

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

**VANADYUM KARBÜR KRİSTALİNİN TİTREŞİM VE  
SÜPERİLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mehmet KURU**

**Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ**

**MAYIS 2011**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

VANADYUM KARBÜR KRİSTALİNİN TİTREŞİM VE  
SÜPERİLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ


Mehmet KURU


Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ

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

  
Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ  
Jüri Başkanı

  
Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR  
Jüri Üyesi

  
Yrd. Doç. Dr. Adil BAŞOĞLU  
Jüri Üyesi

## **TEŞEKKÜR**

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

Ayrıca çalıőmalarım süresince göstermiő oldukları sabır ve vermiő oldukları manevi destekten dolayı anneme, babama, kardeőlerime ve tüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

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

### BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
1.1. Kristal Nedir?.....	2
1.2. Temel Örgü Vektörleri.....	3
1.3. İlkel Örgü Hücresi.....	4
1.4. Sodyum Klorür Kristal Yapı.....	5
1.5. Yüzey Merkezli Kübik Örgü.....	6
1.6. Yüzey Merkezli Kübik Örgünün Ters Örgüsü.....	7
1.7. Yüzey Merkezli Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi.....	8

### BÖLÜM 2.

TEORİ.....	10
2.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	10
2.1.1. ThomasFermi teoremi.....	10
2.1.2. Hohenberg-Kohn teoremi.....	11
2.1.3. Toplam elektronik enerji.....	12
2.1.4. Kohn-Sham teoremi.....	13
2.1.5. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı.....	15

2.1.6. Pseudopotansiyel metodu.....	17
2.2. Ab-initio Yardımıyla Örgü Dinamiği.....	19
2.2.1. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri.....	20
2.2.2. Lineer tepki ve örgü dinamiği.....	22
2.3. Hellman-Feynman Teoremi .....	24
2.4. Durum Yoğunluğu Hesaplama Metodu (root-sampling metod).....	26
2.5. Yoğunluk Fonksiyon Teorisinin Uygulanışı.....	27
2.6. Elastik Durum ve Sertlik Sabitleri.....	27
2.6.1. Elastik enerji yoğunluğu.....	28
2.6.2. Kübik kristalin elastik durum sabitleri.....	30
2.7. Kübik Kristallerdeki Elastik Dalgalar.....	32
2.7.1. [100] doğrultusundaki dalgalar.....	34
2.7.2. [110] ve [111] doğrultularındaki dalgalar.....	36
2.8. Elastik Sabitler İçin Teorinin Uygulanışı.....	39
<b>BÖLÜM 3.</b>	
<b>YAPISAL VE ELASTİK ÖZELLİKLER</b>	42
3.1. Yapısal Özellikler.....	42
3.2. Elastik Özellikler.....	44
<b>BÖLÜM 4.</b>	
<b>ELEKTRONİK ÖZELLİKLER</b>	46
4.1. VC'nin Elektronik Özellikleri.....	46
<b>BÖLÜM 5.</b>	
<b>TİTREŞİM VE SÜPERİLETKENLİK ÖZELLİKLERİ</b>	49
5.1. Vanadyum Karbürün Titreşim Özellikleri.....	49
5.2. Vanadyum Karbürün Atomik Titreşim Karakterleri.....	53
5.2.1. $\Gamma$ noktasında titreşim özellikleri.....	53
5.2.2. X noktasında titreşim özellikleri.....	54
5.2.3. L noktasında titreşim özellikleri.....	55
5.3. VC'nin Süperiletkenlik Özellikleri.....	56
<b>KAYNAKLAR.....</b>	59

ÖZGEÇMİŞ.....	62
---------------	----

## 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
$\omega$	: 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
$\alpha$	: Atomik kuvvet sabiti
$u_i$	: i. atomun yer değiştirmesi
$\Omega$	: Kristal hacmi
$F$	: Kuvvet
$\rho(r)$	: Taban durumu elektronik yük yoğunluğu
$n(r)$	: Herhangi bir durum için elektronik yük yoğunluğu
$V_{ee}$	: Elektron-elektron etkileşme potansiyeli
$V_{dış}$	: Bir elektronik sistemde elektronlardan kaynaklanan dış potansiyel
$V_{dt}$	: Değiş-tokuş potansiyeli
$V_R$	: İtici potansiyel
$V_A$	: Gerçek potansiyel
$V_{ps}$	: Pseudo potansiyel
$V_{den}$	: Deneme potansiyeli

$V_{KS}$	: Kohn-Sham potansiyeli
$\phi$	: Pseudo dalga fonksiyonu
$\Psi$	: Gerçek dalga fonksiyonu
$\hat{H}_{KS}$	: Kohn-Sham hamiltoniyeni
$\varepsilon$	: Bir sistemi oluşturan parçalardan birinin enerjisi
$E$	: Toplam enerji
$E_{dt}$	: Değiş-tokuş enerjisi
$\Phi$	: Kristalin potansiyel enerjisi
$C_{\alpha\beta}$	: Atomik kuvvet sabiti
$B_0$	: Hacim modülü
$B'_0$	: Hacim modülünün basınca göre birinci türevi
$C_{mn}$	: Elastik sertlik sabitleri
$S_{mn}$	: Elastik durum sabitleri
$e_{xx}$	: Gerilme bileşeni
$X_x$	: Sıkışma bileşeni
LA	: Boyuna akustik dalga
TA	: Enine akustik dalga
LO	: Boyuna optik dalga
TO	: Enine optik dalga
$\gamma_{qj}$	: fonon çizgi genişliği
$\mu^*$	: Coulomb potansiyeli
$\omega_{ln}$	: Logaritmik ortalama fonon frekansı
$\lambda$	: Elektron – fonon etkileşim parametresi
$T_c$	: Süperiletkenlik sıcaklığı



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Örgü, baz ve Kristal.....	3
Şekil 1.2.	Örgü temel vektörleri.....	4
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.....	4
Şekil 1.4.	Sodyum Klorür kristal yapı.....	5
Şekil 1.5.	Yüzey merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi.....	6
Şekil 1.6.	Yüzey merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre.....	7
Şekil 1.7.	Yüzey merkezli kübik örgünün indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi.....	9
Şekil 2.1.	Pseudo potansiyel ve pseudo dalga fonksiyonunu.....	19
Şekil 2.2.	Küpün 3 ile işaretlenmiş eksenleri etrafında $2\pi/3$ kadarlık döndürülmesi sonunda $x \rightarrow y$ , $y \rightarrow z$ ve $z \rightarrow x$ değişmesi.....	30
Şekil 2.3.	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.....	33
Şekil 2.4.	Kübik kristalin temel doğrultularında yayılan elastik dalgalar için elde edilen etkin elastik sabitler ve $[110]$ ve $[111]$ doğrultularındaki yayılmalar için iki enine dalganın bozulması...	37
Şekil 3.1.	VC geçiş metali karbürü için Enerji - Örgü sabiti grafiği.....	44
Şekil 4.1.	VC için elektronik bant yapısı grafiği.....	47
Şekil 4.2.	VC için toplam durum yoğunluğu grafiği.....	48
Şekil 4.3.	VC için parçalı durum yoğunluğu grafiği.....	48
Şekil 5.1.	VC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrisi ve durum yoğunluğu grafiği.....	50
Şekil 5.2.	VC için $\Gamma$ noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	54

Şekil 5.3.	VC için X noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	55
Şekil 5.4.	VC için L noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	56

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.	VC geçiş metali karbürünün örgü sabiti ( $a$ ), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi ( $B'$ ) değerleri.....	44
Tablo 3.2.	VC geçiş metali karbürünün elastik sabitleri.....	45
Tablo 5.1.	VC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarındaki değerleri.....	53
Tablo 5.2.	VC'nin hesaplanan süperiletkenlik değerleri.....	58

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Yoğunluk fonksiyon teorisi, Brillouin bölgesi, yapısal özellikler, elektronik özellikler, titreşim özellikler, yüksek simetri noktaları, süperiletkenlik sıcaklığı.

Bu tezde VC geçiş metali karbürünün, yapısal, elektronik, titreşim özellikleri ve süperiletkenlik sıcaklığı yoğunluk fonksiyon teorisi kullanılarak incelenmiştir. Yoğunluk fonksiyon teorisi Perdew-Burke-Ernzerhof metodu kullanılarak geliştirilmiş gradyan yaklaşımı (PBE-GGA) içinde kullanılmıştır. Khon-Sham eşitliklerinin kendi kendine tutarlı çözümlerinde özel k noktaları kullanılarak ve Brillouin bölgesinin indirgenemez parçası örnek alınarak elde edilmiştir. 60 Ryd kesme kinetik enerjisi kullanılmıştır.

Tez çalışmasının birinci bölümde incelenen materyalin kristal yapısı açıklanmıştır. Tezin ikinci bölümünde ise düzlem dalga yapay potansiyel metodu, yoğunluk fonksiyon teorisi lineer tepki metodu özetlenmiş ve yoğunluk fonksiyon teorisinin bu tezde çalışılan materyale uygulanışı açıklanmıştır.

Üçüncü ve dördüncü bölümlerde incelenen bu materyalin sırasıyla yapısal ve elektronik özellikleri için elde edilen sonuçlar sunulmuştur ve daha önceki teorik ve deneysel çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Son bölümde ise bu materyallerin titreşim özellikleri ve yüksek simetri noktalarında titreşim karakterleri ile süperiletkenlik sıcaklığı incelenmiştir.

# **INVESTIGATION OF VIBRATION AND SUPERCONDUCTIVITY PROPERTIES OF VANADIUM CARBIDE CRYSTAL**

## **SUMMARY**

Key Words: Density functional theory, Brillouin zone, structural properties, electronic properties, vibrational properties, high symmetry points, temperature superconductivity.

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

The crystal structure of the material which was examined, was described in the first chapter of this thesis. In the second chapter, density functional theory, linear response technique, plane wave pseudo potential are summarized and the application of density functional theory to this material has been explained.

In the third and fourth chapter of this thesis, we have presented our structural and electronic results for this material respectively. These results are also compared with corresponding previous theoretical and experimental studies in this chapter. In the last chapter, we have investigated vibrational characterization at high symmetry points, vibrational properties and temperature superconductivity of the material.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Geçiş metali karbürleri oldukça ilgi çekici materyallerdir. Bu materyaller bünyelerinde iyonik ve kovalent bağı aynı anda barındırırlar. Aynı zamanda ilgi çekici fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılırlar. Geçiş metali karbürleri metallerle olduğu kadar iyonik ve kovalent katılarla da benzer özelliklere sahiptirler. Bu materyaller genellikle sodyum klorür kristal yapıda bulunurlar ve eş kutuplu(homopolar) kristallere benzer şekilde serttirler ve erime sıcaklıkları yüksektir. Aynı zamanda yüksek elektrik iletkenliğe de sahip olan bu materyaller, basit metal süperiletkenlere göre daha yüksek bir  $T_C$  geçiş sıcaklığında süperiletken hale geçerler. Bu ilginç özelliklerinden dolayı elektronik aletlerde elektriksel olarak iletkenlik sağlayan difüzyon engeli olarak kullanıldıklarından ve yüzeyler üzerinde meydana gelen çeşitli kimyasal reaksiyonlarda katalizör görevi gördüklerinden oldukça önemlidirler. Bu yüzden geçiş metali karbürlerinin yapısal, elektronik ve titreşim özelliklerinin incelenmesi oldukça önemlidir. Bu nedenle fonon anomali ve yüksek süperiletkenlik sıcaklığı  $T_C$  arasındaki ilişki, güçlü çiftlenme teorisi(strong coupling theory) ve yoğunluk fonksiyon teorisi kullanılarak araştırılmaktadır. Geçiş metali karbürlerinin kullanım alanları oldukça yaygındır. Örneğin, uzay ve uçak teknolojisinde, kesici ve delici aletlerde, mikro elektromekanikte, fizyon reaktörleri duvarlarında kaplama malzemesi olarak, kayıt cihazlarının sağlıklı bir şekilde çalışması için onların başlıklarında ara tabaka malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılırlar. Ayrıca güncel olarak, grafen ve nanoyapıların büyütülmesinde alt tabaka malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılırlar. Bilinir ki nano ölçekteki sistemlerde en güncel örneklerden birisi grafendir. Geçiş metali karbürlerinin bu alanda kullanılması onların araştırılmasına fazladan bir ivme kazandırmaktadır.

Bu çalışmada geçiş metali karbürlerinden VC ele alınmış ve incelenmiştir. Bu materyal kayatuzu (NaCl) yapıda kristalleşmektedir ve yüzey merkezli kübik örgüye

sahiptir. Bu tezde öncelikle VC'nin yapısal ve elektronik özellikleri incelenerek daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Daha sonra VC'nin titreşim ve süperiletkenlik özellikleri de geniş bir şekilde ele alınmıştır.

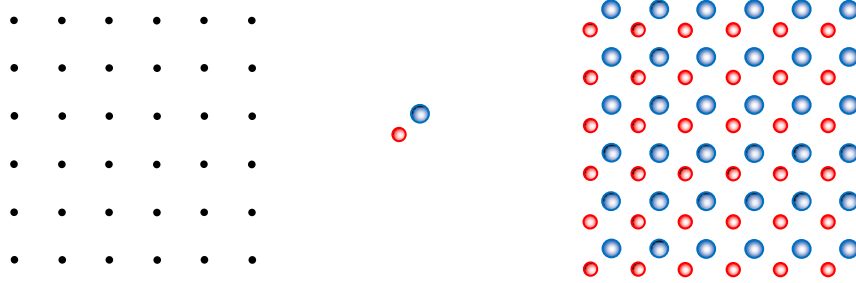
### 1.1. Kristal Yapı

Kristal, atom veya atom gruplarından oluşan üç boyutlu bir örgüdür. Bu örgünün her bir düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna baz denir. Bu bazın uzayda tekrarlanmasıyla kristal oluşur. Bu kavramlar arasındaki bağıntı şu şekilde yazılabilir;

örgü + baz = kristal yapı

Çevremizdeki birçok yapı kristal yapıda olmasına rağmen kristal yapıya en iyi örnek elmadır. Çünkü elmad, hem iç hem de dış yapısıyla kristal yapıyı çok iyi anlatır. Metaller de kristal yapıdadır fakat metaller, birçok kristalin yüksek sıcaklıkta iç içe geçmesinden oluştuğu 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 Örgü Vektörleri

Örgü içerisinde bizi bir noktadan diğer noktaya taşıyan vektörlere örgü vektörü denir ve  $\vec{R}$  ile gösterilir[2]. 2 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 temel örgü vektörleri denir. Bu vektörlerin seçimi tamamen keyfidir. Tek şart bunların lineer bileşenlerinin her zaman bir örgü noktasına karşılık gelmesidir. 2 boyutlu bir örgü için Şekil 1.2' de gösterildiği gibi;

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

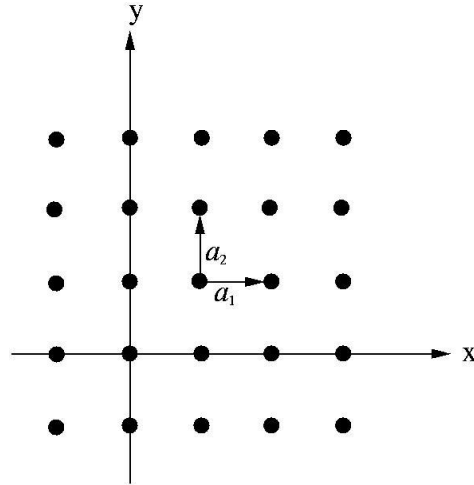
$$\vec{a}_2 = a\hat{j} \quad (1.2)$$

şeklinde yazılabilir. 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.

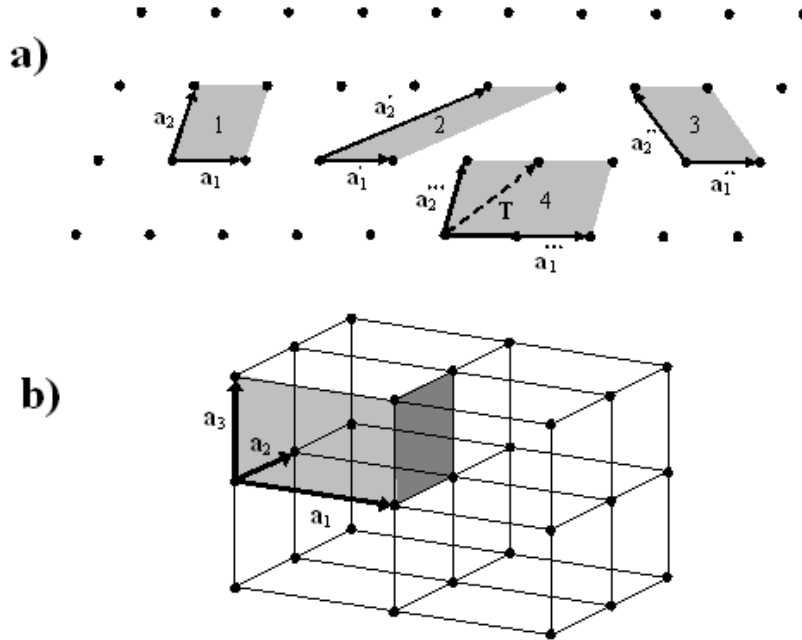




Şekil 1.2. Örgü temel vektörleri.  $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$

### 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

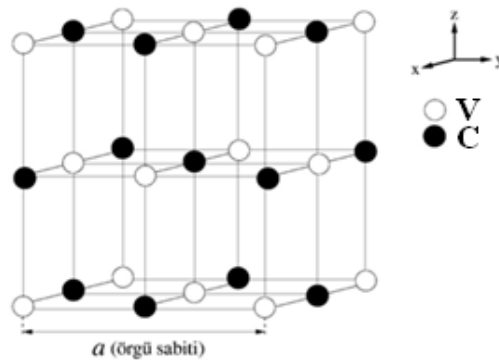
Eksenleri  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  olan bir paralelkenar prizmanın hacmi,

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

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

#### 1.4. Sodyum Klorür Kristal Yapı

Sodyum Klorür kristal yapı Şekil 1.4'de gösterilmiştir. Metal ve azot atomları basit kübik örgü noktalarını doldururlar. Fakat tüm örgü noktaları özdeş değildir. Çünkü bazıları metal, bazıları da klor atomları tarafından doldurulmuştur. Bu noktalar arasındaki fark kolay bir şekilde görülebilir. Çünkü noktalardaki atomlar farklıdır. Sodyum Klorür kristal yapının örgüsünü anlamak için Şekil 1.4'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[1].



Şekil 1.4. Sodyum Klorür kristal yapı

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.

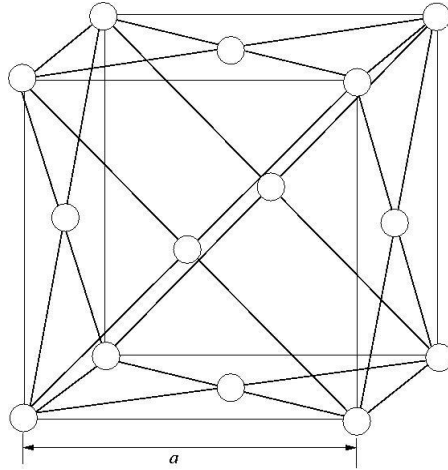
Buradaki pozisyonlar örgü vektörleri cinsindedir. Kristal yapı yüzey merkezli kübik örgüye sahip olduğundan örgü vektörleri,

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (1.4)$$

olarak verilir. Bu çalışmada incelediğimiz VC kristali sodyum klorür yapıda ve yüzey merkezli kübik örgüye sahiptir. Yüzey merkezli kübik örgü ileride anlatılacaktır.

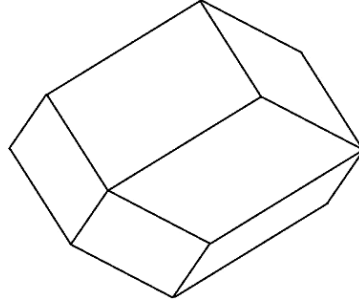
### 1.5. Yüzey Merkezli Kübik Örgü

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 [1]. Şekil 1.5' de yüzey merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi gösterilmiştir. Bu geleneksel birim hücrede toplam 4 örgü noktası bulunur.



Şekil 1.5. Yüzey merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi

Şekildeki birim hücre yüzey merkezli kübik örgü için primitif birim hücre değildir. Çünkü 4 örgü noktası içerir. Bir örgü noktası içeren ve hacmi  $\frac{1}{4}$  olan primitif birim hücre ise Şekil 1.6' da gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Yüzey merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre

Yüzey merkezli kübik örgü için temel örgü vektörleri;

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a\hat{j} + \frac{1}{2}a\hat{k} \quad (1.5)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{i} + \frac{1}{2}a\hat{k} \quad (1.6)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{1}{2}a\hat{i} + \frac{1}{2}a\hat{j} \quad (1.7)$$

olarak verilir. [110] yönündeki örgü atomları en yakın komşu atomlardır. En yakın komşu atom uzaklığı  $\frac{a}{\sqrt{2}}$  olarak ifade edilir [1].

### 1.6. Yüzey Merkezli Kübik Örgünün Ters Örgüsü

Ters örgünün geçiş vektörünü aşağıdaki şekilde yazabiliriz[2];

$$G_m = m_1g_1 + m_2g_2 + m_3g_3 \quad (1.8)$$

Bu eşitlikte  $g_1, g_2, g_3$  vektörleri ters örgünün ilkel hücresinin geçiş vektörleridir.  $m_1, m_2, m_3$  tamsayıları ise pozitif ve negatif değer alabileceği gibi sıfırda olabilir.

Gerçek örgünün ilkel hücresinin hacmi ve ters örgünün ilkel hücresinin hacmi aşağıdaki şekilde yazılabilir;

$$\begin{aligned} \Omega &= a_1 \cdot (a_2 \times a_3) \\ \Omega' &= g_1 \cdot (g_2 \times g_3) \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \Omega &= a_1 \cdot (a_2 \times a_3) \\ \Omega' &= g_1 \cdot (g_2 \times g_3) \end{aligned}} \right\} \quad (1.9)$$

Yukarıda verilen yüzey merkezli kübik örgü için temel örgü vektörlerini aşağıdaki denklemlerde yerlerine yazarsak fcc örgünün ters örgüsünün ilkel hücresinin geçiş vektörlerini elde ederiz[1].

$$\begin{aligned} \vec{g}_1 &= 2\pi \frac{(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{a_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = \frac{2\pi}{a} (-\hat{i} + \hat{j} + \hat{k}) \\ \vec{g}_2 &= 2\pi \frac{(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{a_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = \frac{2\pi}{a} (\hat{i} - \hat{j} + \hat{k}) \\ \vec{g}_3 &= 2\pi \frac{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{a_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = \frac{2\pi}{a} (\hat{i} + \hat{j} - \hat{k}) \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \vec{g}_1 &= 2\pi \frac{(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{a_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = \frac{2\pi}{a} (-\hat{i} + \hat{j} + \hat{k}) \\ \vec{g}_2 &= 2\pi \frac{(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{a_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = \frac{2\pi}{a} (\hat{i} - \hat{j} + \hat{k}) \\ \vec{g}_3 &= 2\pi \frac{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{a_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = \frac{2\pi}{a} (\hat{i} + \hat{j} - \hat{k}) \end{aligned}} \right\} \quad (1.10)$$

Elde edilen  $g_1$ ,  $g_2$ ,  $g_3$  vektörleri yüzey merkezli kübik örgüye ait ilkel birim hücre geçiş vektörleridir.

### 1.7. Yüzey Merkezli Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi

Yüzey merkezli kübik örgü için 1. Brillouin bölgesi Şekil 1.7'de gösterilmiştir. Taralı alan İndirgenmiş Birinci Brillouin bölgesidir ve bu bölge 1. Brillouin bölgesinin 1/48'ine eşittir. Bu bölgedeki dalga vektörlerini kullanarak kristalin tüm özelliklerini incelemek mümkündür. Simetriden dolayı bu bölgenin dışındaki dalga vektörleri farklı sonuçlar vermeyecektir. Şekilde görüldüğü gibi bu bölge,  $\Gamma$ , X, U,

L, K ve W olmak üzere altı simetri noktası içermektedir. Bu simetri noktaları kartezyen koordinatlar cinsinden aşağıda verilmiştir:

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

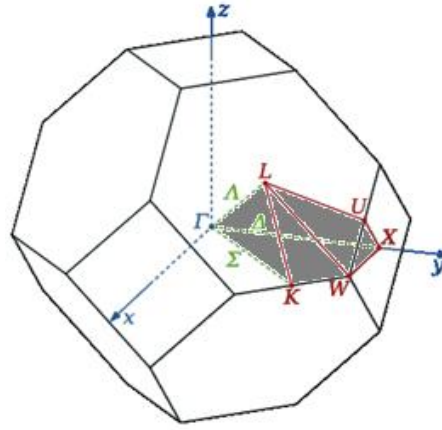
$$X = \frac{2\pi}{a}(0,1,0)$$

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

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

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

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



Şekil 1.7. Yüzey merkezli kübik örgünün indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi

İndirgenmiş Brillouin bölgesindeki ana simetri yönleri ise,

$$\Delta = \Gamma - X$$

$$\Lambda = \Gamma - L$$

$$\Sigma = \Gamma - K$$

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

## **BÖLÜM 2. TEORİ**

### **2.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi**

Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT)'nin temeli, 1927 yıllarında Thomas ve Fermi tarafından yapılan çalışmalara temel alan Hohenberg-Kohn(1964) teoremleri ve onun devamı olan Kohn-Sham(1965) teoremlerine dayanmaktadır[3]. Yoğunluk fonksiyon teorisi' nin ana fikri etkileşen çok elektronlar sistemlerinin taban durum özelliklerini belirlemek için elektron yoğunluğunu temel değişken olarak kabul eder. Bu teori, hesaplamalara dayalı yoğun madde fiziği ve malzeme biliminde çok yaygın, güncel ve deneylerle uyumlu sonuçlar veren yöntemdir. Yoğunluk fonksiyon teorisi, metaller, yarıiletkenler ve yalıtkanların temel durum özelliklerini belirlemek için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. Bu yöntemin başarısı sadece bulk hacimli malzemelerle sınırlı olmasından değil aynı zamanda protein ve karbon nano tüpler gibi kompleks materyallere de uygulanabilir olmasından kaynaklanmaktadır.

#### **2.1.1. Thomas-Fermi teoremi**

Thomas-Fermi teoremi, dalga fonksiyonu yerine elektron yük yoğunluğunu kullanan ilk teoridir. Bu nedenle bu teori yoğunluk fonksiyon teorisinin çıkış noktası olarak kabul edilir. Elektron yük yoğunluğu  $n(r)$  ile gösterilirse kristalin enerjisi bu  $n(r)$ ' nin fonksiyonu olarak yazılabilir. Bu teoriyi Hohenberg, Kohn ve Sham geliştirerek ayrıntılı bir şekilde formülize etmiştir. Şimdi bu teoremler üzerinde duralım[2].

### 2.1.2. Hohenberg-Kohn teoremi

Hohenberg-Kohn teoremi bir  $V_d(r)$  dış potansiyelinin etkisinde hareket eden elektronlardan oluşan bir sistemle ilgilidir[3]. Toplam enerji, elektron yük yoğunluğu  $n(r)$ ' nin ve  $V_d(r)$  potansiyelinin bir fonksiyonudur. Enerji fonksiyonu aşağıdaki şekilde yazılabilir;

$$E_{el}[V_d, n(r)] = \int \rho(r) V_d(r) dr + F[n(r)] \quad (2.1)$$

Yukarıdaki denklemde  $F[n(r)]$  de elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur. Sistem için yazılan Hamiltonyenin beklenen değeri taban durumu enerjisini verir:

$$E[n(r)] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.2)$$

Verilen bu ifadenin hamiltonyeni ise,

$$H = F + V_d \quad (2.3)$$

şeklindedir. Burada  $F$ ,

$$F = T + V_{e-e} \quad (2.4)$$

olup  $T$  kinetik enerji işlemcisi ve  $V_{e-e}$  elektron elektron etkileşimlerinin veren işlemcidir. Hohenberg-Kohn teorisi açık bir teori olsa da, pratikte sistemin taban durumu elektron yoğunluğunu elde etmek için bir yöntem önermez. Bu teorem daha sonra Kohn-Sham tarafından ele alınıp detaylı bir şekilde incelenmiştir.



### 2.1.3. Toplam elektronik enerji

Denklem 2.1 ifadesinde verilen  $n(r)$  değerlerine karşılık gelen  $F[n]$  ifadesini,  $\rho(r)$  temel hal yoğunluğuna karşılık gelen  $F[\rho]$  fonksiyonu cinsinden aşağıdaki şekilde açık bir biçimde yazabiliriz:

$$F[\rho] = \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G[\rho] \quad (2.5)$$

Böylece denklem 2.1 ile verilen temel hal enerji dalga fonksiyonu

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G[\rho] \quad (2.6)$$

şeklini alır. Buradaki  $G[\rho]$ , 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından aşağıdaki gibi iki kısım halinde tanımlanan  $F[\rho]$  tipinde bir fonksiyondur[4].

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{dt-e}[\rho] \quad (2.7)$$

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 2.6 ve Denklem 2.7 birlikte yazılırsa, bir  $V_{dış}$  potansiyeli için enerji,

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = T_0[\rho] + \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{dt-e}[\rho] \quad (2.8)$$

olarak ifade edilir.

### 2.1.4. Kohn-Sham teoremi

Bu kısımda denklem 2.8 ile verilen enerji ifadesini minimum yapan elektronik yük yoğunluğunun  $n(r)$  olduğunu kabul edeceğiz. Bu durumda bu denklem,

$$E_{el}[V_{dış}, n] = T_0[n] + \int dr V_{dış}(r)n(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{dt-e}[n] \quad (2.9)$$

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

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (2.10)$$

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

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{den}(\mathbf{r}) \right] \phi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

Bu eşitliğin bir çözümü,

$$\sum_j \varepsilon_j = \sum_j \left[ \phi_j, \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{den}(\mathbf{r}) \right) \phi_j \right] = T_0[n] + \int dr V_{den}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

şeklinde yazılabilir. Böylece denklem 2.9 aşağıdaki şekli alır:

$$E_{el}[n] = \sum_j \varepsilon_j - \int dr V_{den}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \int dr V_{dış}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{dt-e}[n] \quad (2.13)$$

Biz bu ifadeyi  $n(\mathbf{r})$ 'ye bağılı bir döngü olarak,  $E_{el}[n]$ 'yi minimum yapacak olan  $V_{den}(\mathbf{r})$ 'yi aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$V_{den}(\mathbf{r}) = V_{dış}(\mathbf{r}) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(\mathbf{r})} + \text{sabit} = V_{KS}(\mathbf{r}) + \text{sabit} \quad (2.14)$$

Denklemdaki  $V_{KS}$ , Kohn-Sham potansiyeli olarak bilinen etkin bir potansiyeldir ve şu şekilde verilir[4]:

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{dış}(\mathbf{r}) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(\mathbf{r})} = V_{dış}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{dt-e}(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

Burada  $V_H$  Coulomb potansiyelidir. Aşağıdaki şekilde tanımlanan

$$V_{dt-e}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(\mathbf{r})} \quad (2.16)$$

ifadesi ise etkin bir tek elektron değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim potansiyelidir. Artık denklem 2.10 ve 2.11 sırasıyla, temel hal durumunu temsil edecek şekilde,

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \phi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (2.18)$$

olarak yazılabilir. Denklem 2.17'deki 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 [4].

### 2.1.5. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı

Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı, elektron yoğunluğu eğrisi üzerinde değiş-tokuş korelasyonunun bağıllığını ifade eder. Yeni bir fonksiyonel yazılır ve bu fonksiyonel yerel yoğunluğun bu yaklaşımda üzerine, yoğunluğun gradyanı  $|\nabla\rho|$  eklenerek belirlenir. Bu şekilde bir yaklaşım Kohn ve Sham'ın orijinal çalışmasında öne sürülmüş ve Herman ve diğerleri tarafından geliştirilmiştir[5]. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerinin düşük mertebe açılımları bilinmektedir[7]. Bununla beraber bu yaklaşım toplama kuralları ve diğer ilgili koşulları ihmal eder ve genelliklere daha kötü sonuçlara neden olur[5]. Temel problem gerçek malzemelerde gradyantların çok büyük olması ve açılımın kırılmasıdır. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşım terimi, istenilen özellikleri korumak amacıyla büyük gradyantlerdeki davranışları modifiye etmek üzere fonksiyonlar için çeşitli yollar önerir. Böylece genelleştirilmiş gradyan yaklaşımına göre değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisini şu şekilde ifade edebiliriz.

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

şeklinde yazılır[6]. Burada  $\varepsilon_{dt}[\rho(\mathbf{r})]$ , homojen bir sistem için sadece değiş-tokuş etkileşmelerini içeren enerjisi ifadesidir.  $F_{dt-e}$  ise elektronik yük yoğunluğunun yanı sıra onun gradyanını da içeren bir düzeltme fonksiyonudur. Bu düzeltme fonksiyonu 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  $k_F = \frac{3(2\pi/3)^{1/3}}{r_s^{-1}}$  olarak tanımlanır. Bu durumda birinci dereceden gradyan

için şu şekilde bir tanımlama yapabiliriz.

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

Bu çalışmada farklı formlarda tanımlanan düzeltme fonksiyonlarından Perdew, Burke ve Enzerhof'un birlikte geliştirdikleri PBE kullanılmıştır [10].

Bu formda  $F_x$  aşağıdaki şekilde ifade edilir[8].

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

Burada  $\kappa=0.804$  ve  $\mu=0.21951$  şeklinde seçilmiş olup Lieb-Oxford sınırlamasını doğrulamaktadır.

Karşılıklı etkileşme için düzeltme fonksiyonu ise Ma ve Brueckner tarafından aşağıdaki gibi tanımlanmıştır [11].

$$F_c = \frac{\epsilon_c^{\text{LDA}}(\rho)}{\epsilon_x^{\text{LDA}}(\rho)} (1 - 0.21951 s_1^2 + \dots)$$

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

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

olarak verilir.

Buna karşılık gelen potansiyel ise köşeli parantez içindeki ifadedir ve aşağıdaki şekilde yazılabilir[12].

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

### 2.1.6. Pseudopotansiyel metodu

Bir materyalin özellikleri atomun başına katılan elektronlar tarafından belirlenir. Örneğin; atom numarası 11 olan sodyum atomunun elektron dağılımı  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  dir. Bu dağılımda  $1s^2 2s^2 2p^6$  yörüngelerinde bulunan elektronlar kor elektronları,  $3s^1$  yörüngesinde bulunan elektronlar ise değerlik(valans) elektronlarıdır. Kor elektronları çekirdeğin çevresine yerleşir ve atomun içine yerleşmişken değerlik elektronları başa katılır. Çekirdekle kor elektronlarının oluşturduğu sisteme iyon koru denir. Hesaplamalara kor elektronların dahil edilmesi genellikle düşünülmez. Materyalin özelliklerini belirlemek için iyonik potansiyel ve kor elektronların etkisinin birleşimini temsil eden ve Coloumb iyonik potansiyelinin yerine geçen pseudopotansiyel kullanılır. Kor elektronları çekirdeğin potansiyeline dahil edildiğinden dolayı bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde iyon korlarının hiçbir etkisi yoktur. Bu özelliklerinin belirlenmesinde tamamen değerlik elektronları etkilidir. Bu yaklaşıma da pseudopotansiyel yaklaşımı denir[14].

Zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde bulunan dalga fonksiyonu

$$\Psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (2.19)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $\phi_c$  iyon korlarının oluşturduğu dalga fonksiyonu  $\phi$  ise değerlik elektronlarının oluşturduğu etkisi az olan dalga fonksiyonudur. Ayrıca  $b_c$  normalizasyon sabiti olup  $\Psi$  ile  $\phi_c$ 'nin ortogonal olmasını sağlar ve

$$\langle \Psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (2.20)$$

şeklinde ifade edilir. Schrödinger denklemini denklem 2.19 ve 2.20 ifadelerini kullanarak yazarsak,

$$H\phi + \sum_c (\varepsilon - E_c |\phi_c\rangle \langle \phi_c|) \phi = \varepsilon \phi \quad (2.21)$$

eşitliğini elde ederiz. Buradaki  $E_c$  ifadesi, kor bölgesindeki öz değerlerden biridir.  $V_R$  itici potansiyel ile  $V_A$  etkin potansiyelin etkileşimleri sonucu oluşan zayıf etkili potansiyel  $V_{ps}$  Philips ve Klein tarafından[15],

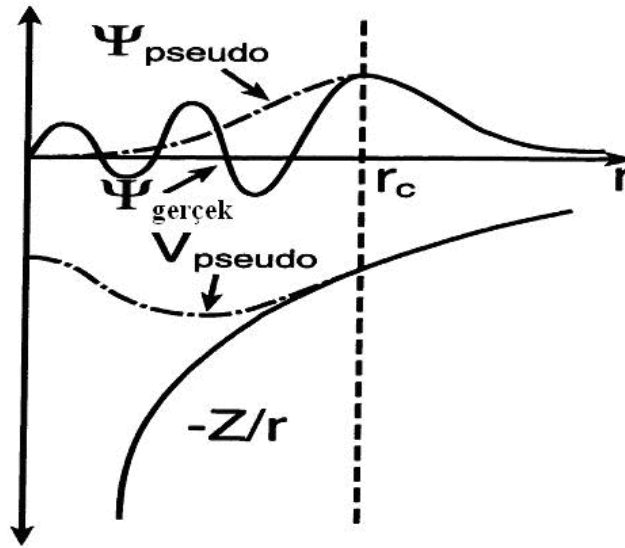
$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (2.22)$$

şeklinde tanımlanmıştır[15]. Denklem 2.21 ifadesinde yararlanarak

$$(H + V_R)\phi = \varepsilon \phi \quad (2.23)$$

$$(T + V_{ps})\phi = \varepsilon \phi \quad (2.24)$$

eşitlikleri yazılabilir. Burada  $V_{ps}$  pseudo potansiyeli ve  $\phi$  ise pseudo dalga fonksiyonudur. Bu potansiyel Şekil 2.3'te görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi gerçek potansiyel sonsuzda yakınsarken, bu potansiyel daha çabuk yakınsamaktadır. Bu sebeple dalga fonksiyonu hesaplamalarında özellikle tercih edilir.



Şekil 2.1. Pseudo potansiyel ve pseudo dalga fonksiyonunu

## 2.2. Ab-initio Yardımıyla Örgü Dinamiği

Katıhal fiziğinde birçok önemli özellikler katıların titreşim özellikleri ile ilgilidir. Bunlardan en önemlisinin süperiletkenlik olayının elektron örgü titreşimine bağlı olmasıdır. Bunun yanı sıra doğrudan band aralığına sahip olmayan yarıiletkenlerde elektron-fonon etkileşimleri önemlidir. Çünkü elektron en küçük enerjili geçişi yapmak için momentumun korunumu ilkesinden dolayı örgü titreşimleriyle etkileşmek zorundadır. Bu iki olayın yanı sıra, ısı iletiminde ısı sığasının ve elastik sabitlerinin örgü titreşimlerini kullanmak temel yöntemdir. Bu yüzden bu konuda yıllarca birçok araştırmalar yapılmıştır. Geçmişteki yarı kuantum mekaniksel modeller örgü titreşimlerini incelerken kuvvet sabitlerini deneysel verilere ( titreşim enerjileri, elastik sabitleri veya hacim modülü ) uydurarak sonuca ulaşmışlardır. Günümüzde, katıların örgü dinamiğinin hesaplanmasında, hiçbir deneysel parametreye ihtiyaç duymayan ab-initio metodu doğmuştur. Ab-initio'nun anlamı giriş parametrelerine ihtiyaç duymayan kuantum mekaniksel modeldir. Bu yöntem örgü titreşimlerini deneysel veriler ile uyum içinde vermektedir[2]. Bu kısımda katıların örgü dinamiğinin nasıl belirlendiğinden bahsedilecektir.



### 2.2.1. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri

Bir örgü, örgü geçiş vektörleri  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  ile belirlenir. Genel bir geçiş vektörü,

$$\vec{x}_1 = \ell_1 \vec{a}_1 + \ell_2 \vec{a}_2 + \ell_3 \vec{a}_3 \quad (2.25)$$

şeklinde gösterilir[2]. Buradaki  $\ell_1, \ell_2$  ve  $\ell_3$  katsayıları, sıfır ile, negatif ve pozitif tamsayı değerleri alırlar. Eğer birim hücrede sadece bir atom varsa, bu denklem atomik pozisyonu da belirtir. Eğer birim hücrede p atom varsa birim hücredeki p atomun konumu  $\vec{x}(b)$  vektörleri ile verilir. Burada b birim hücredeki farklı cins atomları belirtir ve 1,2,...,p gibi değerler alır. Böylece  $\ell$ . birim hücredeki b. atomun pozisyonu,

$$\mathbf{x}(b) = \mathbf{x}(\ell) + \mathbf{x}(b) \quad (2.26)$$

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

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{l b \alpha} \Phi_{\alpha}(\ell b) u_{\alpha}(\ell b) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell b \alpha \\ \ell' b' \beta}} \Phi_{\alpha \beta}(\ell b, \ell' b') u_{\alpha}(\ell b) u_{\beta}(\ell' b') \quad (2.27)$$

şeklinde yazılabilir[2].  $\Phi_0$ , atomların hepsi denge durumunda iken kristalin potansiyel enerjisini ifade eder ve bu örgü dinamiği için önemsizdir. Çünkü, potansiyelin konuma göre türevi kuvveti verir ve denge durumunda kuvvet sıfır olacaktır.  $\Phi_{\alpha}(\ell b)$  ve  $\Phi_{\alpha \beta}(\ell b; \ell' b')$  ifadeleri,

$$\Phi_{\alpha}(\ell b) = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}(\ell b)} \right|_0 \quad \text{ve} \quad \Phi_{\alpha \beta}(\ell b, \ell' b') = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{\alpha}(\ell b) \partial u_{\beta}(\ell' b')} \right|_0 \quad (2.28)$$

olarak verilir.  $\Phi_{\alpha}(\ell b)$ , kristalin kararlı olması için denge durumunda sıfır olmalıdır.

Harmonik yaklaşımda kristal için Hamiltonyen aşağıdaki gibi yazılabilir,

$$H = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\ell b \alpha} M_b \dot{u}_\alpha^2(\ell b) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell b \alpha \\ \ell' b' \beta}} \Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b') u_\alpha(\ell b) u_\beta(\ell' b') \quad (2.29)$$

$\ell$ . birim hücredeki  $b$ . atomun hareket denklemini ise aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$M_b \ddot{u}_\alpha(\ell b) = - \frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha(\ell b)} = - \sum_{\ell' b' \beta} \Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b') u_\beta(\ell' b') \quad (2.30)$$

Buradaki,  $\Phi_{\alpha\beta}(\ell b; \ell' b')$ 'ne atomik kuvvet sabiti denir ve bu sabit ( $\ell' b'$ ) atomu  $\beta$  yönünde yer değiştirdiğinde, ( $\ell b$ ) atomuna etki eden  $\alpha$  yönündeki kuvvetin negatif değerini verir. Kuvvet sabiti matrisi geçiş simetrisinden dolayı aşağıdaki koşulu sağlar.

$$\Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b') = \Phi_{\alpha\beta}(0b, (\ell' - \ell)b') \quad (2.31)$$

Eğer her bir atom eşit miktarda yerdeğiştirirse herhangi bir atom üzerindeki kuvvet sıfır olur[17];

$$\sum \Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b') = 0$$

$$\sum_{\ell' b' \neq \ell b} \Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b') + \Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell b) = 0 \quad (2.32)$$

$$\Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell b) = - \sum_{\ell' b' \neq \ell b} \Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b')$$

Yukarıdaki denklemlerde yazdığımız  $\Phi_{\alpha\beta}(\ell b; \ell b)$  kuvvet sabitine, öz-terim denir.

Örgü geçiş simetrisinden hareket denklemini ise,

$$M_b \ddot{u}_\alpha(\ell b) = - \sum_{\ell' b' \beta} \Phi_{\alpha\beta}(0b, \ell' b') u_\beta(\ell' b') \quad (2.33)$$

şeklinde yazılabilir. Yukarıdaki denkleme aşağıdaki gibi çözüm önerilebilir,

$$u_{\alpha}(\ell\mathbf{b}, \mathbf{q}) = \frac{1}{(M_{\mathbf{b}})^{1/2}} \sum_{\mathbf{q}} u_{\alpha}(\mathbf{b}, \mathbf{q}) e^{i[\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}(\ell) - \omega t]} \quad (2.34)$$

Burada  $\vec{q}$  dalga vektörüdür ve  $u_{\alpha}(\mathbf{b}, \mathbf{q})$ ,  $\ell$ 'den bağımsızdır. Bu ifadeyi hareket denkleminde yerine yazarsak hareket denklemi,

$$\omega^2 u_{\alpha}(\mathbf{q}, \mathbf{b}) = \sum D_{\alpha\beta}(\mathbf{b}\mathbf{b}', \mathbf{q}) u_{\beta}(\mathbf{q}, \mathbf{b}') \quad (2.35)$$

şeklini alır. Burada,  $D_{\alpha\beta}(\mathbf{b}\mathbf{b}', \mathbf{q})$  ifadesine 'D-tipi' dinamik matris denir[2]. Bu matris 3x3 lük bir matris olup,

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{b}\mathbf{b}', \mathbf{q}) = \frac{1}{(M_{\mathbf{b}})^{1/2}} \sum_{\mathbf{l}'} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{0}\mathbf{b}, \mathbf{l}'\mathbf{b}') e^{i[\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}(\mathbf{l}')] } \quad (2.36)$$

şeklinde yazılır. Sonunda, fonon modları,

$$| D_{\alpha\beta}(\mathbf{b}\mathbf{b}', \mathbf{q}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mathbf{b}\mathbf{b}'} | = 0 \quad (2.37)$$

determinantı çözümlenerek elde edilir.

### 2.2.2. Lineer tepki ve örgü dinamiği

Harmonik kuvvet sabitleri kristallerin statik, lineer ve elektronik tepkisiyle belirlenmiştir[14, 18]. Dolayısıyla, adyabatik yaklaşımda örgü bozukluğu, elektron üzerine etkiyen statik bir pertürbasyon olarak görülebilir. Bu Hellmann-Feynman teoreminin[19,20] basit bir uygulamasıdır. Bir kristal içerisinde elektron üzerine etkiyen bir dış potansiyel  $V(\mathbf{r})$ ,  $V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} V(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  parametrelerinin sürekli bir fonksiyonu olarak düşünülürse,

Hellmann-Feynman teoremi dış parametrelerinin bir fonksiyonu olarak kuvveti,  $\lambda$ 'nin türevinin temel durum beklenen değeriyle verilmesini ifade eder,

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int n_\lambda(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr \quad (2.38)$$

Burada  $E_\lambda$ , elektronların temel durum enerjisini ve  $n_\lambda$  ise elektron yoğunluk dağılımını ifade etmektedir. Toplam enerjideki değişimler bu ifade ile elde edilir. Bu denklemi Taylor serisine açtığımızda, aşağıdaki eşitliği elde ederiz.

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int \left[ n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} + \sum_j \lambda_j \frac{\partial n_\lambda(r) \partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} + n_0(r) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} \right] dr + Q(\lambda^2) \quad (2.39)$$

olur. Bu denklemdeki türevlerin hepsi  $\lambda = 0$  civarında hesaplanırsa enerji ifadesi,

$$E_\lambda = E_0 + \sum_i \lambda_i \int \left[ n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} \right] dr + \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int \left( \frac{\partial n_\lambda(r) \partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right) dr \quad (2.40)$$

olarak yazılabilir. Burada kullanılan  $\lambda$  parametreleri,  $u_{ai}(R)$  şeklinde gösterilen iyon yer değiştirmelerini ifade eder. Böylece enerjisinin ikinci dereceden türevi, kuvvet sabitleri matrisi ile ilişkilidir ve bu ilişki,

$$\frac{\partial^2 E}{\partial u_{ai}(R) \partial u_{\beta j}(R)} = C_{ai,\beta j}(R - R') = C_{ai,\beta j}^{iyon}(R - R') + C_{ai,\beta j}^{elektron}(R - R') \quad (2.41)$$

Burada ilk terim kuvvet sabitlerine olan iyonik katkıdır ve sistemin toplam enerjisinin iyon-iyon katkısının ikinci türevine,

$$C_{ai,\beta j}^{iyon}(R - R') = \frac{\partial^2 E_{iyon-iyon}}{\partial u_{ai}(R) \partial u_{\beta j}(R)} \quad (2.42)$$

eşittir.

Buradaki  $E_{\text{iyon-iyon}}$  terimi,

$$E_{\text{iyon-iyon}} = \sum \sum \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R + \tau_i - R' - \tau_j|} \quad (2.43)$$

şeklindedir. Bu eşitlikteki toplam, sonsuz bir kristalde yakınsamaz. Benzer durumlar elektron-iyon ve elektron-elektron etkileşme terimlerindedir. Ancak kristalin yük nötrlüğü nedeniyle göz ardı edilmektedir. Kuvvet sabitlerine elektronik katkı,

$$C_{\alpha_i, \beta_j}^{\text{elektron}}(R - R') = \int \left( \frac{\partial n(r)}{\partial u_{\alpha_i}(R)} \frac{\partial V_{\text{iyon}}}{\partial u_{\beta_j}(R)} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_{\text{iyon}}(r)}{\partial u_{\alpha_i}(R) \partial u_{\beta_j}(R)} \right) dr \quad (2.44)$$

şeklinde yazılır. Bu elektronik ve iyonik kuvvet sabitleri hareket denkleminde yerine yazılarak dinamik matrisler elde edilir ve bunun sonucunda elde edilen Slater determinantının çözümünden titreşim enerjileri hesaplanabilir.

### 2.3. Hellman-Feynman Teoremi

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

$$F_i = - \frac{\partial E}{\partial x_i} \quad (2.45)$$

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

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_{\text{KS}} | \Psi \rangle \quad (2.46)$$

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

$$F_i = -\frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle \quad (2.47)$$

$$F_i = -\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} | \hat{H}_{KS} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle \quad (2.48)$$

şeklini alır [2]. Bununla birlikte,  $\hat{H}_{KS}$  bir hamiltoniyen operatörüdür ve elektronlar taban durumunda oldukları zaman,  $\Psi$  bu operatörün bir öz fonksiyonudur.

$$\hat{H}_{KS} \Psi = E \Psi \quad (2.49)$$

Bu eşitlikten yararlanarak denklem 2.48,

$$F_i = -\left[ E \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle + E \left\langle \Psi | \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle + \left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle \right] \quad (2.50)$$

şeklinde basitleştirilerek yazılabilir. Bu ifadenin ilk iki terimi,

$$E \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (2.51)$$

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 [22].

$$F_i = -\left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle \quad (2.52)$$

Bu sonuç Hellmann-Feynman teoremi olarak bilinir [18, 19]. Sonuç olarak, öncelikle kuvvetlerin değerleri bulunarak, temel hal Kohn-Sham dalga fonksiyonu  $\Psi$  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.

#### 2.4. Durum Yoğunluğu Hesaplama Metodu (root-sampling metod)

Durum yoğunluğu hesaplamalarında kullanılan eşitliğin Brillouin bölgesi sınırları göz önüne alınarak kullanılması gerekir. Bu denklemin kullanılabilmesi için fonon frekanslarının belirlenmiş olması gerekmektedir. Hesaplamalarda kullanılan denklem,

$$\rho(w) = \frac{N_0 \Omega}{8\pi^3} \sum_q \delta(w - w(q)) \quad (2.53)$$

olarak verilir. Bu ifade ile fonon dağılımından durum yoğunluğunu hesaplayabilmek için aşağıdaki şekilde bir deneme fonksiyonu kullanmak uygundur.

$$\rho(w) = \text{sabit} \times \sum_q^{\text{IBB}} \theta(w - w(q)) \quad (2.54)$$

Bu ifadede hesaplanan frekans farkı  $|w - w(q)| \leq \frac{\Delta w}{2}$  ise  $\theta = 1$  olur. Bu ifade diğer durumlarda ise sıfırdır. Burada  $\Delta w \approx 0.005$  THz olarak alınır. Durum yoğunluğu sonuçlarını daha kesin kılmak için indirgenmiş Brillouin bölgesinde çok sayıda (genellikle 2000 ve daha fazla)  $\mathbf{q}$  dalga vektörü almak gerekir. Bu hesaplama her bir frekans değeri için yapıldığından uzun bir zaman alır. Hesaplamalar sonunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda bir pik oluşur. Bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir [23].

## 2.5. Yoğunluk Fonksiyon Teorisinin Uygulanışı

Bu tezde yoğunluk fonksiyon teorisi PWSCF (Plane Wave Self Consistent Field) kodu kullanılarak geçiş metali karbürlerinin yapısal, elektronik ve titreşim özellikleri incelenmiştir [21]. Bu teorinin bu materyallerin hacim özelliklerinin araştırılmasına nasıl uygulandığını açıklayalım.

Bu materyal sodyum klorür kristal yapıya sahiptir. Hacim araştırmalarında ilk olarak primitif birim hücredeki atomların pozisyonları girilmiştir. Örgü vektörleri cinsinden primitif birim hücredeki atom koordinatları aşağıdaki gibidir.

V (Vanadyum) atomu  $\{0, 0, 0\}$

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

Bu pozisyonlar kullanılarak materyal için örgü sabiti hesaplanmıştır. Bu işlemlerde elektronların maksimum kinetik enerjisi için 60 Ryd olarak alınmıştır. İncelenen geçiş metali karbürü için yapılan hesaplamalar genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) yardımıyla yapılmıştır. Denge durumu tespit edildikten sonra elektronik yapı hesaplanması için yüksek simetri yönlerinde 181 tane dalga vektörü alınarak elektronik enerji değerleri hesaplanmış ve elektronik spektrumlar çizilmiştir. Daha sonra lineer tepki metodu kullanılarak 29 tane  $\mathbf{q}$  vektörü kullanılmış ve bu  $\mathbf{q}$  vektörleri için elde edilen dinamik matrisler analiz edilerek yüksek simetri yönlerinde fonon spektrumu çizilmiştir.

## 2.6. 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,



$$\begin{aligned}
e_{xx} &= S_{11}X_x + S_{12}Y_y + S_{13}Z_z + S_{14}Y_z + S_{15}Z_x + S_{16}X_y; \\
e_{yy} &= S_{21}X_x + S_{22}Y_y + S_{23}Z_z + S_{24}Y_z + S_{25}Z_x + S_{26}X_y; \\
e_{zz} &= S_{31}X_x + S_{32}Y_y + S_{33}Z_z + S_{34}Y_z + S_{35}Z_x + S_{36}X_y; \\
e_{yz} &= S_{41}X_x + S_{42}Y_y + S_{43}Z_z + S_{44}Y_z + S_{45}Z_x + S_{46}X_y; \\
e_{zx} &= S_{51}X_x + S_{52}Y_y + S_{53}Z_z + S_{54}Y_z + S_{55}Z_x + S_{56}X_y; \\
e_{xy} &= S_{61}X_x + S_{62}Y_y + S_{63}Z_z + S_{64}Y_z + S_{65}Z_x + S_{66}X_y;
\end{aligned} \tag{2.55}$$

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

$$\begin{aligned}
X_x &= C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{13}e_{zz} + C_{14}e_{yz} + C_{15}e_{zx} + C_{16}e_{xy}; \\
Y_y &= C_{21}e_{xx} + C_{22}e_{yy} + C_{23}e_{zz} + C_{24}e_{yz} + C_{25}e_{zx} + C_{26}e_{xy}; \\
Z_z &= C_{31}e_{xx} + C_{32}e_{yy} + C_{33}e_{zz} + C_{34}e_{yz} + C_{35}e_{zx} + C_{36}e_{xy}; \\
Y_z &= C_{41}e_{xx} + C_{42}e_{yy} + C_{43}e_{zz} + C_{44}e_{yz} + C_{45}e_{zx} + C_{46}e_{xy}; \\
Z_x &= C_{51}e_{xx} + C_{52}e_{yy} + C_{53}e_{zz} + C_{54}e_{yz} + C_{55}e_{zx} + C_{56}e_{xy}; \\
X_y &= C_{61}e_{xx} + C_{62}e_{yy} + C_{63}e_{zz} + C_{64}e_{yz} + C_{65}e_{zx} + C_{66}e_{xy};
\end{aligned} \tag{2.56}$$

$S_{11}$ ,  $S_{12}$  niceliklerine elastik durum sabitleri veya elastik sabitleri,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  nicelikleri elastik sertlik sabitleri veya elastik modülü,  $e_{xx}$ ,  $e_{xy}$  nicelikleri gerilme bileşenleri  $X_x$ ,  $Y_y$ ,  $Z_z$  niceliklerine ise sıkışma bileşenleri denir[38]. 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.

### 2.6.1. Elastik enerji yoğunluğu

Denklem 2.55 veya 2.56 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,

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 \bar{C}_{\lambda\mu} e_{\lambda} e_{\mu} \quad (2.57)$$

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

$$1 = xx, 2 = yy, 3 = zz, 4 = yz, 5 = zx, 6 = xy \quad (2.58)$$

değerlerini tarif eder. Aşağıdaki denklem 2.61 ifadesinde görüldüğü gibi  $C$  büyüklüğü denklem 2.56 ifadesindeki  $C$ 'ye bağlıdır. Gerilme birleşenlerinin değişimine göre  $U$ 'nun türevinden sıkışma birleşenleri bulunabilir. Bu netice, potansiyel enerjinin tarifinden de elde edilebilir[34]. Bir birim küpün bir yüzüne  $X_x$  baskısının uygulandığını ve küpün karşıt yüzünün serbest kaldığını göz önüne alalım.

$$X_x = \frac{\partial u}{\partial e_{xx}} = \frac{\partial u}{e_1} = \bar{C}_{11} e_1 + \frac{1}{2} \sum_{\beta=2}^6 (\bar{C}_{1\beta} \bar{C}_{\beta 2}) e_{\beta} \quad (2.59)$$

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

$$C_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (\bar{C}_{\alpha\beta} + \bar{C}_{\beta\alpha}) = C_{\beta\alpha} \quad (2.60)$$

Böylece  $C_{\alpha\beta} = C_{\beta\alpha}$  eşitliği  $C$ 'nin bulunduğu denklem 2.56 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.

### 2.6.2. Kübik kristalin elastik durum sabitleri

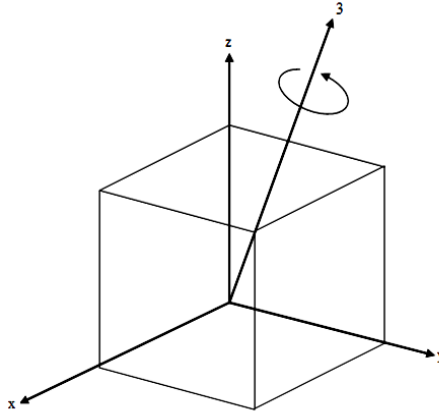
Genellikle bir kristal simetri elemanlarına sahip bağımsız elastik durum sabitleri çok daha az sayılara indirgenebilir. Örneğin, burada kübik kristalin yalnız üç tane bağımsız elastik durum sabitine sahip olduğunu gösterebiliriz. Küpün kenarlarının seçilmiş olan koordinat eksenlerine paralel olduğunu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

$$U = \frac{1}{2} C_{11} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2} C_{44} (e_{yz}^2 + e_{zx}^2 + e_{xy}^2) + \frac{1}{2} C_{12} (e_{yy} e_{zz} + e_{zz} e_{xx} + e_{xx} e_{yy}) \quad (2.61)$$

olduğunu ve diğer ikinci derece terimlerin bulunmadığını söyleyebiliriz. Yani,

$$(e_{xx} e_{yy} + \dots); (e_{yz} e_{zx} + \dots); (e_{xx} e_{yz} + \dots); \quad (2.62)$$

gibi terimler yoktur.



Şekil 2.2. Küpün 3 ile işaretlenmiş eksenini etrafında  $2\pi/3$  kadarlık döndürülmesi sonunda  $x \rightarrow y$ ,  $y \rightarrow z$  ve  $z \rightarrow x$  değişmesi

Bir kübik yapıda bulunan simetri elemanları, küpün köşegenlerinden geçen dört tane üç katlı dönme eksenidir. Bu eksenler Şekil 2.2'de görüldüğü gibi  $[111]$  doğrultusuna eşdeğerdir. Bu dört eksen etrafında  $2\pi/3$ ' lük dönmede  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , eksenleri şematik olarak,

$$\begin{aligned}
x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x; -x \rightarrow z \rightarrow -y \rightarrow -x; \\
x \rightarrow z \rightarrow -y \rightarrow x; -x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow -x;
\end{aligned}
\tag{2.63}$$

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 2.61'deki parantez içindeki diğer terimler için aynıdır. Böylece; denklem 2.61 ifadesi göz önüne alınan dönme operasyonları altında değişmez. Fakat terimlerin her birinde bir veya daha fazla indis çift sayı ise denklem 2.62 ifadesi meydana gelir. denklem 2.63 ifadesindeki dönerek değişme dizisinde terimlerin işaretlerinin değiştiği bulunmuştur. Çünkü  $e_{xy} = -e_{x(-y)}$  buna bir örnektir. Böylece uygulanan bir dönme operasyonu altında denklem 2.62 ifadesi sabit kalmaz. Bu durumda denklem 2.61 ifadesindeki sayısal çarpanın doğruluğu incelenmiş olmaktadır. Denklem 2.59 ifadesi yardımıyla,

$$\frac{\partial u}{\partial e_{xx}} = X_x = C_{11}e_{xx} + C_{12}(e_{yy} + e_{zz}) \tag{2.64}$$

olur. Burada  $C_{11}e_{xx}$ 'in ortaya çıkması denklem 2.55 ifadesi ile uyum içinde olduğunu belirler. Daha genel bir karşılaştırmada,

$$C_{12} = C_{13}; C_{14} = C_{15} = C_{16} = 0 \tag{2.65}$$

olduğunu görürüz[34]. Denklem 2.61 ifadesinden;

$$\frac{\partial u}{\partial e_{xy}} = X_y = C_{44}e_{xy} \tag{2.66}$$

elde edilir.

Bunu denklem 2.56 ifadesi ile karşılaştırdığımızda,

$$C_{61} = C_{62} = C_{63} = C_{64} = C_{65} = 0, \quad C_{66} = C_{44} \quad (2.67)$$

olduğunu buluruz. Böylece bir kübik kristal için elastik durum sabitlerinin değerlerini denklem 2.61 ifadesinde;

	$e_{xx}$	$e_{yy}$	$e_{zz}$	$e_{yz}$	$e_{zx}$	$e_{xy}$	
$X_x$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{12}$	0	0	0	(2.68)
$Y_y$	$C_{12}$	$C_{11}$	$C_{12}$	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	$C_{44}$	

matrisi şeklinde buluruz[34].

Kübik kristaller için elastik durum ve kabul sabitleri;

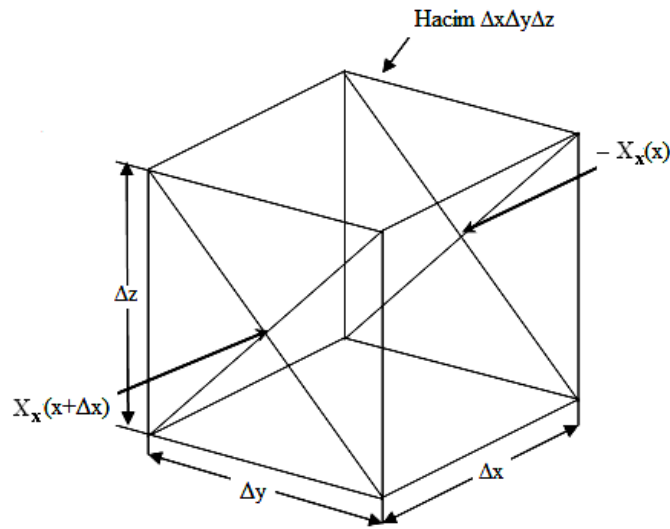
$$C_{44} = \frac{1}{S_{44}}; \quad C_{11} - C_{44} = (S_{11} - S_{12})^{-1}; \quad C_{11} + 2C_{12} = (S_{11} + 2S_{12})^{-1} \quad (2.69)$$

değerlerine bağlıdır. Bu bağıntılar denklem 2.68 matrisindeki ters matrisin kabulünü belirler.

## 2.7. 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 2.3’de 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  $X_x(x+\Delta x)=X_x(x)+(\frac{\partial X_x}{\partial x})\Delta x$  sıkışmasını uygulayalım. Yüze uygulanan net kuvvet,  $(\frac{\partial X_x}{\partial x})\Delta x\Delta y\Delta z$  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 2.3. 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

$$F_x = \left[ \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \right] \Delta x \Delta y \Delta z \quad (2.70)$$

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

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \quad (2.71)$$

olur. Burada  $\rho$  yoğunluk  $u$  ise x doğrultusundaki yer değiştirmediir. y ve z doğrultuları için de benzer hareket denklemleri vardır. Bir kübik kristal için Denklem 2.57 ifadesinden,

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial e_{xx}}{\partial x} + C_{12} \left[ \frac{\partial e_{yy}}{\partial x} + \frac{\partial e_{zz}}{\partial x} \right] + C_{44} \left[ \frac{\partial e_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial e_{zx}}{\partial z} \right] \quad (2.72)$$

hareket denklemini elde ederiz. Burada x, y, z doğrultuları küpün kenarlarına paraleldir. Bu durumda gerilme birleşenleri,

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + C_{44} \left[ \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] + (C_{12} + C_{44}) \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} - \frac{\partial^2 W}{\partial x \partial z} \right] \quad (2.73a)$$

şeklinde ikinci dereceden diferansiyel denklem elde ederiz. 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 2.73a ifadesinden direk olarak bulunur. Bunlar;

$$\rho \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + C_{44} \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right] + (C_{12} + C_{44}) \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x} - \frac{\partial^2 W}{\partial y \partial z} \right] \quad (2.73b)$$

$$\rho \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 W}{\partial z^2} + C_{44} \left[ \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial y^2} \right] + (C_{12} + C_{44}) \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial z \partial x} - \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial y} \right] \quad (2.73c)$$

řeklindeedir. şimdi bu denklemlerin özel basit çözümlerini arayalım.

### 2.7.1. [100] doğrultusundaki dalgalar

Kübik kristal için denklem 2.73a ifadesinde elde edilen elastik dalga fonksiyonunun bir boyuna (Longitudinal) dalga için özel bir basit çözüm,

$$u = u_0 \exp[i(Kx - \omega t)] \quad (2.74)$$

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

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \pm iKu; \quad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \pm K^2 u; \quad \frac{\partial u}{\partial t} = -i\omega u; \quad \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -\omega^2 u \quad (2.74a)$$

ifadelerini elde ederiz. Bu değerleri denklem 2.74 ifadesi ile birlikte denklem 2.74a'daki dalga fonksiyonunda yerine yazarsak,

$$\omega^2 \rho = C_{11} K^2 \quad \text{veya} \quad K^2 = \frac{\rho \omega^2}{C_{11}} \quad \text{ya da} \quad \omega = K \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad (2.75)$$

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 2.74 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.

$$V_g = \frac{\omega}{K} = \frac{2\pi\nu}{2\pi/\lambda} = \nu\lambda = K \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad (2.76)$$

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 2.76 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 “dayanıklısıdır” denir. Bir enine dalğanın veya bir kesme dalğanın dalga vektörü küpün  $x$  kenarı



boyunca olduğunu ve parçacığın  $v$  yer değiştirmesinin  $y$  eksenine doğrultusunda olduğunu göz önüne alalım. Dalga denkleminin bir çözümü de,

$$v = v_0 \exp[i(Kx - \omega t)] \quad (2.77)$$

şeklinde olur. Bu denklem 2.73b ifadesindeki dalga fonksiyonu ile ortak çözümünden yayılan dalga için;

$$\omega^2 \rho = C_{44} K^2; \quad \omega = K \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad (2.78)$$

ifadesini elde ederiz. Burada  $C_{44}$  kristalin  $[yz]$  doğrultusundaki elastik modülüdür. Böylece  $[100]$  doğrultusunda bir enine dalganın  $\omega/K$  hızı;

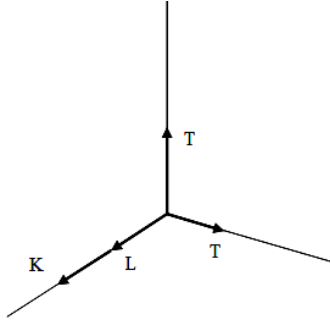
$$V_s = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad (2.79)$$

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.  $[100]$  doğrultusundaki enine dalganın hızının büyüklüğü her zaman pozitif olmalıdır. Bu şart denklem 2.79'a uygulanırsa  $C_{44} > 0$  bağıntısı elde edilir. Bu bağıntı kübik kristaller için ikinci dayanıklılık şartını ifade eder.

### 2.7.2. $[110]$ 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 2.75

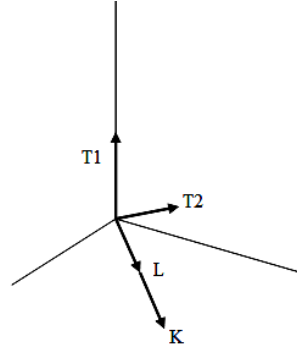
ifadesinden faydalanarak dalganın  $\omega/K$  hızını Şekil 2.4'de gösterilen elastik sabitlerini yazarak kolaylıkla elde ederiz.



[100] doğrultusundaki dalga

$$L : C_{11}$$

$$T : C_{44}$$

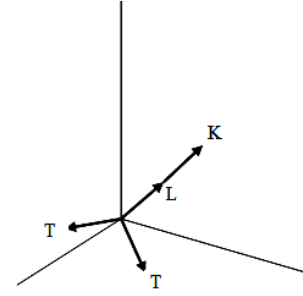


[110] doğrultusundaki dalga

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

$$T_1 : C_{44}$$

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



[111] doğrultusundaki dalga

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

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

Şekil 2.4. 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.

$$u = u_0 \exp[i(K_x x + K_y y - \omega t)] \quad (2.80)$$

Burada dalga denklemi ifadesini kullanarak düzlemdeki yayılma doğrultusundan bağımsız,

$$\omega^2 \rho = C_{44}(K_x^2 + K_y^2) = C_{44} K^2 \quad (2.81)$$

ifadesini elde ederiz. Diğer bir dalganın xy düzleminde yayıldığını ve parçacığın hareketinin de xy düzleminde olduğunu düşünelim. Bu dalga boyuna dalga veya enine bir dalga olabilir.

$$u = u_0 \exp[i(K_x x + K_y y - \omega t)]; \quad v = v_0 \exp[i(K_x x + K_y y - \omega t)] \quad (2.82)$$

dir. Hareket denklemleri yardımıyla;

$$\omega^2 \rho u = (C_{11} K_x^2 + C_{44} K_y^2)u + (C_{12} + C_{44})K_x K_y v \quad (2.83a)$$

$$\omega^2 \rho v = (C_{11} K_x^2 + C_{44} K_y^2)v + (C_{12} + C_{44})K_x K_y u \quad (2.84b)$$

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 hareket denklemlerinin çözümü için gerekli şart; u ve v katsayılar determinantının sıfır olmasıdır.

$$\begin{vmatrix} -\omega^2 \rho + \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44})K^2 & \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44})K^2 \\ \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44})K^2 & -\omega^2 \rho + \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44})K^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.85)$$

Bu denklemin kökleri,

$$\omega^2 \rho = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})K^2; \quad \omega^2 \rho = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})K^2 \quad (2.86)$$

olur. Birinci kök boyuna dalgayı, ikinci kök enine dalgayı belirler[34]. Parçacığın herhangi bir doğrultuda yer değiştirdiğini bulmak istersek birinci kökü hareket denkleminde yerine yazarsak, boyuna dalga için,

$$\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})K^2 u = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44})K^2 u + \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44})K^2 v \quad (2.87)$$

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

Enine dalga için ise,

$$\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})K^2u = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44})K^2u + \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44})K^2v \quad (2.88)$$

ifadesindeki yer değiştirme birleşeni  $u=-v$  olur ve  $K$  vektörüne diktir. [110] yönünde

ikinci enine dalganın hızı denklem 2.86'dan  $V_f = \frac{\omega}{K} = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}}$  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;

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

olur.

## 2.8. Elastik Sabitler İçin Teorinin Uygulanışı

Elastik sabitler teorisi, dengedeki bir cisme küçük zorlamalar uygulayarak enerjinin değişiminden hesaplanır[2]. Bu zorlama altındaki elastik enerji:

$$- \quad (2.89)$$

ile verilir. Burada  $V$ , şekli bozulmamış kafes hücrenin hacmi,  $\Delta E$ ;  $(e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$  vektörüyle zorlamanın enerjideki artmasıdır ve  $C$  ise matrisin elastik sabitine bağlı bir büyüklüktür.

Kristallerin primitif vektörleri,  $a_i (i=1 \dots 3)$ ;

$$= \cdot (I + ) \quad (2.90)$$

ile verilen zorlama altındaki yeni vektöre dönüşür. , zorlanma tensörüdür. Zorlama vektörü e ile

$$= \quad (2.91)$$

şeklinde ilişkilidir. Elastik sabitleri hesaplamak için kübik kristal üzerine uygulanan aşağıdaki 8 modülü kullanabiliriz[2].

1.Mod: yönündeki zorlama  $e=(\delta,0,0,0,0,0)[2]$ .

$$-- = - \quad (2.92)$$

2.Mod:  $[1,0,0]$  ve  $[0,1,0]$  yönlerindeki zorlama  $e=(\delta, \delta,0,0,0,0)[2]$ .

$$- \quad (2.93)$$

3.Mod: Zorlama gücü  $[1,1,0]$  altındaysa  $e=(0,0,0,0,0, \delta)[2]$ .

$$- = - \quad (2.94)$$

4.Mod:  $[1,1,1]$  altındaki zorlama gücü  $e=(0,0,0, \delta, \delta, \delta)[2]$ .

$$- = - \quad (2.95)$$

5.Mod: 3 boyutta hacmin korunmasından meydana gelen zorlama

$$e = (\delta, \delta, (1 + \delta)^{-2}, -1, 0, 0, 0)[2].$$

—

(2.96)

kesme modülüdür ve

şeklinde tanımlıdır.

6.Mod: Tetragonal sistemde hacmin korunmasından meydana gelen zorlama

$$e = (\delta, -\delta, \delta^2/(1 - \delta^2), 0, 0, 0, 0) [2].$$

—

(2.97)

7.Mod: Monoklinik sistemdeki zorlama gücü

$$e = (0, 0, \delta^2/(4 - \delta^2), 0, 0, \delta)[2].$$

— -

(2.98)

8.Mod: Hidrostatik basınç altındaki zorlama için  $e = (\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0)[2]$ .

— -

(2.99)

Burada hacim modülüdür ve

' tür.

## BÖLÜM 3. YAPISAL VE ELASTİK ÖZELLİKLER

Geçiş metali karbürlerinin sertlikleri elmasa yakındır. Bu yüzden bu materyaller daha önce bahsettiğimiz gibi uçak teknolojisinde kullanılırlar. Bu materyallerin teknolojide sağlıklı bir şekilde kullanılmaları onların statik özelliklerinin detaylı bir şekilde bilinmesi ile mümkün olur. Bu bölümde geçiş metali karbürlerinden Vanadyum Karbür ( VC ) kristalinin hesaplanan statik özellikleri verilecek, elde edilen bulgular daha önceki deneysel ve teorik sonuçlar ile detaylı bir şekilde karşılaştırılacaktır.

### 3.1. Yapısal Özellikler

Sodyum klorür kristal yapıdaki VC geçiş metali karbürünün statik özelliklerinin incelenmesine ilk olarak materyalin örgü sabitinin tayini ile başlanacaktır. Bu hesaplama yapılırken denge durumu civarında farklı örgü sabitleri için enerji değerleri hesaplanacak ve bulunan enerji değerleri örgü sabitine göre grafiğe aktarılacaktır. Grafikte belli bir örgü sabiti değeri için enerjinin minimum olduğu görülecektir. Enerjinin minimum olduğu değere karşılık gelen örgü sabiti denge durumu örgü sabitidir. Şekil 3.1’de çalışılan geçiş metali karbürü VC için enerji - örgü sabiti grafiği gösterilmiştir. Şekil 3.1’den görüleceği gibi VC için hesaplanan örgü sabiti değeri 4.162 Å’dur. Bu değere karşılık gelen deneysel sonuç 4.159 Å’dur[23]. Bu geçiş metalinin örgü sabiti, deneysel değerden yaklaşık % 0.05 kadar farklıdır. Bu uyum deneysel hatalar mertebesinde olduğu için oldukça iyi ve güvenilirdir.

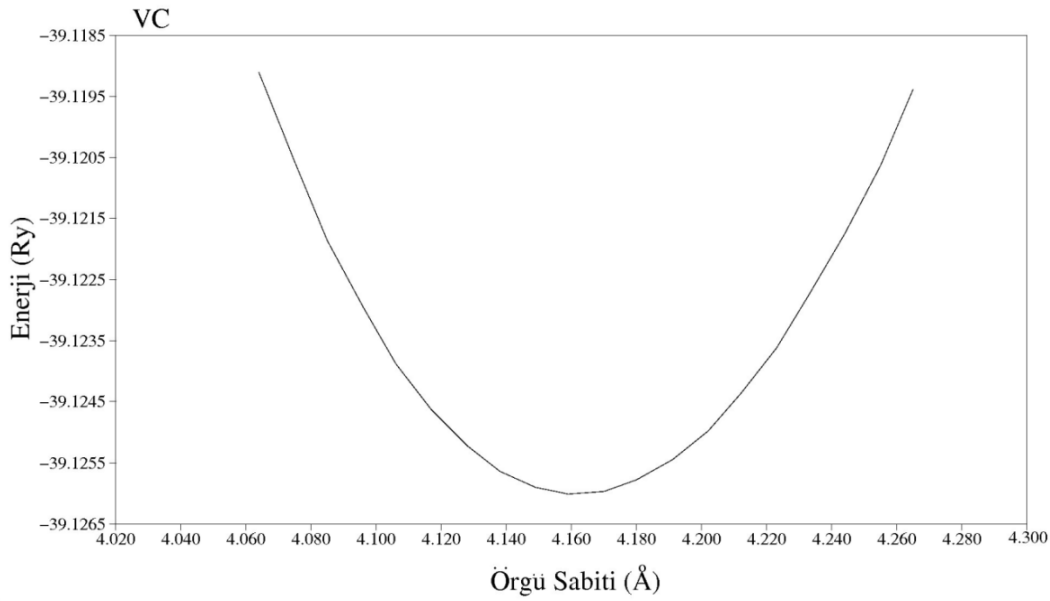
Örgü sabiti parametresine ek olarak hacim modülü ve onun basınca göre türevi aşağıdaki Murnaghan[24] eşitlikleri kullanılarak elde edilmiştir.

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

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

Burada  $V_0$  kristalin denge durumundaki hacmi,  $V$  ise basınç altındaki hacmi göstermektedir.  $E_0$  ise kristalin basıncının sıfır olduğu denge durumundaki enerjisidir. Tablo 3.1'de çalışılan geçiş metali karbürünün örgü sabiti ( $a$ ), hacim modülü ( $B$ ) ve hacim modülünün basınca göre türevi ( $B'$ ) değerleri verilmiştir. Bu değerler daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Hacim modülü maddenin sertliği ile orantılı olduğundan örgü sabiti arttıkça hacim modülü değerleri küçülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü örgü sabiti değeri arttıkça atomlar arası uzaklık artmakta böylece maddenin sertliği ve hacim modülü azalmaktadır. Daha önce söylediğimiz gibi bu materyal kovalent yapıdaki kristaller gibi oldukça serttir. En sert maddelerden biri olarak bilinen elmasın hacim modülü 4.42 Mbar'dır. Genel olarak geçiş metali karbürlerinin hacim modüllerinin ortalama değeri 2.7 Mbar olduğundan sertlikleri elmastan fazla farklı değildir. Hesaplanan hacim modülü değeri 3.115 Mbar'dır. Bu değer deneysel sonuç olan 3.03 Mbar değeri ile uyum içindedir[23]. Hacim modülünün basınca göre türevi ( $B'$ ); 4.29 olarak bulunmuştur. Yaptığımız araştırmalarda hacim modülünün basınca göre türevi için hiçbir deneysel ya da teorik bulguya rastlanmamıştır.





Şekil 3.1. VC geçiş metali karbürü için Enerji - Örgü sabiti grafiği

Tablo 3.1. VC geçiş metali karbürünün örgü sabiti ( $a$ ), hacim modülü ( $B$ ) ve hacim modülünün basınca göre türevi ( $B'$ ) değerleri.

VC	$a$ (Å)	$B$ (Mbar)	$B'$
Bu Çalışma	4.162	3.115	4.29
Teorik [29]	4.154	3.04	-
Teorik [30]	4.22	3.21	-
Teorik [31]	4.10	3.51	-
Deneysel [32]	4.17	3.77	-
Deneysel [33]	4.17	-	-

### 3.2. Elastik Özellikler

Kübik kristaller için üç tane bağımsız elastik sabiti mevcuttur. Bu sabitler  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  ve  $C_{44}$  değerleridir. Bu üç bilinmeyeni elde etmek için en az üç tane denkleme ihtiyacımız vardır.  $C_{11} - C_{12}$  değerini hesaplamak 2. Bölümde verilen denklem 2.96 tetragonal zorlama formülü ve  $C_{44}$  değerini elde etmek için denklem 2.98 monoklinik zorlama formülü kullanılmıştır.  $C_{11}$  ve  $C_{12}$ 'yi ayrı ayrı hesaplamak için Tablo 3.2'de verilen hacim modülü değeri  $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$  ve  $C' = (C_{11} - C_{12})/2$

formülü kullanılmıştır. Bu hesaplamalar yapılarak elde edilen elastik sabiti değerleri Tablo 3.2’de verilmiştir. Bu tabloda elde ettiğimiz sonuçlar daha önce elde edilen deneysel ve teorik sonuçlarla detaylı bir şekilde karşılaştırılmıştır. Tablodan şunu söyleyebiliriz. Bu geçiş metali karbürü dayanıklılık şartlarını (  $C_{11} > 0$  ,  $C_{44} > 0$  ,  $C_{11} - C_{12} > 0$  ,  $C_{11} + 2C_{12} > 0$  ) sağlamaktadır. Sonuçlarımızı deneysel değerlerle karşılaştırırsak iyi bir uyum olduğunu söyleyebiliriz.

Tablo 3. 2. VC geçiş metali karbürünün elastik sabitleri.

VC	$C_{11}$ (Mbar)	$C_{12}$ (Mbar)	$C_{44}$ (Mbar)
Bu Çalışma	6.57	1.38	1.88
Teorik [25]	5.78	1.47	1.76
Teorik [26]	-	2.90	1.50
Teorik [27]	6.15	1.54	1.78
Deneysel [28]	5.00	-	-

## BÖLÜM 4. ELEKTRONİK ÖZELLİKLER

Teknolojik olarak oldukça önemli olan geçiş metali karbürlerinden VC' nin elektronik özellikleri bu kısımda incelenmiştir. Kayatuzu (Sodyum Klorür-NaCl) yapıda kristalleşen bu materyalin elektronik özellikleri incelenirken, elektronik dizilimine göre değerlik elektronları belirlenmiştir. Bu metali oluşturan elementlerin elektronik dizilimleri,  $^{23}\text{V}:[\text{Ar}]3d^34s^2$  ve  $^6\text{C}:1s^22s^22p^2$  şeklindedir. VC için yapılan hesaplamalarda; V için 5 ve C için 4 değerlik elektronu alınarak sonuçlar elde edilmiştir.

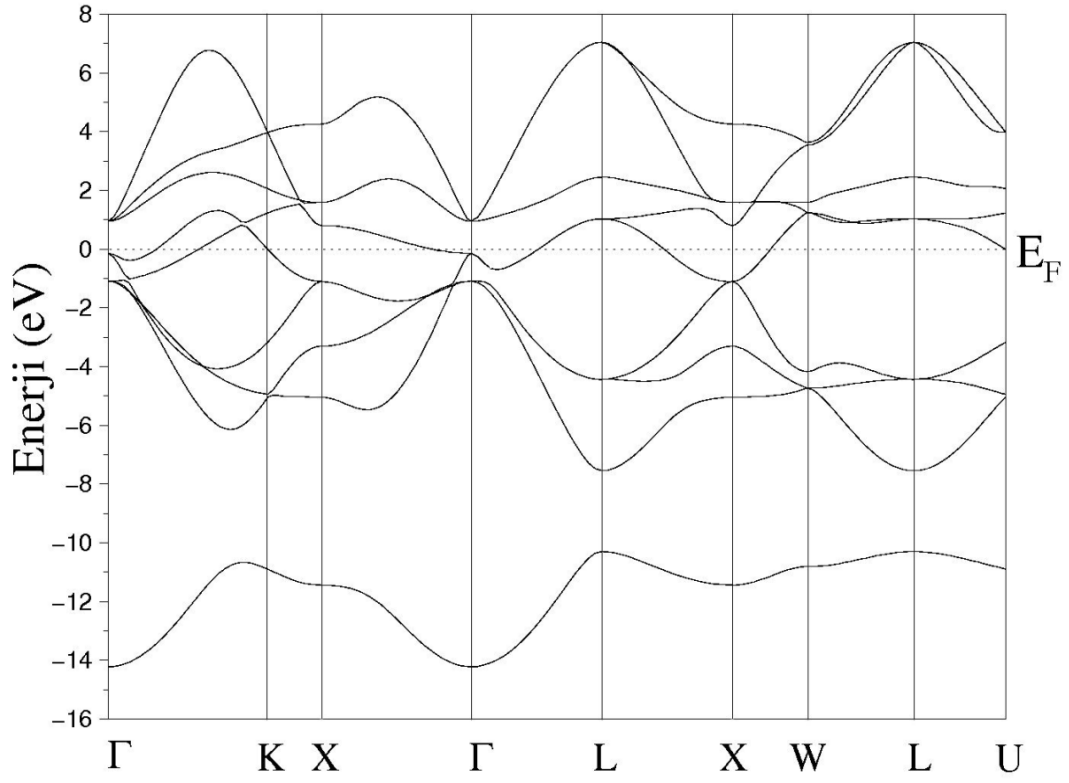
Şimdi bu materyalin elektronik özelliklerini inceleyelim:

### 4.1. VC'nin Elektronik Özellikleri

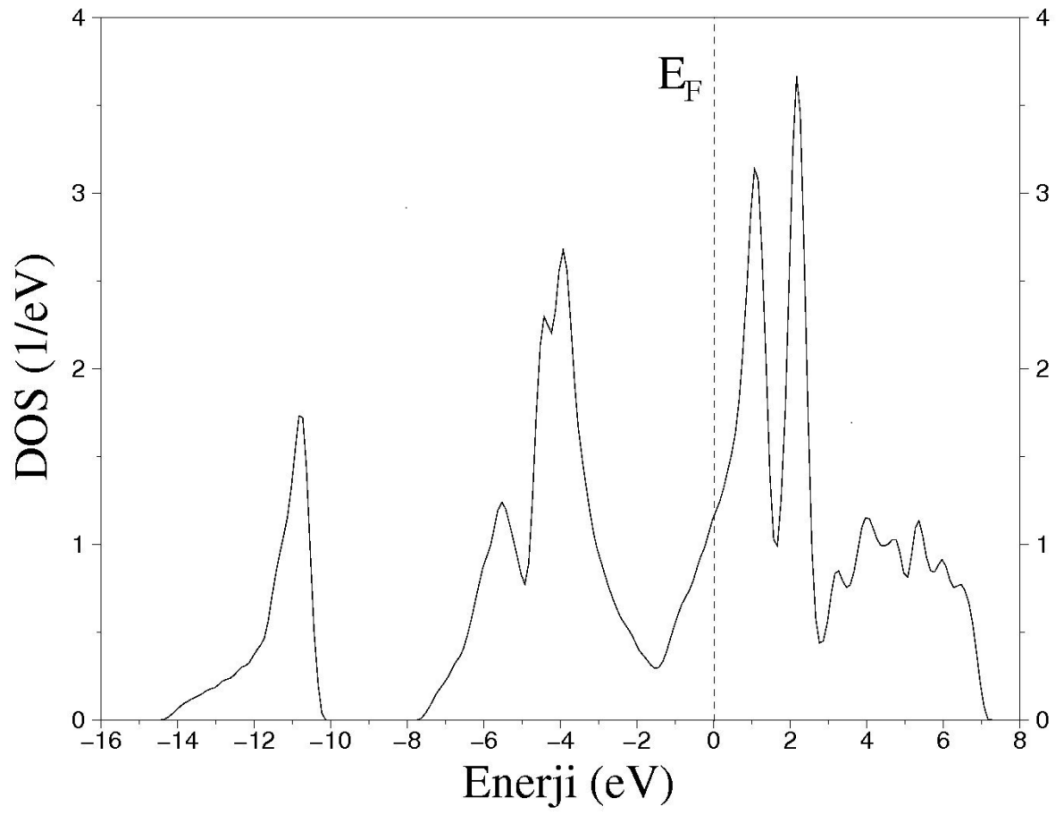
Bu materyal için hesaplanan elektronik bant yapısı grafiği Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Grafikte Fermi enerji düzeyi sıfır noktası olarak seçilmiştir. Grafikten de açıkça görüldüğü gibi değerlik ve iletkenlik bantları Fermi seviyesini W-L ve L-U simetri yönleri dışında her yönde kesmektedir. Bu durum VC'nin metalik yapıda olduğunun bir göstergesidir.

VC'nin elektronik bant yapısına karşılık gelen toplam durum yoğunluğu eğrisi Şekil 4.2'de, parçalı durum yoğunluğu eğrisi ise Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Toplam durum yoğunluğu grafiğinde Fermi seviyesinin yaklaşık -4 eV altında oluşan V'nin 3d ve C'nin 2p durumlarından ortaya çıkan pik W-L ve L-U simetri yönlerinde bulunan bandın düz olmasından kaynaklanmıştır. -11 eV civarındaki pik ise C 2s durumlarından ortaya çıkmıştır. Fermi seviyesinin üstünde yaklaşık +1eV civarındaki V'nin 3d durumundan ortaya çıkan pik ise W-L ve L-U simetri yönlerinde bulunan bandın düz olmasından kaynaklanmakta olup, yaklaşık +2eV civarındaki pikte ise V'nin 3d durumlarının baskın olduğu açıkça görülmektedir.

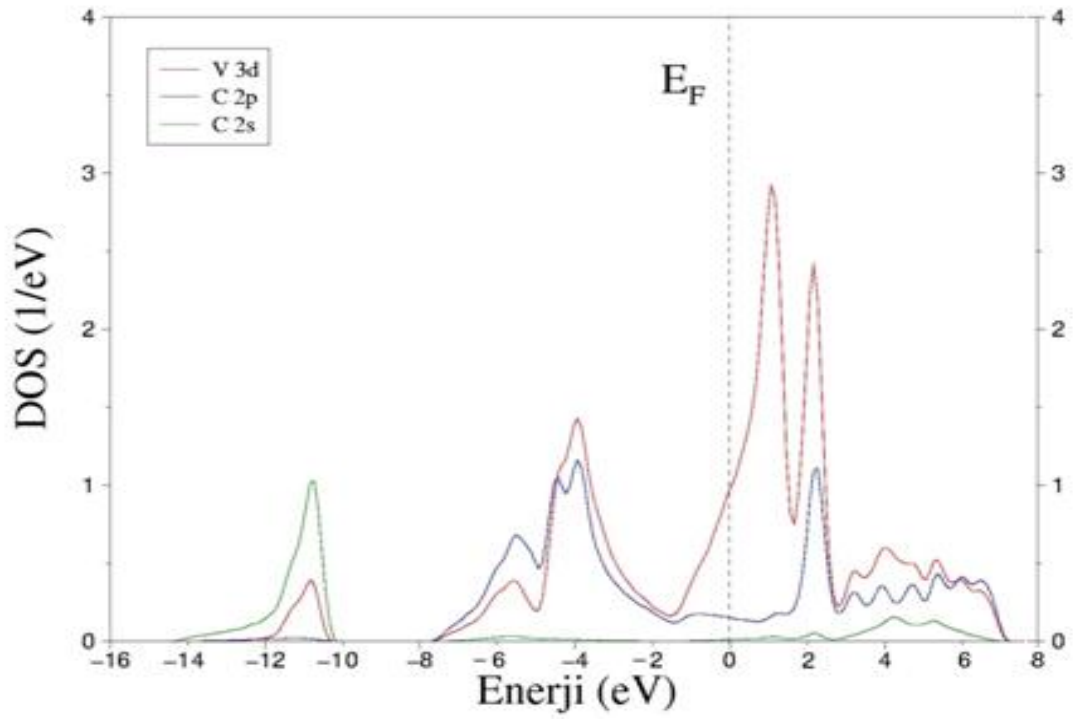
Toplam durum yoğunluğu grafiğinde Fermi enerji seviyesinde, 1.2 (1/eV) civarındaki net olmayan pik, bir omuz görülmektedir. Bu omuz VC'nin süperiletkenlik özelliği gösterebileceğinin bir işaretidir.



Şekil 4.1. VC için elektronik bant yapısı grafiği



Şekil 4.2. VC için toplam durum yoğunluğu grafiği.



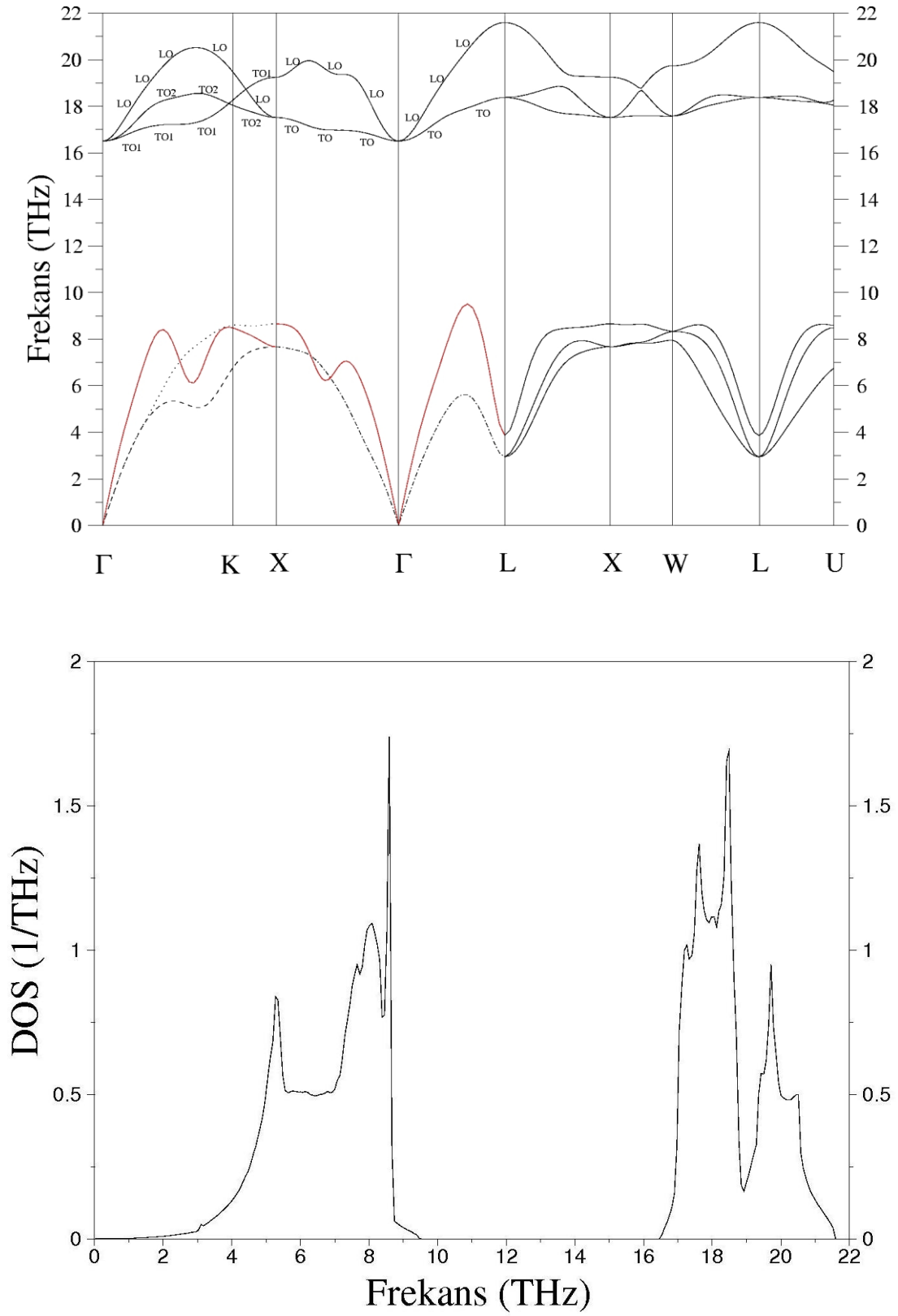
Şekil 4.3. VC için parçalı durum yoğunluğu grafiği.

## **BÖLÜM 5. TİTREŞİM VE SÜPERİLETKENLİK ÖZELLİKLERİ**

### **5.1. Vanadyum Karbürün Titreşim Özellikleri**

Bu kısımda kayatuzu yapıda kristalleşen geçiş metali karbürünün titreşim özellikleri incelenmiştir. İlkel birim hücre iki atom içerdiğinden dolayı, seçilen herhangi bir  $q$  noktası için altı tane titreşim fonon modu vardır. Bu frekansların üç tanesi akustik, üç tanesi ise optik modlardır. Akustik modların ikisi enine, biri ise boyuna olarak adlandırılır. Bu durum optik modlar için de söz konusudur. [100] ve [111] yönleri boyunca dalga vektörleri için, enine modlar çift katlı dejeneredir. Bu yüzden, bu yönlerde frekansların sadece dört farklı değeri vardır. [110] yönünde enine modlar dejenere değildir ve böylece bu yönde altı farklı frekans vardır.

VC kristalinin hesaplanan hacim fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrisi Şekil 5.1' de verilmiştir.



Şekil 5.1. VC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrisi ve durum yoğunluğu grafiği

Grafiğe bakıldığında boyuna optik (LO) ve enine optik (TO) fonon modlarının Brillouin bölge merkezinde aynı frekans değerinde olduğu görülür. Bu durum metalik bir kristalin önemli bir özelliğidir. Bölge merkezinde hesaplanan frekans değeri 16.504 THz'dir. Fonon spektrumunda görülen akustik – optik boşluk bölgesi, V ile C atomları arasındaki kütle farkından kaynaklanmaktadır. Grafiğin ilk 8.658 THz'e kadarki frekans bölgesinde akustik modlar yer alırken, 16.504 THz'den yukarı bölgede ise optik modlar bulunmaktadır. Böylece, akustik ve optik fonon modları arasında 7.846 THz'lik bir boşluk vardır. VC için hesaplanan fonon dispersiyon grafiğine bakıldığında LO fonon dalının TO'ya göre daha büyük bir dispersiyon gösterdiği görülmektedir.

Şekil 5.1'deki fonon dispersiyon grafiği için yapılan hesaplamalar sonucunda akustik ve optik fonon modlarının [110] ve [100] yönlerinde bazı noktalarda birbirini kestikleri ve yer değiştirdikleri ortaya çıkmıştır. Bu nedenle bu yönlerde akustik ve optik modlarının daha ayrıntılı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir.

[110] yönünde görülen üç akustik fonon modundan ikisi enine akustik (TA) ve diğeri de boyuna akustiktir(LA). Şekilde 1. TA mod (TA1) kesikli çizgilerle (-----), 2. TA mod (TA2) noktalı çizgilerle (.....), LA mod ise düz bir çizgi şeklinde gösterilmiştir. Şekilde ilk geçiş  $q=0.125, 0.125, 0.000$  noktasında TA1 modunun TA2'nin üzerine geçmesiyle gerçekleşmiştir.  $q=0.250, 0.250, 0.000$ 'da TA2'nin tekrar eski haline yani TA1'in üzerine geçtiği bulunmuştur.  $\Gamma - K - X$  yönünde akustik fonon modları için son geçiş, TA2 modunun  $q=0.450, 0.450, 0.000$ 'da LA modunun üzerine geçmesiyle meydana gelmiştir. Şekil 5.1'den açıkça görüldüğü gibi LA fonon modu  $q=0.525, 0.525, 0.000$  noktasında beklenmeyen bir dip yapmıştır. Aynı zamanda TA1 modunun da hemen hemen aynı nokta civarında bir dip yaptığı da görülmektedir. TA1 ve LA modlarının bu beklenmeyen davranışları, elektron – fonon etkileşiminin bir işareti olup VC'nin süperiletkenlik özelliklerinin incelenmesini gerektirir. Bu bölümün sonunda VC'nin süperiletkenlik özellikleri üzerine yapılan çalışmaların sonuçları sunulmuştur.

X noktasına [110] yönünde gidildiğinde TA2 modu en üstte yer alırken, [100] yönünden bakıldığında LA modu üstte bulunmaktadır. Bunun nedeni, [110]



yönünden ilerlendiğinde ulaşılan X noktasının indirgenmiş Brillouin Bölgesinin dışında yer almasıdır. Bu yönde bölge sınırı K noktasıdır. Bu nedenle X noktasına,  $\Gamma - X$  yönünden bakıldığında belirlenen fonon modları doğru sonucu vermektedir. Yani X noktasında LA modunun frekansı Tablo 5.1’de görüldüğü gibi 8.658 THz iken, dejenere olan TA modlarının frekansları 7.674 THz’dir.

[100] yönünde görülen iki TA mod dejenere olduğundan, bu yönde sadece 1 TA ve 1 LA mod bulunmaktadır. Şekil 5.1’den görüldüğü gibi LA fonon modu  $q=0.700, 0.000, 0.000$  ve  $q=0.550, 0.000, 0.000$  noktalarında TA’yı keserek,  $q=0.650, 0.000, 0.000$  noktasında bir dip yapmıştır. LA fonon modunun bu davranışı [110] yönüne benzer şekilde yine elektron – fonon etkileşiminin bir işaretidir.

Optik modların geçişlerini incelersek, [110] yönünde görülen üç optik fonon modundan ikisi enine optik (TO) ve diğeri ise boyuna optiktir(LO). Şekil 5.1’den de açıkça görüldüğü gibi K – X yönündeki optik fonon modları arasında geçişler görülmektedir. Bu geçişlerden birincisi  $q=0.750, 0.750, 0.000$  noktasında 1. enine optik mod TO1’in, 2. enine optik modun (TO2) üzerine çıkmasıyla gerçekleşmiştir. Diğer bir geçiş ise,  $q=0.850, 0.850, 0.000$  noktasında TO1 fonon modunun LO fonon modunun üzerine çıkmasıyla oluşmuştur.

X noktasına [110] yönünde gidildiğinde TO1 modu en üstte yer alırken, [100] yönünden bakıldığında LO modu üstte bulunmaktadır. Bunun nedeni, akustik fonon modlarında da söylediğimiz gibi [110] yönünden ilerlendiğinde ulaşılan X noktasının indirgenmiş Brillouin Bölgesinin dışında yer almasıdır. Bu nedenle X noktasına,  $\Gamma - X$  yönünden bakıldığında belirlenen fonon modları doğru sonucu vermektedir. Yani X noktasında LO modunun frekansı 19.250 THz iken, dejenere olan TO fonon modlarının frekansları 17.299 THz’dir. [100] yönünde görülen iki TO mod dejenere olduğundan, bu yönde sadece 1 TO ve 1 LO mod bulunmaktadır.

Tablo 5.1. VC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarındaki değerleri. Birimler THz olarak verilmiştir.

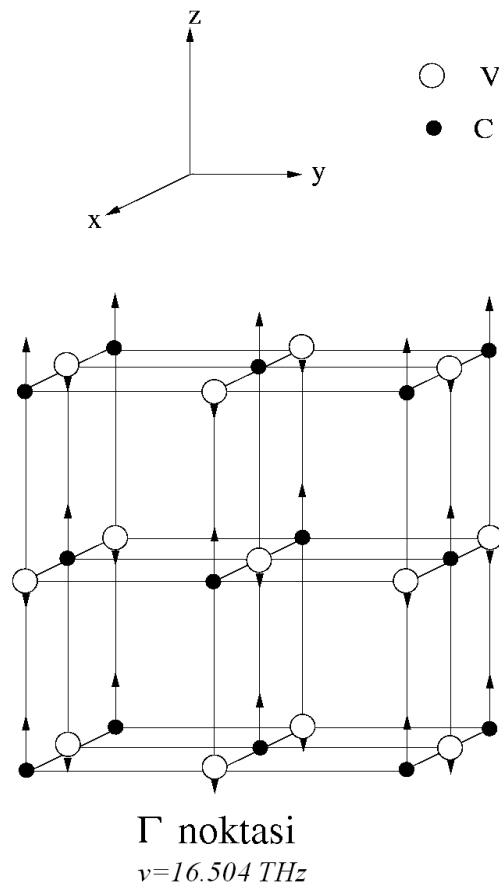
VC	$\Gamma_{TO}$	$\Gamma_{LO}$	$X_{TA}$	$X_{LA}$	$X_{TO}$	$X_{LO}$	$L_{TA}$	$L_{LA}$	$L_{TO}$	$L_{LO}$
Bu Çalışma	16.504	16.504	7.674	8.658	17.519	19.250	2.947	3.870	18.378	21.596
Teorik [26]	16.311	16.311	7.741	8.609	17.299	19.115	3.080	5.055	18.207	21.525

## 5.2. Vanadyum Karbürün Atomik Titreşim Karakterleri

Vanadyum karbürün titreşim özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için atomik titreşimlerinin incelenmesi faydalı olacaktır. Şimdi bu materyalin yüksek simetri noktalarında ( $\Gamma$ , X ve L) titreşim özelliklerini inceleyelim:

### 5.2.1. $\Gamma$ noktasında titreşim özellikleri

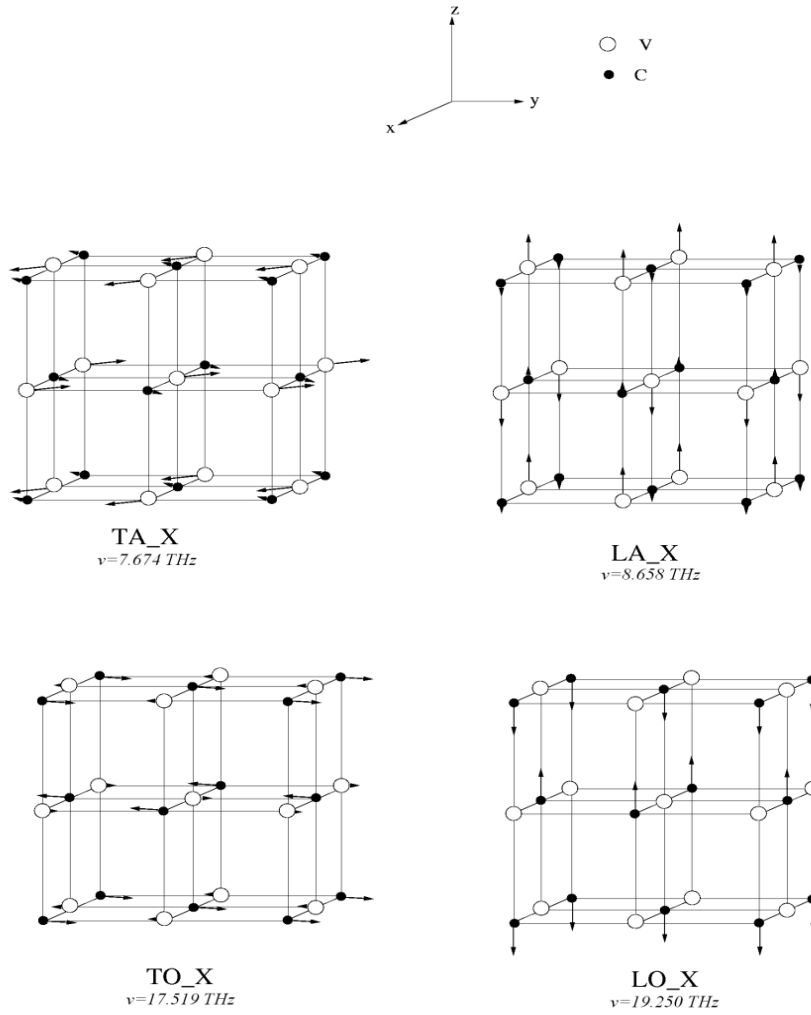
İncelenen bu materyalin metalik özelliklerinden dolayı Brillouin bölge merkezinde ( $\Gamma$  noktasında) elde edilen TO ve LO fonon modları aynı enerji değerine sahiptir. Bu nedenle tek bir atomik titreşim şekli çizilmiştir. Şekil 5.2'de geçiş metali karbürünün  $\Gamma$  noktası fononlarının atomik titreşimleri gösterilmiştir. Şekilden de açıkça görüldüğü gibi küçük kütleyle sahip olan karbon atomları [001] yönünde titreşmektedir.



Şekil 5.2. VC için  $\Gamma$  noktası fononlarının atomik titreşimleri

### 5.2.2. X noktasında titreşim özellikleri

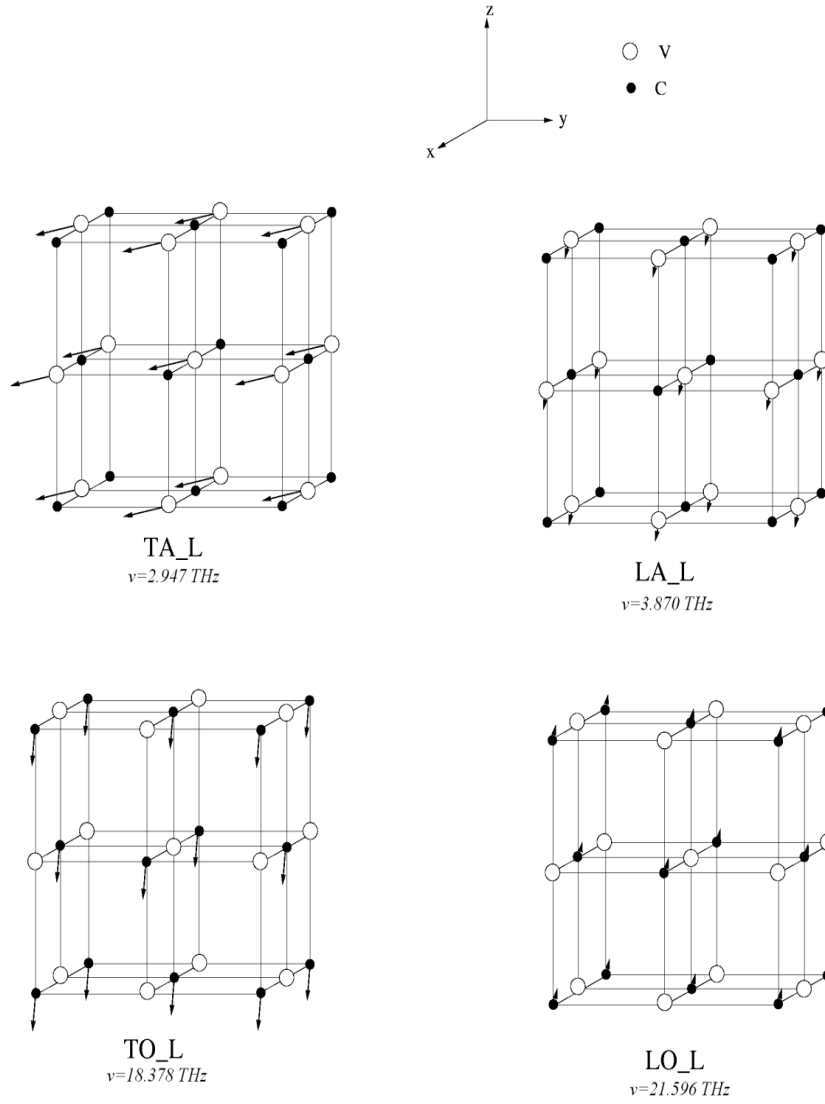
X simetri noktasında şekilden de açıkça görülebileceği gibi ikisi akustik ve ikisi optik olmak üzere toplam dört adet fonon modu vardır. Tüm modlar için aynı atomlar birbirine zıt olarak titreşmektedir. Bunun nedeni bu simetri noktasında atomlar arasında  $180^\circ$  lik bir faz farkı bulunmasıdır. İncelenen materyal için optik fonon modlarının oluşmasında açık bir şekilde C (karbon) atomu etkili olurken, V (Vanadyum) metalinin etkisi çok azdır. LA ve TA fonon modunun oluşumu hem geçiş metali hem de karbon atomu tarafından sağlanmaktadır.



Şekil 5.3. VC için X noktası fononlarının atomik titreşimleri

### 5.2.3. L noktasında titreşim özellikleri

L simetri noktası atomik titreşimleri Şekil 5.4'de gösterilmiştir. L simetri noktasında, X simetri noktasında olduğu gibi ikisi akustik ve ikisi optik olmak üzere toplam dört adet fonon modu vardır. Bu simetri noktasında atomlar arasında faz farkı bulunmadığından dolayı aynı atomlar aynı yönde titreşmektedirler. İncelenen materyal için akustik fonon modlarının oluşmasında geçiş metali, optik fonon modlarının oluşmasında ise açık bir şekilde C (karbon) atomunun etkili olduğu görülmektedir.



Şekil 5.4. VC için L noktası fononlarının atomik titreşimleri

### 5.3.VC'nin Süperiletkenlik Özellikleri

Fonon durum yoğunluğu

$$F(\omega) = \sum_{\mathbf{q}j} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}j}) \quad (5.1)$$

ile verilir. Burada  $\omega_{\mathbf{q}j}$  atomik yerdeğiştirmeler ile ilgili  $\mathbf{q}j$ 'inci fonon modudur.

Elektron-fonon etkileşimleri için matris elemanları [35-36]

$$g_{(\mathbf{k}+\mathbf{q}),m;k_n}^{qj} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{qj}}} \langle \phi_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})m} | \mathbf{e}_{qj} \cdot \vec{\nabla} V^{SCF}(\mathbf{q}) | \phi_{k_n} \rangle \quad (5.2)$$

şeklinde. Burada M atomik kütle ve  $\vec{\nabla} V^{SCF}(\mathbf{q})$   $\mathbf{q}$  dalga vektörlü bir fonondan kaynaklanan atomik yerdeğiştirmeye göre kararlı etkin potansiyelin türevidir. Elektron-fonon matris elemanlarından aşağıdaki eşitlik ile  $\gamma_{qj}$  fonon çizgi genişliğini hesaplayabiliriz

$$\gamma_{qj} = 2\pi\omega_{qj} \sum_{knm} |g_{(\mathbf{k}+\mathbf{q}),m;k_n}^{qj}|^2 \delta(\varepsilon_{k_n} - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})m} - \varepsilon_F) \quad (5.3)$$

Daha yoğun bir 16x16x16 k ağı bu hesaplamada, sıfır genişlik limitine yaklaşan fonon çizgi genişliği hesaplamasında, 0.02 Ryd Gaussian genişliği içinde k noktası örnekleme yakınsamasını elde etmek için seçildi. Bazen,  $\lambda_{qj}$  fonon bağımlı elektron-fonon çiftlenimini belirlemek yararlıdır

$$\lambda_{qj} = \frac{\gamma_{qj}}{\pi N(E_F) \omega_{qj}^2} \quad (5.4)$$

Burada  $N(E_F)$  Fermi seviyesinde elektronik durum yoğunluğudur. Toplam elektron – fonon etkileşimi parametresi,

$$\lambda = \sum_{qj} \lambda_{qj}, \quad (5.5)$$

formülüyle bulunabilir. Toplam elektron – fonon etkileşim parametresinin hesaplanması ile süperiletkenlik sıcaklığı [35]

$$T_C = \frac{\omega_{ln}}{1.2} \exp\left(-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right) \quad (5.6)$$

şeklinde elde edilebilir. Bu formülde  $\mu^*$  değeri 0.10 ile 0.16 arasında değişen Coulomb potansiyeli,  $\omega_{\ln}$  ise logaritmik ortalama fonon frekansıdır.  $\omega_{\ln}$  elektron-fonon etkileşimi parametreleri ve fonon frekansları kullanılarak aşağıdaki formülden hesaplanabilir.

$$\omega_{\ln} = \exp\left(\frac{1}{\lambda} \sum_{qj} \lambda_{qj} \ln \omega_{qj}\right). \quad (5.7)$$

Bir maddenin süperiletkenlik özellik gösterip göstermediği onun fonon spektrumundan anlaşılabilir. Şekil 5.1'de VC için hacim fonon spektrumu görülmektedir. Özellikle 5.1 bölümünde söylediğimiz gibi akustik fonon modlarında olan ani frekans değişimleri süperiletkenlik sinyalleri olarak algılanabilir. Bu tür akustik fononlar için elektron-fonon etkileşimi parametreleri diğer fononlara göre oldukça büyüktür. BCS teorisinden bilindiği gibi Cooper çiftleri fonon değiş-tokuşundan meydana gelir. Dolayısıyla akustik fononlardaki enerji düşüşleri Cooper çiftlerinin oluşma sinyalleri olarak algılanabilir. Şekil 5.1'de gösterilen boyuna akustik fonon modu tüm ana simetri yönlerinde ([100], [110], [111]) düşüşler göstermektedir. Aynı özellik enine akustik fonon modunda [110] ve [111] yönlerinde tespit edilmiştir. Sonuç olarak bu fonon spektrumu güçlü elektron – fonon etkileşiminin olabileceğinin işaretlerini içermektedir. Yapılan hesaplamalarda bu materyal için elektron-fonon etkileşim parametresi 0.789 olarak bulunmuştur.  $T_C$ 'yi hesaplamak için logaritmik ortalama frekans 360 K olarak bulunmuştur. Coulomb etkileşimi 0.12 olarak alındığında kritik sıcaklık formülünden süperiletkenlik sıcaklığı 14.273 K olarak tayin edilmiştir. Hesaplanan parametreler Tablo 5.2'de sunulmuş ve daha önce yapılan teorik çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 5.2. VC'nin hesaplanan süperiletkenlik değerleri.

VC					
Bu çalışma	0.12	0.789	14.273	7.829	360
Teorik [29]	0.12	0.780	11.500	-	327
Teorik [31]	-	-	-	7.300	-

**KAYNAKLAR**

- [1] STOKES, H. T., Solid state physics. Allyn & Bacon Inc.: Massachusetts, 1987.
- [2] SRIVASTAVA, G. P., The physics of phonons. Adam Hilger: Bristol, 1990.
- [3] HOHENBERG, P., KOHN, W., Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 136:B864-B867, 1964.
- [4] KOHN, W., SHAM, L. J., Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 140:A1133-A1138, 1965.
- [5] Herman, F., Van Dyke, J. P. and Ortenburger, I.P., Improved statistical exchange approximation for in homogeneous many-electron system, *Phys. Rev. Lett.*, 22: 807-811 1969.
- [6] PERDEW, J. P., BURKE, K., Comparison shopping for a gradient-corrected density functional. *Int. J. Quant. Chem.* 57:309-319, 1996.
- [7] SVENDSEN, P. S., VON BARTH, U., Gradient expansion of the exchange energy from second-order density response theory. *Phys. Rev. B* 54:17402-17413, 1996.
- [8] BECKE, A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* 38:3098-3100, 1988.
- [9] PERDEW, J. P., WANG, Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* 45:13224-13249, 1992.
- [10] PERDEW, J. P., BURKE, K., ERNZERHOF, M., Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77:3865-3868, 1996.
- [11] MA, S. K., BRUECKNER, K. A., Correlation energy of an electron gas with slowly varying high density. *Phys. Rev.* 165:18-31, 1968.
- [12] MARTIN, R. M., Electronic Structure. Cambridge University Pres: Cambridge, 2004; pp. 150-160.



- [13] WHITE, J. A., BIRD, D. M., Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total energy calculations. *Phys. Rev. B*; 50:4954-4957 1994.
- [14] COHEN, M. L., HEINE, V., Solid state physics. Seitz F, Turnbull D (ed); Vol: 24 Academic Press: New York, 1970.
- [15] PHILLIPS, J. C., KLEINMAN, L., New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.* 116:287-294, 1959.
- [16] ANTONCIK, E., Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. *J. Phys. Chem. Solids*, 10:314-320 1959.
- [17] BARONI, S., GIANNOZZI, P., TESTA, A., Green's-function approach to linear response in solids. *Phys. Rev. Lett.* 58:1861-1864, 1987.
- [18] HELLMANN, H., Einführung in die quantenchemie, Deuticke: Leipzig, 1937.
- [19] FEYNMAN, R. P., Forces in molecules. *Phys. Rev.* 56:340-343, 1939.
- [20] Gonze, X. And Vigneron, J.P., Density functional approach to nonlinear-response coefficients of solids., *Phys. Rev. B.* 39: 13120-13128 1989.
- [21] BARONI, S., DE GIRONCOLI, S., DAL CCARSO, A., GIANNOZZI, P., <http://www.pwscf.org>., Mart 2011.
- [22] BARONI, S., DE GIRONCOLI, S., DAL CCARSO, A., GIANNOZZI, P., Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.* 73:515-562, 2001.
- [23] Soyalp, F., Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İle Bazı Bileşiklerin Elektronik Yapılarının Ve Titreşim Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi., Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara 29-39 2002.
- [23] ISAEV, E. I., AHUJA, R., SIMAK, S. I., LICHTENSTEIN, A. I., VEKILOV, YU. KH., JOHANSSON, B., ABRIKOSOV, I. A., *Phys. Rev. B* 72, 064515 2005.
- [24] MURNAGHAN, F. D., *Proc. Nat. Acad. Sci.* 30, 244, 1944.
- [25] H. LIU, J. ZHU, Y. LIU, Z. LAI, *Mater. Letters*, 62, 3084, 2008.
- [26] W. WEBER, *Phys. Rev. B* 8, 11, 1973.

- [27] R. KIEFFER AND F. BENESOVSKY, HARTSTOFFE (Springer, Wien, 1963); L. E. TOTH, Transition Metal Carbides and Nitrides (Academic, New York, 1971).
- [28] ZHIMEI SUN, R. AHUJA, J.E. LOWTHER, Solid State Communications ,150, 697, 2010.
- [29] E. I. ISAEV, S.I. SIMAK, I. A. ABRİKOSOV, R. AHUJA, YU. KH. VEKİLOV, M. I. KATSNELSON, A.I. LICHTENSTEIN, B. JOHANSSON, J. Appl. Phys. 1001 123519, 2007.
- [30] J. C. GROSSMAN, A. MIZEL, M. COTE, M. L. COHEN, AND S. G. LOUIE, Phys. Rev. B 60, 6343, 1999.
- [31] D. J. SINGH AND B. M. KLEIN. Phys. Rev. B 46, 14969,1992.
- [32] V. P. ZHUKOV, V. A. GUBANOV, O. JEPSEN, N.E. CRHRISTENSEN, O. K. ANDERSEN, J. Phys. Chem. Solids 49, 841, 1988.
- [33] L. E. TOTH, Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic, New York, 1971;  
E. K. STORMS, The Refractory Carbides, Academic, New York, 1967.
- [34] GEZCI, S., Kathal Fiziği İTÜ Yayınları, İstanbul; pp. 134-153, 1991.
- [35] W. L. MCMILLIAN, Phys. Rev. B 167, 331 1968.
- [36] P. B. ALLEN, R. C. DYNES, Phys. Rev. B 12, 905 1975.

## ÖZGEÇMİŞ

Mehmet KURU, 1987 yılında Sakarya’da doğdu. İlköğrenimini Fatih İlköğretim Okulunda lise öğrenimini ise Ali Dilmen Lisesi’ nde tamamladı. 2005 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nü kazandı. 2009’da mezun olup aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisansa başladı.