

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GEÇİŞ METALİ NİTRİTLERİNİN (NbN, TaN, TiN, VN ve
ZrN) YAPISAL VE ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN
YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gazi KEPENEK

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Sadık BAĞCI

OCAK 2011

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GEÇİŞ METALİ NİTRİTLERİNİN (NbN, TaN, TiN, VN ve
ZrN) YAPISAL VE ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN
YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

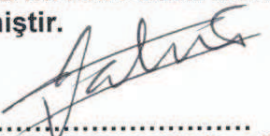
YÜKSEK LİSANS TEZİ

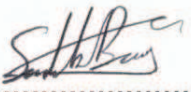
Gazi KEPENEK


Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Sadık BAĞCI

Bu tez 25/01/2011.. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


.....
Prof. Dr. H. Murat TÜTÜNCÜ
Jüri Başkanı


.....
Yrd. Doç. Dr. Sadık BAĞCI
Jüri Üyesi


.....
Yrd. Doç. Dr. Mustafa ERÖZ
Jüri Üyesi

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmam boyunca bilimsel çalıőmalarımnda, sosyal hayatımda hiçbir zaman yardım ve katkılarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Hüseyin Murat TÖTÖNCÖ'ye, Yrd. Doç. Dr. Sadık BAĞCI'ya, Yrd. Doç. Dr. Sıtkı DUMAN'a teşekkür ederim.

Çalıőtıęım sürece, hep yanımda olan eőim Aysel KEPENEK'e ve dünya tatlıları kızım Raziye Beyza'ya, oğlum Vehbi Berat KEPENEK'e destek ve sabrından dolayı sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
1.1. Kristal Yapılar.....	1
1.2. Temel Vektörler.....	2
1.3. İlkel Örgü Hücresi.....	3
1.4. Yüzey Merkezli Kübik Örgü.....	4
1.5. Sodyum Klorür Kristal Yapı.....	5
1.6. Ters Örgü.....	6

BÖLÜM 2.

ELASTİK SABİTLER VE ELASTİK DALGALAR.....	7
2.1. Elastik Gerilmenin Analizi.....	7
2.1.1. Genişleme.....	11
2.1.2. Sıkışma bileşenleri.....	12
2.2. Elastik Durum ve Sertlik Sabitleri.....	13
2.2.1. Elastik enerji yoğunluğu.....	14
2.2.2. Kübik kristalin elastik durum sabitleri.....	16
2.2.3. Hacim modülü ve sıkışabilirlik.....	18

2.3. Kübik Kristallerdeki Elastik Dalgalar.....	19
2.3.1. [100] doğrultusundaki dalgalar.....	21
2.3.2. [110] ve [111] doğrultularındaki dalgalar.....	23
BÖLÜM 3.	
TEORİ.....	27
3.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	27
3.1.1. Giriş.....	27
3.1.2. Temel değişken olarak yoğunluk.....	27
3.1.3. Enerji dönüşüm prensibi.....	28
3.1.4. Elektronik enerji fonksiyonu.....	29
3.1.5. Kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri.....	30
3.1.6. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı.....	33
3.1.7. Yapay (Pseudo) potansiyel metodu.....	36
3.1.8. Kohn-Sham eşitliklerinin momentum uzayına taşınması.....	39
3.2. Hellman-Feynman Teoremi ve Enerjinin Birinci Türevi.....	41
3.3. Teorinin Uygulanışı.....	43
3.4. Elastik Sabitlerin Yoğunluk Fonksiyon Teorisiyle Hesaplanması..	43
BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	47
4.1. Giriş.....	47
4.2. Yapısal Özellikler.....	48
4.3. Elastik Özellikler.....	56
KAYNAKLAR.....	62
ÖZGEÇMİŞ.....	66

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_{dis}	: 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
Φ	: Kristalin potansiyel enerjisi
$\Phi_{\alpha\beta}$: 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

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Örgü, baz ve kristal.....	1
Şekil 1.2.	Örgü temel vektörleri.....	2
Şekil 1.3.	İki ve üç boyutta bir örgünün ilkel örgü hücresi.....	3
Şekil 1.4.	Yüzey merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi.....	4
Şekil 1.5.	Yüzey merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre.....	4
Şekil 1.6.	Sodyum Klorür kristal yapısı.....	5
Şekil 2.1.	Gerilme durumunu belirleyen koordinat eksenleri.....	9
Şekil 2.2.	Üniform ve üniform olmayan gerilmedeki yer değiştirme vektörleri.....	10
Şekil 2.3.	Sıkışma bileşenlerinin şematik görünümü.....	13
Şekil 2.4.	$X_z=X_y$ statik dengedeki bir cisim için gösterilişi.....	13
Şekil 2.5.	Küpün 3 ile işaretlenmiş eksen etrafında $2\pi/3$ kadarlık döndürülmesi sonunda $x\rightarrow y$, $y\rightarrow z$ ve $z\rightarrow x$ değişmesi.....	17
Şekil 2.6.	Küpün x doğrultusundaki $-X_x(x)$ sıkışması ve $x+\Delta x$ paralel yüzüne $-X_x(x+\Delta x)$ sıkışması.....	20
Şekil 2.7.	Kübik kristalin temel doğrultularında yayılan elastik dalgalar için elde edilen etkin elastik sabitler.....	24
Şekil 3.1.	Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış çizelgesi.	33
Şekil 3.2.	Çekirdek, öz (kor) elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom.....	37
Şekil 3.3.	Yapay potansiyel ve yapay dalga fonksiyonu.....	39
Şekil 4.1.	NbN için enerji-örgü sabiti grafiği.....	48
Şekil 4.2.	TaN için enerji-örgü sabiti grafiği.....	49
Şekil 4.3.	TiN için enerji-örgü sabiti grafiği.....	49
Şekil 4.4.	VN için enerji-örgü sabiti grafiği.....	50

Şekil 4.5.	ZrN için enerji-örgü sabiti grafiği.....	50
Şekil 4.6.	NbN için basınç-örgü sabiti grafiği.....	51
Şekil 4.7.	TaN için basınç-örgü sabiti grafiği.....	52
Şekil 4.8.	TiN için basınç-örgü sabiti grafiği.....	52
Şekil 4.9.	VN için basınç-örgü sabiti grafiği.....	53
Şekil 4.10.	ZrN için basınç-örgü sabiti grafiği.....	53
Şekil 4.11.	Geçiş metali nitritlerinin hacim modülü- kayma modülü grafiği.	59

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 4.1.	NbN, TaN, TiN, VN, ZrN'nin örgü sabiti, hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre türevi değerleri.....	55
Tablo 4.2.	NbN, TaN, TiN, VN, ZrN'nin elastik sabitleri.....	56
Tablo 4.3.	NbN, TaN, TiN, VN, ZrN'nin hacim modülü, kayma modülü, young .modülü ve poisson oranları.....	58
Tablo 4.4.	Geçiş metali nitritlerinin elastik durum sabitleri.....	60

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk fonksiyon teorisi, Geçiş metali nitritleri, yapısal özellikler, elastik özellikler.

Bu tezde, sodyum klorür yapıda kristalleşen geçiş metali nitritlerinin (NbN, TaN, TiN, VN ve ZrN) yapısal ve elastik özellikleri yoğunluk fonksiyon teorisi kullanılarak incelenmiştir. Yoğunluk fonksiyon teorisi Perdew-Burke-Ernzerhof metodu kullanılarak genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (PBE-GGA) içinde kullanılmıştır.

Bu çalışmanın seçilme nedeni, geçiş metali nitritlerinin oldukça sert yapıları ve yüksek erime sıcaklıkları nedeniyle, günümüzde birçok teknolojik uygulamada kullanılabilir olmalarıdır. Ayrıca endüstride özellikle kesme aletlerinin yapımında da kullanılmaları nedeniyle son yıllarda bu materyaller üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Ancak bu materyallerin elastik özellikleri bir arada ayrıntılı olarak hiç incelenmemiştir. Bu sebeple geçiş metali nitritlerinin yapısal ve elastik özelliklerinin ayrıntılı olarak bir arada incelenmesi literatüre önemli bir katkı sağlayacaktır.

Tez çalışmasının giriş bölümünde, geçiş metali nitritlerinin kristal yapısı 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 nitritlerinin yapısal ve elastik özellikleri için elde edilen sonuçlar sunulmuş ve daha önceki teorik ve deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND ELASTIC PROPERTIES OF TRANSITION METAL NITRIDES (NbN, TaN, TiN, VN and ZrN) USING THE DENSITY FUNCTIONAL THEORY

SUMMARY

Keywords: Density functional theory, transition metal nitrides, structural properties, elastical properties.

In this thesis, we have investigated structural and elastical properties of transition metal nitrides (NbN, TaN, TiN, VN ve ZrN) 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 reason for choosing this study is that nowadays transition metal nitrides are usable for a lot of technological application due to their extremely hard structure and high melting temperatures. In addition to this, in the last years a lot of study have been made about these materials also available making cutting tools in the industry. But elastical properties of these materials have not been investigated together in detail. Therefore the investigation of structural and elastical properties of transition metal nitrides provide an important contribution to the literature.

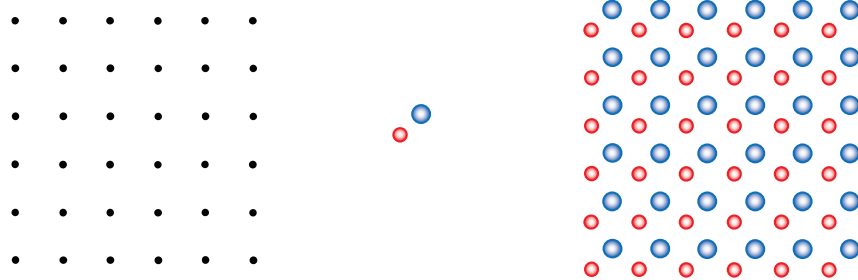
In the introduction of thesis, the crystal structure of transition metal nitrides have been explained. The general informations of elastical properties have been given in the second chapter. In the third chapter, density functional theory and used approximations are summarized. In the same chapter the application of density functional theory to these materials has been also explained. In the last chapter, the obtained results for structural and elastical properties of transition metal nitrides have presented and compared with corresponding previous theoretical and experimental studies.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Kristal Yapılar

Üç boyutlu atomların (veya atom gruplarının) periyodik bir şekilde düzenlenmesiyle oluşan yapılara kristal denir. Çevremizdeki birçok yapı kristal yapıda olmasına rağmen kristal yapıya en iyi örnek elmadır. Çünkü elmas, hem iç hem de dış yapısıyla kristal yapıyı çok iyi anlatır. Metaller de kristal yapıdadır fakat metaller, birçok kristalin yüksek sıcaklıkta iç içe geçmesinden oluştukları için dış görünüşleri kristale benzemez. Kristal olmayan katılara amorf denir ve bu yapılarda bir düzenden söz edilemez[1].

Kristaller gerçekte sonlu yapılar olmalarına karşın biz kristali sonsuz gibi düşünerek işlem yaparız. Bunun nedeni yüzey etkilerinden kurtulmaktır. Kristali daha iyi tanımlamak için hayal edilen noktalar grubuna örgü denir. Örgüde ardışık iki nokta arası uzaklığa örgü sabiti denir ve a ile gösterilir. Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Bu örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna baz denir. Bu bazın uzayda tekrarlanmasıyla kristal oluşur. Şekil 1.1'de örgü ile bazın birleşmesiyle kristalin oluşması görülmektedir[1]. İdeal bir kristal özdeş yapıtaşlarının uzayda sonsuza kadar dizilişi ile oluşturulur. Bu en küçük yapısal birim birkaç atom veya molekül olabilir.



Şekil 1.1. Örgü, baz ve kristal

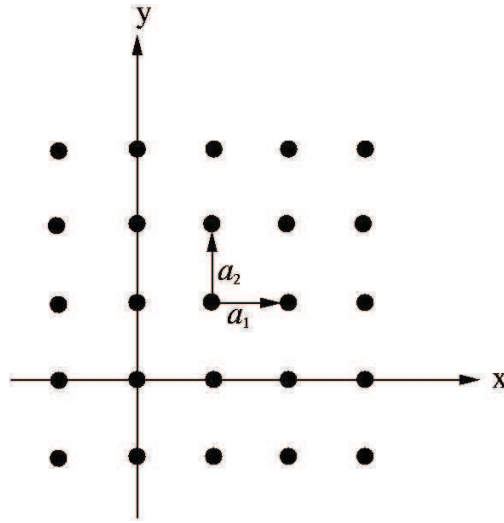
1.2. Temel Vektörler

Örgü içerisinde bizi bir noktadan diğer noktaya taşıyan vektöre örgü vektörü denir [2]. Örgü vektörü \vec{R} ile gösterilir. İki boyutta örgü vektörü iki farklı vektörün (\vec{a}_1 ve \vec{a}_2) lineer bileşeni olarak yazılabilir. Bu \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 vektörlerine örgü temel vektörleri denir[2]. Bu vektörlerin seçimi tamamen keyfidir. Tek şart bunların lineer bileşenlerinin her zaman bir örgü noktasına karşılık gelmesidir. İki boyutlu bir örgü için Şekil 1.2’de gösterildiği gibi;

$$\vec{a}_1 = a\hat{i} \quad (1.1)$$

$$\vec{a}_2 = a\hat{j} \quad (1.2)$$

yazılabilir.



Şekil 1.2. Örgü temel vektörleri. $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$

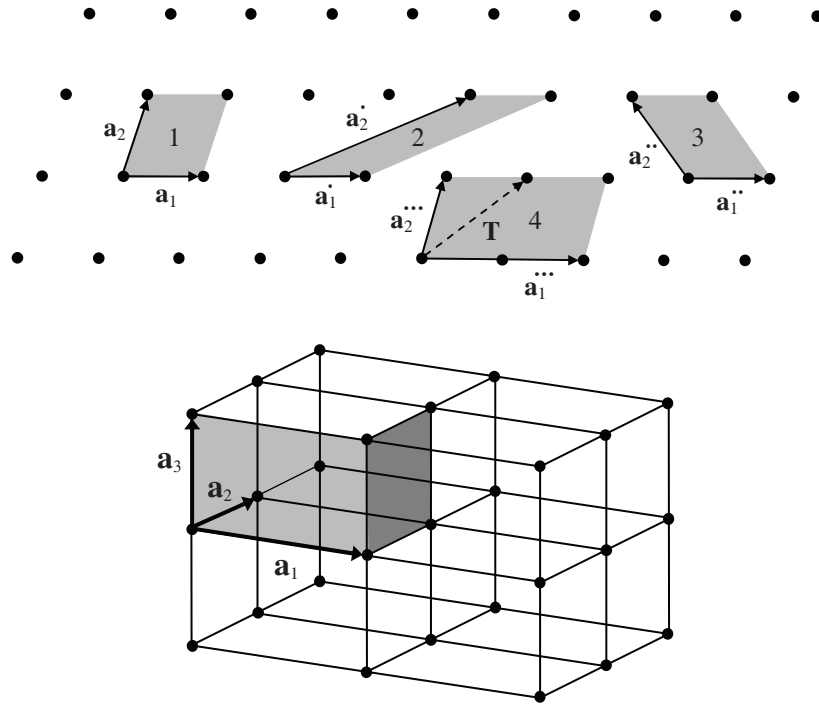
Bu vektörler cinsinden örgü vektörü;

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 \quad (1.3)$$

olarak ifade edilir. n_1 ve n_2 pozitif-negatif tam sayılar ve sıfır değerini alabilir.

1.3. İlkel Örgü Hücresi

İlkel hücre, kristal öteleme işlemini tekrarlamak suretiyle tüm uzayı dolduran, minimum hacimli ve tek bir örgü noktası içeren hücredir. Şekil 1.3'te iki ve üç boyutta ilkel örgü hücresi seçimleri görülmektedir.



Şekil 1.3. (a) İki boyutta bir uzay örgüsünün örgü noktaları ve bazı ilkel örgü hücresi seçimleri (b) üç boyutta bir örgünün ilkel örgü hücresi

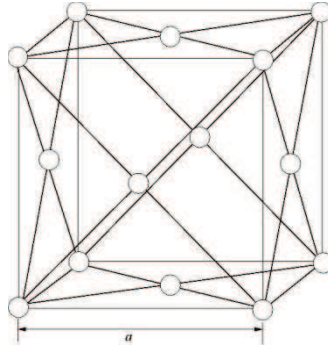
Eksenleri \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 olan bir paralelkenar prizmanın hacmi,

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

İlkel hücre içindeki baza ilkel baz denir. İlkel bazdan daha az sayıda atom içeren baz olamaz.

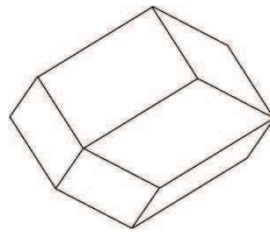
1.4. Yüzey Merkezli Kübik Örgü

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[2]. Şekil 1.4'de yüzey merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi gösterilmiştir. Bu geleneksel birim hücrede toplam 4 örgü noktası bulunur.



Şekil 1.4 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 1.5'de gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Yüzey merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre

Yüzey merkezli kübik örgü için temel örgü vektörleri;

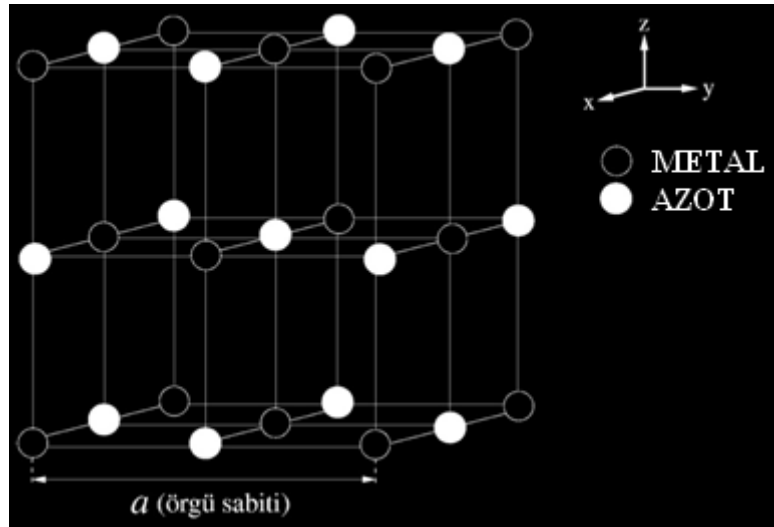
$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a\hat{j} + \frac{1}{2}a\hat{k} \quad (1.4)$$

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

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

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

1.5. Sodyum Klorür Kristal Yapı



Şekil 1.6. Sodyum Klorür kristal yapısı

Sodyum Klorür kristal yapısı Şekil 1.6'de gösterilmiştir. Metal ve azot atomları basit kübik örgü noktalarını doldururlar. Fakat tüm örgü noktaları özdeş değildir. Çünkü bazıları metal, bazıları da azot atomları tarafından doldurulmuştur. Bu noktalar arasındaki fark kolay bir şekilde görülebilir. Çünkü noktalardaki atomlar farklıdır. Sodyum Klorür kristal yapısının örgüsünü anlamak için Şekil 1.6'de hacmi a^3 olan hücreye bakmak gerekir. Bu şekil incelendiğinde metal atomlarının yüzey merkezli

kübik örgü noktalarına oturdukları açık bir şekilde görülür. Bu sebeple Sodyum Klorür yapısındaki kristalin iskeleti yüzey merkezli kübik örgüdür. Her bir metal atomu 6 tane azot atomu ile en yakın komşudur. Bundan dolayı kristal yapı oktahedral (altılı) bağlanmaya sahiptir[2].

Bu kristal yapının primitif birim hücresinde bir metal ve bir de azot atomu bulunur. Metal atomu (0,0,0) noktasında, azot 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,

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(0,1,1) \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(1,0,1) \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(1,1,0) \quad (1.7)$$

olarak verilir.

1.6. Ters Örgü

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

$$\vec{G}_m = \sum_{j=1,2,3} m_j \vec{g}_j \quad (1.8)$$

şeklinde ifade edilir[3]. 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

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{V_c}(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{V_c}(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \quad \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{V_c}(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (1.9)$$

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

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[4].

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[4].

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

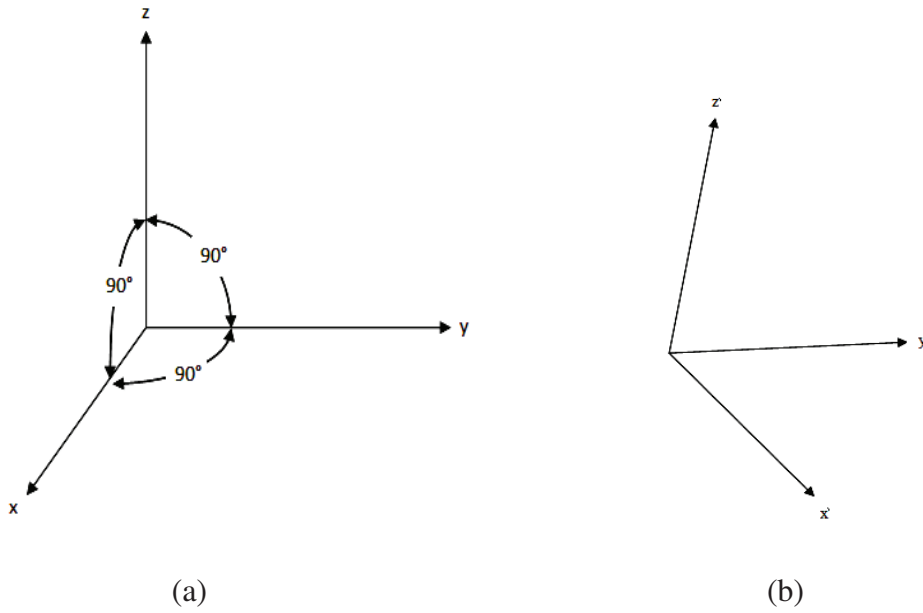
Bu iki deformasyon arasındaki farkı belirlemek gereklidir. Çünkü örgü rotasyonundan ileri gelen ve kristalin şeklindeki bir değişme olarak tarif edilen kristal deformasyonu başlangıçta düz olan örgü düzlemlerinin bükülmesi veya burulması olarak göz önüne alınabilir. Hâlbuki kristalin bir bütün olarak 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[4].

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;

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

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

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



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

değerini alır. Burada $\epsilon_{\alpha\beta}$ 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,

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

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

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[2]. 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;

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

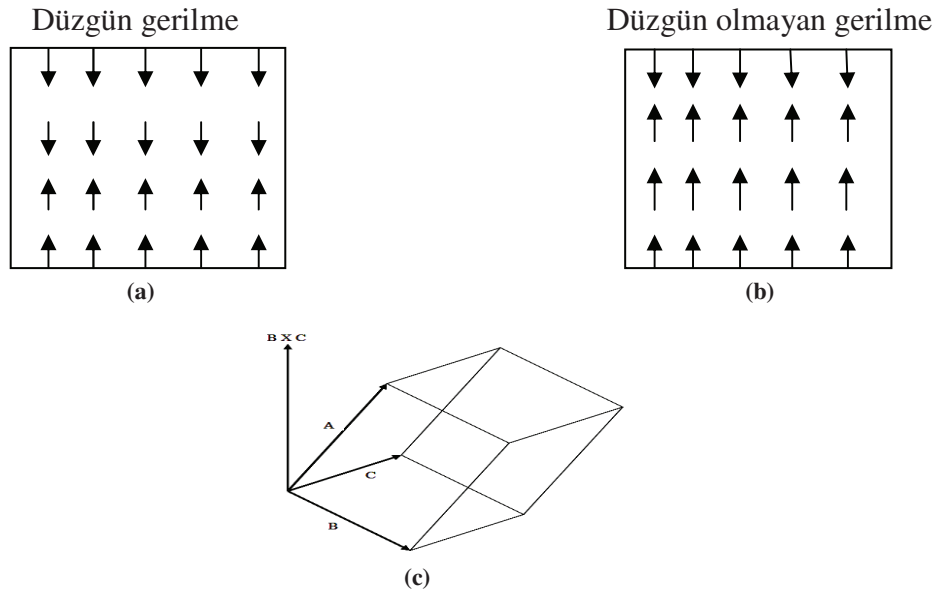
olur. Bu ifadede u, v, w gibi yer değiştirme değerlerinin kullanılmasıyla çok daha genel durumda,

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

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.

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

gibi değerler R için seçilen merkezin bağımsız değerlerini belirler[2].



şekil 2.2. (a) Üniform gerilmedeki, (b) Üniform olmayan gerilmedeki (2.4) denklimindeki R yer değiştirme vektörleri.(c) A, B, C kenarlarına sahip paralel yüzünün hacmi $A.B \times C$ 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[4].

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[4]. Burada oluşan iki gerilme birleşeni ihmal edilmiştir. δ genişlemesi,

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

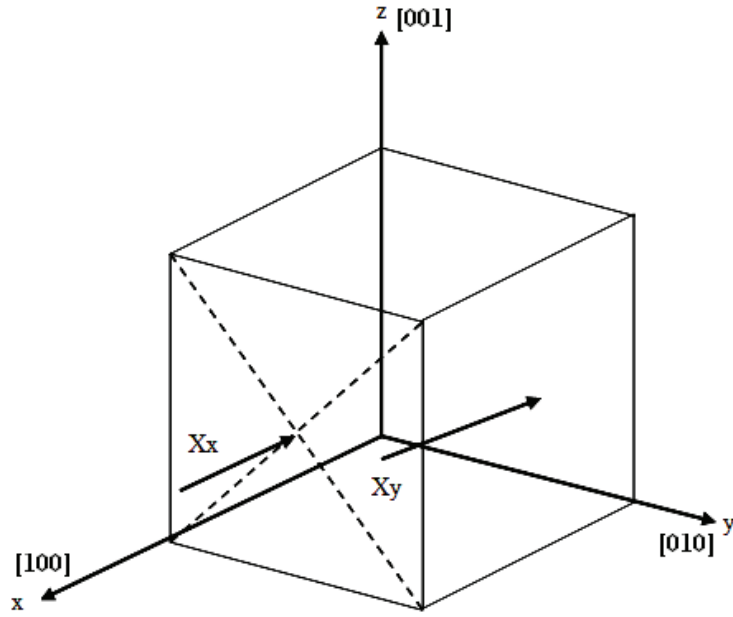
şeklinde verilmiştir.

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[4]. 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 açısal 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;

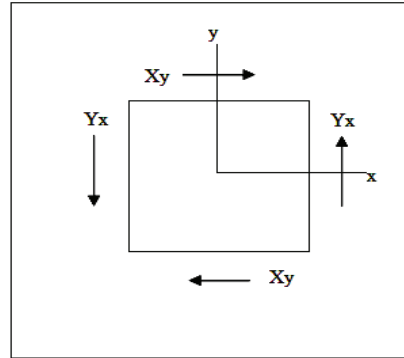
$$Y_z = Z_y; \quad Z_x = X_z; \quad X_y = Y_x \quad (2.10)$$

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[4].



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[4]. 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[4].

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,

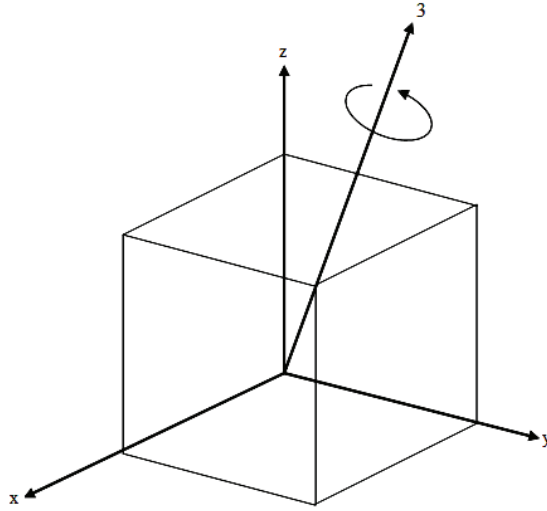
$$\begin{aligned} x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x; -x \rightarrow z \rightarrow -y \rightarrow -x; \\ x \rightarrow z \rightarrow -y \rightarrow x; -x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow -x; \end{aligned} \quad (2.19)$$

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 $2\pi/3$ kadarlık 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[4]. 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[4]. 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,

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

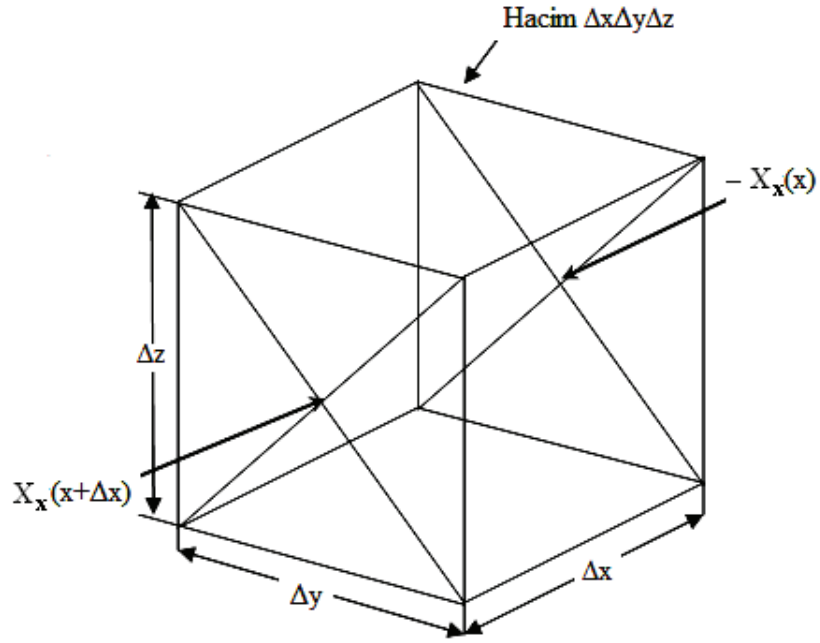
şeklini alır. K ile gösterilen sıkışabilirlik ise $K = 1/B$ ifadesi ile tarif edilebilir[4].

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 kütlelerinin 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[4]. 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 boyuncaadır. 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 “dayanıklılır” 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;

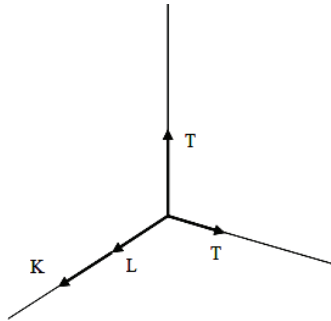
$$V_g = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad (2.38)$$

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[4]. [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

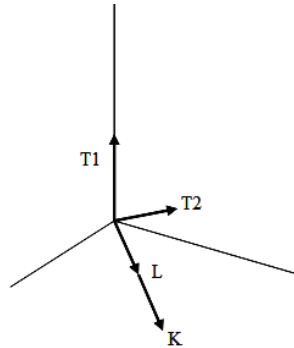
ifadesinden faydalanarak dalganın ω/K hızını Şekil 2.7'de gösterilen elastik sabitlerini yazarak kolaylıkla elde ederiz.



[100] doğrultusundaki dalga

$$L : C_{11}$$

$$T : C_{44}$$

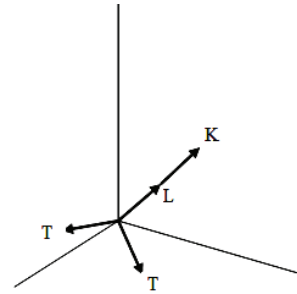


[110] doğrultusundaki dalga

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

$$T_1 : C_{44}$$

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



[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[4]. 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 denklemindeki 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] 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

3.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

3.1.1. Giriş

Temeli yoğunluk fonksiyon teorisine dayanan *ab initio* teorileri, kristallerin yapısal, elektronik ve dinamik özelliklerini araştırmak için ideal metotlardır. Bu metotların son yıllarda oldukça popüler olmalarının nedeni, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilmesidir. Yoğunluk fonksiyon teorisinin temelleri 1960'lı yıllarda Hohenberg-Kohn[5] ve Kohn-Sham[6] tarafından atılmıştır. Bu kısımda yoğunluk fonksiyon teorisinin esas aldığı temel teoremlerden ve elektronik enerji fonksiyonundan bahsedeceğiz.

3.1.2. Temel değişken olarak yoğunluk

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

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \rightarrow \Psi[n(r)] \quad (3.1)$$

şeklinde yazılabilir[7]. 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[5].

$$F[n] = T + V_{e-e} \quad (3.2)$$

Buradaki T ve V_{e-e} sırasıyla çok cisim sistemi için kinetik enerji ve elektron-elektron etkileşme enerjisidir. $F[n]$, özel bir sisteme ya da dış potansiyele ait olmayan genel bir fonksiyondur. Hohenberg ve Kohn bu fonksiyon yardımıyla, verilen bir dış potansiyel için toplam enerjiyi şu şekilde tanımlamışlardır[5].

$$E_{el}[V_{dış}, n] = \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + F[n] \quad (3.3)$$

3.1.3. Enerji dönüşüm prensibi

Yukarıda yazdığımız en son eşitlikte verilen $E_{el}[V_{dış}, n]$ fonksiyonu, yük yoğunluğu n 'ye bağlı olan bir dönüşüm prensibine uyar. Başka bir deyişle $E_{el}[V_{dış}, n]$ fonksiyonunun minimum değeri yani temel hal enerjisi sadece bir tek yoğunluk için $n(r) = \rho(r)$ olduğunda sağlanır[8]. Diğer hiçbir $n(r)$ değeri bu duruma karşılık gelmez.

Bu teoremin ispatı oldukça basittir. Ψ dalga fonksiyonunu dejenere olmamış kabul etmiştik. Bu nedenle Ψ , aşağıdaki ifadeden bulunacak olan diğer Ψ' dalga fonksiyonlarına göre daha düşük enerjili, taban durumu dalga fonksiyonudur. Ψ' dalga fonksiyonuna karşılık gelen enerji,

$$E_{el}[\Psi'] \equiv (\Psi', H \Psi') \quad (3.4)$$

olarak yazılabilir[9]. Böylece diğer $n(r)$ değerlerine karşılık gelen Ψ' dalga fonksiyonlarının enerjileri ile, $\rho(r)$ temel hal yoğunluğuna karşılık gelen Ψ dalga fonksiyonunun enerjisi şu şekilde karşılaştırılabilir:

$$\varepsilon_{el}[\Psi'] = \int dr V_{dış}(r) n(r) + F[n] > \varepsilon_{el}[\Psi] = \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + F[\rho] \quad (3.5)$$

Bu ifadeden açıkça,

$$E_{el}[V_{dış}, n] > E_{el}[V_{dış}, \rho] \quad (3.6)$$

olduğu görülmektedir. Burada $E_{el}[V_{dış}, \rho]$, $V_{dış}(r)$ potansiyeline sahip ve N elektrondan oluşan bir sistemin taban durumu enerjisidir[8].

3.1.4. Elektronik enerji fonksiyonu

Yoğunluk fonksiyon teorisinin temel aldığı iki önemli teoremi bu şekilde açıkladıktan sonra, $F[\rho]$ fonksiyonunu aşağıdaki şekilde açık bir biçimde yazabiliriz:

$$F[\rho] = \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G[\rho] \quad (3.7)$$

Böylece denklem 3.3 ile verilen temel hal enerji dalga fonksiyonu

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G[\rho] \quad (3.8)$$

şeklini alır. Buradaki $G[\rho]$, 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından aşağıdaki gibi iki kısım halinde tanımlanan $F[\rho]$ tipinde bir fonksiyondur[6].

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{dt-e}[\rho] \quad (3.9)$$

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 3.8 ve denklem 3.9 birlikte yazılırsa, bir $V_{dış}$ potansiyeli için enerji,

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = T_0[\rho] + \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + E_{dt-e}[\rho] \quad (3.10)$$

olarak ifade edilir. Bu eşitlikte verilen enerji değerlerini bulmak için başlıca üç zorluk vardır.

1) E_{el} değerini minimum yapan $\rho(r)$ temel hal elektronik yük yoğunluğunu tanımlamak için bir metot gereklidir.

2) Dalga fonksiyonu ile ilgili bilgi olmadığından sadece verilen $\rho(r)$ yoğunluğu ile $T_0[\rho]$ değeri tam olarak belirlenemez.

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

3.1.5. Kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri

Yukarıda sözünü ettiğimiz ilk iki zorluk Kohn ve Sham'ın önerileriyle 1965 yılında aşağıdaki şekilde çözümlenmiştir[6].

Bu kısımda denklem 3.10 ile verilen enerji ifadesini minimum yapan elektronik yük yoğunluğunun $n(r)$ olduğunu kabul edeceğiz. Bu durumda bu denklem,

$$E_{el}[V_{dış}, n] = T_0[n] + \int dr V_{dış}(r) n(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{n(r) n(r')}{|r - r'|} + E_{dt-e}[n] \quad (3.11)$$

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

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2 \quad (3.12)$$

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:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{den}(r) \right] \phi_j(r) = \varepsilon_j \phi_j(r) \quad (3.13)$$

Bu eşitliğin bir çözümü,

$$\sum_j \varepsilon_j = \sum_j \left[\phi_j, \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{den}(r) \right) \phi_j \right] = T_0[n] + \int dr V_{den}(r) n(r) \quad (3.14)$$

şeklinde yazılabilir. Böylece denklem 3.11 aşağıdaki şekli alır:

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

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

$$V_{den}(r) = V_{dis}(r) + e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} + \text{sabit} = V_{KS}(r) + \text{sabit} \quad (3.16)$$

Denklemdaki V_{KS} , Kohn-Sham potansiyeli olarak bilinen etkin bir potansiyeldir ve şu şekilde verilir[6].

$$V_{KS}(r) = V_{dis}(r) + e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} = V_{dis}(r) + V_H(r) + V_{dt-e}(r) \quad (3.17)$$

Burada V_H Coulomb potansiyelidir. Aşağıdaki şekilde tanımlanan

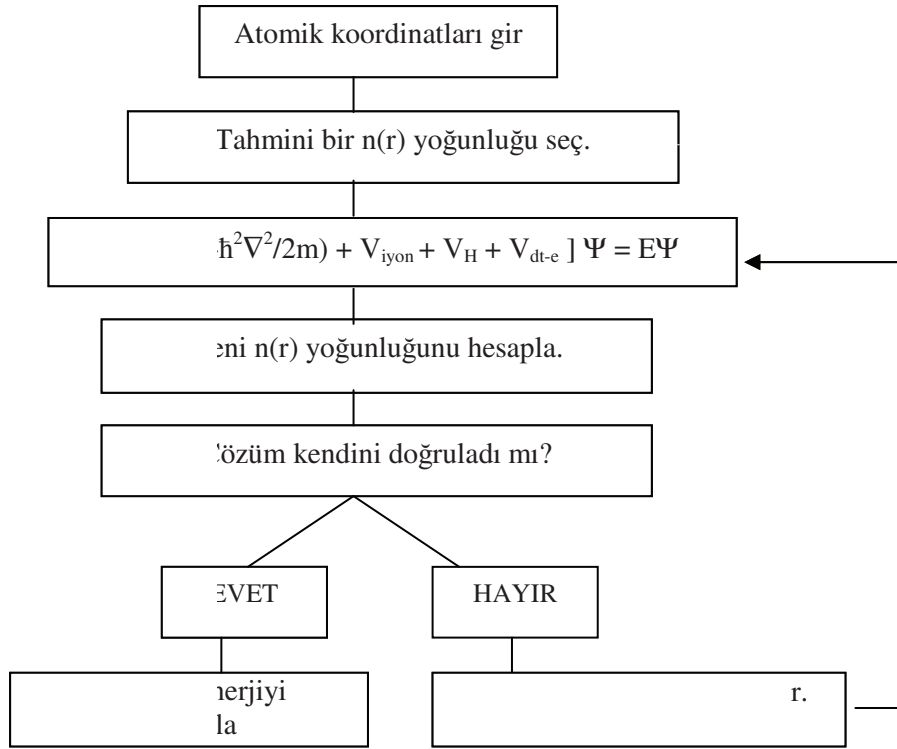
$$V_{dt-e}(r) = \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} \quad (3.18)$$

ifadesi ise etkin bir tek elektron değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim potansiyelidir. Artık denklem 3.12 ve 3.13 sırasıyla, temel hal durumunu temsil edecek şekilde,

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right] \phi_j(r) = \epsilon_j \phi_j(r) \quad (3.19)$$

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2 \quad (3.20)$$

olarak yazılabilir. Denklem 3.19'daki köşeli parantez içindeki ifade, Kohn-Sham Hamiltoniyeni (\hat{H}_{KS}) olarak bilinir. Bu denklemler kendini doğrulayarak çözülebilmektedir. Bu yüzden bunlar kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri olarak bilinirler[6]. Bu doğrulama işlemi Şekil 3.1'de verilen algoritma diyagramıyla açıkça gösterilmiştir[10,11].



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

3.1.6. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı

Kısım 3.1.4'de bahsedilen üçüncü zorluk, yani $E_{dt-e}[\rho]$ değerinin belirlenmesi genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı kullanılarak aşılmıştır. 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 3.21 aşağıdaki şekilde yazılabilir[12].

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

Burada $\varepsilon_{dt}[\rho(r)]$, 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 da değiş-tokuş etkileşimleri ve karşılıklı etkileşmeler için iki kısma ayrılabilir. Değiş-tokuş etkileşmelerini içeren düzeltme fonksiyonu $F_{dt}(\rho, \nabla\rho)$ şeklinde ifade edilebilir. Bu

fonksiyonun anlaşılabilmesi için yük yoğunluğunun m. dereceden gradyanını tanımlamak yararlı olacaktır.

$$s_m = \frac{|\nabla^m \rho|}{(2k_F)^m \rho} = \frac{|\nabla^m \rho|}{2^m (3\pi^2)^{m/3} (\rho)^{(1+m/3)}}$$

Burada $k_F = 3(2\pi/3)^{1/3} r_s^{-1}$ olarak tanımlanır. Bu tanımlamadan anlaşılacağı gibi yoğunluğun m. dereceden değişimini ifade eden s_m , elektronların ortalama uzaklığı r_s ile orantılıdır. Bu durumda birinci dereceden gradyan için aşağıdaki tanımlama yapılabilir.

$$s_1 \equiv s = \frac{|\nabla \rho|}{(2k_F) \rho} = \frac{|\nabla r_s|}{2(2\pi/3)^{1/3} r_s}$$

Sonuç olarak F_x 'in ilk terimleri analitik olarak aşağıdaki şekilde hesaplanabilir[12,13].

$$F_x = 1 + \frac{10}{81} s_1^2 + \frac{146}{2025} s_2^2 + \dots$$

Buna benzer olarak genelleştirilmiş gradyan yaklaşımının farklı formları için çok sayıda düzeltme fonksiyonu tanımlanabilir[14-16]. Bu çalışmada bu formlardan Perdew, Burke ve Enzerhof'un birlikte geliştirdikleri PBE kullanılmıştır[16]. Bu formda F_x aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + (\mu s^2 / \kappa)}$$

Burada $\kappa = 0.804$ şeklinde seçilmiş olup Lieb-Oxford sınırlamasını doğrulamaktadır. Diğer $\mu = 0.21951$ sabiti ise yerel yoğunluk yaklaşımında karşılıklı etkileşme ihmal edilerek elde edilmiştir.

Karşılıklı etkileşme için düzeltme fonksiyonu ise yüksek yoğunlukta, düşük dereceli gradyanlar için Ma ve Brueckner tarafından aşağıdaki gibi tanımlanmıştır[17].

$$F_c = \frac{\mathcal{E}_c^{LDA}(\rho)}{\mathcal{E}_x^{LDA}(\rho)} (1 - 0.21951 s_1^2 + \dots)$$

Büyük dereceli gradyanlar için karşılıklı etkileşme enerjisinin katkısı da azalır.

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

$$E_{dt-e}[\rho(r)] = \sum \int dr \left[\mathcal{E}_{dt-e}^{GGA} + \rho(r) \frac{\partial \mathcal{E}_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho(r)} + \rho(r) \frac{\partial \mathcal{E}_{dt-e}^{GGA}}{\partial \nabla \rho(r)} \nabla \right] \rho(r)$$

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

$$V_{dt-e}(r) = \left[\mathcal{E}_{dt-e}^{GGA} + \rho(r) \frac{\partial \mathcal{E}_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho(r)} - \nabla \left(\rho(r) \frac{\partial \mathcal{E}_{dt-e}^{GGA}}{\partial \nabla \rho(r)} \right) \right]$$

Bu yaklaşım çok yaygın olarak kullanılmakla birlikte bazı eksiklikleri bulunmaktadır[18]. White ve Bird'in 1994 yılında tanımladıkları enerji ve potansiyel ifadelerinde bu eksiklikler giderilmiş ve daha doğru sonuçlara ulaşılmasına olanak sağlanmıştır[19]. Bu yaklaşıma göre değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisi

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

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

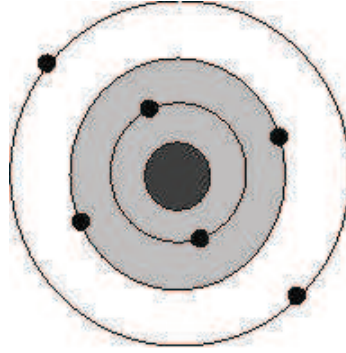
$$V_{dt-e}(r_m) = \left[\varepsilon_{dt-e}^{GGA} + \rho \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho} \right] + \sum_{m'} \left[\rho \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial |\nabla \rho|} \frac{\nabla \rho}{|\nabla \rho|} \right] C_{m'-m}$$

formülüyle verilebilir. Bu şekilde bir tanımlama hesaplamalarda daha doğru sonuçlara ulaşılmasını sağlamaktadır[18].

3.1.7. Yapay (Pseudo) potansiyel metodu

Yapay potansiyel metodunun temel unsurları 1966'da Harrison[20] tarafından yazılan kitapta ve 1970'de Cohen ve Heine'nin ortak çalışması[21] olan bir araştırma makalesinde ilk olarak ele alınmıştır. Bu kısımda bu metot kısaca açıklanıp bazı önemli noktalarından bahsedilecektir.

Bir atom, çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronları olmak üzere üç parçadan oluşmuş bir sistem olarak düşünülebilir[3]. Kor elektronları dolu orbitalleri temsil etmektedir. Örneğin $1s^2 2s^2 2p^2$ elektronik dizilimine sahip karbon atomunda, $1s^2$ ve $2s^2$ yörüngelerindeki elektronlar kor elektronlarıdır. Bu elektronlar genellikle çekirdeğin çevresinde yerleşirler. Çekirdekle kor elektronlarının oluşturduğu sisteme iyon kuru denir.



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

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 kolları hiçbir rol oynamaz. Böyle bir sistemin elektronik özelliklerini belirlemek için aşağıdaki gibi bir Schrödinger denkleminde yararlanılabilir.

$$H\Psi = \epsilon\Psi \quad (3.21)$$

Burada H Hamiltoniyeni, T kinetik enerjisi ile kor elektronlarından kaynaklanan V_A etkin potansiyelinin toplamıdır. Denkleminde 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,

$$\Psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (3.22)$$

olarak yazılabilir[3]. Eşitliğin sağ tarafında görülen b_c katsayıları Ψ ile ϕ_c 'nin,

$$\langle \Psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (3.23)$$

şeklinde ortogonal olmalarını sağlayan normalizasyon sabitleridir. Böylece denklem 3.29 ve 3.30'dan yararlanarak denklem 3.28'i yeniden yazarsak,

$$H\phi + \sum_c (\varepsilon - E_c |\phi_c\rangle \langle \phi_c|) \phi = \varepsilon \phi \quad (3.24)$$

olur. Son denklemdeki E_c ifadesi, kor bölgesindeki öz değerlerden biridir. Bulunan son eşitlikten aşağıdaki gibi iki denklem yazılabilir[3].

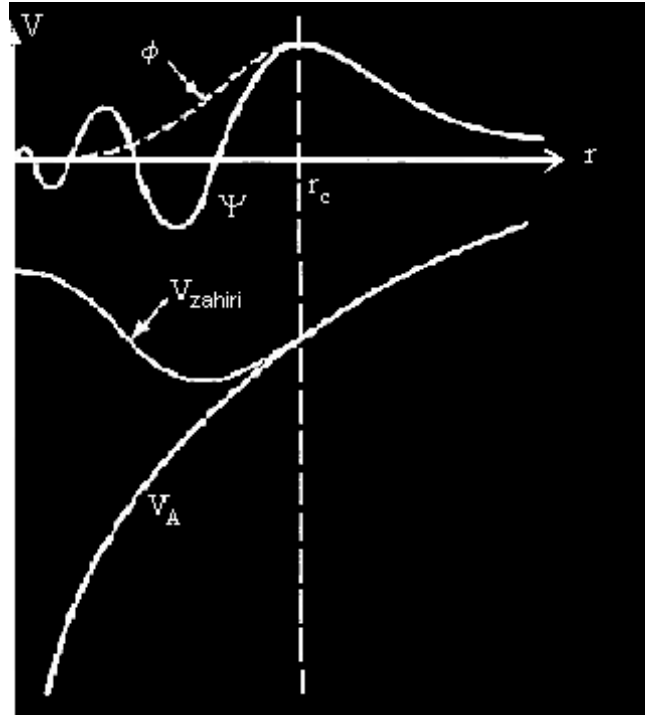
$$(H + V_R)\phi = \varepsilon \phi \quad (3.25)$$

$$(T + V_{ps})\phi = \varepsilon \phi \quad (3.26)$$

Yukarıdaki ilk denklemde tanımlanan V_R , itici bir potansiyel operatörüdür. İkinci denklemdeki V_{ps} potansiyeli ise, 1959 yılında Phillips ve Kleinman'ın yaptıkları çalışmalar[22] ile, onlardan bağımsız olarak Antoncik tarafından yapılan çalışmalar[23] sonucunda aşağıdaki gibi tanımlanan bir operatördür[3].

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (3.27)$$

Bu potansiyel itici bir potansiyel olan V_R ile, etkin bir potansiyel olan V_A 'nın birbirleriyle yaptıkları etkileşmelerden oluşan zayıf etkili bir potansiyeldir. Bu şekilde tanımlanan V_{ps} potansiyeline yapay potansiyel ve ϕ 'ye de yapay dalga fonksiyonu denir. Bu potansiyel Şekil 3.3'te görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi gerçek potansiyel sonsuzda yakınsarken, bu potansiyel daha çabuk yakınsamaktadır. Bu sebeple dalga fonksiyonu hesaplamalarında özellikle tercih edilir.



Şekil 3.3. Şekil, yapay potansiyel ve yapay dalga fonksiyonunu göstermektedir. Ayrıca gerçek potansiyel V_R ile gerçek dalga fonksiyonu da görülmektedir. Şekildeki r_c öz bölgesinin yarıçapıdır. Dikkat edilirse özbölge dışında iki potansiyel ve dalga fonksiyonu birbirinin ayındır

3.1.8. Kohn-Sham eşitliklerinin momentum uzayına taşınması

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

$$(T + V_{ps})\phi_{q,n}(r) = \epsilon_{q,n}\phi_{q,n}(r) \quad (3.28)$$

şeklinde değişebilir. Buradaki r , elektronların pozisyonunu; q , 1. Brillouin bölgesindeki elektronların dalga vektörlerini ve n ise enerji bantlarını gösterir. Kristal bir katı için V_{ps} zahiri potansiyeli, $V_{ps} = V_{ps}(r)$ olacak şekilde yerel bir potansiyel olarak düşünülürse aşağıdaki gibi bir Fourier serisine açılabilir[24,25]:

$$V_{ps}(r) = \sum_{\vec{G}} V(\vec{G})e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (3.29)$$

Son denklemdaki \vec{G} , ters örgü vektörüdür ve $V(\vec{G})$ ise V_{ps} 'nin Fourier katsayılarını temsil eder. Kohn-Sham eşitliklerini zahiri potansiyellerle çözmek, elektron dalga fonksiyonlarını bulmak için standart bir yaklaşımdır. Bu tezde dalga fonksiyonları düzlem dalgaların lineer bir kombinasyonu olarak ele alınmıştır. Zahiri potansiyelde istenen 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:

$$\phi_{q,n}(\vec{r}) = \frac{1}{N_0 V_c} \sum_{\vec{G}} A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (3.30)$$

Denklemden görülen $N_0 \Omega$ ifadesi, kristalin hacmidir. Elektronik dalga vektörü q , Brillouin bölgesi boyunca aynıdır. Seçtiğimiz düzlem dalgaların sayısı, kinetik enerjinin daha üzerinde bir durdurma enerjisini meydana getirecek şekilde olmalıdır.

$\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{q} + \vec{G})^2 \leq E_{kesme} \cdot A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G})$ ifadesi $\phi_{q,n}$ 'nin Fourier uzayındaki bir gösterim şeklidir. Denklem 3.36 ve 3.37 eşitlikleri, denklem 3.35'te yerlerine yazılıp düzenlenirse,

$$\sum_c A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) \left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} + \sum_{\vec{G}'} V(\vec{G}') e^{i(\vec{G}' \cdot \vec{r})} - \epsilon_{q,n} \right\} e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} = 0 \quad (3.31)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade,

$$\sum_c A_q(\vec{q} + \vec{G}) \left[\left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \epsilon_{q,n} \right\} \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \right] = 0 \quad (3.32)$$

olarak da yazılabilir. Bu eşitliğin önemli sonuçları aşağıdaki gibi bir determinantın çözülmesiyle elde edilir[24,25].

$$\left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \varepsilon_{q,n} \right\} \delta_{G,G'} + V_{ps} (\vec{G}' - \vec{G}) = 0 \quad (3.33)$$

3.2. Hellman-Feynman Teoremi ve Enerjinin Birinci Türevi

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

$$F_i = -\frac{\partial E}{\partial x_i} \quad (3.34)$$

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

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle \quad (3.35)$$

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,

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

$$F_i = -\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} | \hat{H}_{KS} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle \quad (3.36)$$

şeklini alır[3]. Bununla birlikte, \hat{H}_{KS} bir Hamiltoniyen operatörüdür ve elektronlar taban durumunda oldukları zaman, Ψ bu operatörün bir öz fonksiyonudur.

$$\hat{H}_{KS} \Psi = E \Psi \quad (3.37)$$

Bu eşitlikten yararlanarak denklem 3.66,

$$F_i = -[E \langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} | \Psi \rangle + E \langle \Psi | \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \rangle] \quad (3.38)$$

şeklinde basitleştirilerek yazılabilir. Bu ifadenin ilk iki terimi,

$$E \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (3.39)$$

şeklinde yazılabilir. Son denklemdeki $\langle \Psi | \Psi \rangle$ ifadesi, dalga fonksiyonu normalize olduğu için sabittir ve türevi de sıfırdır. Böylece enerjinin birinci türevi, aşağıdaki gibi yazılabilen, Hamiltoniyenin beklenen değerinin birinci türevi olur[8].

$$F_i = - \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \rangle \quad (3.40)$$

Bu sonuç Hellmann-Feynman teoremi olarak bilinir[26,27]. Sonuç olarak, öncelikle kuvvetlerin değerleri bulunarak, temel hal Kohn-Sham dalga fonksiyonu Ψ belirlenir. Buradaki birinci türevleri elde etmek için dalga fonksiyonunun türevini hesaplamaya gerek yoktur. Bununla beraber bu sonucun doğruluğu, Kohn-Sham Hamiltoniyeninden belirlenen gerçek dalga fonksiyonlarına bağlıdır.

3.3. Teorinin Uygulanışı

Bu tezde yoğunluk fonksiyon teorisi PWSCF (Plane Wave Self Consistent Field)[pwscf] kodu kullanılarak geçiş metali nitritlerinin yapısal, elektronik ve titreşim özellikleri incelenmiştir[28]. Bu teorinin bu materyallerin hacim özelliklerinin araştırılmasına nasıl uygulandığını açıklayalım.

Bu materyaller 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 atomu $\{0, 0, 0\}$

N (Azot) atomu $\{1/2, 1/2, 1/2\}$

Bu pozisyonlar kullanılarak her bir materyal için örgü sabitleri hesaplanmıştır. Bu işlemlerde elektronların maksimum kinetik enerjisi tüm materyaller için 60 Ryd olarak alınmıştır. İncelenen geçiş metali karbürleri için yapılan hesaplamalar genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) yardımıyla yapılmıştır.

3.4. 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, $a_i (i=1...3)$; zorlanma altında aşağıdaki şekilde yeni vektörlere dönüşür.

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

Buradaki $\boldsymbol{\varepsilon}$, zorlanma tensörüdür. Bu tensör, zorlanma vektörü e ye şu şekilde bağlıdır:

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

Aşağıdaki 8 mod, elastik sabitlerini hesaplamada, bir kübik kristal üzerine zorlanma uygulamak için kullanılabilir [29].

1. Mod: [100] yönündeki zorlanma $e=(\delta,0,0,0,0,0)$

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} C_{11} \delta^2 \quad (3.44)$$

2. Mod: [100] ve [010] yönlerinin her ikisinde birden zorlanma $e=(\delta, \delta,0,0,0,0)$

$$\frac{\Delta E}{V} = (C_{11} + C_{12}) \delta^2 \quad (3.45)$$

3. Mod: [110] yönündeki kayma zorlanması $e=(0,0,0,0,0, \delta)$

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} C_{44} \delta^2 \quad (3.46)$$

4. Mod: [111] yönündeki kayma zorlanması $e=(0,0,0, \delta, \delta, \delta)$

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2} C_{44} \delta^2 \quad (3.47)$$

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

$$\frac{\Delta E}{V} = 6C' \delta^2 + O(\delta^3) \quad (3.48)$$

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

6. Mod: Hacim koruması altında tetragonal zorlanma $e=(\delta, -\delta, \delta^2/(1 - \delta^2), 0, 0, 0)$

$$\frac{\Delta E}{V} = 2C' \delta^2 + O(\delta^4) \quad (3.49)$$

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

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} C_{44} \delta^2 + O(\delta^4) \quad (3.50)$$

8. Mod: Hidrostatik basınç altındaki zorlanma için $e=(\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0)$

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2} B \delta^2 \quad (3.51)$$

Burada B hacim modülüdür ve $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ tür.

Bu tezde $C_{11} - C_{12}$ hesaplamalarında hem mod 5 hem de mod 6 kullanılmıştır. Ancak sonuç bölümünde görüleceği gibi hesaplanan değerler arasında neredeyse hiç fark bulunmamıştır. C_{44} ise mod 7 kullanılarak elde edilmiştir.

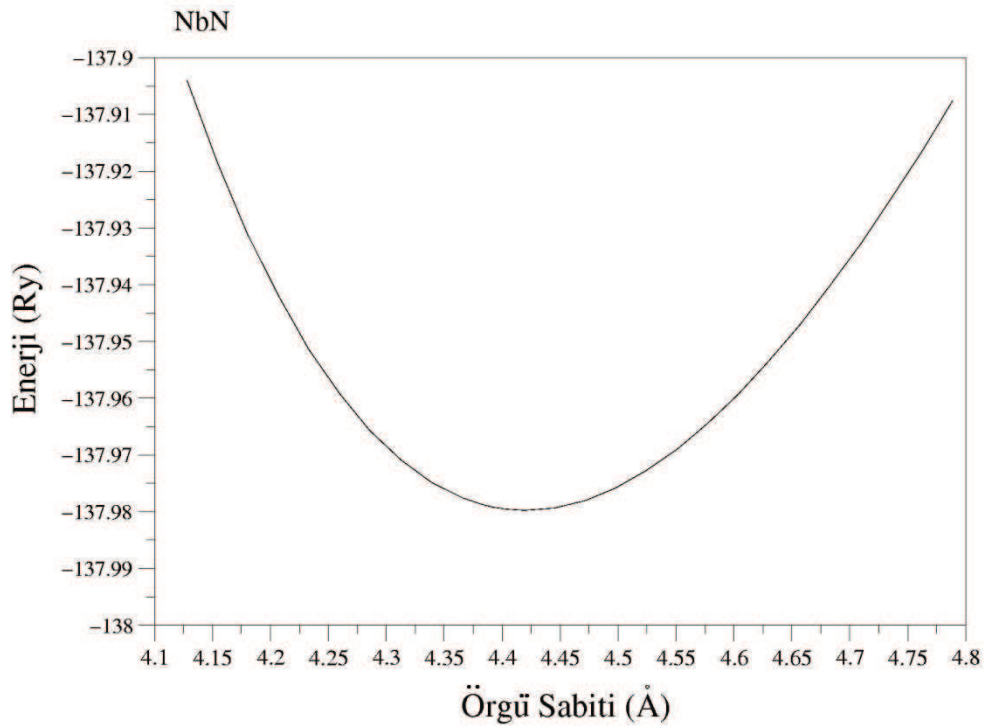
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Giriş

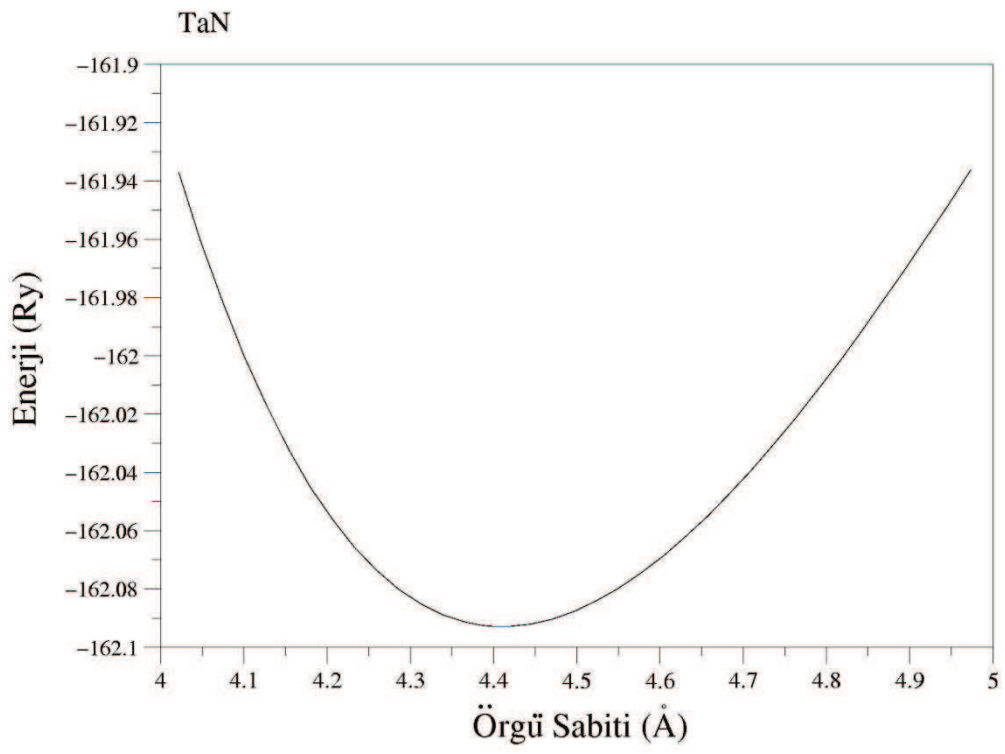
Bu bölümde ilk olarak geçiş metali nitritlerinin (NbN, TaN, TiN, VN ve ZrN) örgü sabiti, hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi bulunmuştur. Bu parametrelerin doğru bir şekilde hesaplanması, daha sonra incelenecek olan özelliklerin de doğruluğunu etkileyecektir. Bu nedenle hesaplanan değerler daha önceki deneysel sonuçlarla kıyaslanarak doğruluğu test edilmiştir. Özellikle hesaplanan örgü sabiti değerlerinin deneysel sonuçlarla uyumu, bu parametreden yararlanarak elde edilen diğer değerlerin de doğru şekilde hesaplandığı ihtimalini güçlendirmiştir. Hesaplanan örgü sabiti değerleri ile deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında en büyük farkın TaN için ve % 1.70 olduğu görülmektedir. Bu hata payı oldukça düşüktür ve hesaplanan sonuçların deneysel değerlerle son derece uyumlu olduklarını gösterir. Geçiş metali nitritlerinin temel yapısal parametreleri elde edildikten sonra, bunlardan yararlanarak bu materyallerin elastik özelliklerini belirleyen parametreler hesaplanmıştır. Elastik özelliklerin belirlenmesi için ilk olarak her bir materyalin elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} , ve C_{44}) bulunmuştur. Daha sonra bu parametrelerden yararlanarak, elastik uyum (compliance) sabitleri (s_{11} , s_{12} , ve s_{44}), kayma modülü (G), Young modülü (E) ve Poisson oranları (ν) hesaplanmıştır. Hesaplanan bu parametreler daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırıldığında iyi bir uyum elde edilmiştir.

4.2. Yapısal özellikler

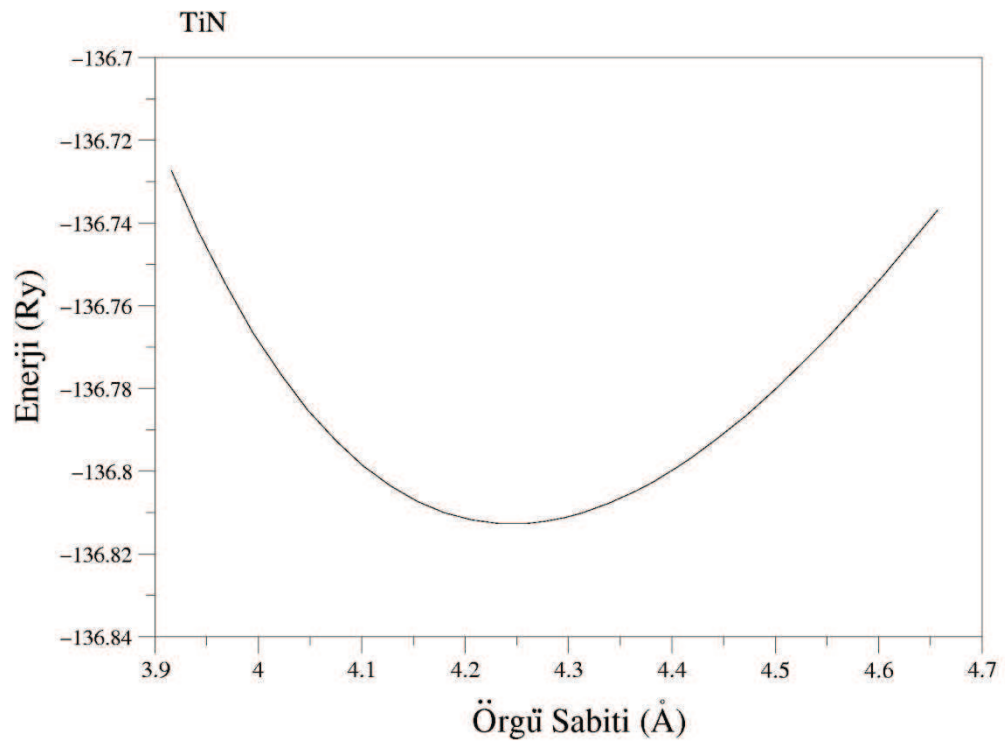
Bu çalışmada ilk olarak, sodyum klorür kristal yapısındaki NbN, TaN, TiN, VN ve ZrN metalleri için örgü sabitleri hesaplanmıştır. Bunu yaparken farklı örgü sabiti değerleri için bağlanma enerjileri bulunmuştur. Hesaplanan enerji-örgü sabiti grafikleri Şekil 4.1 – 4.5’de görülmektedir. Şekillerde bulunan grafiklerin hepsinde de bir örgü sabiti değerinde parabol bir minimum değerine ulaşmaktadır. Bu minimum, sistemin ilgili örgü sabiti değerinde dengede olduğunu göstermektedir. Kısacası yarıiletkenin örgü sabiti, parabolün minimum olduğu değerdir. Bu değerler NbN, TaN, TiN, VN ve ZrN için sırasıyla 4.419, 4.411, 4.245, 4.118 ve 4.595 Å olarak elde edilmiştir. Hesaplanan örgü sabitleri, aynı metaller için deneysel veriler olan 4.373[30], 4.336[31], 4.240[32], 4.140[32] ve 4.583[30] Å değerleri ile büyük bir uyum içindedir. Burada en büyük fark TaN için ve % 1.70 olarak bulunmuştur. Hesaplanan örgü sabiti değerleri ile deneysel verilerin bu uyumu deneysel hatalar mertebesinde olduğu için oldukça iyi ve güvenilirdir.



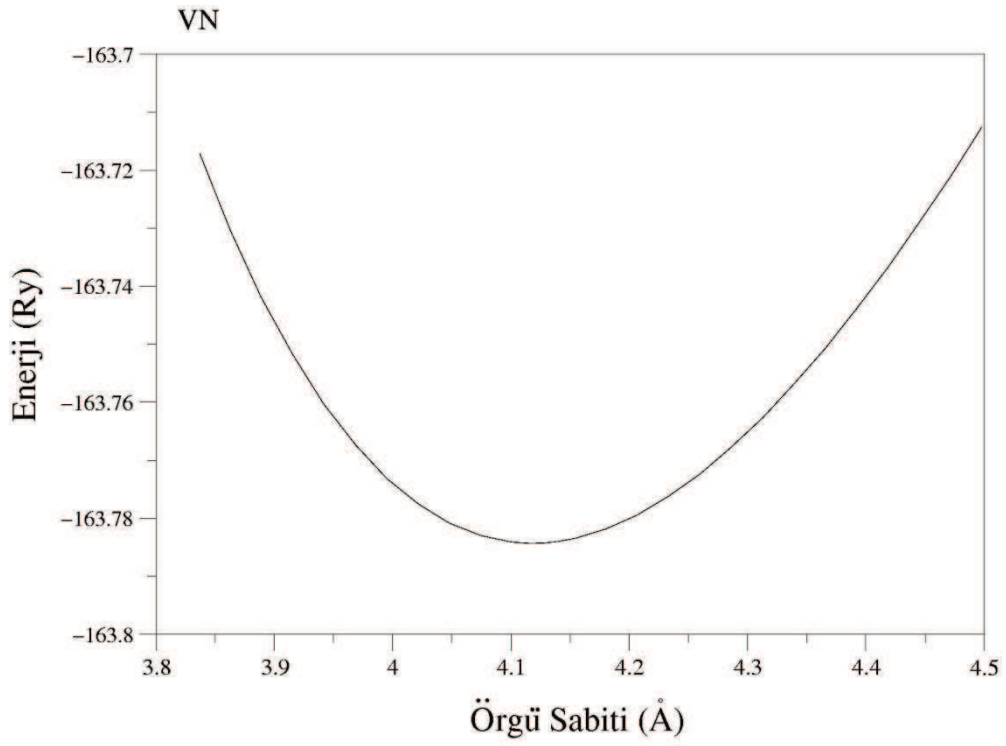
Şekil 4.1. NbN için enerji-örgü sabiti grafiği



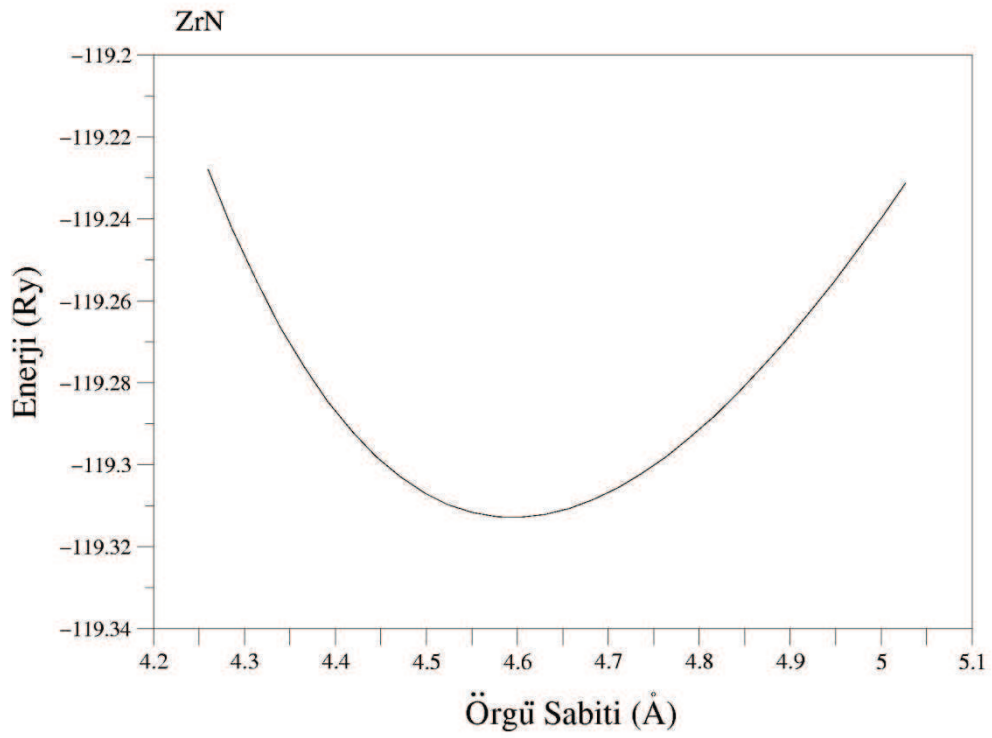
Şekil 4.2. TaN için enerji-örgü sabiti grafiği



Şekil 4.3. TiN için enerji-örgü sabiti grafiği

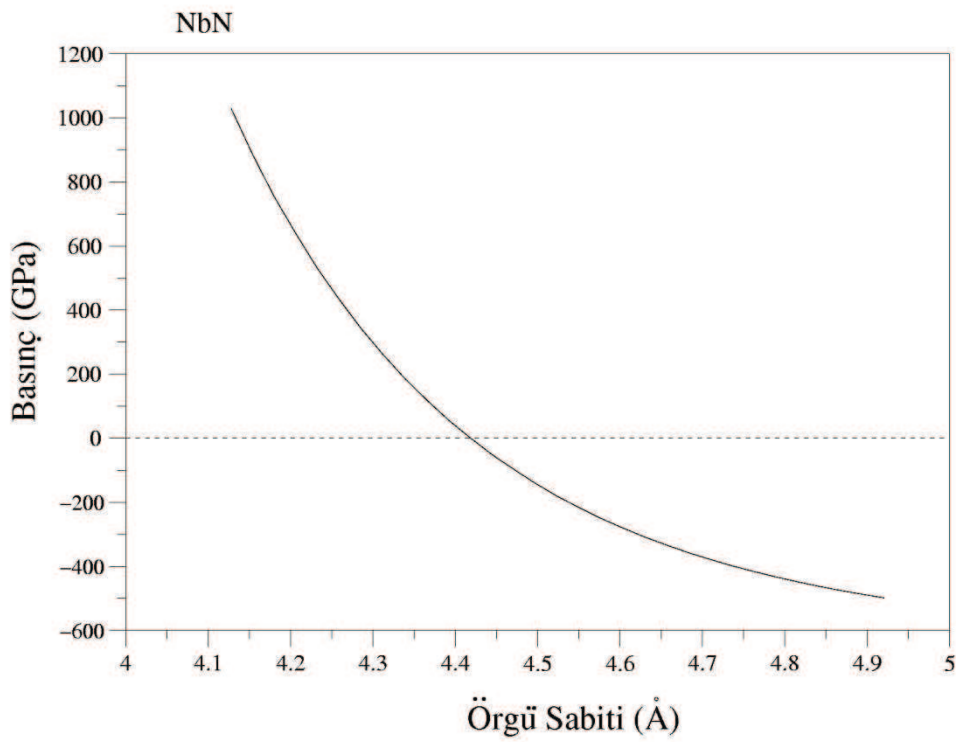


Şekil 4.4. VN için enerji-örgü sabiti grafiği

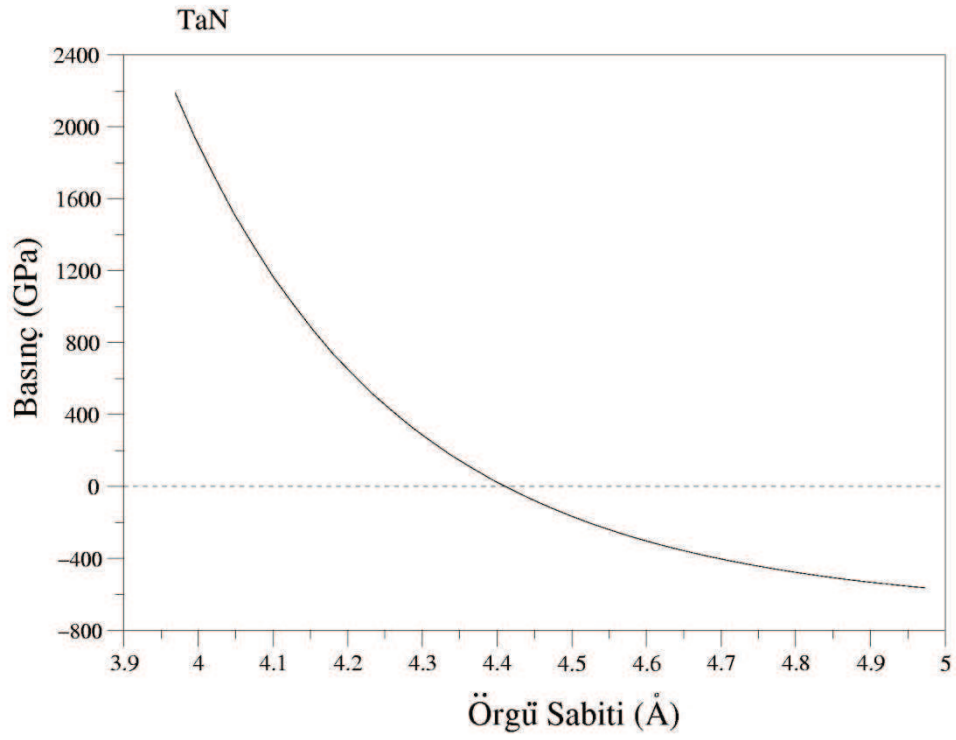


Şekil 4.5. ZrN için enerji-örgü sabiti grafiği

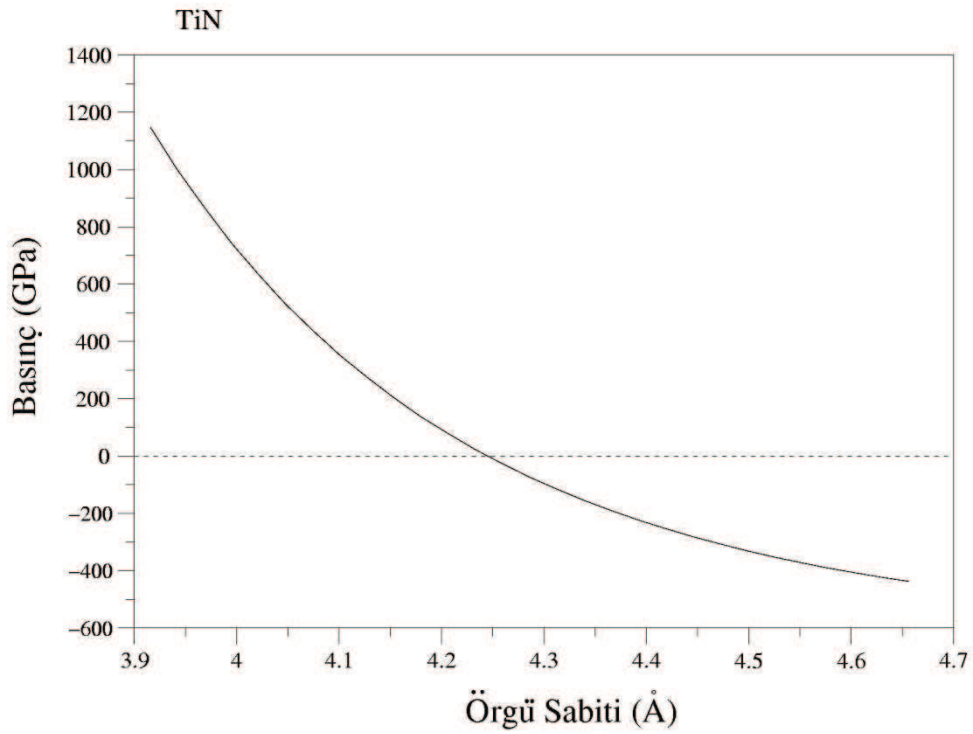
Hesaplanan örgü sabitlerinin doğruluğunu daha da pekiştirmek için her bir materyal için Basınç-Örgü Sabiti grafikleri de incelenmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 4.6-4.10'da görülmektedir. Bu grafiklerin her birinde açıkça, bir örgü sabiti değerinde basıncın sıfır olduğu görülmektedir. Basıncın sıfır olması kristal üzerindeki kuvvetin de sıfır olduğu, dolayısıyla sistemin dengede olduğu manasına gelir. Bu nedenle basıncın sıfır olduğu örgü sabiti değeri, aranan denge durumu örgü sabiti değeridir.



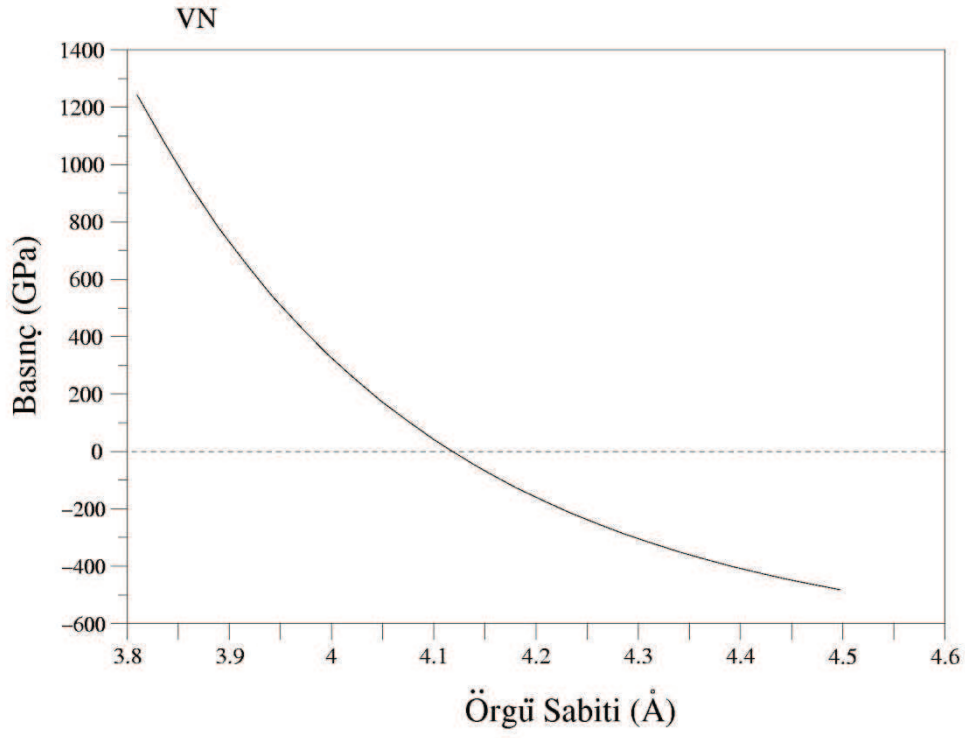
Şekil 4.6. NbN için basınç-örgü sabiti grafiği



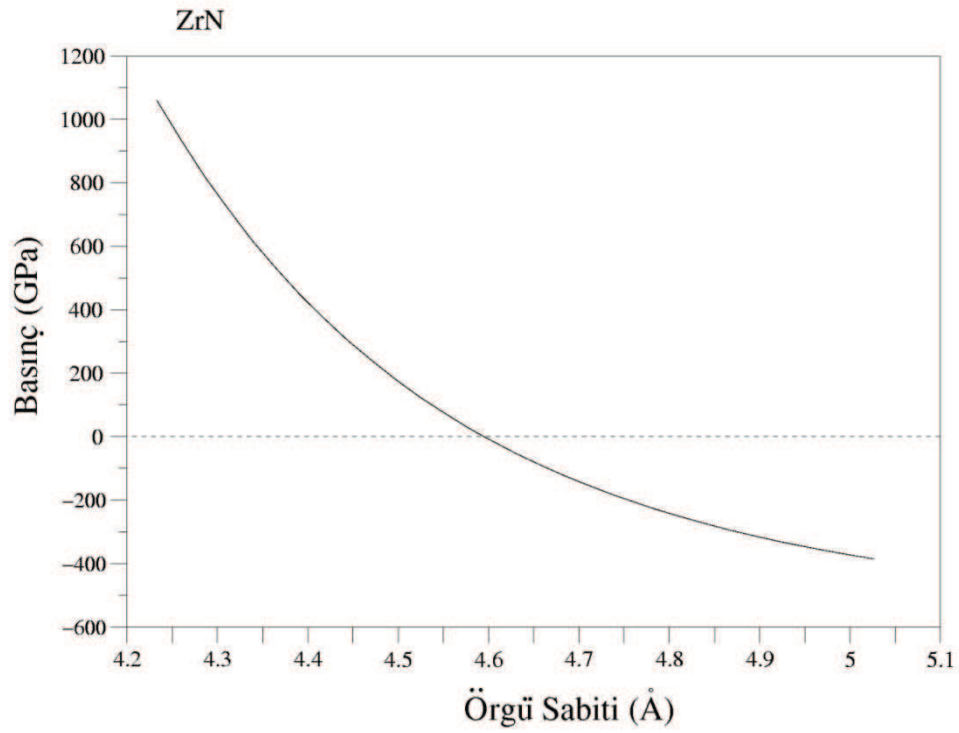
Şekil 4.7. TaN için basınç-örgü sabiti grafiği



Şekil 4.8. TiN için basınç-örgü sabiti grafiği



Şekil 4.9. VN için basınç-örgü sabiti grafiği



Şekil 4.10. ZrN için basınç-örgü sabiti grafiği

Örgü sabiti parametresine ek olarak hacim modülleri ve onların basınca göre türevleri aşağıdaki Murnaghan[33] 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 basıncının sıfır olduğu denge durumundaki enerjisidir.

Tablo 4.1’de incelenen geçiş metali nitritlerinin örgü sabiti (a), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B') değerleri verilmiştir. Elde edilen hacim modülü değerleri daha önce literatürde varolan uygun teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Bu değerlerin özellikle deneysel değerlerle olan uyumu, deneysel hatalar mertebesinde dir. Hacim modülü maddenin sertliğinin bir göstergesi olduğundan incelenen materyaller içerisinde TaN’nin 3.142 Mbar hacim modülü ile en sert malzeme olduğu söylenebilir. TaN için deneysel bir hacim modülü değeri olmadığı için sadece teorik sonuçlarla karşılaştırılabilmektedir. Bu kısımda son olarak çalışılan materyallerin her biri için hacim modülünün basınca göre birinci türevleri hesaplanmıştır. Bu sonuçlar daha önce literatürde yer almadığı için hiçbir değerle karşılaştırılamamıştır. Ancak geçiş metali nitritlerinin örgü sabiti ve hacim modülü sonuçlarıyla deneysel verilerin uyumu göz önünde bulundurulursa, bu sonuçlara bağlı olarak hesaplanan hacim modülünün basınca göre birinci türevlerinin de doğru oldukları söylenebilir. Bu değerler NbN, TaN, TiN, VN ve ZrN için sırasıyla 4.700, 4.460, 4.290, 4.360 ve 4.310 olarak elde edilmiştir.

Tablo 4.1. NbN, TaN, TiN, VN, ZrN geçiş metali nitritlerinin örgü sabiti (a), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B') değerleri

	a (Å)	B (Mbar)	B'
NbN			
Bu Çalışma	4.419	3.000	4.700
Bu Çalışma			
Teorik (GGA) [34]	4.700	2.600	-
Teorik (GGA) [35]	4.420	3.170	-
Teorik (GGA) [36]	4.410	3.090	-
Deneysel [30]	4.373	3.540	-
TaN			
Bu Çalışma	4.411	3.142	4.460
Bu Çalışma			
Teorik (LDA) [37]	4.326	3.796	-
Teorik (GGA) [36]	4.408	3.290	-
Teorik [38]	-	3.380	-
Deneysel [31]	4.336	-	-
TiN			
Bu Çalışma	4.245	2.896	4.290
Bu Çalışma			
Teorik (GGA)[39]	4.255	-	-
Teorik (GGA)[40]	4.260	-	-
Teorik (GGA)[36]	4.275	2.640	-
Deneysel [32]	4.240	-	-
Deneysel [41]	-	3.180	-
VN			
Bu Çalışma	4.118	3.070	4.360
Bu Çalışma			
Teorik (GGA)[39]	4.121	-	-
Teorik (GGA)[40]	4.130	-	-
Teorik (GGA)[36]	4.110	3.130	-
Teorik (GGA)[38]	-	3.330	-
Deneysel [32]	4.140	-	-
Deneysel [41]	-	2.680	-
ZrN			
Bu Çalışma	4.595	2.421	4.310
Bu Çalışma			
Teorik (GGA)[39]	4.603	-	-
Teorik (GGA)[34]	4.900	2.020	-
Teorik (GGA)[35]	4.570	2.640	-
Teorik (GGA)[36]	4.583	2.500	-
Deneysel [42]	4.610	2.650	-
Deneysel [30]	4.583	2.150	-
Deneysel [43]	-	2.850	-

4.3. Elastik özellikler

İncelenen kübik materyallerin 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 bütün materyaller için bu şartların sağlandığı görülmektedir. Bu durumda kristallerin kübik yapıda bulunabilecekleri sonucuna ulaşılır.

Tablo 4. 2. . NbN, TaN, TiN, VN, ZrN geçiş metali nitritlerinin elastik sabitleri. Tabloda bu çalışma satırında yer alan sonuçlardan parantez içindekiler Bölüm 3.4’de yer alan 6. Mod ile hesaplanmış, diğerleri ise 5. Mod kullanılarak elde edilmiştir.

	C_{11} (Mbar)	C_{12} (Mbar)	C_{44} (Mbar)
NbN			
Bu Çalışma	6.413 (6.452)	1.293 (1.274)	0.849
Teorik [44]	7.39	1.61	0.75
Teorik [45]	6.08	1.34	1.17
TaN			
Bu Çalışma	6.873 (6.999)	1.277 (1.213)	0.6483
Teorik (LDA) [37]	8.26	1.56	0.73
Teorik [44]	7.83	1.67	0.20
TiN			
Bu Çalışma	5.936 (5.945)	1.376 (1.371)	1.651
Teorik [46]	6.31	1.84	1.86
Teorik (GGA) [39]	5.91	1.44	1.60
Teorik [47]	6.04	1.36	1.62
Deneysel [41]	6.25	1.65	1.63
VN			
Bu Çalışma	6.081 (6.082)	1.565 (1.564)	1.288
Bu Çalışma			1.288
Teorik (GGA) [39]	6.31	1.70	1.33
Deneysel [41]	5.33	1.35	1.33
ZrN			
Bu Çalışma	5.228 (5.224)	1.018 (1.020)	1.189
Teorik [46]	4.71	1.33	1.35
Teorik (GGA)[39]	5.83	1.03	1.15
Teorik [44]	6.16	1.77	1.30
Teorik [45]	4.71	0.88	1.38
Deneysel [44]	4.71	0.88	1.38

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 bütün geçiş metali nitritleri 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 ve Mod 6 kullanılmıştır. Burada parantez içindeki sonuçlar 6. Mod ile hesaplanmış değerleri gösterirken, diğerleri ise 5. Mod kullanılarak elde edilmiştir. Bu işlem sonuçların doğruluk payını artırmak ve kontrol amaçlı yapılmıştır. Görüldüğü gibi bu sonuçlar arasında neredeyse hiç fark yoktur. Yani C_{11} ve C_{12} parametreleri iki metotla da hesaplanabilir. Tablo 4.2 incelenirse hesaplanan elastik sabitler ile uygun deneysel sonuçların karşılaştırılması sonucu en büyük farkın % 20 civarında olduğu görülebilir. Bu hata deneysel hatalar mertebesinde kabul edilebilir bir sonuçtur.

Kübik örgülerde iki farklı kayma modülü hesabı mümkündür. Bunlar Voigt[48] ve Reuss[49] 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.

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

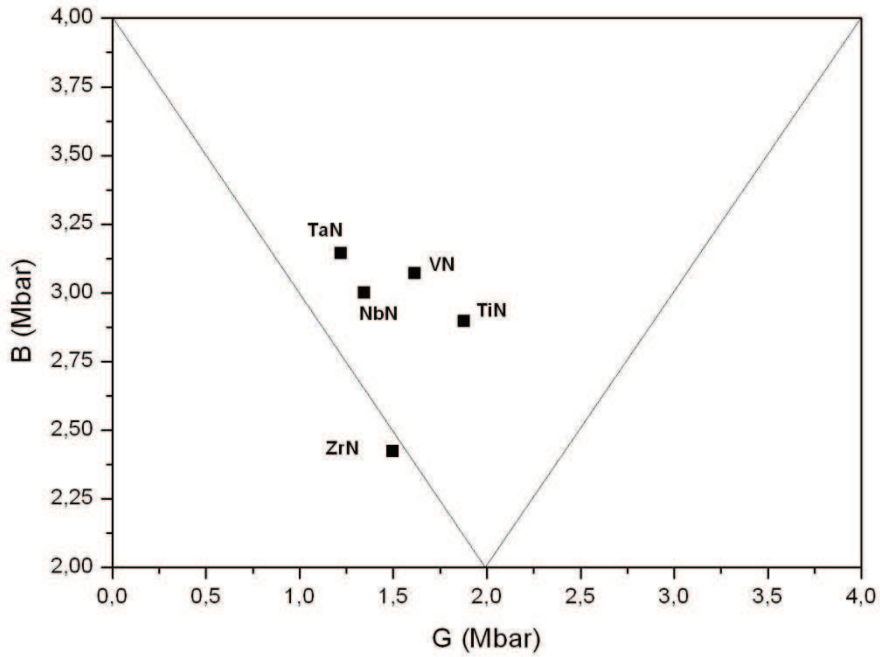
$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (4.8)$$

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

	B (Mbar)	G	E (Mbar)	ν	B/G
NbN					
Bu Çalışma (mod5)	3.000	1.346	3.513	0.305	2.229
Bu Çalışma (mod6)	3.000	1.353	3.529	0.304	2.217
Teorik[44]	3.537	1.336	3.560	0.332	2.648
Teorik[45]	2.920	1.559	3.970	0.273	1.874
TaN					
Bu Çalışma (mod5)	3.142	1.222	3.245	0.328	2.571
Bu Çalışma (mod6)	3.142	1.243	3.295	0.325	2.528
Teorik(LDA)[37]	3.793	1.420	3.788	0.334	2.671
Teorik[44]	3.723	0.836	2.333	0.396	4.455
TiN					
Bu Çalışma (mod5)	2.896	1.879	4.635	0.233	1.541
Bu Çalışma (mod6)	2.896	1.881	4.640	0.233	1.539
Teorik[46]	3.330	2.002	5.003	0.250	1.663
Teorik [47]	2.92	1.878	4.639	0.235	1.555
Teorik(GGA)[39]	2.930	1.830	4.543	0.242	1.601
Deneysel[41]	3.183	1.872	4.695	0.254	1.701
VN					
Bu Çalışma (mod5)	3.070	1.616	4.124	0.276	1.900
Bu Çalışma (mod6)	3.070	1.616	4.124	0.276	1.900
Teorik(GGA)[39]	3.237	1.660	4.254	0.281	1.949
Deneysel[41]	2.677	1.564	3.927	0.256	1.712
ZrN					
Bu Çalışma (mod5)	2.421	1.498	3.725	0.244	1.617
Bu Çalışma (mod6)	2.421	1.497	3.723	0.244	1.618
Teorik[46]	2.457	1.477	3.691	0.250	1.663
Teorik(GGA)[39]	2.630	1.551	3.889	0.254	1.695
Teorik[44]	3.233	1.606	4.133	0.287	2.014
Teorik[45]	2.157	1.574	3.798	0.207	1.370
Deneysel[44]	2.157	1.574	3.798	0.207	1.370

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 plastik özellikleri ile elastik modülleri arasında bir ilişki mevcuttur. Kayma modülü G , plastik deformasyona olan direnci gösterirken, hacim modülü B ise kırılma direnci gösterir. Materyallerde B/G oranı onun esnekliğinin ve kırılma direncinin bir göstergesidir. Şekil 4.11’de geçiş metali nitritlerinin $B-G$ grafiği görülmektedir. Tepe noktası $G = 2.0$ Mbar da bulunan merkezdeki üçgen içinde kalan materyaller yüksek sertliğe ve kırılma direncine sahiptirler[37]. ZrN ise bu özelliklere yakın olup, diğerleri kadar sert ve kırılma direnci değildir. Bunun yanı sıra $B/G \ll 1$ olması sertliğin giderek artacağını ve $B/G \gg 1$ olması ise kırılma direncinin artmakta olduğunu bir göstergesidir.



Şekil 4.11. Geçiş metali nitritlerinin hacim modülü – kayma modülü grafiği

Malzemelerin esneklik ve kırılma direnci Poisson oranları karşılaştırılarak da anlaşılabilir[50]. Buna göre bir materyalin Poisson oranının kritik değeri $1/3$ 'tür. Seramik gibi kırılma direnci yüksek malzemelerde bu oran $1/3$ 'ten küçüktür. Tablo 4.3'e bakıldığında incelenen malzemelerin Poisson oranları $1/3$ 'ten küçüktür. Böylece incelenen malzemelerin kırılma direnci yüksek bir yapıda oldukları Poisson oranlarına bakarak da belirlenebilir.

Tablo 4.4. Geçiş metali nitritlerinin 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)
NbN				
Bu Çalışma (mod5)	0.167	-0.022	1.178	-0.400
Bu Çalışma (mod6)	0.166	-0.022	1.178	-0.401
Teorik[44]	0.147	-0,020	1.333	
Teorik[45]	0.179	-0.025	0.855	
TaN				
Bu Çalışma (mod5)	0.155	-0.020	1.543	-0.597
Bu Çalışma (mod6)	0.151	-0.018	1.543	-0.603
Teorik(LDA)[37]	0.129	-0.017	1.370	
Teorik[44]	0.138	-0.019	1.500	
TiN				
Bu Çalışma (mod5)	0.185	-0.027	0.606	-0.091
Bu Çalışma (mod6)	0.184	-0.027	0.606	-0.091
Teorik[46]	0.183	-0.029	0.538	
Teorik [47]	0.181	-0.030	0.617	
Teorik(GGA)[39]	0.187	-0.028	0.625	
Deneysel[41]	0.180	-0.028	0.614	
VN				
Bu Çalışma (mod5)	0.184	-0.028	0.776	-0.176
Bu Çalışma (mod6)	0.184	-0.028	0.776	-0.176
Teorik(GGA)[39]	0.179	-0.028	0.752	
Deneysel[41]	0.209	-0.032	0.752	
ZrN				
Bu Çalışma (mod5)	0.204	-0.027	0.841	-0.190
Bu Çalışma (mod6)	0.205	-0.027	0.841	-0.189
Teorik[46]	0.243	-0.038	0.741	
Teorik(GGA)[39]	0.181	-0.022	0.870	
Teorik[44]	0.186	-0.030	0.769	
Teorik[45]	0.226	-0.029	0.725	
Deneysel[44]	0.226	-0.029	0.725	

Son olarak, incelenen geçiş metali nitritlerinin elastik durum sabitleri (elastic compliances) hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda elastik sabitler (C_{11} , C_{12} ve C_{44}) ve aşağıdaki formüller kullanılmıştır[51].

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

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

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

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 oldukça 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.

Bu çalışmada sodyum klorür yapıda kristalleşen geçiş metali nitritlerinin yapısal ve elastik özelliklerinin inceleme sonuçları sunuldu ve tartışıldı. Daha ileri çalışmalar bu materyallerin elektronik, titreşim ve elektron-fonon özellikleri üzerine yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] KITTEL, C., Katihal Fiziğine Giriş, Güven Yayınevi, pp. 1-32, 1996.
- [2] SR STOKES, H. T., Solid state physics. Allyn & Bacon Inc.: Massachusetts, pp. 1-28, 1987.
- [3] SRIVASTAVA, G. P., The physics of phonons. Adam Hilger: Bristol, pp. 3-5, pp. 382-388, 1990.
- [4] GEZCİ, S., Katihal Fiziği İTÜ Yayınları, İstanbul; pp. 134-153, 1991.
- [5] HOHENBERG, P., KOHN, W., Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev. 136 B864 1964.
- [6] KOHN, W., SHAM, L. J., Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev. 140 A1133 1965.
- [7] SRIVASTAVA, G. P., Theoretical modelling of semiconductor surface, microscopic studies of electrons and phonons. World Scientific: Singapore, pp. 125-145, 1999.
- [8] BARONI, S., DE GIRONCOLI, S., DAL CARSO, A., GIANNOZZI, P., Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. Rev. Mod. Phys. 73 515 2001.
- [9] KOHN, W., Improvement of rayleigh-ritz eigenfunctions. SIAM Reviews, 14 399 1972.
- [10] MING-FU, L., Modern semiconductor quantum physics. Chih-Tang S (ed); World Scientific: New York, pp. 38-60, 1995.
- [11] 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 1992.
- [12] PERDEW, J. P., BURKE, K., Comparison shopping for a gradient-corrected density functional. Int. J. Quant. Chem. 57 309 1996.

- [13] SVENDSEN, P. S., VON BARTH, U., Gradient expansion of the exchange energy from second-order density response theory. *Phys. Rev. B* 54 17402 1996.
- [14] BECKE, A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* 38 3098 1988.
- [15] PERDEW, J. P., WANG, Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* 45 13224 1992.
- [16] PERDEW, J. P., BURKE K., ERNZERHOF, M., Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77 3865 1996.
- [17] MA, S. K., BRUECKNER, K. A., Correlation energy of an electron gas with slowly varying high density. *Phys. Rev.* 165 18 1968.
- [18] MARTIN, R. M., *Electronic Structure*. Cambridge University Press: Cambridge, pp. 150-160, 2004.
- [19] WHITE, J. A., BIRD, D. M., Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total energy calculations. *Phys. Rev. B* 50 4954 1994.
- [20] HARRISON, W. A., *Pseudopotentials in the theory of metals*, Benjamin Press.: New York, pp. 336, 1966.
- [21] COHEN, M. L., HEINE, V., *Solid state physics*. Seitz F, Turnbull D (ed); Vol: 24 Academic Press: New York, 1970.
- [22] PHILLIPS, J. C., KLEINMAN, L., New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.* 116 287 1959.
- [23] ANTONCIK, E., Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. *J. Phys. Chem. Solids* 10 314 1959.
- [24] TUTUNCU, H. M., *Lattice dynamics of semiconductors and their surfaces.*, PhD. Thesis, University of Exeter, 1998.
- [25] GIANNOZZI, P., DE GIRONCOLI, S., PAVONE, P., BARONI, S., Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors, *Phys. Rev. B* 43 7231 1991.
- [26] HELLMANN, H., *Einführung in die quantenchemie*, Deuticke: Leipzig, 1937.
- [27] FEYNMAN, R. P., Forces in molecules. *Phys. Rev.* 56 340 1939.

- [28] BARONI, S., DE GIRONCOLI, S., DAL CARSO, A., GIANNOZZI, P., <http://www.pwscf.org>, erişim tarihi Eylül 2010 – Aralık 2010.
- [29] WANG, S. Q., YE, H. Q., First-principles study on elastic properties and phase stability of III-V compounds, *Phys. Stat. Sol.* 240 1 2003.
- [30] CHEN, X. J., et al., Hard superconducting nitrides, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 102 3198 2005.
- [31] MASHIMO, T., TASHIRO, S., TOYA, T., NISHIDA, M., YAMAZAKI, H., YAMAYA, S., OH-ISHI, K., SYONO, Y., Synthesis of the B1-type tantalum nitride by shock compression, *J. Mater. Sci.* 28 3349 1993.
- [32] HERLE, P. S., HEGDE, M. S., VASATHACHARYA, N. Y., PHILIP, S., RAMA RAO, M. V., SRIPATHI T., Synthesis of TiN, VN, and CrN from Ammonolysis of TiS₂, VS₂, and Cr₂S₃, *J. Solid State Chem.* 134 120 1997.
- [33] MURNAGHAN, F. D., The compressibility of media under extreme pressure. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 30 244 1944.
- [34] DE PAIVA, R., NOGUEIRA, R. A., ALVES, J. L. A., Atomic and electronic structures of 4d transition-metal nitrides, *Phys. Rev. B* 75 085105 2007.
- [35] SANJINES, R., BENKAHOUL, M., SANDU, C. S., SCHMID, P. E., LVY, F., Electronic states and physical properties of hexagonal β -Nb₂N and δ' -NbN nitrides, *Thin Solid Films* 494, 190 2006.
- [36] ISAEV, E. I., SIMAK, S. I., ABRIKOSOV, I. A., AHUJA, R., VEKILOV, Y. K., KATSNELSON, M. I., LICHTENSTEIN, A. I., JOHANSSON, B., Phonon related properties of transition metals, their carbides, and nitrides: A first-principles study, *J. Appl. Phys.* 101 123519 2007.
- [37] PATIL, S. K. R., MANGALE, N. S., KHARE, S. V., MARSILLAC, S., Super hard cubic phases of period VI transition metal nitrides: First principles investigation, *Thin Solid Films* 517 824 2008.
- [38] GUILLERMET, A. F., HAGLUND, J., GRIMVALL G., Cohesive properties and electronic structure of 5d-transition-metal carbides and nitrides in the NaCl structure, *Phys. Rev. B* 48 11673 1993.
- [39] CHEN, K., BIELAWSKI, M., Interfacial fracture toughness of transition metal nitrides, *Surface and Coatings Technology* 203 598 2008.
- [40] PEARSON, W. B., *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon, Oxford, 1967

- [41] KIM, J. O., ACHENBACH, J. D., MIRKARIMI, P. B., SHINN, M., BARNETT, S. A., Elastic constants of single-crystal transition-metal nitride films measured by line-focus acoustic microscopy, *J. Appl. Phys.* 72 1805 1992.
- [42] GALL, D., PETROV, I., HELLGREN, N., HULMAN, L., SUNDGREN, J.E., GEENE, Growth of poly- and single-crystal ScN on MgO(001): Role of low-energy N₂ irradiation in determining texture, microstructure evolution, and mechanical properties, *J. Appl. Phys.* 84 6034 1998.
- [43] SHANG-KENG M. A., BRUECKNER K. A., Correlation Energy of an Electron Gas with a Slowly Varying High Density *Phy. Rev.* 165 18 1968.
- [44] ZHIGANG, W., CHEN, X. J., STRUZHKIN, V., COHEN, E. R., Trends in elasticity and electronic structure of transition-metal nitrides and carbides from first principles, *Phys. Rev. B* 71 214103 2005.
- [45] JHI, S. H., IHM, J., LOUIE, S. G., COHEN, M. L., Electronic mechanism of hardness enhancement in transition-metal carbonitrides, *Nature (London)* 399 132 1999.
- [46] SINGH, R. K, SINGH, R. P., SINGH, M. P., Acoustical and elastic properties of transition metal nitrides, *Physica B* 404 95 2009.
- [47] LAZAR P., REDINGER J., PODLOUCKY R., Density functional theory applied to VN/TiN multilayers, *Phys. Rev. B* 76, 174112 2007.
- [48] VOIGT, W., *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teuber, Leipzig, 1928.
- [49] REUSS, A., ANGEW, Z., Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle, *Math. Mech.*, 9 49 1929.
- [50] 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.
- [51] NYE, J. F., *Physical Properties of Crystal Their Representation by Tensors and Matrices* (Oxford Clarendon) pp175 1957

ÖZGEÇMİŞ

Gazi KEPENEK,1973yılında Yozgat'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kayseri'de tamamladı. 1991 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nü kazandı. 1995'de mezun oldu. 2008 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisansa başladı.