GGA)	2.847	2.537	4.28
Teorik (LDA) [52]	2.871	2.02	-
Teorik (LDA) [55]	2.798	2.65	-
Teorik [8]	2.8716	1.770	-
Teorik (GGA) [53]	2.85	1.98	-
Deneysel [9]	2.8791	-	-
Deneysel [1]	2.895	-	-
Deneysel [2]	2.872	-	-
Deneysel [52]	2.88	1.90	-
Geçiş metali karbürü	a (Å)	B (Mbar)	B'
CrC			
Bu Çalışma	4.064	3.267	4.25
Teorik (LDA) [56]	4.01	3.33	-
Teorik (LDA) [52]	4.10	3.22	-
Teorik [57]	4.117	-	-
Deneysel[58]	4.01	3.33	-
Deneysel [59]	4.03	3.51	-

4.3. Elastik Özellikler

Araştırılan kübik materyallerden elde edilen elastik sabitler Tablo 4.2’de görülmektedir. Bilindiği gibi bu malzemeler kübik yapıda kristalleşmektedirler. Bir kristalin kübik yapıda kararlı olduğunun belirlenebilmesi için aşağıdaki şartları sağlaması gerekir.

$$C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (4.3)$$

Tablo 4.2 incelendiğinde materyaller için bu şartların sağlandığı görülmektedir. Bu durumda kristallerin kübik yapıda bulunabilecekleri sonucuna ulaşılır.

Tablo 4.2. Cr geçiş metali ve CrC geçiş metali karbürünün elastik sabitleri

	C_{11} (Mbar)	C_{12} (Mbar)	C_{44} (Mbar)
Cr			
Bu Çalışma	4.881	1.364	1.030
Teorik [60]	4.60	1.249	1.038
Deneysel [5]	3.50	0.678	1.008
CrC			
Bu Çalışma	6.197	1.800	1.296
Teorik (LDA) [56]	7.20	1.39	1.40

Aynı zamanda yukarıdakilere benzer bir şart hacim modülü için de vardır.

$$C_{12} < B < C_{11} \quad (4.4)$$

Tablo 4.1 ile Tablo 4.2 karşılaştırıldığında geçiş metali ve geçiş metali karbürleri için bu şartın da sağlandığı açıkça görülmektedir. Tüm materyaller için ayrıca $B > C' > C_{44}$ olduğu görülmektedir. Bu durum da malzemelerin kübik yapıda kristalleştiklerinin bir diğer göstergesidir. Tabloda C_{11} değerlerinin C_{12} değerlerinden son derece büyük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi C_{11} 'in en yakın komşu etkileşimlerinin sonucu ortaya çıkmasıdır. Tablo 4.2’de C_{11} ve C_{12} parametrelerini elde etmek için Bölüm 3.4’de anlatılan Mod 5 kullanılmıştır. Tablo 4.2 incelenirse

hesaplanan elastik sabitler ile uygun deneysel sonuçların karşılaştırılması sonucu en büyük farkın % 28 civarında olduğu görülebilir. Bu hata deneysel hatalar mertebesinde kabul edilebilir bir sonuçtur.

Kübik örgülerde iki farklı kayma modülü hesabı mümkündür. Bunlar Voigt [61] ve Reuss [62] tarafından belirlenmiştir. Kayma modülleri

$$G_V = \frac{1}{5}[(C_{11} - C_{12}) + 3C_{44}] \quad (4.5)$$

$$G_R = \left[\frac{4}{5}(C_{11} - C_{12})^{-1} + \frac{3}{5}C_{44}^{-1} \right]^{-1} \quad (4.6)$$

olarak verilir. G kayma modülü ise bu iki modülün ortalaması alınarak belirlenir. Materyaller için Young modülü (E) ve Poisson oranı (ν) ise aşağıdaki bağıntılardan hesaplanabilir.

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (4.7)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (4.8)$$

Tablo 4.3. İncelenen kristallerin hacim modülü (B), kayma modülü (G), Young modülü (E) ve Poisson oranları (ν)

	B (Mbar)	G	E(Mbar)	ν	B/G
Cr					
Bu Çalışma(mod5)	2.537	1.277	3.299	0.284	1.986
Teorik [60]	2.366	1.258	3.205	0.274	1.880
Deneysel [5]	1.618	1.153	2.795	0.212	1.403
CrC					
Bu Çalışma(mod 5)	3.267	1.603	4.133	0.289	2.038
Teorik (LDA) [56]	3.326	1.883	4.752	0.278	1.766

Yukarıda verilen formüllerle, Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'deki sonuçlar kullanılarak hesaplanan kayma modülü (G), Young Modülü (E), Poisson Oranı (ν) ve B/G değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir. Tabloda, elde edilen sonuçlar ile önceki teorik ve deneysel sonuçlar da kıyaslanmıştır.

Malzemelerin esneklik ve kırılgenlıkları Poisson oranları karşılaştırılarak da anlaşılabilir [63]. Buna göre bir materyalin Poisson oranının kritik değeri 1/3'tür. Seramik gibi kırılgen malzemelerde bu oran 1/3'ten küçüktür. Tablo 4.3'e bakıldığında incelenen malzemelerin Poisson oranları 1/3'ten küçüktür. Böylece incelenen malzemelerin kırılgen bir yapıda oldukları Poisson oranlarına bakarak belirlenebilir.

Malzemelerin esneklik özelliklerine bakılarak atomik bağlanmalarının nasıl olduğu anlaşılabilir. Malzemenin esnek ya da kırılgen karaktere sahip olduğu onun atomik bağlanmasının açısıl karakterli olup olmadığı ile ilişkilidir [64]. Bu durum Cauchy basıncı olarak bilinen C_{11} - C_{44} ile belirlenebilir. Metalik bağlanmada tipik olarak Cauch basıncı pozitifdir. Diğer yandan açısıl karakterli yönlü bağlanmada bu fark negatifdir. İncelenen malzemeler için Tablo 4.2'ye bakıldığında bu farkların pozitif olduğu açıkça görülmektedir. Bu nedenle malzemelerin metalik özellik gösterdikleri söylenebilir.

Tablo 4.4. Cr ve CrC' nin elastik durum sabitleri (s_{11} , s_{12} ve s_{44})

	S_{11} (1/MBar)	S_{12} (1/MBar)	S_{44} (1/MBar)	δ (1/MBar)
Cr				
Bu Çalışma (mod5)	0.233	-0.050	0.970	-0.202
Teorik [60]	0.245	-0.052	0.963	
Deneysel [5]	0.304	-0.049	0.992	
CrC				
Bu Çalışma (mod5)	0.185	-0.041	0.771	-0.159
Teorik (LDA)[56]	0.147	-0.023	0.714	

Son olarak, incelenen kristallerin elastik durum sabitleri (elastic compliances) hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda elastik sabitler (C_{11} , C_{12} ve C_{44}) ve aşağıdaki formüller kullanılmıştır [65].

$$s_{11} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \quad (4.9)$$

$$s_{12} = \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \quad (4.10)$$

$$s_{44} = \frac{1}{C_{44}} \quad (4.11)$$

Bu formüller kullanılarak elde edilen elastik durum sabitleri Tablo 4.4'de daha önceki teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Elastik durum sabiti olan s 'ler $|\text{yüzey}|/|\text{kuvvet}|$ veya $|\text{Hacim}|/|\text{Enerji}|$ büyüklüğündedir. Elastik sertlik sabiti olan C 'ler ise $|\text{kuvvet}|/|\text{yüzey}|$ veya $|\text{Enerji}|/|\text{Hacim}|$ büyüklüğündedir. Tablo 4.4'e bakıldığında hesaplanan değerlerle önceki teorik ve deneysel sonuçların uyumlu oldukları görülmektedir. Elastik durum sabiti değerlerinden yararlanarak hesaplanan $\delta = s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44}$ değeri sıfırdan küçük ise, [111] yönünde basınç artarken kayma modülü G minimum olur. Bu değer negatif olmasının bir başka anlamı da Young Modülünün [100] yönünde maksimum ve [111] yönünde ise minimum olması anlamına gelir.

4.4. Elektronik Özellikler

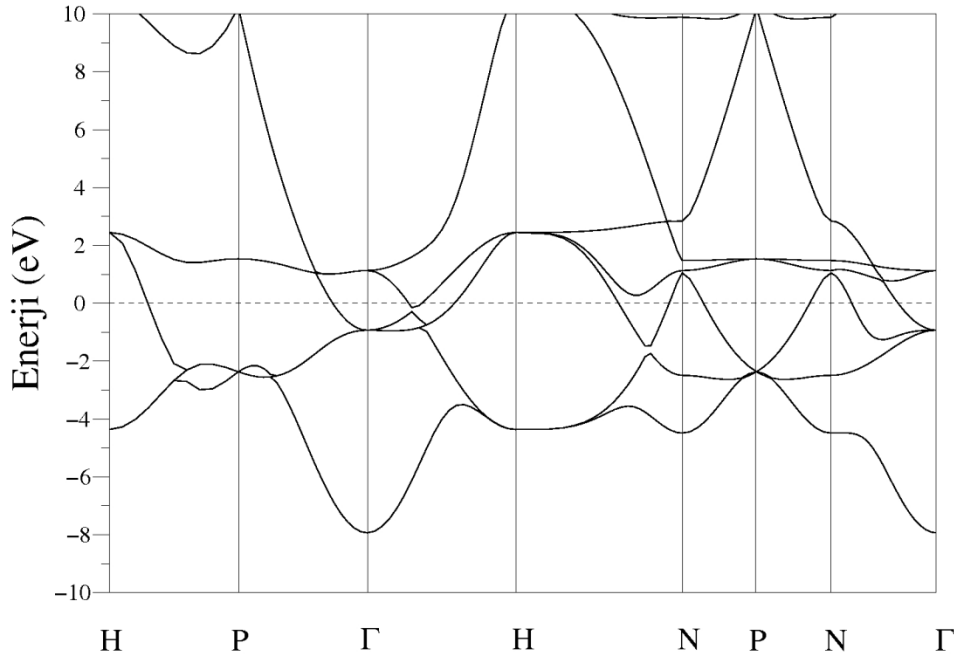
Bilimsel ve teknolojik olarak oldukça önemli olan geçiş metali ve karbürlerinin elektronik özellikleri bu kısımda incelenmiştir. Biz bu çalışmada bcc(hacim merkezli kübik) yapıda kristalleşen Cr ve fcc(Sodyum Klorür-NaCl) yapıda kristalleşen CrC materyallerinin elektronik özelliklerini inceleyeceğiz. Bu özellikler incelenirken, her birinin elektronik dizilimine göre değerlik elektronları belirlenmiştir. Bu metalleri oluşturan elementler için elektronik dizilimler, $^{24}\text{Cr}:[\text{Ar}]3d^54s^1$ ve $^{6}\text{C}:1s^22s^22p^2$ şeklindedir. Cr ve CrC için yapılan hesaplamalarda; Cr için 14 ve C için 4 değerlik elektronu alınarak sonuçlar elde edilmiştir.

Bu kristallerin elektronik özellikleri şu şekilde incelenebilir.

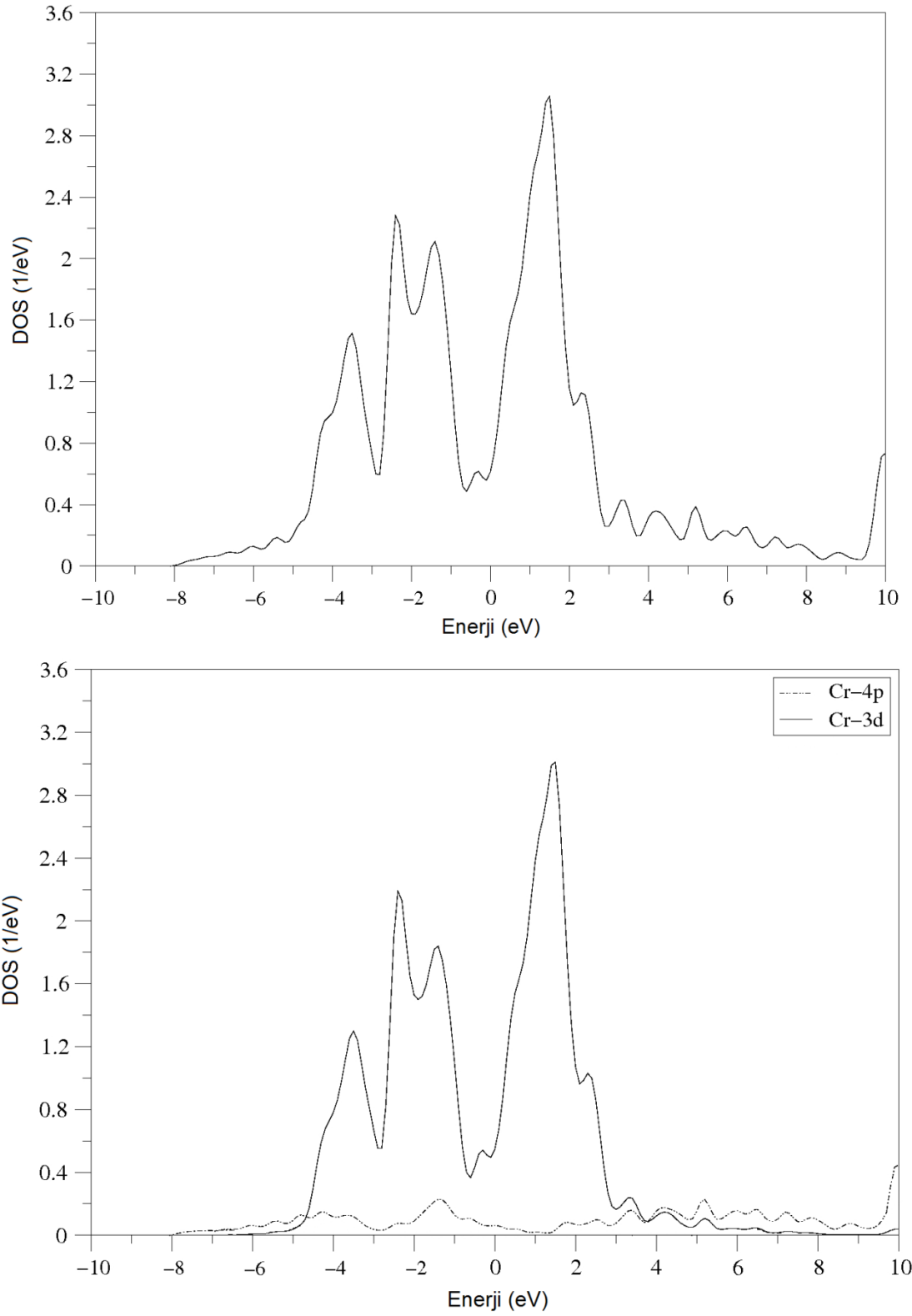
4.4.1. Cr'nin elektronik özellikleri

Cr için hesaplanan elektronik bant yapısı grafiği Şekil 4.3'te görülmektedir. Grafikte Fermi enerjisi sıfır noktası olarak seçilmiştir. Grafikten de açıkça görüldüğü gibi değerlik ve iletkenlik bantları bütün simetri yönlerinde en az bir yerde Fermi seviyesini kesmektedir. Hem değerlik hem de iletkenlik bantlarının Γ simetri noktasında kesiştikleri görülmektedir. Bu durum incelenen materyalin metalik yapıda olduğunun bir göstergesidir.

Cr geçiş metalinin elektronik bant yapısına karşılık gelen toplam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Üstteki grafik toplam durum yoğunluğunu gösterirken diğer grafik parçalı durum yoğunluğunu göstermektedir. Toplam durum yoğunluğu grafiğinde Fermi seviyesinin yaklaşık -2 eV ve -4 eV altında oluşan pikler ile Fermi seviyesinin üstünde yaklaşık +2 eV civarında oluşan pik simetri yönlerinde bulunan bantın düz olmasından kaynaklanmaktadır. Oluşan bu piklerin hepsinde Cr'nin 3d durumlarının baskın olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 4.3. Cr için elektronik bant yapısı grafiği

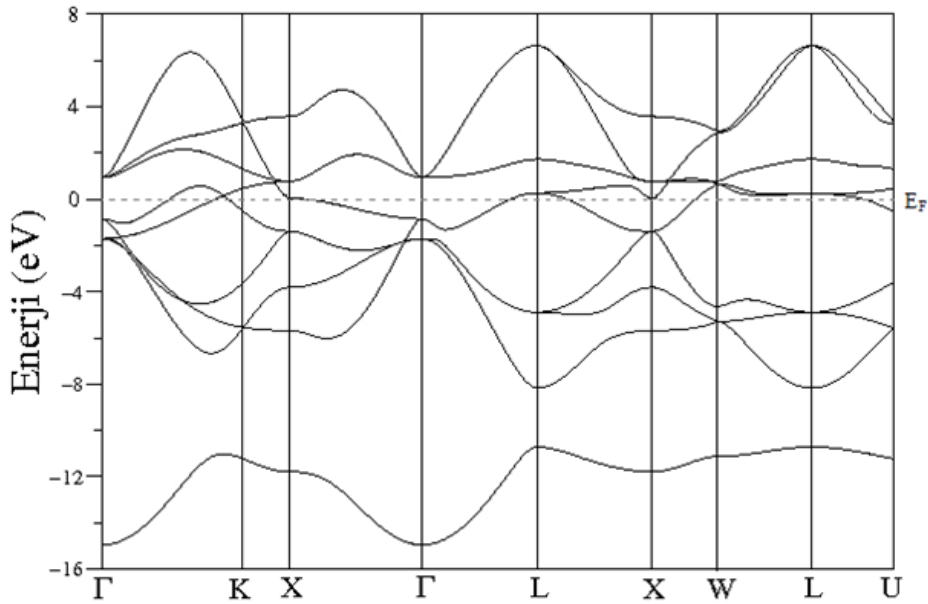


Şekil 4.4. Cr için toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri

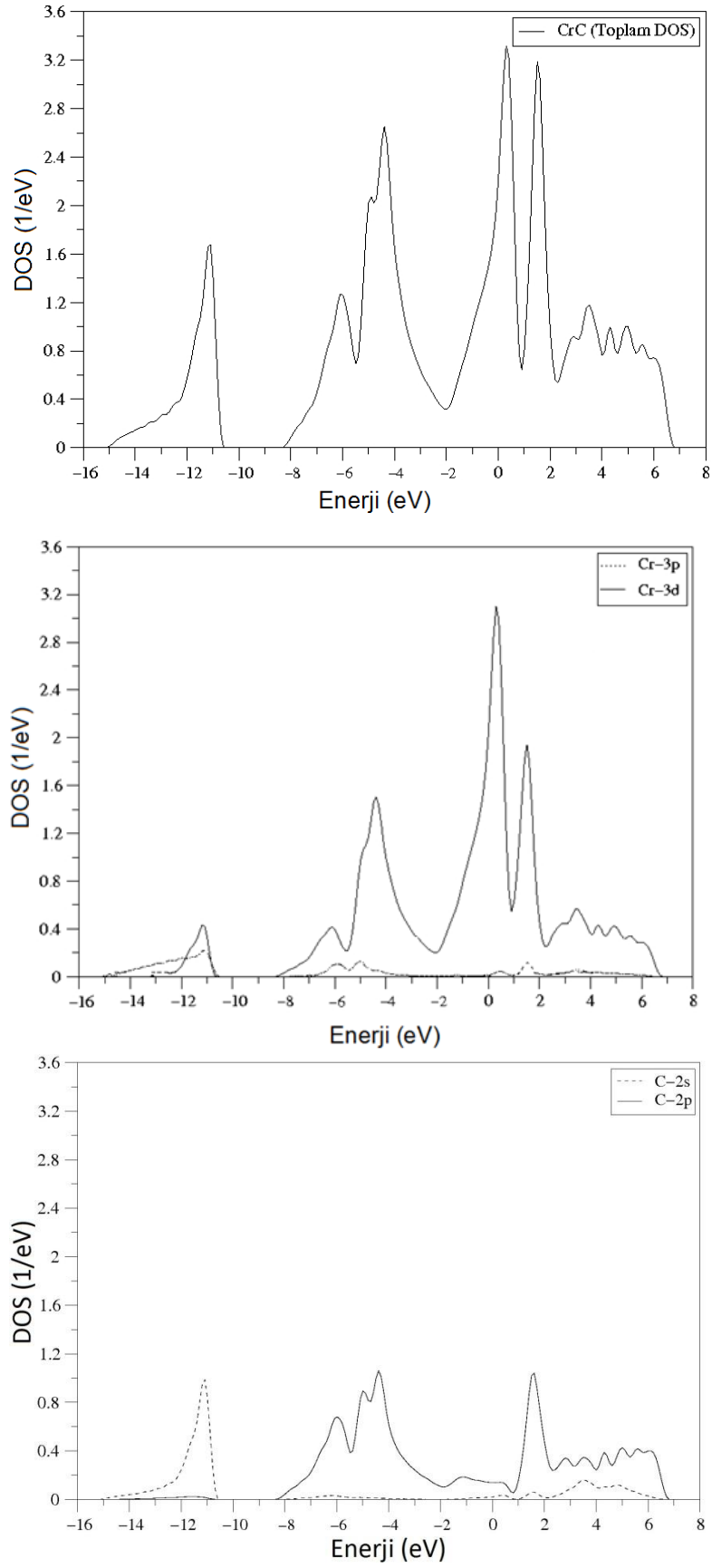
4.4.2. CrC'nin elektronik özellikleri

CrC için hesaplanan elektronik bant yapısı grafiği Şekil-4.5'te görülmektedir. Grafikte Fermi enerji düzeyi sıfır noktası olarak seçilmiştir. Grafikten de açıkça görüldüğü gibi değerlik ve iletkenlik bantları W-L ve K-X simetri yönleri dışında, bütün simetri yönlerinde bir yerde Fermi seviyesini kesmektedir. Hem değerlik hem de iletkenlik bantlarının X simetri noktasında kesiştikleri görülmektedir. Bu durum incelenen materyalin metalik yapıda olduğunun bir göstergesidir.

CrC geçiş metalinin elektronik bant yapısına karşılık gelen toplam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri Şekil-4.6'da gösterilmiştir. Üstteki grafik toplam durum yoğunluğunu gösterirken diğer grafikler parçalı durum yoğunluğunu göstermektedir. Toplam durum yoğunluğu grafiğinde Fermi seviyesinin yaklaşık -11 eV, -6 eV ve -4 eV altında oluşan pikler ile Fermi seviyesi ve üstünde yaklaşık +2 eV civarında oluşan pikler simetri yönlerinde bulunan bandın düz olmasından kaynaklanmaktadır. Oluşan bu piklerden -11 eV ve -6 eV olanında sırasıyla C 2s ve C 2p durumu baskınken diğer bütün piklerde Cr'nin 3d durumlarının baskın olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 4.5. CrC için elektronik bant yapısı grafiği



Şekil 4.6. CrC için toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri

4.5. Titreşim Özellikleri

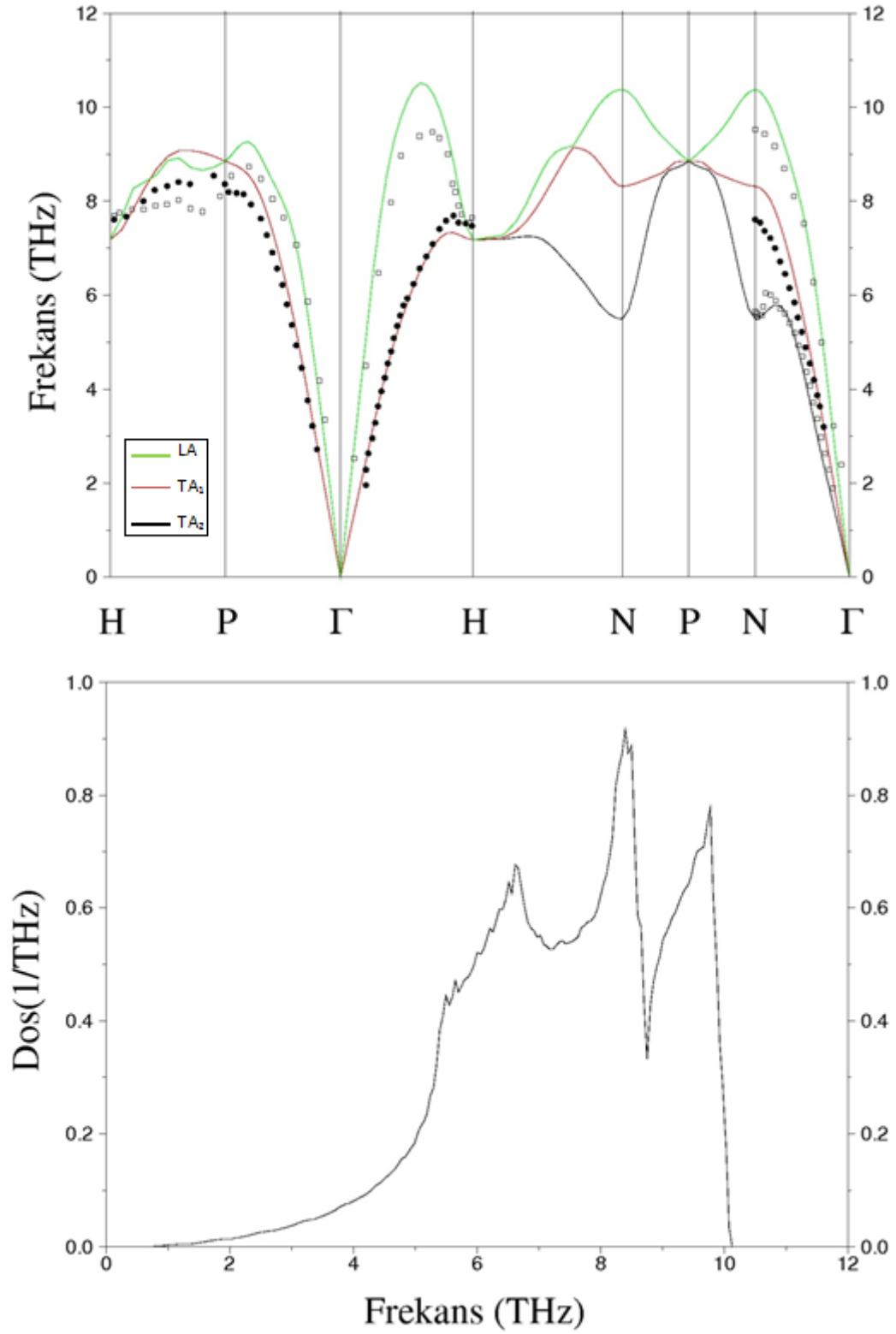
Bu kısımda bcc yapıda kristalleşen geçiş metali Cr ile NaCl yapıda kristalleşen geçiş metali karbürü CrC'nin titreşim özellikleri incelenmiştir. Cr ilkel birim hücresinde bir atom içerdiğinden dolayı, seçilen herhangi bir \mathbf{q} noktası için üç tane titreşim fonon modu vardır. Bu frekansların üçü de akustik moddur. Akustik modları ikisi enine biri ise boyuna olarak adlandırılır. [100] ve [111] yönleri boyunca dalga vektörleri için, enine modlar dejeneredir. Bu yüzden, bu yönlerde frekansların sadece iki farklı değeri vardır. [110] yönünde enine modlar dejenere değildir ve böylece bu yönde üç farklı frekans vardır. CrC ise ilkel birim hücresinde iki atom içerdiğinden dolayı, seçilen herhangi bir \mathbf{q} noktası için altı tane titreşim fonon modu vardır. Bu frekansların üç tanesi akustik, üç tanesi ise optik modlardır. Akustik modların ikisi enine, biri ise boyuna olarak adlandırılır. Bu durum optik modlar için de söz konusudur. [100] ve [111] yönleri boyunca dalga vektörleri için, enine modlar çift olarak dejeneredir. Bu yüzden, bu yönlerde frekansların sadece dört farklı değeri vardır. [110] yönünde enine modlar dejenere değildir ve böylece bu yönde altı farklı frekans vardır.

Bu kristallerin titreşim özellikleri şu şekilde incelenebilir.

4.5.1. Cr'nin titreşim özellikleri

Cr kristalinin hesaplanan hacim fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrisi Şekil 4.7'de verilmiştir.

Fonon dispersiyonu grafiğinde elde edilen sonuçlar daha önceki deneysel verilerle [66] karşılaştırılmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi hesaplamaların deneysel verilerle uyumlu olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.7. Cr için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği. Boş karelerle ve dolu dairelerle gösterilen deneysel sonuçlar referans [66]'den alınmıştır

Grafiğe bakıldığında boyuna akustik (LA) ve enine akustik (TA) fonon modlarının Brillouin bölge merkezinde aynı frekans değerinde olduğu görülür. Bu durum metalik bir kristalin önemli bir özelliğidir. Bölge merkezinde hesaplanan frekans değeri 7.18 THz'dir. Bu sonuç deneysel 7.6 THz sonucu ile uyumludur. Fonon spektrumu Cr'nin tek atomdan oluşmasından dolayı bir parça olarak görülür. Bu durumda optik modlar bulunmayıp sadece akustik modlar mevcuttur ve bu akustik modlar 0- 10.37 THz'e kadarki frekans bölgesinde dağılmıştır.

Şekil 4.7'de fonon durum yoğunluğu grafiğinde H ve N bölge sınırı yakınlarında enine akustik (TA) ve boyuna akustik (LA) modların düzlüğünden dolayı ortaya çıkan 6.5, 8.1 ve 9.4 THz'de üç keskin pik vardır.

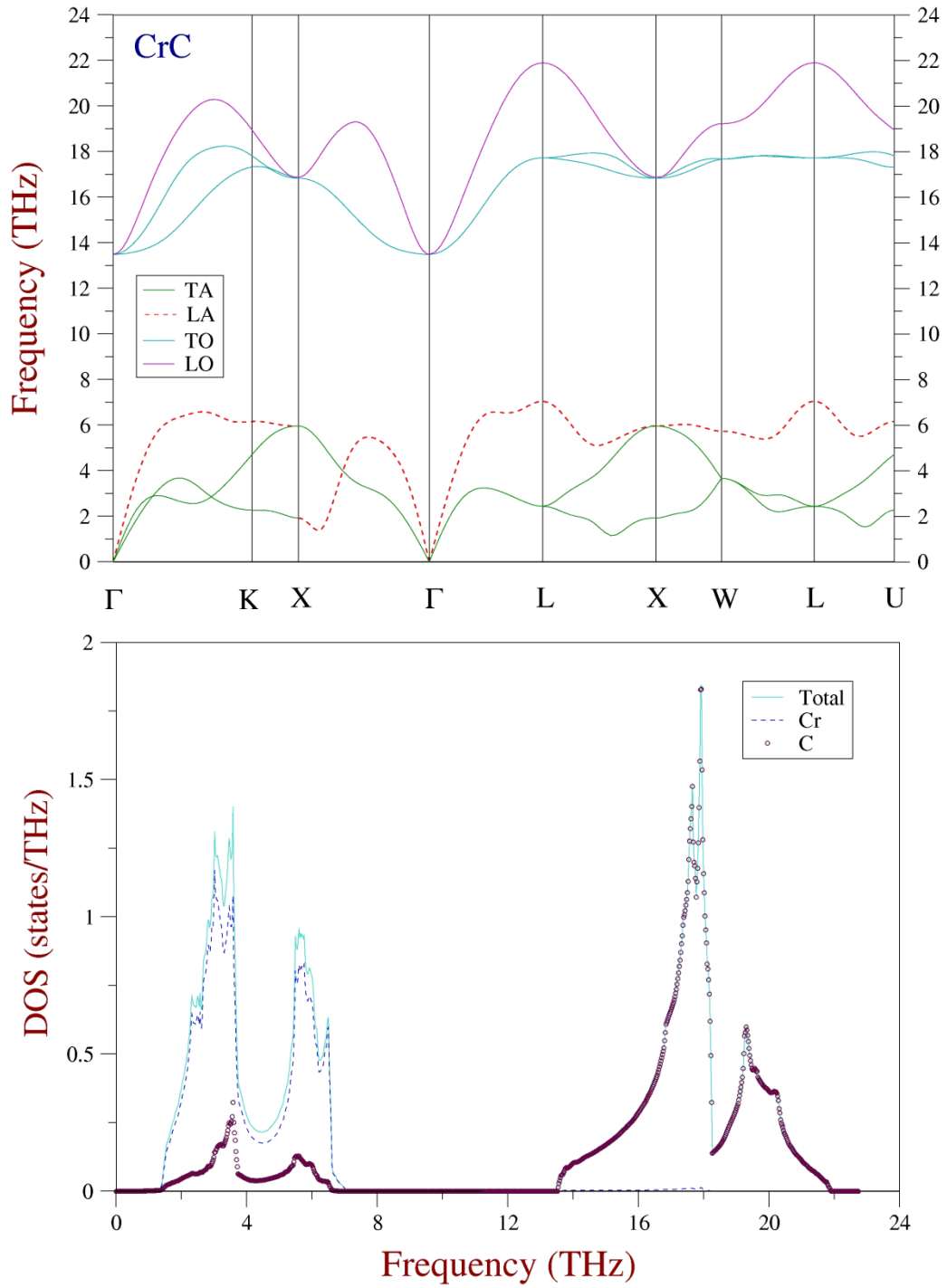
H, P ve N yüksek simetri noktalarında hesaplanmış fonon frekansları ile daha önceki deneysel [6] ve teorik [4,67] sonuçlar Tablo 4.5'de listelenmiştir. Hesaplanan frekansların deneysel sonuçlardan sapması maksimum 0.8 THz'dir. Teorik sonuçlarla bir uyum göze çarpmaktadır.

Tablo 4.5. Cr'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında önceki teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması. Birimler THz olarak alınmıştır

Cr	H_{TA}	H_{LA}	P_{TA}	P_{LA}	N_{TA}	N_{TA}	N_{LA}
Bu Çalışma	7.18	7.18	8.85	8.85	5.49	8.32	10.37
Teorik [4]	7.57	7.57	8.48	8.48	5.77	7.24	9.66
Teorik [67]	7.8	8.1	8.1	8.4	6.1	7.3	9.6
Deneysel [6]	7.6	7.6	8.32	8.32	5.5	7.58	9.5

4.5.2. CrC'nin titreşim özellikleri

CrC kristalinin hesaplanan hacim fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrisi Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. CrC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği

Grafiğe bakıldığında boyuna optik (LO) ve enine optik (TO) fonon modlarının Brillouin bölge merkezinde aynı frekans değerinde olduğu görülür. Bu durum metalik bir kristalin önemli bir özelliğidir. Bölge merkezinde hesaplanan frekans değeri 13.49 THz'dir. Fonon spektrumunun Cr ile C arasındaki kütle farkından dolayı iki parçaya bölündüğü görülür. Bu durumda 13.49'dan 21.89 THz'e kadar frekans bölgesinde optik modlar, 0-7.04 THz'e kadarki frekans bölgesinde ise akustik modlar dağılmıştır. Böylece, akustik ve optik fonon modları arasında 6.45 THz'lik bir boşluk vardır. Bu boşluğun varlığı yüzey dinamiği için çok önemlidir. Çünkü sadece tam olarak yerleşmiş yüzey fonon modları bu boşluk bölgesinde bulunabilir. Bölge merkezinden uzakta, LO fonon dalı $L-X$, $\Gamma-K$ ve $\Gamma-L$ simetri yönleri boyunca oldukça dispersiftir. Bu disperisyonun genişliği sırasıyla 5.02, 5.51 ve 8.4 THz olarak belirlenmiştir. TO fonon modunun LO fonon moduna göre daha az dispersiyon gösterdiği görülmektedir.

Şekil 4.8'de fonon durum yoğunluğu grafiğinde W bölge sınırı yakınında boyuna akustik (LA) ve enine akustik (TA) modların düzlüğünden dolayı ortaya çıkan 3 ve 6 THz civarında iki keskin pik vardır. Eğride 17.5 ve 19.1 THz'de oluşan pik L bölge sınırı yakınında boyuna optik fonon modundan kaynaklanmaktadır.

Γ , X ve L yüksek simetri noktalarında hesaplanmış fonon frekansları Tablo 4.6'da listelenmiştir. CrC ile ilgili teorik ve deneysel sonuca rastlanmadığı için karşılaştırma yapılamamıştır.

Tablo 4.6. CrC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında ki değerleri. Birimler THz olarak alınmıştır

CrC	Γ_{TO}	Γ_{LO}	X_{TA}	X_{LA}	X_{TO}	X_{LO}	L_{TA}	L_{LA}	L_{TO}	L_{LO}
Bu Çalışma	13.49	13.49	1.92	5.96	16.83	16.83	2.44	7.04	17.72	21.89

4.6. Geçiş Metali Cr'nin Atomik Titreşim Karakterleri

Geçiş metallerinin titreşim özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için atomik titreşimlerinin incelenmesi faydalı olacaktır.

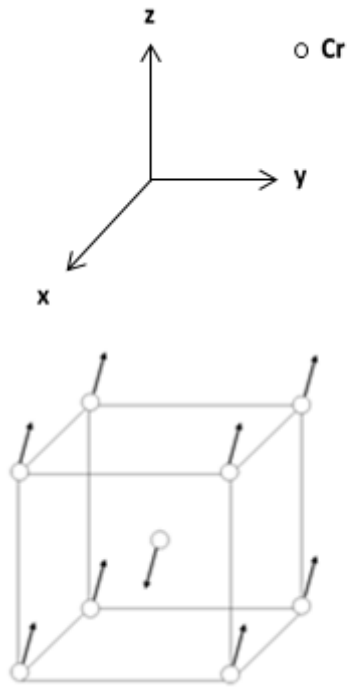
Şimdi Cr kristalinin yüksek simetri noktalarında (Γ , H, P ve N) titreşim özellikleri incelenir.

4.6.1. Γ noktasında titreşim özellikleri

İncelenen bu materyalin Brillouin bölge merkezinde (Γ noktasında) TO ve LO fonon modlarının değeri sıfır olduğundan bu simetri noktasında herhangi bir titreşim hareketi mevcut değildir.

4.6.2. H noktasında titreşim özellikleri:

H simetri noktası atomik titreşimleri Cr için Şekil 4.9'da gösterilmiştir. H simetri noktasında Şekil 4.7'den açıkça görülebileceği gibi biri enine akustik biri de boyuna akustik olmak üzere toplam iki adet fonon modu vardır. Kübün merkezinde bulunan atom hariç diğer tüm atomlar aynı yönde titreşmektedirler. Merkezdeki atom ise diğer atomlarla aralarında 180° lik bir faz farkından dolayı zıt yönde titreşmektedir.

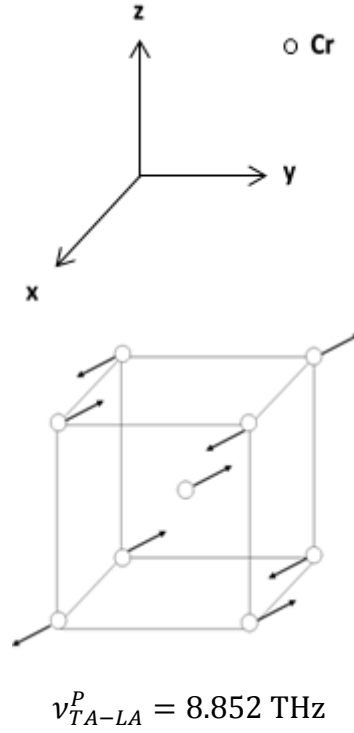


$$\nu_{TA-LA}^H = 7.180 \text{ THz}$$

Şekil 4.9. Cr için H noktası fononlarının atomik titreşimleri

4.6.3. P noktasında titreşim özellikleri:

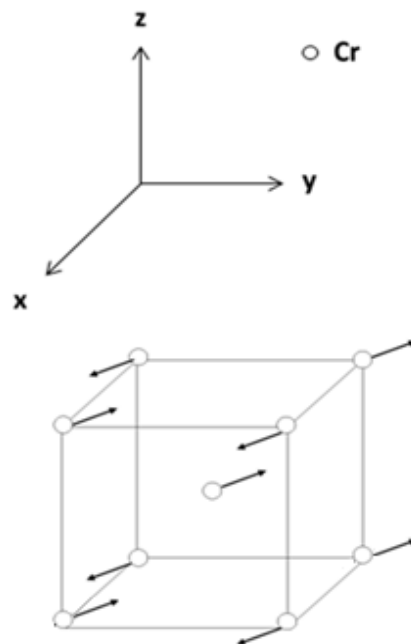
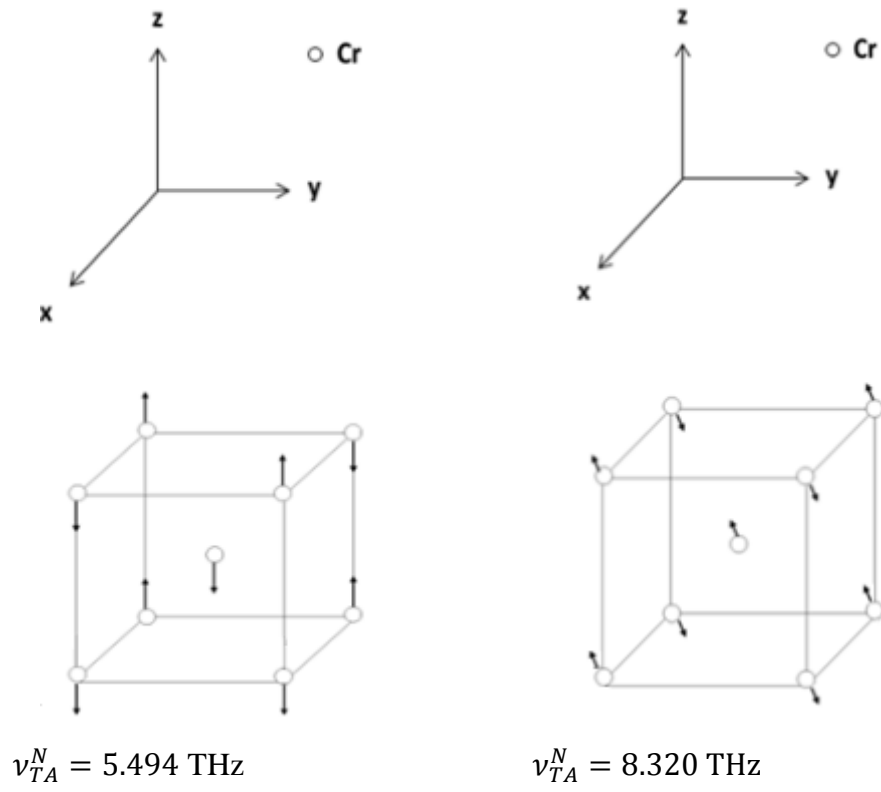
P simetri noktası atomik titreşimleri Cr için Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Bu simetri noktasında atomlar arasında yine 180^0 lik bir faz farkından dolayı bazı atomlar zıt yönde titreşmektedir.



Şekil 4.10. Cr için P noktası fononlarının atomik titreşimleri

4.6.4. N noktasında titreşim özellikleri:

N simetri noktası atomik titreşimleri Cr için Şekil 4.11’de gösterilmiştir. N simetri noktasında bir tane boyuna akustik, iki tane de enine akustik olmak üzere toplam 3 adet fonon modu vardır. Bu simetri noktasında da atomlar arasında 180° lik bir faz farkından dolayı bazı atomlar zıt yönde titreşmektedir.



Şekil 4.11. Cr için N noktası fononlarının atomik titreşimleri

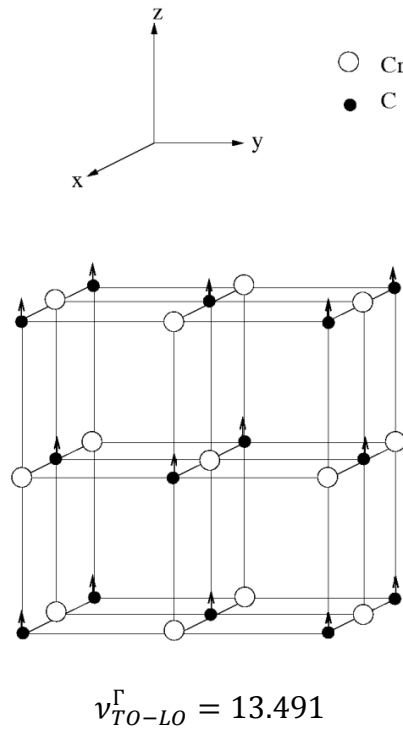
4.7. Geçiş metali Karbürü CrC'nin Atomik Titreşim Karakterleri

Geçiş metali karbürlerinin titreşim özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için atomik titreşimlerinin incelenmesi faydalı olacaktır.

Şimdi CrC geçiş metali karbürünün yüksek simetri noktalarında (Γ , X ve L) titreşim özellikleri incelensin.

4.7.1. Γ noktasında titreşim özellikleri:

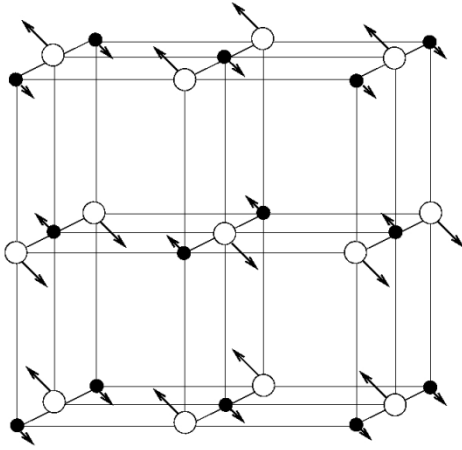
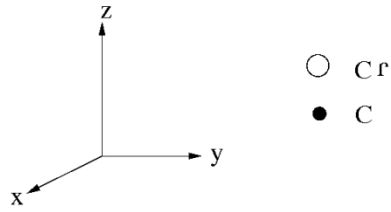
İncelenen bu materyalin metalik özelliklerinden dolayı Brillouin bölge merkezinde (Γ noktasında) elde edilen TO ve LO fonon modları aynı enerji değerine sahiptir. Bu nedenle tek bir atomik titreşim şekli çizilmiştir. Şekil 4.12'de CrC'nin Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri gösterilmiştir. Şekilden de açıkça görüldüğü gibi küçük kütleye sahip olan karbon atomları [001] yönünde titreşmektedir.



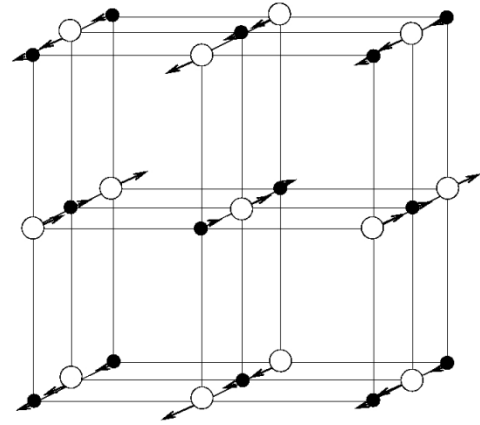
Şekil 4.12. CrC'nin Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri

4.7.2. X noktasında titreşim özellikleri

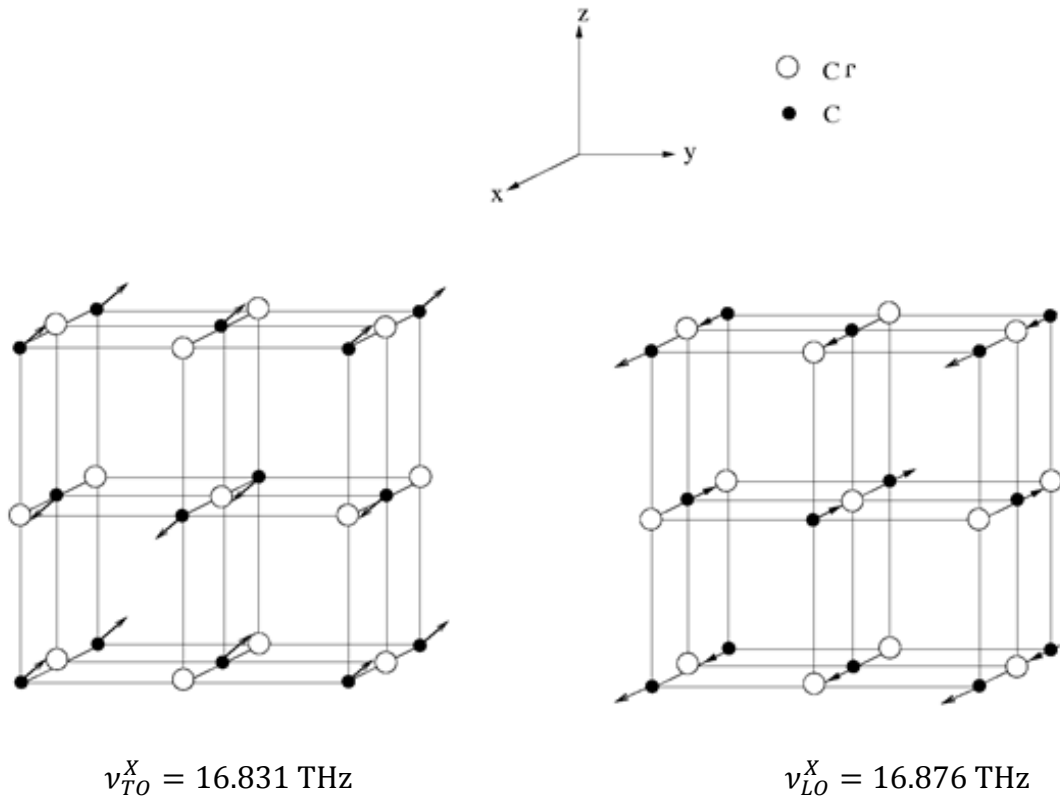
X simetri noktası atomik titreşimleri CrC için Şekil 4.13'de gösterilmiştir. Tüm modlar için aynı atomlar birbirine zıt olarak titreşmektedir. Bunun nedeni bu simetri noktasında atomlar arasında 180° lik bir faz farkı bulunmasıdır. CrC için optik fonon modlarının oluşmasında açık bir şekilde C (karbon) atomları etkili olmaktadır, LA ve TA fonon modlarının oluşumu hem Cr (krom) hemde C (karbon) atomları tarafından sağlanmaktadır.



$$\nu_{TA-LA}^X = 5.966 \text{ THz}$$



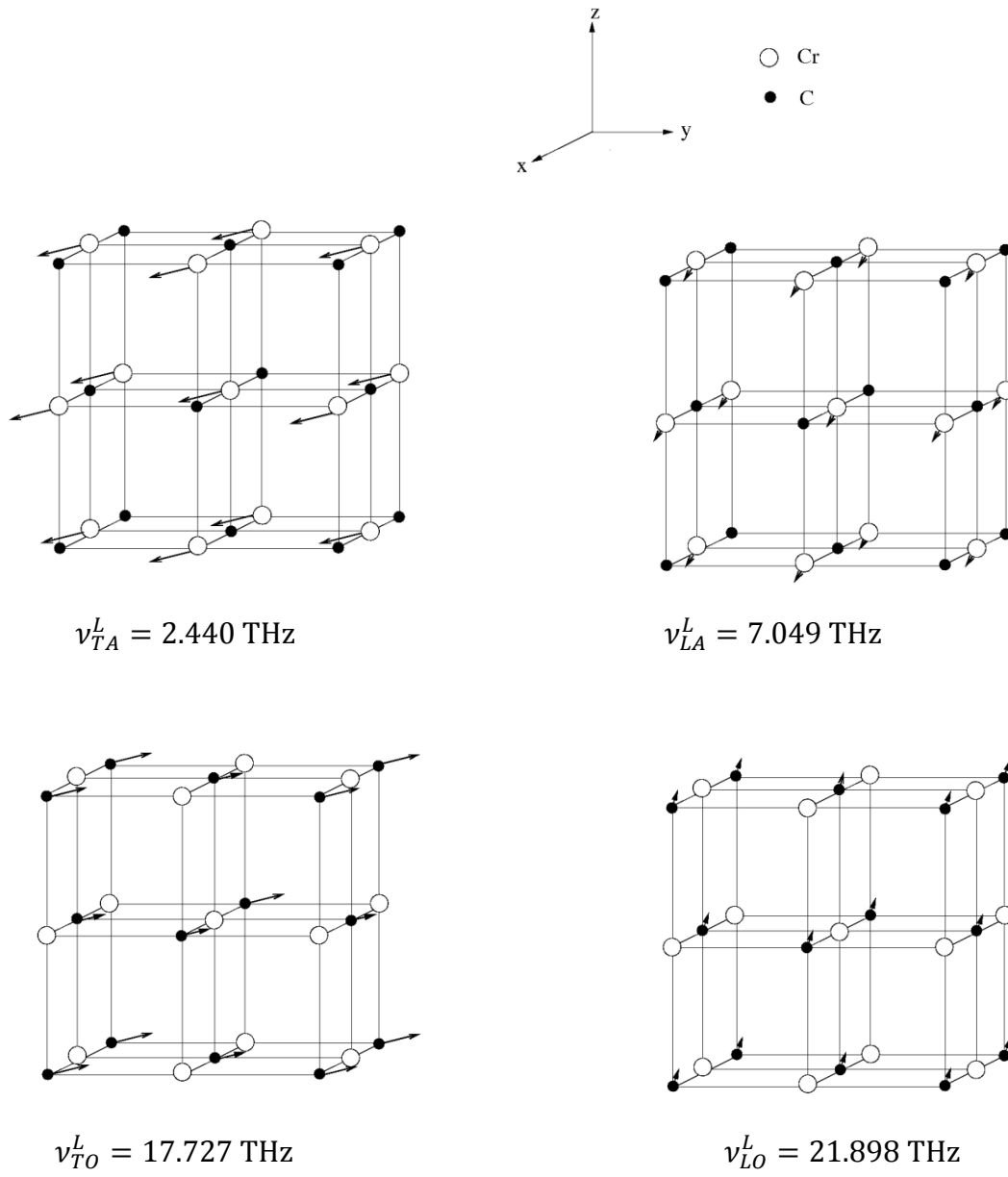
$$\nu_{TA}^X = 1.926 \text{ THz}$$



Şekil 4.13. CrC için X noktası fononlarının atomik titreşimleri

4.7.3. L noktasında titreşim özellikleri:

L simetri noktası atomik titreşimleri CrC için Şekil 4.14’de gösterilmiştir. L simetri noktasında, ikisi akustik ve ikisi optik olmak üzere toplam dört adet fonon modu vardır. Bu simetri noktasında atomlar arasında faz farkı bulunmadığından dolayı aynı atomlar aynı yönde titreşmektedirler. CrC için akustik fonon modlarının oluşmasında Cr (krom) etkili olmaktadır, optik fonon modlarının oluşmasında ise açık bir şekilde C (karbon) atomlarının etkili olduğu görülmektedir.



Şekil 4.14. CrC için L noktası fononlarının atomik titreşimleri

4.8. Elektron-Fonon Etkileşmesi

Geçiş metali Cr ve geçiş metali karbürü CrC'nin süperiletkenlik özelliklerini araştırmak için bu iki materyalin elektron-fonon etkileşimlerine bakmak gerekir. Elektron-fonon çiftleşme sabitlerine bakarak bu iki materyalin süperiletkenliği hakkında yorum yapılabilir.

Süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı T_C için Allen-Dynes, McMillian formülünü modifiye ederek eşitlik 4.12'ye ulaşmıştır [72-74].

$$T_C = \frac{\omega_{\ln}}{1.2} \exp\left(-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right) \quad (4.12)$$

Bu eşitlikteki λ ve ω_{\ln} sırasıyla eşitlik 4.13 ve 4.14 ile ifade edilir.

$$\lambda = 2 \int_0^{\infty} d\omega \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \quad (4.13)$$

$$\omega_{\ln} = \exp\left(2\lambda^{-1} \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega) \ln \omega\right) \quad (4.14)$$

Bu eşitlikte λ elektron-fonon çiftleşme sabiti, ω_{\ln} logaritmik ortalama fonon frekansı ve μ^* ise perdelenmiş etkin Coulomb itme sabitidir. μ^* genellikle 0.1 ile 0.2 arasında bir değer alır. Bu değer Bennemann-Garland empirik formülünün düzenlenmesiyle elde edilebilir [75].

$$\mu^* = \frac{0.20N(E_F)}{(1+N(E_F))} \quad (4.15)$$

Eşitlikteki $N(E_F)$, Fermi seviyesindeki elektron durum yoğunluğudur.

Çiftleşme sabiti λ ayrıca elektronik öz ısı katsayısı γ ' nın hesaplanmasında da kullanılır. Eşitlik 4.16 ve 4.17 bu duruma işaret etmektedir.

$$\gamma_{renorm} = \gamma_{bs} (1 + \lambda + \mu^*) \quad (4.16)$$

$$\gamma_{renorm} = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F) (1 + \lambda + \mu^*) \quad (4.17)$$

BCS tipi süperiletkenlerde $T_C(K)$ 'nin belirlenmesinde üç ana faktör rol oynamaktadır. Bunlar Fermi enerji seviyesi elektronik durumlar yoğunluğu $N(E_F)$, ω_{ln} logaritmik ortalama fonon frekansı ve λ elektron-fonon çiftleşme sabitidir.

Fermi enerji seviyesi yakınlarındaki elektron durum yoğunluğu arttıkça bir maddenin süperiletkenlik özelliklerinin artması beklenir. Söz gelimi, madde daha yüksek sıcaklıklarda süperiletkenlik özellikleri gösterir. Başka bir deyişle $N(E_F)$ ' si büyük olan maddenin T_C 'sinin de büyük olması beklenir. Diğer taraftan malzemelerde küçük ω_{ln} değeri güçlü bir elektron fonon çiftleşme parametresine öncülük eder. Büyük λ değeri de malzemede aynen büyük $N(E_F)$ değeri gibi, süperiletkenlik özelliklerinin artması manasına gelebilir.

Tablo 4.7'de Cr ve CrC için hesaplanan elektron-çiftleşme parametreleri verilmiştir. Aynı zamanda tabloda Cr ve CrC'nin literatürde bulunan bazı değerleri de verilmektedir.

Tablo4.7. Cr ve CrC'nin süperiletkenlik geçişleriyle ilgili parametrelerin değerleri

	μ^*	λ	T_C (K)	$N(E_F)$ ($St/eV\text{untc}$)	γ_{renorm} ($mJ/molK^2$)	Θ_D (K)	ω_{ln} (K)	$\langle\omega\rangle$ (K)
Cr	0.1	0.44	2.63	0.88	3.1	536	358	370
Teorik [68]	0.13	0.5	-	0.59	-	-	-	-
Teorik [69]	-	0.13	-	-	-	630	-	-
Teorik [70]	-	0.25	-	0.49	2.9	-	-	-
CrC	0.16	2.66	22.8	1.97	8.89	328	150	178
Teorik [71]	-	-	-	2.05	-	-	-	-

Tablo 4.7 incelendiğinde, λ değeri ve $N(E_F)$ değeri büyük olan ve aynı zamanda ω_{in} değeri küçük olan CrC'nin, Cr'den daha yüksek bir T_C değerine sahip olması dikkat çekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] HULL, A. W., X-Ray crystal analysis of thirteen common metals. *Phys. Rev.*, 17, 571-588, 1921
- [2] PATTERSON, R. A., Crystal structure of titanium and chromium. *Phys. Rev.*, 26, 56-59, 1925
- [3] RATH, J., CALLAWAY, J., Energy bands in paramagnetic chromium. *Phys. Rev. B*, 8, 5398-5403, 1973
- [4] TRAMPENAU, J., PETRY, W., HERZIG, C., Temperature dependence of the lattice dynamics of chromium. *Phys. Rev.*, 47, 3132-3137, 1993
- [5] BOLEF, D. I., DE KLERK, J., Anomalies in the elastic constants and thermal expansion of chromium single crystals. *Phys. Rev.*, 129, 1063-1067, 1963
- [6] SHAW, W. M., MUHLESTEIN, L. D., Investigation of the phonon dispersion relations of chromium by inelastic neutron scattering. *Phys. Rev. B*, 4, 969-973, 1971
- [7] LAPEYRE, GERALD J., KRESS, KENNETH A., Photoemission investigation of the electronic structure of chromium. *Phys. Rev.*, 166, 589-598, 1968
- [8] FAWCETT, E., ALBERTS, H. L., GALKIN, V. YU., NOAKES, D. R., YAKHMI, J. V., Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium alloys. *Rev. Mod. Phys.*, 66, 25-127, 1994
- [9] SKRIVER, H. L., The electronic structure of antiferromagnetic chromium. *J. Phys.* 11:97-111. 1981;
- [10] LOMER, W. M., Electronic structure of chromium group metals. *Proc. Phys. Soc.*, 80, 489-496, 1962
- [11] STREET, R., Elasticity and anelasticity of chromium. *Phys. Rev. Lett.*, 10, 210-211, 1963
- [12] GRIESSEN, R., FAWCETT, E., Mixed state in antiferromagnetic chromium. *J. Phys. F: Metal Phys.*, 7, 2141-2152, 1977

- [13] MARCUS, P. M., QUI, S-L., MORUZZI, V. L., The mechanism of antiferromagnetism in chromium. *J. Phys. Condens. Matter*, 10, 6541–6552, 1998
- [14] CORLISS, L. M., HASTINGS, J. M., Antiphase antiferromagnetic structure of chromium. *Phys. Rev. Lett.*, 3, 211-212, 1959
- [15] AILEN, PHILIP. B., COHEN, MARVIN. L., Superconductivity and phonon softening. *Phys. Rev. Lett.*, 29, 1593-1596, 1972
- [16] ZENER, C., Interaction between the d shells in the transition metals. *Phys. Rev.*, 81, 440-444, 1951
- [17] KULIKOV, N. I., ALOUANİ, M., KHAN, M. A., MAGNITSKAYA, M. V., Self-energy corrections to the ab initio band structure: Chromium. *Phys. Rev. B*, 36, 929-938, 1987
- [18] STOKES, H. T., *Solid state physics*. Allyn & Bacon Inc.: Massachusetts, 1987.
- [19] SRIVASTAVA, G. P., *The physics of phonons*. Adam Hilger: Bristol, 1990.
- [20] GEZCİ, S., *Katıhal Fiziği İTÜ Yayınları*, İstanbul, pp. 134-153, 1991
- [21] SR STOKES, H. T., *Solid state physics*. Allyn & Bacon Inc.: Massachusetts, pp. 1-28, 1987
- [22] SINGH, R. K, SINGH, R. P., SINGH, M. P., Acoustical and elastic properties of transition metal nitrides. *Physica B*, 404, 95-99, 2009
- [23] LAZAR, P., REDİNGER, J., PODLOUCKY, R., Density functional theory applied to VN/TiN multilayers, *Phys. Rev. B*, 76, 174112, 2007
- [24] SRIVASTAVA, G. P., *Theoretical modelling of semiconductor surface, microscopic studies of electrons and phonons*. World Scientific: Singapore, 1999
- [25] SRIVASTAVA, G. P., *The physics of phonons*. Adam Hilger: Bristol, 1990.
- [26] BARONI, S., DE GIRONCOLI, S., DAL CCARSO, A., GIANNOZZI, P., Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, 73, 515-562, 2001
- [27] KOHN, W., Improvement of rayleigh-ritz eigenfunctions. *SIAM Reviews*, 14, 399-419, 1972

- [28] MING – FU, L., Modern semiconductor quantum physics. Chih-Tang S (ed); World Scientific: New York, 1995.
- [29] PAYNE, M. C., TETER, M. P., ALLAN, D. C., ARIAS, T. A., JOANNOPOULOS, J. D., ‘Iterative minimization techniques for ab-initio total energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients’, Rev. of Mod. Phys., 64, 1045-1097, 1992
- [30] GIANNOZZI, P., DE GIRONCOLI, S., PAVONE, P., BARONI, S., Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors, Phys. Rev. B, 43, 7231-7242, 1991
- [31] WIGNER, E. P., Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals. Trans. Faraday Soc., 34, 678 – 685, 1938
- [32] CEPERLEY, D. M., ALDER, B., Ground state of the electron gas by a stochastic method. Phys. Rev. Lett., 45, 566-569, 1980
- [33] PERDEW, J. P., ZUNGER, A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Phys. Rev. B, 23, 5048-5079, 1981
- [34] PERDEW, J. P., BURKE, K., Comparison shopping for a gradient-corrected density functional. Int. J. Quant. Chem., 57, 309-319, 1996
- [35] BECKE, A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Phys. Rev. A, 38, 3098-3100, 1988
- [36] PERDEW, J. P., WANG, Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Phys. Rev. B, 45, 13224-13249, 1992
- [37] PERDEW, J. P., BURKE, K., ERNZERHOF, M., Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett., 77, 3865-3868, 1996
- [38] MA, S. K., BRUECKNER, K. A., Correlation energy of an electron gas with slowly varying high density. Phys. Rev., 165, 18-31, 1968
- [39] MARTIN, R. M., Electronic Structure. Cambridge University Pres: Cambridge, pp. 150-160, 2004
- [40] WHITE, J. A., BIRD, D. M., Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total energy calculations. Phys. Rev. B, 50, 4954-4957, 1994
- [41] HARRISON, W. A., Pseudopotentials in the theory of metals, Benjamin Press. New York, pp. 336, 1966.

- [42] COHEN, M. L., HEINE, V., Solid state physics. Seitz F, Turnbull D (ed); Vol: 24 Academic Press: New York, (1970).
- [43] PHILLIPS, J. C., KLEINMAN, L., New method for calculating wave functions in crystals and molecules. Phys. Rev., 116, 287-294, 1959
- [44] ANTONCIK, E., Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. J. Phys. Chem. Solids, 10, 314-320, 1959
- [45] PAYNE, M. C., TETER, M. P., ALLAN, D. C., ARIAS, T. A., JOANNOPOULOS, J. D., Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients., Phys. Rev. Mod. 64, 1045-1097, 1992.
- [47] BARONI, S., GIANNOZZI, P., TESTA, A., Green's-function approach to linear response in solids. Phys. Rev. Lett., 58, 1861-1864, 1987
- [48] HELLMANN, H., Einführung in die quantenchemie, Deuticke: Leipzig, 1937
- [49] FEYNMAN, R. P., Forces in molecules. Phys. Rev., 56, 340-343, 1939
- [50] FWANG, S. Q., YE, H. Q., First-principles study on elastic properties and phase stability of III-V compounds, Phys. Stat. Sol., 240, 45-54, 2003
- [51] BARONI, S., DE GIRONCOLI, S., DAL CARSO, A., GIANNOZZI, P., <http://www.pwscf.org>, erişim tarihi Eylül 2010 – Aralık 2010
- [52] ISAEV, E. I., SIMAK, S. I., ABRIKOSOV, I. A., AHUJA, R., VEKILOV, YU. KH., KATSNELSON, M. I., LICHTENSTEIN, A. I., JOHANSSON, B., Phonon related properties of transition metals, their carbides, and nitrides: a first-principles study. Journal of Applied Physics, 101, 123519, 2007
- [53] BIHLMAYER, G., ASADA, T., BLUGER, S., Electronic and magnetic structure of the (001) surfaces of V, Cr, and V/Cr. Phys. Rev. B, 62, 11937-11940, 2000
- [54] MURNAGHAN, F. D., The compressibility of media under extreme pressure. Proc. Nat. Acad. Sci., 30, 244-247, 1944
- [55] CHEN, J., SINGH, D., KRAKAUER, H., Local-density description of antiferromagnetic Cr. Phys. Rev. B, 38:12834-12836, 1988
- [56] SINGH, D. J., KLEIN, B. M., Electronic structure, lattice stability, and superconductivity of CrC. Phys. Rev. B, 46, 14969-14974, 1992

- [57] HAGLUND, J., GRIMVALL, G., JARLBORG, T., GUILLERMET, A. F., Band structure and cohesive properties of 3d-transition-metal carbides and nitrides with the NaCl-type structure. *Phys. Rev. B*, 43, 14400-14408, 1991
- [58] TOTH, L. E. ., Transition metal carbides and nitrides. Academic, New York, 1971
- [59] LIU, B. X., CHENG, X. Y., A metastable Cr carbide of NaCl structure formed by carbon-ion implantation into chromium films. *J. Phys. Condens Matter*, 4, 265-268, 1992
- [60] Materyal Design Application Note, Chromium-structure and elastic properties, 2002-2008. <http://www.materialsdesign.com>
- [61] VOIGT, W., Lehrbuch der Kristallphysik, Teuber, Leipzig, 1928.
- [62] REUSS, A., ANGEW, Z., Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung fur einkristalle. *Math. Mech.*, 9, 49-58, 1929
- [63] FRANTSEVICH, I. N., VORONOV, F. F., BOKUTA, S. A., Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook ed. I.N.Frantsevich, pp 60-180, Kiev, 1983
- [64] PETTIFOR, D., *Mater Sci. Technol.*, 8, 345, 1992
- [65] NYE, J. F., Physical Properties of Crystal Their Representation by Tensors and Matrices (Oxford Clarendon), pp175, 1957
- [66] MOLLER, H. B., MACKINTOSH, A. R., In inelastic scattering of neutrons, Vol. I, p.95, (IAEA,Vienna, 1965)
- [67] PRAKASH,J., PATHAK, L. P., HEMKAR, M.P., Phonon dispersion relations for chromium and tantalum. *Aust. J. Phys.*, 28, 57-61, 1975
- [68] ALLEN, P. B., Empirical electron-phonon λ values from resistivity of cubic metallic elements. *Phys. Rev. B*, 36, 2920-2923, 1987
- [69] XU, J. H., FREEMAN, A. J., JARLBORG, T., Electronic structure and superconductivity of fcc Cr. *Phys. Rev. B*, 29, 1250-1252, 1984
- [70] HEINIGER, F., *Physik Kondensierten Materie*, 5, 285, 1966
- [71] D. J. Singh et al. *Phys. Rev. B*, 46, 14969, 1992
- [72] McMILLIAN, W. L., *Phys. Rev.* 167, 331, 1968
- [73] ALLEN, P. B., *Phys. Rev. B*, 6,2577, 1972

- [74] ALLEN, P. B., DYNES, R. C., Phys. Rev. B, 12, 905, 1975
- [75] BENNEMANN, K., GARLAND, J., in superconductivity in d- and f- band metals, edited by DOUGLASS, D. H., p.103, (Plenum, New York), 1973

ÖZGEÇMİŞ

Ayşenur AKBULUT, 1987 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Gebze'de tamamladı. 2005 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü 2009 yılında bitirdi. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisansa başladı ve halen eğitimini bu bölümde sürdürmektedir.