

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

**GEÇİŞ METALİ KARBÜRLERİNİN YAPISAL,
ELEKTRONİK ve TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN
YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Battal Gazi YALÇIN

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ

MAYIS 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GEÇİŞ METALİ KARBÜRLERİNİN YAPISAL,
ELEKTRONİK ve TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN
YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Battal Gazi YALÇIN

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ

Bu tez 14. / 06 / 2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

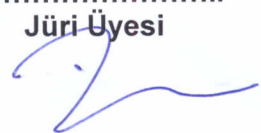
Prof. Dr. H. Murat Tütüncü
Jüri Başkanı



Doç. Dr. Mahmut Özacar
Jüri Üyesi



Yrd. Doç. Dr. S. H. Duman
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. Sıtkı DUMAN'a ve Yrd. Doç. Dr. Sadık BAĞCI'ya teşekkür ederim.

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

Ayrıca çalıőmalarım süresince göstermiő oldukları sabır ve vermiő oldukları manevi destekten dolayı anneme, babama, kardeőlerime, arkadaşlarıma ve özellikle de değerli niőanlıma 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
BÖLÜM 2.	
İNCELENEN MATERYALLERİN HACİM YAPILARI.....	5
2.1. Yüzey Merkezli Kübik Örgü.....	5
2.2. Ters Örgü.....	6
2.3. Yüzey Merkezli Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi.....	7
BÖLÜM 3.	
TEORİ.....	9
3.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	9
3.1.1. Giriş.....	9
3.1.2. Temel değişken olarak yoğunluk.....	9
3.1.3. Enerji dönüşüm prensibi.....	10
3.1.4. Elektronik enerji fonksiyonu.....	11
3.1.5. Kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri.....	12
3.1.6. Yerel yoğunluk yaklaşımı.....	15

3.1.7. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı.....	17
3.1.8. Yapay (Pseudo) potansiyel metodu.....	20
3.1.9. Kohn-Sham eşitliklerinin momentum uzayına taşınması.....	23
3.2. Katıların Örgü Dinamiği	25
3.2.1. Giriş.....	25
3.2.2. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri	25
3.2.3. Örgü dinamiğinde lineer bağımlılık.....	29
3.3. Hellman-Feynman Teoremi ve Enerjinin Birinci Türevi.....	30
3.4. Durum Yoğunluğu Hesaplama Metodu (root-sampling metod).....	32
3.5. Teorinin Uygulanışı.....	33
BÖLÜM 4.	
YAPISAL ÖZELLİKLER	34
4.1. Giriş.....	34
4.2. Yapısal Özellikler.....	35
BÖLÜM 5.	
ELEKTRONİK ÖZELLİKLER	40
5.1. HfC'nin Elektronik Özellikleri.....	40
5.2. NbC'nin Elektronik Özellikleri.....	43
5.3. TiC'nin Elektronik Özellikleri.....	45
5.4. TaC'nin Elektronik Özellikleri.....	47
5.5. ZrC'nin Elektronik Özellikleri.....	49
BÖLÜM 6.	
TİTREŞİM ÖZELLİKLERİ	51
6.1. İncelenen Geçiş Metali Karbürlerinin Titreşim Özellikleri.....	51
6.1.1. HfC'nin titreşim özellikleri.....	51
6.1.2. NbC'nin titreşim özellikleri.....	54
6.1.3. TiC'nin titreşim özellikleri.....	56
6.1.4. TaC'nin titreşim özellikleri.....	58
6.1.5. ZrC'nin titreşim özellikleri.....	61

6.2. Geçiş metalı Karbürlerinin Atomik Titreşim Karakterleri.....	63
6.2.1. Γ noktasında titreşim özellikleri.....	63
6.2.2. X noktasında titreşim özellikleri.....	65
6.2.3. L noktasında titreşim özellikleri.....	71
BÖLÜM 6.	
TARTIşMA VE ÖNERİLER.....	76
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİş.....	82

SİMGELER VE KISALTMALAR

\vec{a}_i (i= Bir tamsayı)	: Örgü öteleme vektörleri
a	: Örgü sabiti
$\rho(w)$: Durum yoğunluğu
N_0	: Kristaldeki birim hücre sayısı
ω	: Frekans
\vec{R}	: Örgü vektörü
\vec{G}	: Ters örgü vektörü
\vec{b}_i (i= Bir tamsayı)	: Ters örgü için yer değiştirme vektörleri
\vec{q}	: Dalga vektörü
α	: Atomik kuvvet sabiti
u_i	: i. atomun yer değiştirmesi
Ω	: Kristal hacmi
F	: Kuvvet
$\rho(r)$: Taban durumu elektronik yük yoğunluğu
$n(r)$: Herhangi bir durum için elektronik yük yoğunluğu
V_{ee}	: Elektron-elektron etkileşme potansiyeli
$V_{dış}$: Bir elektronik sistemde elektronlardan kaynaklanan dış potansiyel
V_{dt}	: Değiş-tokuş potansiyeli
V_R	: İtici potansiyel
V_A	: Gerçek potansiyel
V_{ps}	: Pseudo potansiyel
V_{den}	: Deneme potansiyeli
V_{KS}	: Kohn-Sham potansiyeli
ϕ	: Pseudo dalga fonksiyonu
Ψ	: Gerçek dalga fonksiyonu
\hat{H}_{KS}	: Kohn-Sham hamiltoniyeni
ε	: Bir sistemi oluşturan parçalardan birinin enerjisi
E	: Toplam enerji
E_{dt}	: Değiş-tokuş potansiyeli
Φ	: Kristalin potansiyel enerjisi
$\Phi_{\alpha\beta}$: Atomik kuvvet sabiti
B_0	: Hacim modülü
B'_0	: Hacim modülünün birinci türevi
LA	: Boyuna akustik dalga
TA	: Enine akustik dalga
LO	: Boyuna optik dalga
TO	: Enine optik dalga

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Yüzey merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi.....	5
Şekil 2.2.	Yüzey merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre.....	6
Şekil 2.3.	Yüzey merkezli kübik örgünün indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi..	7
Şekil 3.1.	Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış çizelgesi.....	15
Şekil.3.2.	Çekirdek, öz (kor) elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom.....	21
Şekil 3.3.	Yapay potansiyel ve yapay dalga fonksiyonunu.....	23
Şekil 4.1.	HfC, TiC ve NbC geçiş metali karbürleri için Enerji - Örgü sabiti grafikleri.....	36
Şekil 4.2.	TaC ve ZrC geçiş metali karbürleri için Enerji - Örgü sabiti grafikleri	37
Şekil 5.1.	HfC için elektronik bant yapısı grafiği.....	41
Şekil 5.2.	HfC için toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri.....	42
Şekil 5.3.	NbC için elektronik bant yapısı grafiği.....	43
Şekil 5.4.	NbC için toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri.....	44
Şekil 5.5.	TiC için elektronik bant yapısı grafiği.....	45
Şekil 5.6.	TiC için toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri.....	46
Şekil 5.7.	TaC için elektronik bant yapısı grafiği.....	47
Şekil 5.8.	TaC için toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri.....	48
Şekil 5.9.	ZrC için elektronik bant yapısı grafiği.....	49
Şekil 5.10	ZrC için toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri.....	50
Şekil 6.1.	HfC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği.....	52

Şekil 6.2.	NbC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği.....	54
Şekil 6.3.	TiC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği.....	56
Şekil 6.4.	TaC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği.....	59
Şekil 6.5.	ZrC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği.....	61
Şekil 6.6.	HfC ve NbC' nin Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	63
Şekil 6.7.	TiC, TaC ve ZrC' nin Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	64
Şekil 6.8.	HfC için X noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	66
Şekil 6.9.	NbC için X noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	67
Şekil 6.10.	TiC için X noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	68
Şekil 6.11.	TaC için X noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	69
Şekil 6.12.	ZrC için X noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	70
Şekil 6.13.	HfC için L noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	71
Şekil 6.14.	NbC için L noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	72
Şekil 6.15.	TiC için L noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	73
Şekil 6.16.	TaC için L noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	74
Şekil 6.17.	ZrC için L noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	75

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 4.1. Çalışılan geçiş metali karbürlerinin örgü sabiti (a), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B') değerleri verilmiştir	39
Tablo 6.1. HfC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında önceki teorik (Ab initio, rijid shell model (RSM), double shell model (DSM)) ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.	53
Tablo 6.2. NbC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında önceki teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.....	55
Tablo 6.3. TiC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında önceki teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.....	58
Tablo 6.4. TaC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında deneysel sonuçla karşılaştırılması.....	60
Tablo 6.5. ZrC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında deneysel sonuçla karşılaştırılması.....	62

ÖZET

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

Bu tezde geçiş metali karbürlerinin (HfC, NbC, TiC, TaC ve ZrC), yapısal, elektronik ve titreşim özellikleri yoğunluk fonksiyon teorisi kullanılarak incelenmiştir. Yoğunluk fonksiyon teorisi Perdew-Burke-Ernzerhof metodu kullanılarak geliştirilmiş gradyan yaklaşımı (PBE-GGA) içinde kullanılmıştır. Khon-Sham eşitliklerinin kendi kendine tutarlı çözümlerinde özel \mathbf{k} noktaları kullanılarak ve Brillouin bölgesinin indirgenemez parçası örnek alınarak elde edilmiştir. 60 Ryd kesme kinetik enerjisi kullanılmıştır.

Tez çalışmasının giriş bölümünde, bu materyaller için yapılan önceki çalışmalar verilmiş ve tezin amacı açıklanmıştır. İkinci bölümde ise bu materyallerin kristal yapısı açıklanmıştır. Tezin üçüncü bölümünde ise düzlem dalga yapay potansiyel metodu, yoğunluk fonksiyon teorisi lineer tepki metodu özetlenmiş ve yoğunluk fonksiyon teorisinin bu tezde çalışılan materyallere uygulandığı açıklanmıştır.

Dördüncü ve beşinci bölümlerde incelenen bu materyallerin sırasıyla yapısal ve elektronik 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 incelenmiştir.

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRONIC AND DYNAMICAL PROPERTIES OF TRANSITION METAL CARBIDES USING THE DENSITY FUNCTIONAL THEORY

SUMMARY

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

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

In the introduction of this thesis, previous studies on these materials have been cited and we have explained the goal of this thesis. Then crystal structures of these materials have been discussed in the second chapter. In the third chapter, density functional theory, linear response technique, plane wave pseudo potential are summarized and the application of density functional theory to these materials has been explained.

In the fourth and fifth chapter of this thesis, we have presented our structural and electronic results for these materials 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 and vibrational properties of these materials.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Geçiş metali karbürleri (TiC, HfC, NbC, TaC ve ZrC) 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. Örneğin, uzay ve uçak teknolojisinde, kesici ve delici aletlerde, mikroelektromekanikte, 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 kullanılırlar. Bilinir ki nano ölçekteki sistemlerde en güncel örneklerden birisi grafendir. Geçiş metali karbürlerinin bu alanda da kullanılması onların araştırılmasına fazladan bir ivme vermektedir. Bu materyallerin elektriksel iletkenlikleri oldukça fazla olduğundan mikroelektronik teknolojisinde de kullanım alanları mevcuttur. Örneğin elektronik aletlerde elektriksel olarak iletkenlik sağlayan difüzyon engeli olarak kullanılırlar. Bu materyallerin uzay ve elektronik teknolojisinde sağlıklı bir şekilde kullanılabilmesi için onların taban durumu özelliklerinin (yapısal, elektronik ve titreşim) detaylı bir şekilde araştırılması gerekir. Elektronik aygıtların iyi tasarlanması için onların içindeki materyallerin hacim yapılarının atomik, elektronik ve titreşim özellikleri ayrıntılı bir biçimde incelenmelidir.

Geçiş metali karbürleri pek çok önemli özelliği bünyesinde bulundurlar. Bunlar yüksek erime noktasına ve aşırı sertliğe sahiptirler. Aynı zamanda metaller gibi iyi bir iletkenlerdir. Hepsinin ötesinde bazıları süperiletkenlik özelliği gösterirler ve süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı 18 °K'e kadar uzanır. Onlardaki süperiletkenlik, fonon eğrilerindeki normal olmayan davranışlarla (phonon anomalies) orantılıdır.

Fonon anomali ve süperiletkenlik birim hücredeki valans elektron sayısı ile oldukça ilişkilidir. 8 valans elektronlu materyaller ne süperiletkenlik ne de fonon anomali gösterirken, 9 valans elektronlu materyaller iki özelliği de bünyelerinde bulundurlar. İlgi çekici özelliklerinden dolayı bu materyaller son kırk yılda yoğun bir şekilde çalışılmıştır ve günümüzde de bu çalışmalar devam etmektedir.

1964 yılında TaC ve NbC'nin süperiletkenliği deneysel olarak bulundu [1]. Bu makale 70'li yıllarda bu materyallerin yoğun bir şekilde çalışılmasına vesile oldu. BCS teorisine göre süperiletkenlik enerjisi fermi enerjisine yakın elektronlarla oldukça ilişkilidir. Ancak bu elektronlar Cooper çiftleri oluşturarak süperiletkenliğe katkıda bulunurlar. Sonuç olarak bu materyallerin elektronik özellikleri detaylı bir şekilde araştırılmalı ve sonuçlar ilerideki süperiletkenlik çalışmalarına ışık tutmalıdır. 60'lı ve 70'li yılların arasında birçok grup bu materyallerin elektronik özelliklerini incelemiştir [2-18]. Bu çalışmalardan en önemlisi Hideo Ihara ve arkadaşlarının hem deneysel hem de teorik olarak bu materyallerin elektronik özelliklerini araştırmasıdır [18]. Çalışmalarında deneysel olarak X-ışını fotospektroskopisini, teorik olarak ise düzlem dalga metodunu kullanmışlardır.

1970'li yıllarda TaC ve HfC'nin fonon dispersiyon eğrisi nötronların elastik olmayan saçılması ile tayin edilmiştir [19-21]. Bu çalışmalarda TaC'nin süperiletkenlik sıcaklığı 10 °K olarak belirtilmiş ve bu materyal için fonon anomali bulunmuştur. Fakat HfC'nin süperiletkenlik özelliği göstermediği tespit edilmiştir. Dikkat edilirse HfC'nin 8 valans elektronu, TaC'nin ise 9 valans elektronu olduğu görülür. TiC'nin fonon dispersiyon eğrisi de aynı deneysel metotla 1978 yılında L. Pintschovius ve arkadaşları tarafından ölçülmüştür. 8 valans elektronlu bu materyal tıpkı HfC gibi süperiletkenlik özelliği göstermemektedir [22]. Sonuç olarak fonon anomali ile valans elektron sayısı arasındaki ilişki 70'li ve 80'li yıllarda yapılan çalışmalarla [19-22] ortaya konuldu.

Verma ve Gupta, Weber'in kabuk modeline üç cisim etkileşimlerini de ekleyerek TaC ve HfC'nin titreşim özellikleri üzerine makale yayınlamışlardır [23]. NbC

materyalinin fonon dispersiyon eğrisi ve süperiletkenliği 1976 yılında Hanke ve arkadaşları tarafından detaylı bir şekilde aydınlatılmıştır [24].

90'lı yılların başında geçiş metali karbürleri grafitin araştırılması için alt tabaka malzemesi olarak kullanıldılar [25-27]. Hacim elektronik çalışmaları hem deneysel[28] hem de teorik[29] olarak devam etti. Her ne kadar 70'li yıllarda geçiş metali karbürlerinin [19-22] titreşim özellikleri deneysel olarak incelenmiş olsa da onların yoğunluk fonksiyon teorisiyle incelenmesi 90'lı yılların sonunda başlamıştır.

2000'li yıllarda bilgisayar teknolojisinin hızla gelişmesi, geçiş metali karbürlerinin teorik olarak araştırılmasını sağlamıştır. Bilgisayar teknolojisinin hızlı gelişimi geçiş metali karbürlerinin teorik olarak çalışılmasını hızlandırmıştır. Temel prensipler metodu (first-principles method) kullanılarak bu materyallerin hacim yapılarının atomik, elektronik, elastik özellikleri incelenmiştir [30-34]. 2005 ve 2007 yıllarında ise bu materyallerin hem fonon spektrumu hem de süperiletkenlik özellikleri yine aynı metotla ortaya konulmuştur [35, 36]. Geçiş metali karbürlerinin elektronik yapıları deneysel olarak EELS tekniği ile incelenmiştir. 2007 yılında ise geçiş metali karbürlerinin elektronik spektrumu X-Işınları spektroskopisi ile ölçülmüştür [37, 38]. İçinde bulunduğumuz yılda da geçiş metali karbürleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Deneysel metodlarla geçiş metali karbürlerinin sertlikleri araştırılmıştır [39, 40]. Bu materyallerin hem mikro hem de nano yapıları üzerine deneysel çalışmalar da bu yılda göze çarpmaktadır [41, 42].

Malzemelerin kullanımının verimli olması onların temel özelliklerinin detaylı bir şekilde incelenmesi ile mümkündür. Son yıllarda Yoğunluk Fonksiyon Teorisi bilgisayarların hesaplama gücünün artmasıyla kristallerin incelenmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Geçiş metali karbürleri metallere 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.

Bu tezin amacı, geçiş metali karbürlerinin (TiC , HfC , NbC , TaC ve ZrC) hacimlerinin yapısal ve elektronik özelliklerini düzlem dalga sözde potansiyel metodu ve yoğunluk fonksiyon teorisi ile incelemektir. Sonra bu materyallerin hacimlerinin fonon özelliklerini çalışmak için lineer tepki metodu kullanmak ve hesaplanan hacim fonon dispersiyon eğrileri daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla da karşılaştırmaktır.

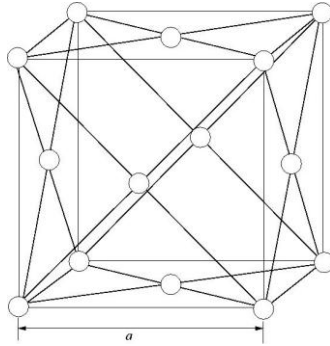
Bu tezde ikinci bölümde, yapılacak çalışmaların daha iyi anlaşılabilmesi için sodyum klorür yapısı hakkında temel bilgiler verilecektir. Bölüm 3'de geçiş metali karbürlerinin yapısal ve elektronik özelliklerini incelemek için kullanılacak olan yoğunluk fonksiyon teorisi ve bu teori için gerekli olan bazı yaklaşımlar açıklanacaktır. Bu bölümde ayrıca titreşim özelliklerinin incelenmesinde kullanılan örgü dinamiği hesaplama metodu da yer almaktadır. Tezin sonuç kısmını oluşturan Bölüm 4, Bölüm 5 ve Bölüm 6'da sırasıyla, sodyum klorür yapıda bulunan geçiş metali karbürlerinin yapısal, elektronik ve titreşim özellikleri sunulacaktır. Ayrıca bulunan sonuçlar daha önce yapılan teorik ve deneysel çalışmalarla da karşılaştırılacaktır. Son olarak incelenen bu karbürlerin, yoğunluk fonksiyon teorisi kullanılarak hesaplanan fonon dispersiyon grafikleri ve yüksek simetri noktalarında (Γ , X , L) titreşim şekilleri sunulacaktır.

BÖLÜM 2. İNCELENEN MATERYALLERİN HACİM YAPILARI

Bu çalışmada geçiş metali karbürlerinin (HfC, NbC, TiC, TaC ve ZrC) kayatuzu (NaCl) yapıları ele alınmıştır. Bu kısımda yüzey merkezli kübik örgü hakkında bilgi verilecektir.

2.1. Yüzey Merkezli Kübik Örgü

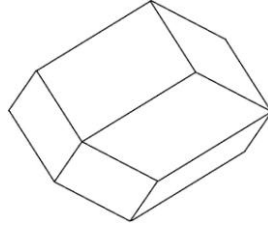
Yüzey merkezli kübik örgü, basit kübik örgüden kolaylıkla elde edilebilir. Bir basit kübik örgünün yüzey merkezlerine birer örgü noktası konulursa oluşan yapı yüzey merkezli kübik örgü olarak bilinir [43]. Şekil 2.1’de yüzey merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi gösterilmiştir. Bu geleneksel birim hücrede toplam 4 örgü noktası bulunur.



Şekil 2.1. Yüzey merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi

Tabii ki bu hücre, yüzey merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre değildir. Bir örgü

noktası içeren ve hacmi $\frac{a^3}{4}$ olan ilkel birim hücre Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Yüzey merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre

Yüzey merkezli kübik örgü için temel örgü vektörleri;

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a\hat{j} + \frac{1}{2}a\hat{k} \quad (2.1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{i} + \frac{1}{2}a\hat{k} \quad (2.2)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{1}{2}a\hat{i} + \frac{1}{2}a\hat{j} \quad (2.3)$$

olarak verilir. [110] yönündeki örgü atomları en yakın komşu atomlardır. En yakın komşu atom uzaklığı $\frac{a}{\sqrt{2}}$ olarak ifade edilir [43].

2.2. Ters Örgü

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

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

şeklinde ifade edilir [44]. Burada m_j değerleri pozitif-negatif tamsayılar ve sıfır değerlerini alabilir. \vec{g}_j parametreleri ise ters örgü temel yer değiştirme vektörleri olup düz örgü vektörleri cinsinden

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{\Omega}(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{\Omega}(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \quad \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{\Omega}(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (2.4)$$

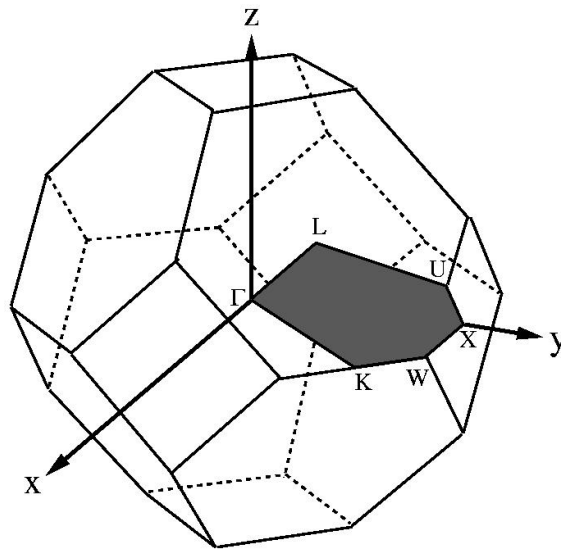
şeklinde yazılabilirler. Burada $\Omega = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|$ olarak hesaplanabilen kristalin ilkel birim hücre hacmidir.

2.3. Yüzey Merkezli Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi

Yüzey merkezli kübik örgünün temel vektörleri (2.4) eşitliklerinde yerine konularak, ters örgü vektörleri,

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

olarak bulunur [44].



Şekil 2.3. Yüzey merkezli kübik örgünün indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi

Yüzey merkezli kübik örgü için 1. Brillouin bölgesi Şekil 2.3'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, Γ , X, U, L, K ve W olmak üzere altı simetri noktası içermektedir. Bu simetri noktaları kartezyen koordinatlar cinsinden aşağıda verilmiştir:

$$\Gamma = \frac{2\pi}{a}(0,0,0) \quad X = \frac{2\pi}{a}(0,1,0) \quad U = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$$

$$L = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad K = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right) \quad W = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{2}, 0\right)$$

İndirgenmiş Brillouin bölgesindeki ana simetri yönleri ise,

$$\Delta = \Gamma - X \quad \Lambda = \Gamma - L \quad \Sigma = \Gamma - K$$

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

BÖLÜM 3. TEORİ

3.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

3.1.1. Giriş

Temeli yoğunluk fonksiyon teorisine dayanan *ab initio* teorileri, kristallerin yapısal, elektronik ve dinamik özelliklerini araştırmak için ideal metotlardır. Bu metotların son yıllarda oldukça popüler olmalarının nedeni, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilmesidir. Yoğunluk fonksiyon teorisinin temelleri 1960'lı yıllarda Hohenberg-Kohn [46] ve Kohn-Sham [47] tarafından atılmıştır. Bu kısımda yoğunluk fonksiyon teorisinin esas aldığı temel teoremlerden ve elektronik enerji fonksiyonundan bahsedeceğiz.

3.1.2. Temel değişken olarak yoğunluk

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

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

şeklinde yazılabilir[87]. Biz henüz genel yoğunluk $n(r)$ 'yi, dolayısıyla da genel dalga fonksiyonu $\Psi[n(r)]$ 'yi bilmiyoruz. Bunu çözümlmek için Hohenberg ve Kohn aşağıdaki şekilde yeni bir $F[n]$ fonksiyonu tanımladılar [44,46]:

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

Buradaki T ve V_{e-e} sırasıyla çok cisim sistemi için kinetik enerji ve elektron-elektron etkileşme enerjisidir. $F[n]$, özel bir sisteme ve ya dış potansiyele ait olmayan genel bir fonksiyondur. Hohenberg ve Kohn bu fonksiyon yardımıyla, verilen bir dış potansiyel için toplam enerjiyi şu şekilde tanımlamışlardır [46]:

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

3.1.3. Enerji dönüşüm prensibi

Yukarıda yazdığımız en son eşitlikte verilen $E_{el}[V_{dış}, n]$ fonksiyonu, yük yoğunluğu n 'ye bağlı olan bir dönüşüm prensibine uyar. Başka bir deyişle $E_{el}[V_{dış}, n]$ fonksiyonunun minimum değeri yani temel hal enerjisi sadece bir tek yoğunluk için $n(r)=\rho(r)$ olduğunda sağlanır [44,48]. Diğer hiçbir $n(r)$ değeri bu duruma karşılık gelmez.

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

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

olarak yazılabilir[49]. Böylece diğer $n(r)$ değerlerine karşılık gelen Ψ' dalga fonksiyonlarının enerjileri ile, $\rho(r)$ temel hal yoğunluğuna karşılık gelen Ψ dalga fonksiyonunun enerjisi şu şekilde karşılaştırılabilir:

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

Bu ifadeden açıkça,

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

olduğu görülmektedir. Burada $E_{el}[V_{dış},\rho]$, $V_{dış}(r)$ potansiyeline sahip ve N elektrondan oluşan bir sistemin taban durumu enerjisidir [44,48].

3.1.4. Elektronik enerji fonksiyonu

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

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

Böylece denklem 3.3 ile verilen temel hal enerji dalga fonksiyonu

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

şeklini alır. Buradaki $G[\rho]$, 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından aşağıdaki gibi iki kısım halinde tanımlanan $F[\rho]$ tipinde bir fonksiyondur[47].

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

Bu denklemdeki $T_0[\rho]$, $\rho(r)$ yoğunluklu birbirleriyle etkileşmeyen elektronlardan oluşan bir sistemin kinetik enerjisidir. $E_{dt-e}[\rho]$ ise, hala tam olarak bilinmemekle beraber, bağımsız elektron modeli için klasik olmayan çok cisim değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşimleri ifade eder. Denklem 3.8 ve denklem 3.9 birlikte yazılırsa, bir $V_{dış}$ potansiyeli için enerji,

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

olarak ifade edilir. Bu eşitlikte verilen enerji değerlerini bulmak için başlıca üç zorluk vardır [44]:

- 1) E_{el} değerini minimum yapan $\rho(r)$ temel hal elektronik yük yoğunluğunu tanımlamak için bir metot gereklidir.
- 2) Dalga fonksiyonu ile ilgili bilgi olmadığından sadece verilen $\rho(r)$ yoğunluğu ile $T_0[\rho]$ değeri tam olarak belirlenemez.
- 3) Birkaç basit sistem dışında hakkında hiçbir bilgiye sahip olmadığımız $E_{dt-e}[\rho]$ fonksiyonu için bazı yaklaşımlar yapmak gerekir.

3.1.5. Kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri

Yukarıda sözünü ettiğimiz ilk iki zorluk Kohn ve Sham'ın önerileriyle 1965 yılında aşağıdaki şekilde çözümlenmiştir [47].

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

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

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

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

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:

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

Bu eşitliğin bir çözümü,

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

şeklinde yazılabilir. Böylece denklem 3.11 aşağıdaki şekli alır:

$$E_{\text{el}}[n] = \sum_j \varepsilon_j - \int d\mathbf{r} V_{\text{den}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} V_{\text{dış}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{dr-e}}[n] \quad (3.15)$$

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

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

Denklemdaki V_{KS} , Kohn-Sham potansiyeli olarak bilinen etkin bir potansiyeldir ve şu şekilde verilir[47]:

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

Burada V_H Coulomb potansiyelidir. Aşağıdaki şekilde tanımlanan

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

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

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

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

olarak yazılabilir. Denklem 3.19'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 [47]. Bu doğrulama işlemi Şekil 3.1'de verilen algoritma diyagramıyla açıkça gösterilmiştir [50,51].



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

3.1.6. Yerel yoğunluk yaklaşımı

Kısım 3.1.4’de bahsedilen üçüncü zorluk, yani $E_{dt-e}[\rho]$ değerinin belirlenmesi yerel yoğunluk yaklaşımı (local density approximation (LDA)) kullanılarak aşılmıştır. Bu yaklaşımda, sistem homojen bir elektron gazı olarak düşünülür ve elektronik yük yoğunluğu bu sisteme göre belirlenir [44, 48, 52]. Böylece $\rho(r)$ sistem içinde çok az değişir ve aşağıdaki yaklaşımı yapmak mümkün hale gelir:

$$E_{dt-e}[\rho] \cong \int dr \rho(r) \varepsilon_{dt-e}[\rho(r)] \cong \int dr \rho(r) \{ \varepsilon_{dt}[\rho(r)] + \varepsilon_e[\rho(r)] \} \quad (3.21)$$

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

$$V_{dt-e}(r) = \frac{d}{d\rho} \{ \varepsilon_{dt-e}[\rho(r)] \rho(r) \} \equiv \mu_{dt-e}[\rho(r)] \quad (3.22)$$

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

$$\rho^{-1} = \frac{4}{3} \pi r_s^3 \quad (3.23)$$

şeklinde tanımlayabiliriz. Böylece denklem 3.22'yi aşağıdaki şekilde yazabiliriz:

$$V_{dt-e} \equiv \mu_{dt-e} = \varepsilon_{dt-e} - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_{dt-e}}{dr_s} \quad (3.24)$$

Sonuç olarak denklem 3.10, 3.17, 3.21 ve 3.22'yi kullanarak toplam taban durumu enerjisi için aşağıdaki eşitliği yazabiliriz:

$$E_{el} = \sum_j \varepsilon_j - \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \int dr \{ \varepsilon_{dt-e}[\rho(r)] - \mu_{dt-e}[\rho(r)] \} \rho(r) \quad (3.25)$$

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

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

Wigner (1938)(Ryd biriminde) [53]

$$\varepsilon_{dt-e} = \frac{-0.9164}{r_s} - \frac{0.88}{(7.8 + r_s)} \quad (3.26)$$

ifadesini önermiştir. Ceperley ve Alder [54], Perdew ve Zunger [55] belirledikleri parametreleri kullanarak, polarize olmamış bir elektron gazı için Hartree biriminde aşağıdaki sonucu bulmuşlardır.

$$\varepsilon_{dt-e} = \frac{-0.4582}{r_s} + \begin{cases} -0.1423/(1+1.9529\sqrt{r_s}) & r_s \geq 1 \text{ için} \\ -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln r_s & r_s < 1 \text{ için} \end{cases} \quad (3.27)$$

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

3.1.7. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı

Yerel yoğunluk yaklaşımının başarısı, bir adım daha gidilerek genelleştirilmiş gradyan yaklaşımının (generalized gradient approximation (GGA)) oluşmasına imkan sağlamıştır. Bu yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımına ek olarak, her noktada elektronik yük yoğunluğunun (ρ) yanı sıra bu yoğunluğun $|\nabla\rho|$ olarak ifade edilen gradyanının da hesaplanması gerektiği fikrini temel alır. Bu durumda denklem 3.21 aşağıdaki şekilde yazılabilir [56].

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

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

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

Sonuç olarak F_x 'in ilk terimleri analitik olarak aşağıdaki şekilde hesaplanabilir [56,57].

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

Buna benzer olarak genelleştirilmiş gradyan yaklaşımının farklı formları için çok sayıda düzeltme fonksiyonu tanımlanabilir [58-60]. Bu çalışmada bu formlardan Perdew, Burke ve Enzerhof'un birlikte geliştirdikleri PBE kullanılmıştır [60]. Bu formda F_x aşağıdaki şekilde ifade edilir.

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

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

Karşılıklı etkileşme için düzeltme fonksiyonu ise yüksek yoğunlukta, düşük dereceli gradyanlar için Ma ve Brueckner tarafından aşağıdaki gibi tanımlanmıştır [61].

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

Büyük dereceli gradyanlar için karşılıklı etkileşme enerjisinin katkısı da azalır.

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

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

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

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

Bu yaklaşım çok yaygın olarak kullanılmakla birlikte bazı eksiklikleri bulunmaktadır [62]. White ve Bird'in 1994 yılında tanımladıkları enerji ve potansiyel ifadelerinde bu eksiklikler giderilmiş ve daha doğru sonuçlara ulaşılmasına olanak sağlanmıştır [63]. Bu yaklaşıma göre değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisi

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

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

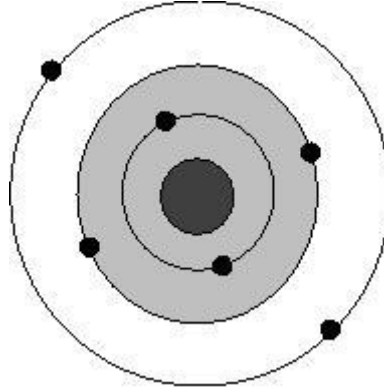
$$V_{dt-e}(\mathbf{r}_m) = \left[\varepsilon_{dt-e}^{GGA} + \rho \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho} \right] + \sum_{m'} \left[\rho \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial |\nabla \rho|} \frac{\nabla \rho}{|\nabla \rho|} \right] C_{m'-m}$$

formülüyle verilebilir. Bu şekilde bir tanımlama hesaplamalarda daha doğru sonuçlara ulaşılmasını sağlamaktadır [62].

3.1.8. Yapay (psödo) potansiyel metodu

Yapay potansiyel metodunun temel unsurları 1966'da Harrison [64] tarafından yazılan kitapta, ve 1970'de Cohen ve Heine'nin ortak çalışması [65] olan bir araştırma makalesinde ilk olarak ele alınmıştır. Bu kısımda bu metod kısaca açıklanıp bazı önemli noktalarından bahsedilecektir.

Bir atom, çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronları olmak üzere üç parçadan oluşmuş bir sistem olarak düşünülebilir [44]. Kor elektronları dolu orbitalleri temsil etmektedir. Örneğin $1s^2 2s^2 2p^2$ elektronik dizilimine sahip karbon atomunda, $1s^2$ ve $2s^2$ yörüngelerindeki elektronlar kor elektronlarıdır. Bu elektronlar genellikle çekirdeğin çevresinde yerleşirler. Çekirdekle kor elektronlarının oluşturduğu sisteme iyon kuru denir.



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

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

$$H\Psi = \varepsilon\Psi \quad (3.28)$$

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

$$\Psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (3.29)$$

olarak yazılabilir [44]. Eşitliğin sağ tarafında görülen b_c katsayıları Ψ ile ϕ_c 'nin,

$$\langle \Psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (3.30)$$

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

$$H\phi + \sum_c (\varepsilon - E_c |\phi_c\rangle \langle \phi_c|) \phi = \varepsilon \phi \quad (3.31)$$

olur. Son denklemdeki E_c ifadesi, kor bölgesindeki öz değerlerden biridir. Bulunan son eşitlikten aşağıdaki gibi iki denklem yazılabilir [44]:

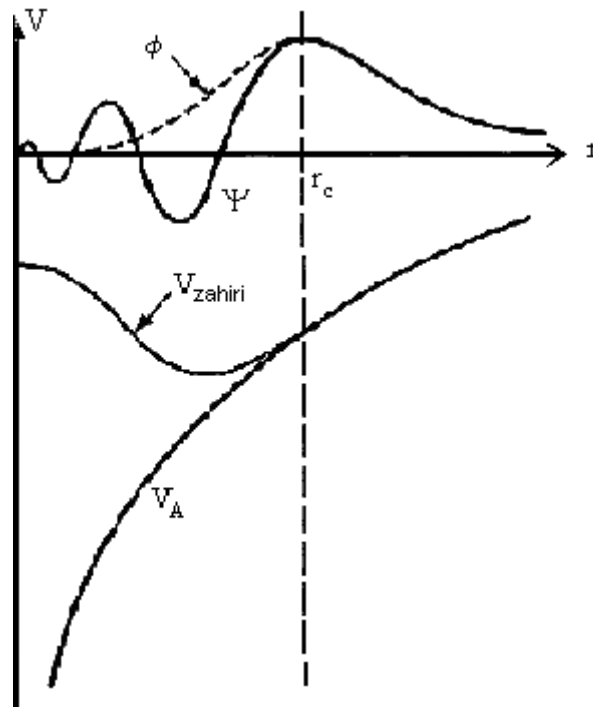
$$(H + V_R) \phi = \varepsilon \phi \quad (3.32)$$

$$(T + V_{ps}) \phi = \varepsilon \phi \quad (3.33)$$

Yukarıdaki ilk denklemde tanımlanan V_R , itici bir potansiyel operatörüdür. İkinci denklemdeki V_{ps} potansiyeli ise, 1959 yılında Phillips ve Kleinman'ın yaptıkları çalışmalar [66] ile, onlardan bağımsız olarak Antoncik tarafından yapılan çalışmalar [67] sonucunda aşağıdaki gibi tanımlanan bir operatördür [44]:

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (3.34)$$

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



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

3.1.9. Kohn-Sham eşitliklerinin momentum uzayına taşınması

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

$$(T + V_{ps})\phi_{q,n}(r) = \epsilon_{q,n}\phi_{q,n}(r) \quad (3.35)$$

şeklinde değişebilir. Buradaki r , elektronların pozisyonunu; q , 1. Brillouin bölgesindeki elektronların dalga vektörlerini ve n ise enerji bantlarını gösterir. Kristal bir katı için V_{ps} zahiri potansiyeli, $V_{ps} = V_{ps}(r)$ olacak şekilde yerel bir potansiyel olarak düşünülürse aşağıdaki gibi bir Fourier serisine açılabilir [45,52]:

$$V_{ps}(r) = \sum_{\vec{G}} V(\vec{G})e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (3.36)$$

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

$$\phi_{q,n}(\vec{r}) = \frac{1}{N_0\Omega} \sum_{\vec{G}} A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (3.37)$$

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

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

$$\sum_c A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) \left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} + \sum_{\vec{G}'} V(\vec{G}') e^{i(\vec{G}' \cdot \vec{r})} - \varepsilon_{q,n} \right\} e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} = 0 \quad (3.38)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade,

$$\sum_c A_q(\vec{q} + \vec{G}) \left[\left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \varepsilon_{q,n} \right\} \delta_{\vec{G},\vec{G}'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \right] = 0 \quad (3.39)$$

olarak da yazılabilir. Bu eşitliğin önemli sonuçları aşağıdaki gibi bir determinantın çözülmesiyle elde edilir [45,52].

$$\left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \varepsilon_{q,n} \right\} \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) = 0 \quad (3.40)$$

3.2. Katıların Örgü Dinamiği

3.2.1. Giriş

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

Her kristal için yeterince deneysel veri bulunmadığı için yıllarca birçok kristalin titreşim özellikleri incelenememiştir. Bu nedenle ab-initio metodunun bulunması, çalışmaların hızlanmasını sağlaması açısından büyük önem taşımaktadır. Bu kısımda ab-initio metodu yardımıyla katıların örgü dinamiğinin nasıl belirlendiğinden bahsedilecektir.

3.2.2. 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,

$$\vec{x}_1 = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (3.41)$$

şeklinde gösterilir[44]. Buradaki l_1 , l_2 ve l_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 her

atomun konumu $\bar{x}(b)$ vektörleri ile verilir. Burada b birim hücredeki farklı cins atomları belirtir ve 1,2,...,p gibi değerler alır. Böylece ℓ . birim hücredeki b . atomun pozisyonu,

$$\mathbf{x}(b)=\mathbf{x}(\ell)+\mathbf{x}(b) \quad (3.42)$$

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

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{\ell b \alpha} \Phi_{\alpha}(\ell b) u_{\alpha}(\ell b) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell b \alpha \\ \ell' b' \beta}} \Phi_{\alpha \beta}(\ell b, \ell' b') u_{\alpha}(\ell b) u_{\beta}(\ell' b') \quad (3.43)$$

şeklinde yazılabilir[44]. Burada Φ_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,

$$\Phi_{\alpha}(\ell b) = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}(\ell b)} \right|_0 \quad \text{ve} \quad \Phi_{\alpha \beta}(\ell b, \ell' b') = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{\alpha}(\ell b) \partial u_{\beta}(\ell' b')} \right|_0 \quad (3.44)$$

olarak verilir. Bu iki ifade kristalin denge durumunu ifade eder. $\Phi_{\alpha}(\ell b)$, kristalin kararlı olması için denge durumunda sıfır olmalıdır. Kristal için hamiltonyen harmonik yaklaşımı kullanarak,

$$H = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\ell b \alpha} M_b \dot{u}_{\alpha}^2(\ell b) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell b \alpha \\ \ell' b' \beta}} \Phi_{\alpha \beta}(\ell b, \ell' b') u_{\alpha}(\ell b) u_{\beta}(\ell' b') \quad (3.45)$$

şeklinde yazılabilir. ℓ . birim hücredeki b . atomun hareket denklemi ise,

$$M_b \ddot{u}_\alpha(\ell b) = -\frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha(\ell b)} = -\sum_{\ell' b' \beta} \Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b') u_\beta(\ell' b') \quad (3.46)$$

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

$$\Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b') = \Phi_{\alpha\beta}(0b, (\ell' - \ell)b') \quad (3.47)$$

Eğer her bir atom eşit miktarda yer değiştirirse, herhangi bir atom üzerindeki kuvvet sıfır olur [44,45].

$$\left. \begin{aligned} \sum \Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b') &= 0 \\ \sum_{\ell' b' \neq \ell b} \Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b') + \Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell b) &= 0 \\ \Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell b) &= -\sum_{\ell' b' \neq \ell b} \Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b') \end{aligned} \right\} \quad (3.48)$$

Yukarıdaki denklemlerde yazdığımız $\Phi_{\alpha\beta}(\ell b; \ell b)$ kuvvet sabitine, öz-terim denir. Ayrıca örgü geçiş simetrisinden hareket denklemi,

$$M_b \ddot{u}_\alpha(\ell b) = -\sum_{\ell' b' \beta} \Phi_{\alpha\beta}(0b, \ell' b') u_\beta(\ell' b') \quad (3.49)$$

şeklinde yazılabilir. Yukarıdaki denkleme,

$$u_\alpha(\ell b, q) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \sum_q u_\alpha(b, q) e^{i[qx(\ell) - \omega t]} \quad (3.50)$$

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

$$w^2 u_\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{b}) = \sum D_{\alpha\beta}(\mathbf{b}\mathbf{b}', \mathbf{q}) u_\beta(\mathbf{q}, \mathbf{b}') \quad (3.51)$$

şeklini alır. Burada, $D_{\alpha\beta}(\mathbf{b}\mathbf{b}', \mathbf{q})$ ifadesine 'D-tipi' dinamik matris denir[44]. Bu matris 3x3 lük bir matris olup,

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{b}\mathbf{b}', \mathbf{q}) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(0\mathbf{b}, l'\mathbf{b}') e^{i[\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}(l')]} \quad (3.52)$$

şeklinde yazılır. Sonunda, fonon modları,

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

determinantı çözümlenerek elde edilir. Bazen de hareket denkleminde,

$$u_\alpha(\ell\mathbf{b}, \mathbf{q}) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \dot{u}_\alpha(\mathbf{b}, \mathbf{q}) e^{i[\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}(\ell\mathbf{b}) - w\mathbf{t}]} \quad (3.54)$$

şeklinde bir çözüm önerilebilir. Bu ifade denklem 3.49'da yerine yazılırsa,

$$w^2 \dot{u}_\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{b}) = \sum_{\mathbf{b}'\beta} C_{\alpha\beta}(\mathbf{b}\mathbf{b}', \mathbf{q}) \dot{u}_\beta(\mathbf{b}', \mathbf{q}) \quad (3.55)$$

çözümü elde edilir. Buradaki $C_{\alpha\beta}(\mathbf{b}\mathbf{b}'; \mathbf{q})$ ifadesine 'C-tipi' dinamik matris denir ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir [44].

$$C_{\alpha\beta}(\mathbf{b}\mathbf{b}', \mathbf{q}) = \frac{1}{(M_b M_{b'})^{1/2}} \sum_{\ell'} \Phi_{\alpha\beta}(0\mathbf{b}, \ell'\mathbf{b}') e^{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{x}(0\mathbf{b}) - \mathbf{x}(\ell'\mathbf{b}')] } \quad (3.56)$$

3.2.3. Örgü dinamiğinde lineer bağımlılık

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

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

olarak yazılabilir [48, 52, 68]. Burada E_λ , elektronların temel hal enerjisini ve n_λ ise elektron yoğunluk dağılımını ifade etmektedir. Bu denklem Taylor serisine açılırsa,

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int [n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} + \sum_j \lambda_j \frac{\partial n_\lambda(r) \partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} + n_0(r) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i}] dr + Q(\lambda^2) \quad (3.58)$$

olur. Bu seride $\lambda = 0$ civarında türevler hesaplanırsa enerji ifadesi,

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

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

$$\frac{\partial^2 E}{\partial u_{ai}(R) \partial u_{bj}(R)} = \Phi_{ai,bj}(R-R') = \Phi_{ai,bj}^{iyon}(R-R') + \Phi_{ai,bj}^{elektron}(R-R') \quad (3.60)$$

$$\Phi_{\alpha_i, \beta_j}^{iyon}(R - R') = \frac{\partial^2 E_{iyon-iyon}}{\partial u_{\alpha_i}(R) \partial u_{\beta_j}(R)} \quad (3.61)$$

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

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

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

$$\Phi_{\alpha_i, \beta_j}^{elektron}(R - R') = \int \left(\frac{\partial n(r)}{\partial u_{\alpha_i}(R)} \frac{\partial V_{iyon}}{\partial u_{\beta_j}(R)} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_{iyon}(r)}{\partial u_{\alpha_i}(R) \partial u_{\beta_j}(R)} \right) dr \quad (3.63)$$

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

3.3. Hellman-Feynman Teoremi ve Enerjinin Birinci Türevi

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\hat{H}_{KS} \Psi = E \Psi \quad (3.67)$$

Bu eşitlikten yararlanarak denklem 3.66,

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

şeklinde basitleştirilerek yazılabilir. Bu ifadenin ilk iki terimi,

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

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 [48].

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

Bu sonuç Hellmann-Feynman teoremi olarak bilinir [69, 70]. Sonuç olarak, öncelikle kuvvetlerin değerleri bulunarak, temel hal Kohn-Sham dalga fonksiyonu Ψ belirlenir. Buradaki birinci türevleri elde etmek için dalga fonksiyonunun türevini hesaplamaya gerek yoktur. Bununla beraber bu sonucun doğruluğu, Kohn-Sham hamiltoniyeninden belirlenen gerçek dalga fonksiyonlarına bağlıdır.

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

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

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

denklemini ile verilir [44]. Burada $\rho(w)$ durum yoğunluğu, N_0 kristaldeki birim hücre sayısı ve Ω ise birim hücre hacmidir. Yukarıda verilen denklemden elde edilen frekanslarda durum yoğunluğunu hesaplamak için Dirac delta fonksiyonu yerine Kroniker delta fonksiyonu yazılırsa,

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

eşitliği elde edilir. Burada İBB, indirgenmiş Brillouin bölgesini göstermektedir. Eşitlikte frekans farkı $|w - w(q)| \leq \frac{\Delta w}{2}$ ise $\Theta = 1$ olur. Bu ifade diğer durumlarda ise sıfırdır. Burada $\Delta w \approx 0.005 \text{ THz}$ olarak alınır. Durum yoğunluğu sonuçlarını daha

kesin kılmak için indirgenmiş Brillouin bölgesinde çok sayıda (genellikle 2000 ve daha fazla) \mathbf{q} dalga vektörü almak gerekir. Bu hesaplama her bir frekans değeri için yapıldığından uzun bir zaman alır. Hesaplamalar sonunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda bir pik oluşur.

3.5. Teorinin Uygulanışı

Bu tezde yoğunluk fonksiyon teorisi PWSCF (Plane Wave Self Consistent Field)[pwsfc] kodu kullanılarak geçiş metali karbürlerinin yapısal, elektronik ve titreşim özellikleri incelenmiştir [71]. Bu teorinin bu materyallerin hacim özelliklerinin araştırılmasına nasıl uygulandığını açıklayalım.

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

Geçiş metali atomu $\{0, 0, 0\}$

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

Bu pozisyonlar kullanılarak her bir materyal için örgü sabitleri hesaplanmıştır. Bu işlemlerde elektronların maksimum kinetik enerjisi tüm materyaller için 60 Ryd olarak alınmıştır. İncelenen geçiş metali karbürleri için yapılan hesaplamalar genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) yardımıyla yapılmıştır. 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 8 tane \mathbf{q} vektörü kullanılmış ve bu \mathbf{q} vektörleri için elde edilen dinamik matrisler analiz edilerek yüksek simetri yönlerinde fonon spektrumu çizilmiştir.

BÖLÜM 4. YAPISAL ÖZELLİKLER

4.1. Giriş

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. 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.

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 karbürlerinin hesaplanan statik özellikleri verilecek, elde edilen bulgular daha önceki deneysel ve teorik sonuçlar ile detaylı bir şekilde karşılaştırılacaktır.

4.2. Yapısal Özellikler

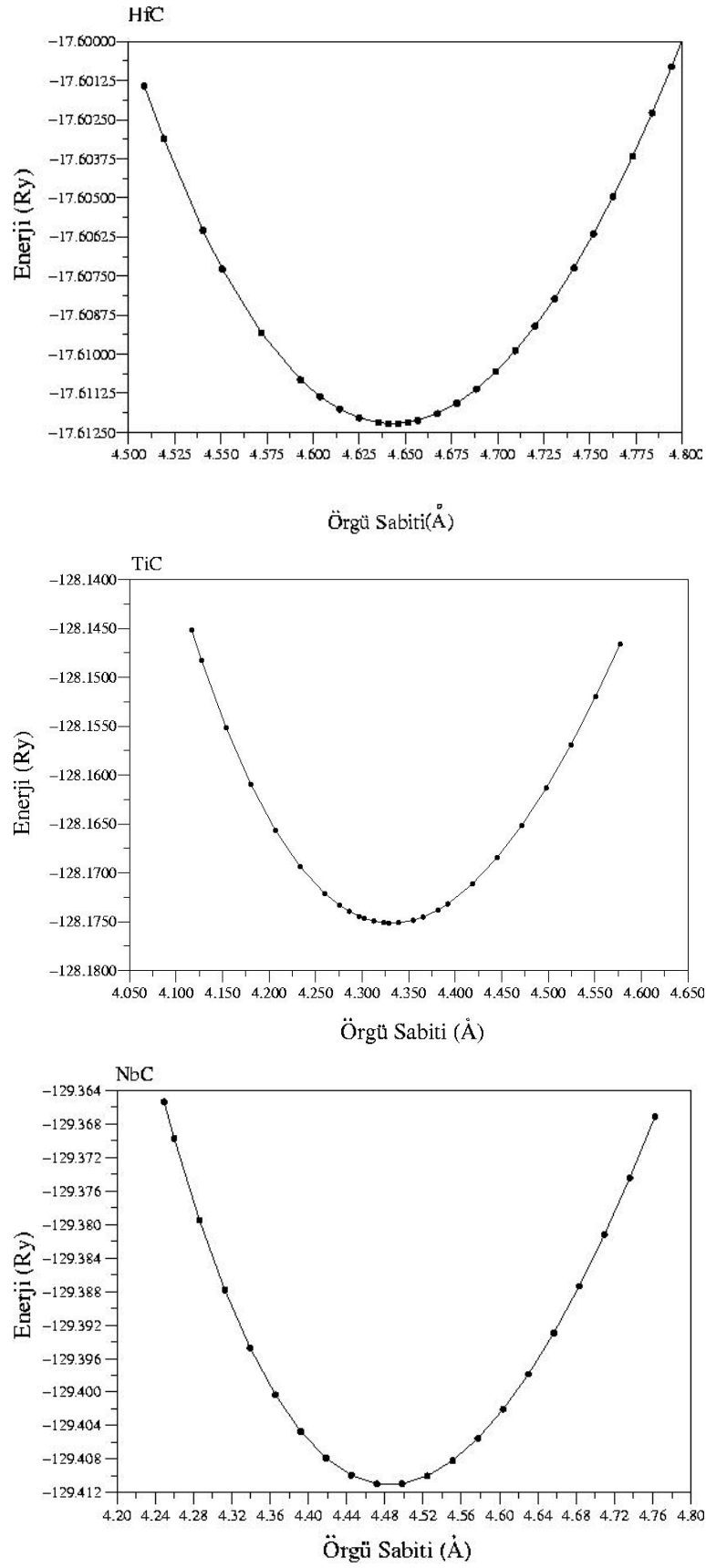
Sodyum klorür kristal yapıdaki HfC, TiC, NbC, TaC ve ZrC geçiş karbürlerinin statik özelliklerinin incelenmesinde ilk olarak her materyalin örgü sabitlerinin tayini ile başlanacaktır. Bu hesaplamalar yapılırken denge durumu civarında farklı örgü

sabitleri için enerji değerleri hesaplanacak ve bulunan enerji değerleri örgü sabitine göre grafiğe aktarılacaktır. Grafiklerin her birinde belli bir örgü sabiti değeri için enerjinin minimum olduğu görülecektir. Enerjinin minimum olduğu değere karşılık gelen örgü sabiti denge durumu örgü sabitidir. Şekil 4.1 ve 4.2’de enerji - örgü sabiti grafikleri çalışılan bütün geçiş metali karbürleri için gösterilmiştir. Şekil 4.1’den görüleceği gibi HfC, TiC ve NbC için hesaplanan örgü sabitleri değerleri sırasıyla 4.64, 4.26 ve 4.48 Å’ dir. Bu değerler deneysel bulgular olan 4.644, 4.33 ve 4.471 Å değerleri ile oldukça uyumludur [72, 19, 4]. Deneysel değerlerden maksimum sapma TiC için elde edilmiştir. Bu geçiş metali için hesaplanan örgü sabiti deneysel değerden % 4 farklıdır. Diğer materyaller için deneysel değerlerden sapma % 0.3’ ün altındadır. Bu sonuçlar teorik bulgularımızın güvenilir olduğunun açık ve kesin kanıtıdır. Şekil 4.2’den faydalanarak TaC ve ZrC için örgü sabitleri 4.47 ve 4.71 olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere karşılık gelen deneysel bulgular ise 4.46 ve 4.698’dir [6, 74]. Bu geçiş metallerinin örgü sabitleri deneysel değerlerden yaklaşık % 0.2 kadar farklıdır. Bu uyum deneysel hatalar mertebesinde olduğu için oldukça iyi ve güvenilirdir.

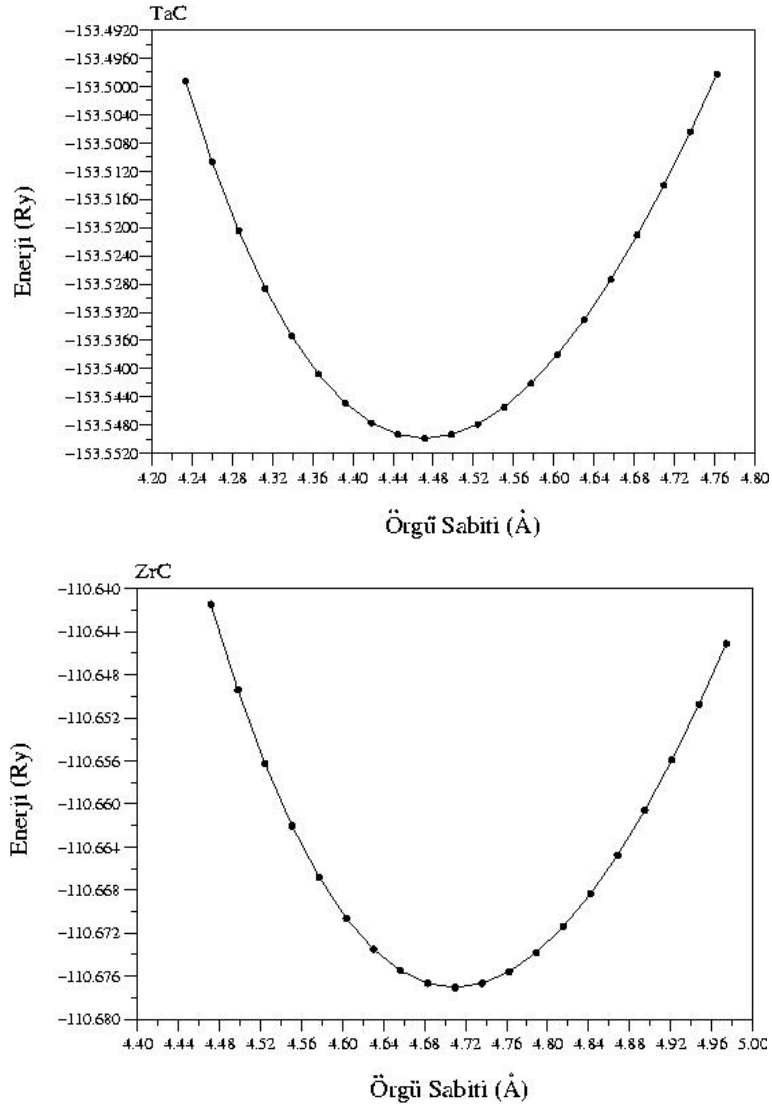
Örgü sabiti parametresine ek olarak hacim modüllerinin ve onların basınca göre türevleri aşağıdaki Murnaghan [82] eşitlikleri kullanılarak elde edilmiştir.

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

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



Şekil-4.1. HfC, TiC ve NbC geçiş metali karbürleri için Enerji - Örgü sabiti grafikleri



Şekil-4.2. TaC ve ZrC geçiş metali karbürleri için Enerji - Örgü sabiti grafikleri

Tablo 4.1’de çalışılan geçiş metali karbürlerinin 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 de arttıkça hacim modülü değerleri küçülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü örgü sabiti değerleri arttıkça atomlar arası uzaklık artmakta böylece maddenin sertliği ve hacim modülü azalmaktadır. Daha önce söylediğimiz gibi bu materyaller kovalent yapıdaki kristaller gibi oldukça serttirler. En sert maddelerden biri olarak bilinen elmasın

hacim modülü 4.42 Mbar'dır. Genel olarak geçiş metali karbürlerinin bulk modüllerinin ortalama değeri 2.7 Mbar olduğundan sertlikleri elmasan fazla farklı değildir. Hesaplanan bulk modülü değerleri HfC için 2.28, TiC için 2.77, NbC için 2.95, TaC için 3.20 ve ZrC için 2.20 Mbar 'dır. Bu değerler deneysel bulgular olan 2.63, 2.4, 3.31, 3.17 ve 2.65 Mbar değerleri ile uyum içindedir[72,4,73,75,76]. Özellikle TaC için deneysel bulgularla uyum oldukça iyidir. Teorik ve deneysel sonuçlar arasındaki fark bu iki geçiş metali için % 1 'in altındadır. Hacim modülünün basınca göre türevi (B'); 3.88 (HfC), 3.90 (TiC), 4.16 (NbC), 4.14 (TaC) ve 4.05 (ZrC) olarak bulunmuştur. Yaptığımız araştırmalarda hacim modülünün basınca göre türevi için hiçbir deneysel bulguya rastlanmamıştır. Fakat TiC, NbC ve TaC için teorik çalışmalar mevcuttur. Bu geçiş metalleri için bizim sonuçlarımız daha önceki teorik bulgularla uyum içindedir.

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

Geçiş metali karbürü	a (Å)	B (Mbar)	B'	Kaynaklar
HfC				
Bu Çalışma	4.64	2.282	3.88	
Teorik (LDA)	4.64	2.627	-	[77]
Teorik (GGA)	4.653	2.430	-	[78]
Teorik (GGA)	4.651	2.380	-	[36]
Teorik	4.65	2.480		[79]
Deneyysel	4.639	2.630	-	[72]
Deneyysel	4.644	-	-	[19]
TiC				
Bu Çalışma	4.26	2.765	3.90	
Teorik (LDA)	4.27	2.770	-	[77]
Teorik (LDA)	4.38	2.670	-	[78]
Teorik (LDA)	4.25	2.700	-	[36]
Teorik (GGA)	4.35	2.730	4.30	[79]
Teorik (GGA)	4.33	2.520	-	[72]
Deneyysel	4.33	2.400	-	[19]
Deneyysel	4.33	2.400	-	[80]
NbC				
Bu Çalışma	4.48	2.951	4.16	
Teorik	4.44	3.26	-	[77]
Teorik	4.476	3.01	-	[78]
Teorik (LDA)	4.43	3.28	4.88	[36]
Teorik (GGA)	4.49	2.93	4.56	[36]
Deneyysel	4.470	3.02	-	[79]
Deneyysel	4.471	3.31	-	[72]
TaC				
Bu Çalışma	4.47	3.201	4.14	
Teorik	4.47	3.24	-	[77]
Teorik	4.46	3.42	-	[78]
Teorik (LDA)	4.39	3.97	3.64	[36]
Teorik (GGA)	4.48	3.18	4.34	[36]
Deneyysel	4.46	-	-	[79]
Deneyysel	-	3.17	-	[72]
ZrC				
Bu Çalışma	4.71	2.195	4.05	
Teorik	4.699	2.22	-	[77]
Teorik	4.66	2.39	-	[78]
Deneyysel	4.698	-	-	[36]
Deneyysel	-	2.65	-	[79]

BÖLÜM 5. ELEKTRONİK ÖZELLİKLER

Teknolojik olarak oldukça önemli olan geçiş metali karbürlerinin elektronik özellikleri bu kısımda incelenmiştir. Kayatuzu (Sodyum Klorür-NaCl) yapıda kristalleşen bu materyallerin elektronik özellikleri incelenirken, her birinin elektronik dizilimine göre değerlik elektronları belirlenmiştir. Bu metalleri oluşturan elementler için elektronik dizilimler, $^{72}\text{Hf}:[\text{Xe}]4f^{14}5d^26s^2$, $^{22}\text{Ti}:[\text{Ar}]3d^24s^2$, $^{41}\text{Nb}:[\text{Kr}]4d^45s^1$, $^{73}\text{Ta}:[\text{Xe}]4f^{14}5d^36s^2$, $^{40}\text{Zr}:[\text{Kr}]4d^25s^2$ ve $^6\text{C}:1s^22s^22p^2$ şeklindedir. HfC için yapılan hesaplamalarda; Hf için 4 ve C için 4 değerlik elektronu alınarak, TiC ve ZrC için yapılan hesaplamalarda; Ti(Zr) için 12 ve C için 4 değerlik elektronu alınarak ve son olarak NbC ve TaC için yapılan hesaplamalarda; Nb(Ta) için 13 ve C için 4 değerlik elektronu alınarak sonuçlar elde edilmiştir.

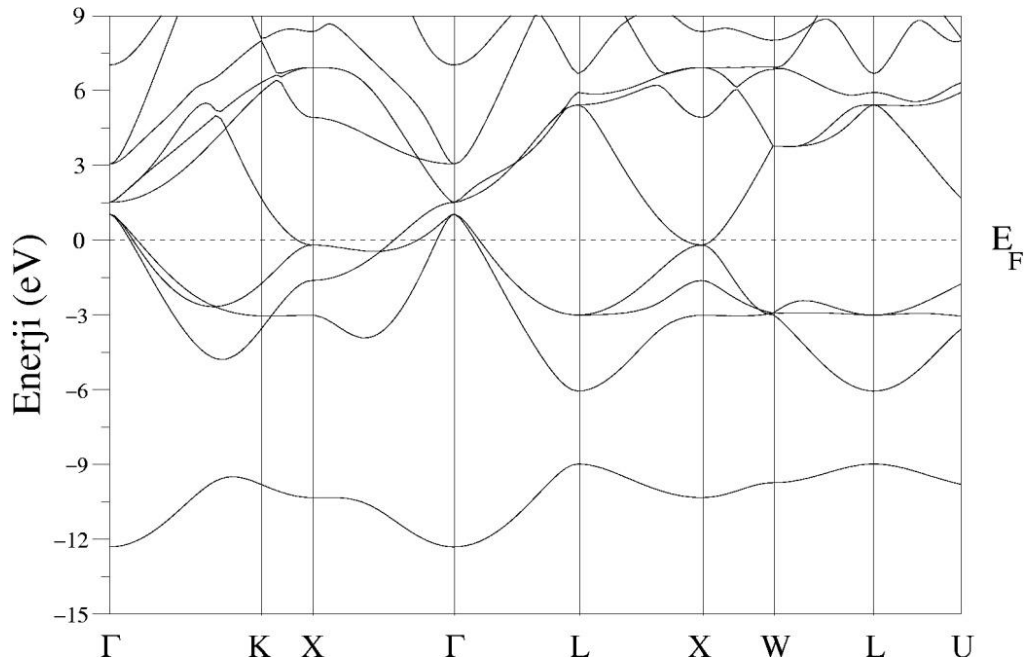
Şimdi sırayla bu materyallerin elektronik özelliklerini inceleyelim:

5.1. HfC'nin Elektronik Özellikleri

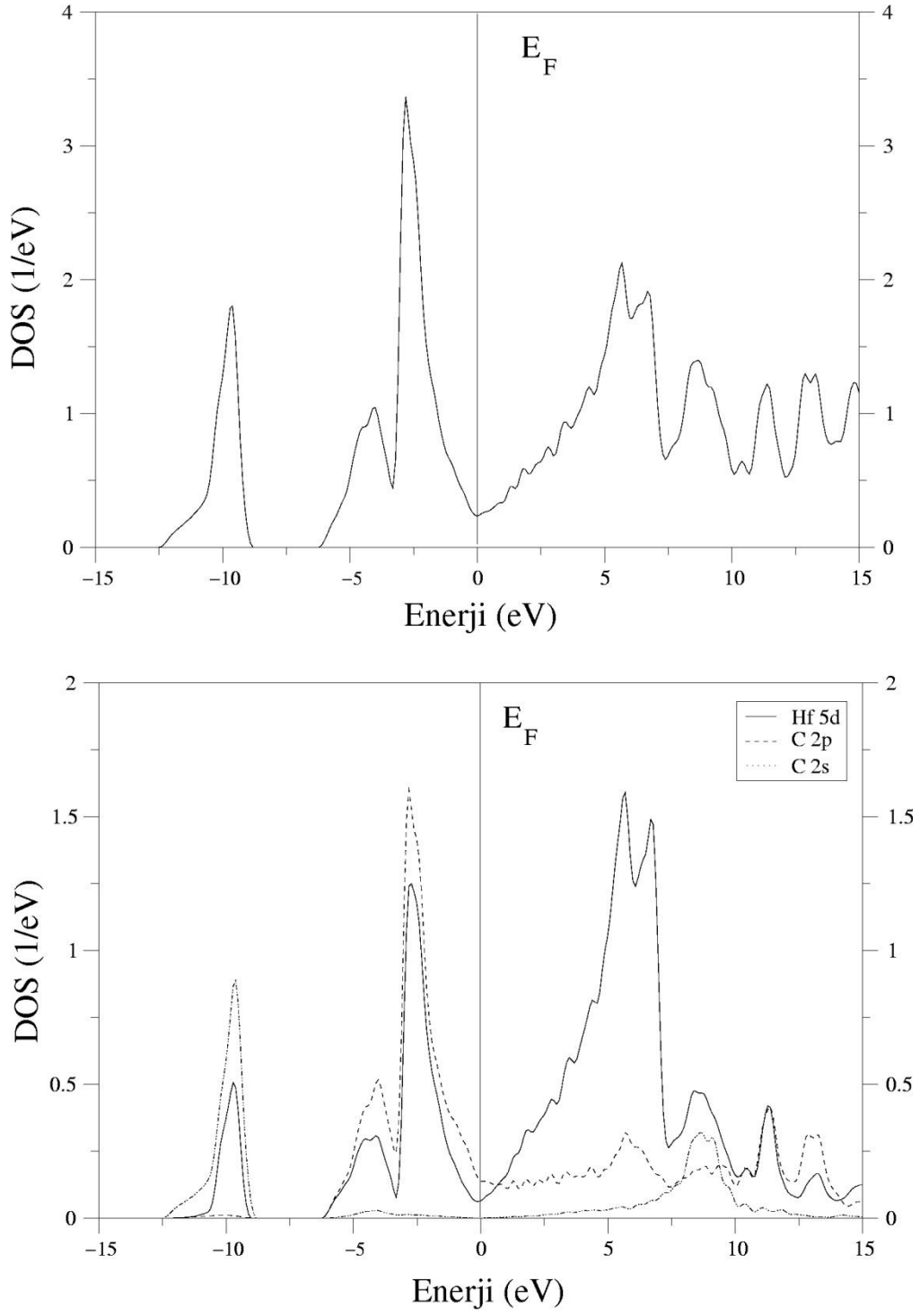
HfC için hesaplanan elektronik bant yapısı grafiği Şekil 5.1'de görülmektedir. Grafikte Fermi enerji düzeyi sıfır noktası olarak seçilmiştir. Grafikten de açıkça görüldüğü gibi değerlik ve iletkenlik bantları Fermi seviyesini kesmektedir. Bu durum $\Gamma - X$ ve $\Gamma - L$ simetri yönlerinde oldukça belirgindir. Hem değerlik hem de iletkenlik bantlarının X simetri noktasında kesiştikleri görülmektedir. Bu durum incelenen materyalin metalik yapıda olduğunun bir göstergesidir.

HfC'nin elektronik bant yapısına karşılık gelen toplam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Üstteki grafik toplam durum yoğunluğunu gösterirken diğer grafik parçalı durum yoğunluğun göstermektedir. Toplam durum yoğunluğu grafiğinde Fermi seviyesinin yaklaşık -3 eV altında oluşan pik L - X ve

L - U simetri yönlerinde bulunan bandın düz olmasından kaynaklanmaktadır. -10 eV civarındaki pik ise C 2s durumlarından ortaya çıkmaktadır. Son olarak Fermi seviyesinin üstünde yaklaşık +5eV civarındaki pikte ise Hf'nin 5d durumlarının baskın olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 5.1. HfC için elektronik bant yapısı grafiği

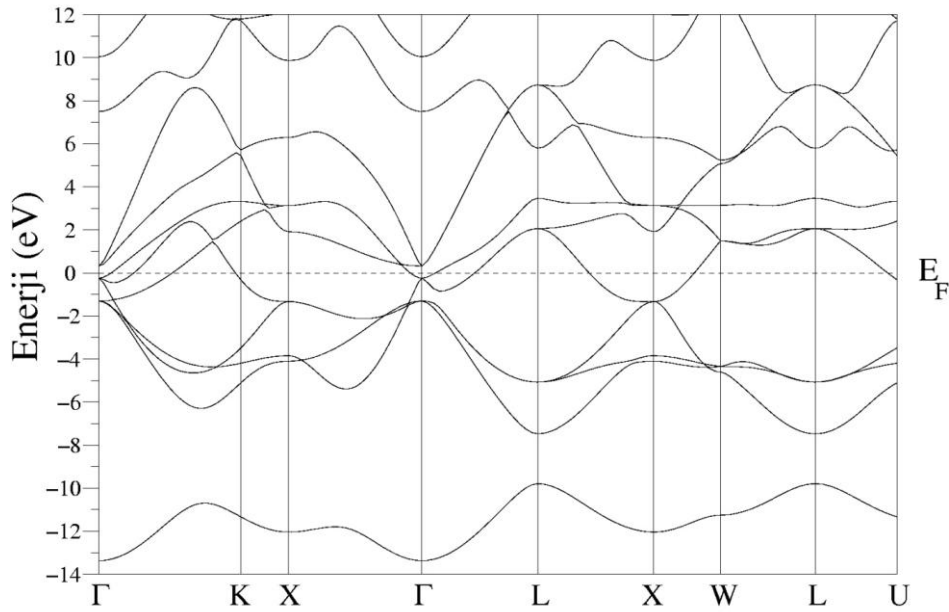


Şekil 5.2. HfC için toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri.

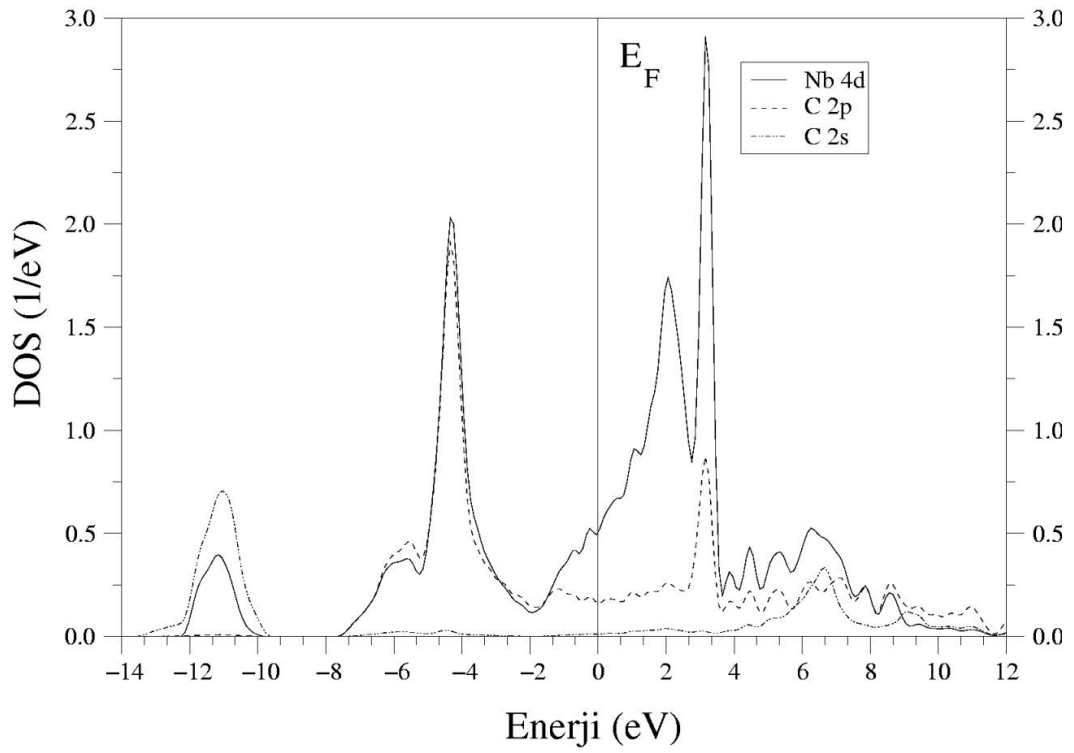
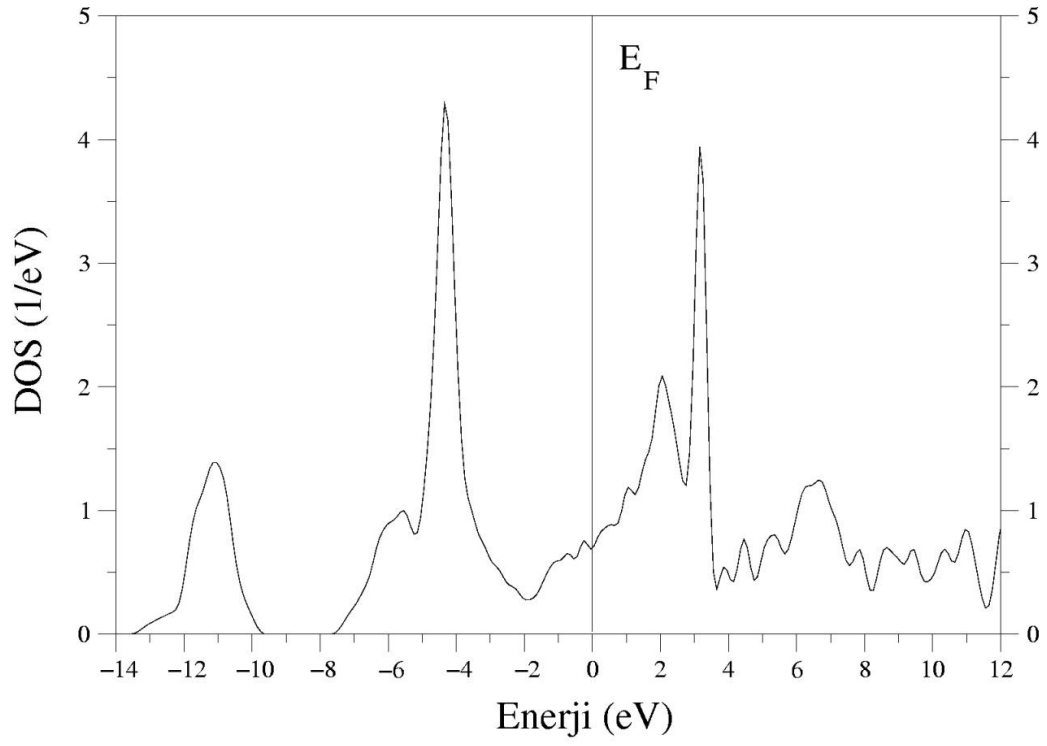
5.2. NbC'nin Elektronik Özellikleri

NbC için hesaplanan elektronik bant yapısı grafiği Şekil 5.3'de görülmektedir. Grafikte Fermi enerji düzeyi sıfır noktası olarak seçilmiştir. Grafikten de açıkça görüldüğü gibi değerlik ve iletkenlik bantları Fermi seviyesini kesmektedir. Bu durum $\Gamma-L$ ve $L-X$ simetri yönlerinde oldukça belirgindir. Hem değerlik hem de iletkenlik bantlarının X simetri noktasında kesiştikleri görülmektedir. Bu durum incelenen materyalin metalik yapıda olduğunun bir göstergesidir.

NbC'nin elektronik bant yapısına karşılık gelen toplam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri Şekil 5.4'de gösterilmiştir. Üstteki grafik toplam durum yoğunluğunu gösterirken diğer grafik parçalı durum yoğunluğun göstermektedir. Toplam durum yoğunluğu grafiğinde Fermi seviyesinin yaklaşık -5 eV altında oluşan pik X-W-L simetri yönlerinde bulunan bandın düz olmasından kaynaklanmaktadır. -11 eV civarındaki pik ise C 2s durumlarından ortaya çıkmaktadır. Son olarak Fermi seviyesinin üstünde yaklaşık +3eV civarındaki pikte ise Nb'nin 4d durumlarının baskın olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 5.3. NbC için elektronik bant yapısı grafiği

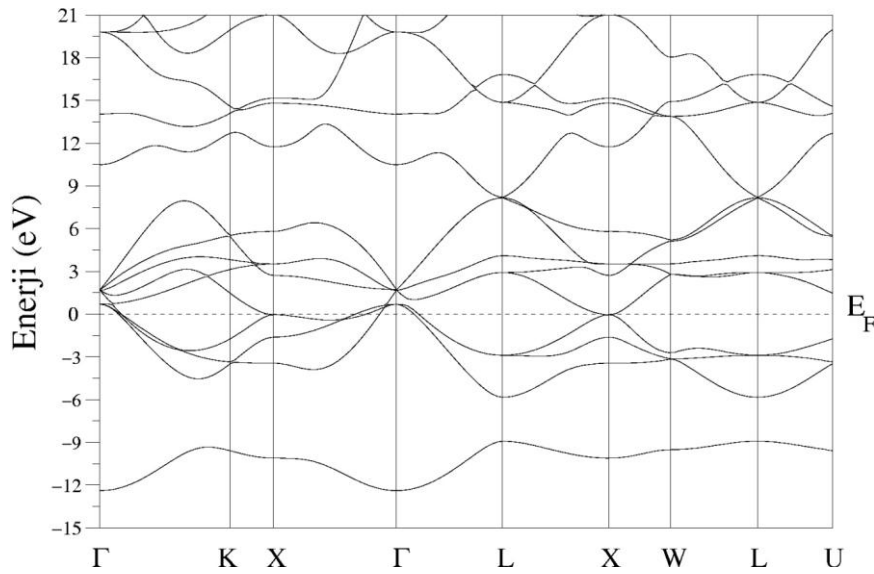


Şekil 5.4. NbC için toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri

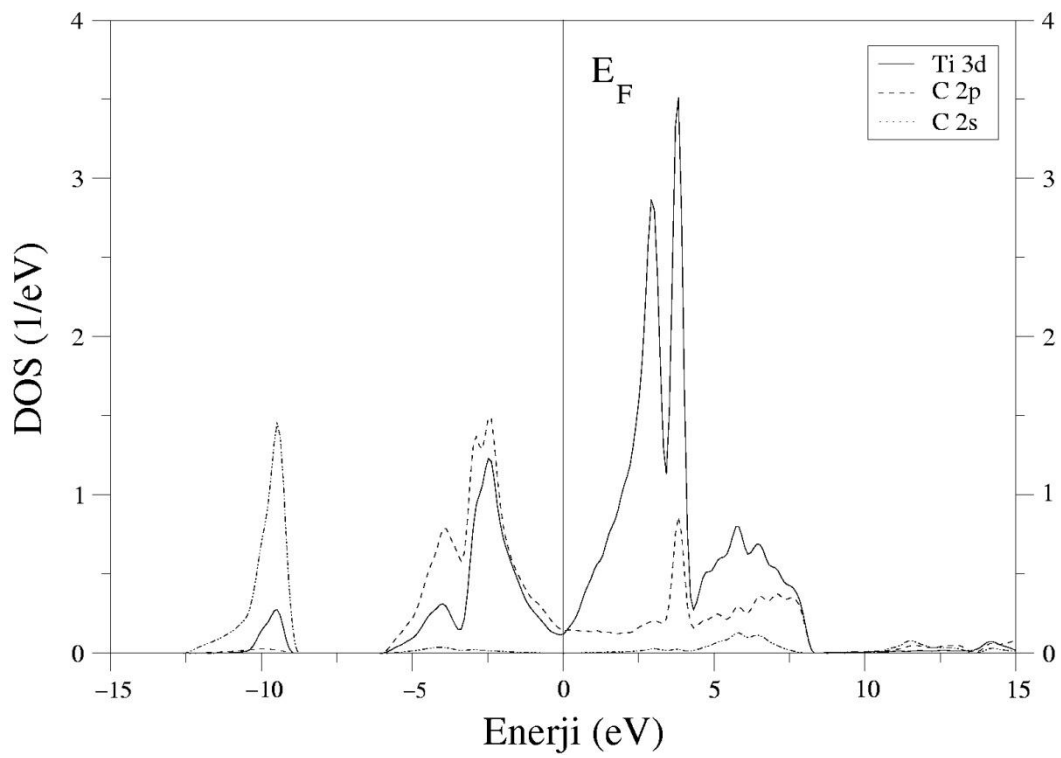
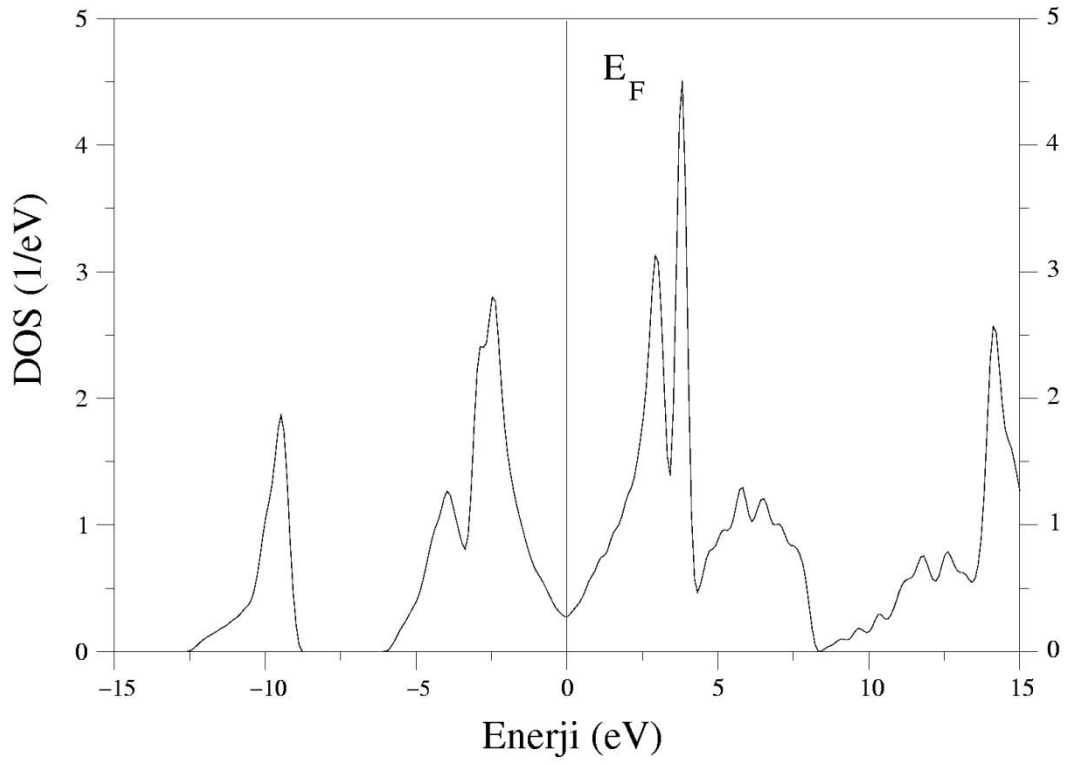
5.3. TiC'nin Elektronik Özellikleri

TiC için hesaplanan elektronik bant yapısı grafiği Şekil 5.5'de görülmektedir. Grafikte Fermi enerji düzeyi sıfır noktası olarak seçilmiştir. Grafikten de açıkça görüldüğü gibi değerlik ve iletkenlik bantları Fermi seviyesini kesmektedir. Bu durum $\Gamma-X$ ve $\Gamma-L$ simetri yönlerinde oldukça belirgindir. Hem değerlik hem de iletkenlik bantlarının X simetri noktasında kesiştikleri görülmektedir. Bu durum incelenen materyalin metalik yapıda olduğunun bir göstergesidir.

TiC'nin elektronik bant yapısına karşılık gelen toplam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri Şekil 5.6'da gösterilmiştir. Üstteki grafik toplam durum yoğunluğunu gösterirken diğer grafik parçalı durum yoğunluğun göstermektedir. Toplam durum yoğunluğu grafiğinde Fermi seviyesinin yaklaşık -2.5 eV altında oluşan pik X-W-L simetri yönlerinde bulunan bandın düz olmasından kaynaklanmaktadır. -10 eV civarındaki pik ise C 2s durumlarından ortaya çıkmaktadır. Son olarak Fermi seviyesinin üstünde yaklaşık +2.5eV civarındaki pik X-W-L simetri yönlerinde bulunan bandın düz olmasından kaynaklanmakta olup, yaklaşık +4eV civarındaki pikte ise Ti'nin 3d durumlarının baskın olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 5.5. TiC için elektronik bant yapısı grafiği

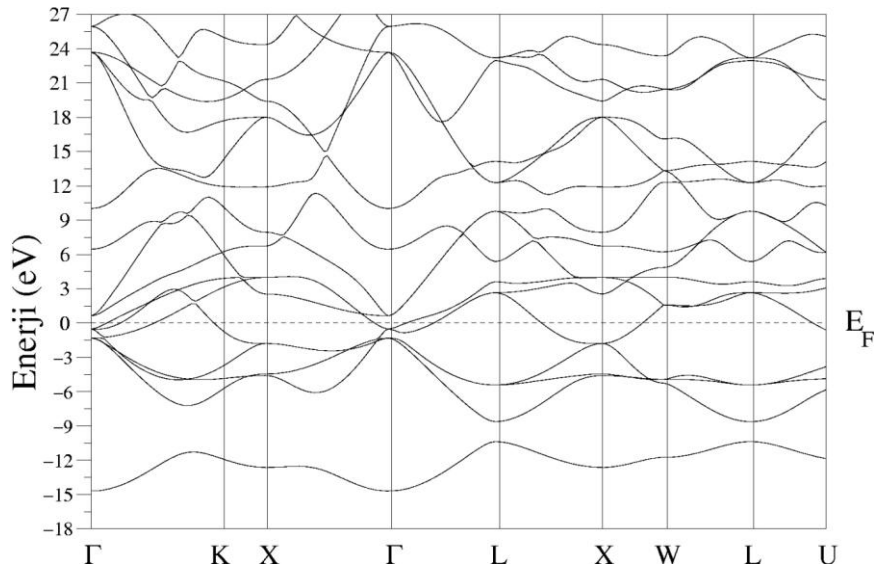


Şekil 5.6. TiC için toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri.

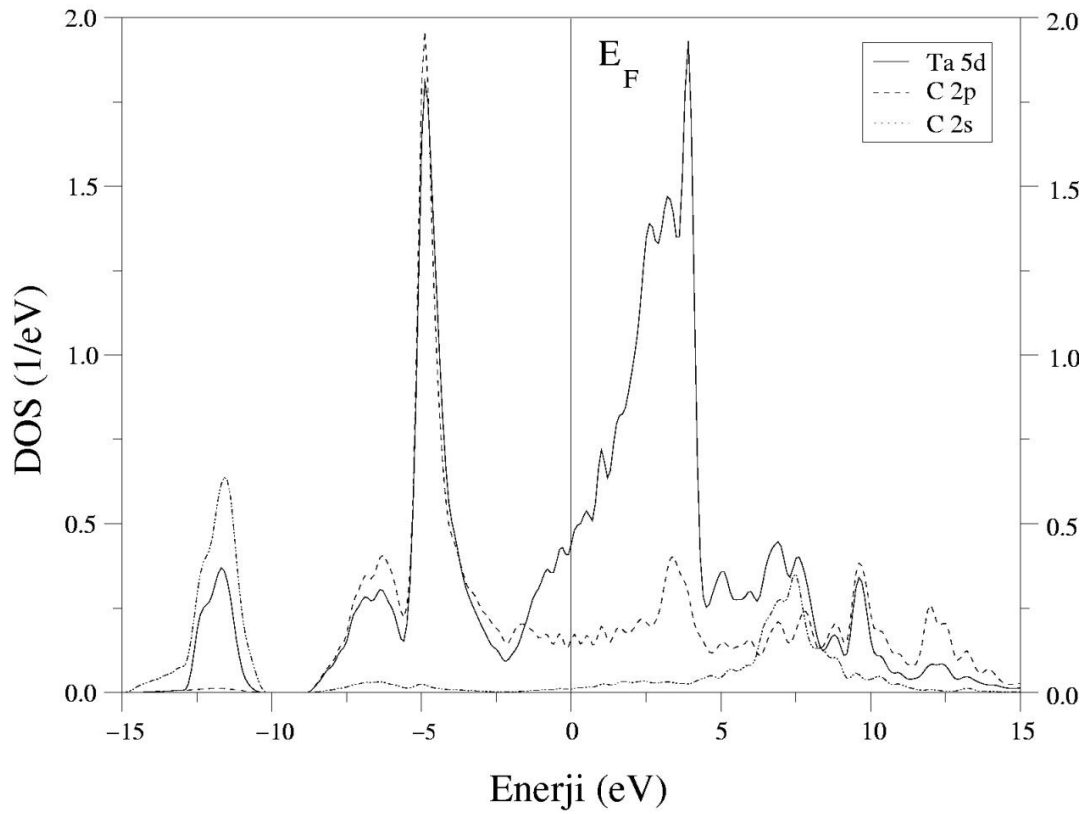
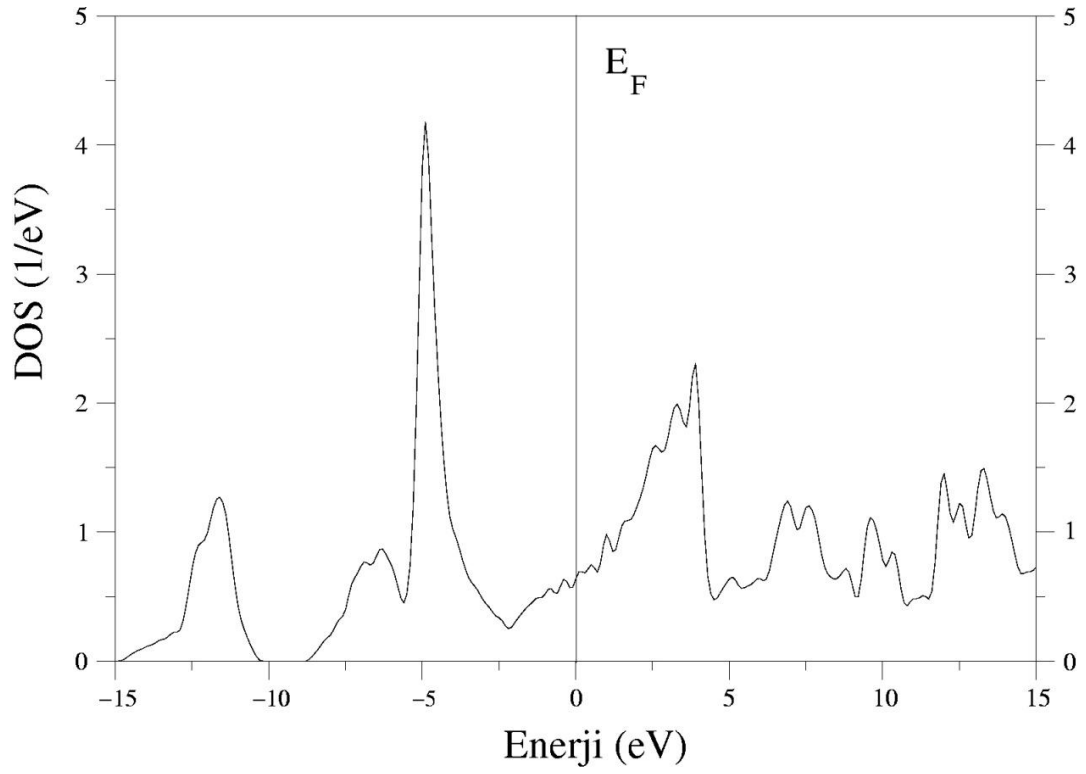
5.4. TaC'nin Elektronik Özellikleri

TaC için hesaplanan elektronik bant yapısı grafiği Şekil 5.7'de görülmektedir. Grafikte Fermi enerji düzeyi sıfır noktası olarak seçilmiştir. Grafikten de açıkça görüldüğü gibi değerlik ve iletkenlik bantları Fermi seviyesini kesmektedir. Bu durum $\Gamma-L$ ve $L-X$ simetri yönlerinde oldukça belirgindir. Hem değerlik hem de iletkenlik bantlarının X simetri noktasında kesiştikleri görülmektedir. Bu durum incelenen materyalin metalik yapıda olduğunun bir göstergesidir.

TaC'nin elektronik bant yapısına karşılık gelen toplam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri Şekil 5.8'de gösterilmiştir. Üstteki grafik toplam durum yoğunluğunu gösterirken diğer grafik parçalı durum yoğunluğun göstermektedir. Toplam durum yoğunluğu grafiğinde Fermi seviyesinin yaklaşık -5 eV altında oluşan pik $X-W-L$ simetri yönlerinde bulunan bandın düz olmasından kaynaklanmaktadır. -12 eV civarındaki pik ise C 2s durumlarından ortaya çıkmaktadır. Son olarak Fermi seviyesinin üstünde yaklaşık +4eV civarındaki pikte ise Ta'nın 5d durumlarının baskın olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 5.7. TaC için elektronik bant yapısı grafiği

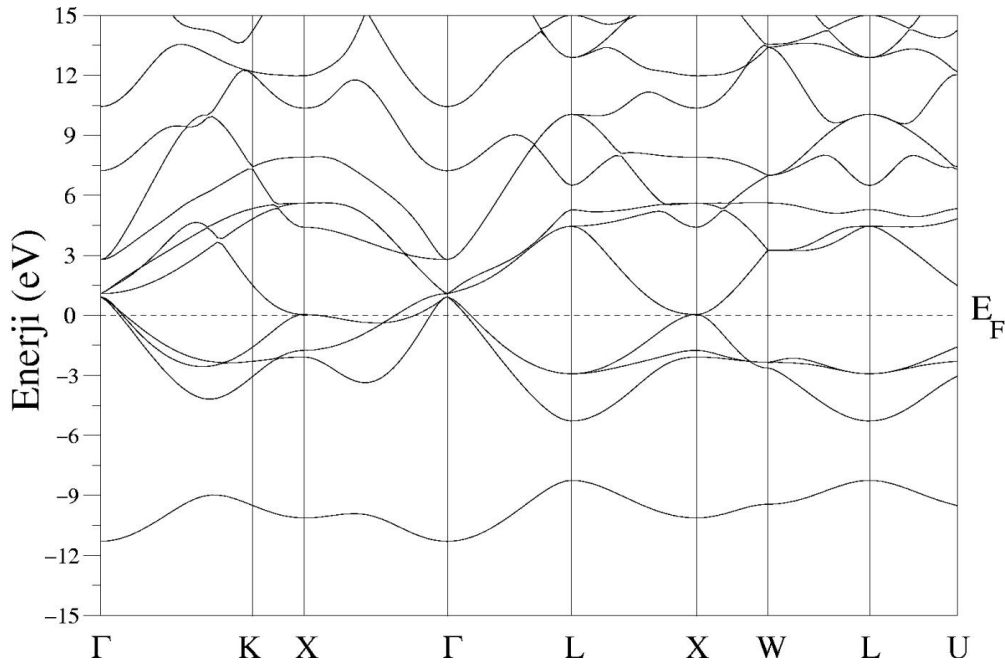


Şekil 5.8. TaC için toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri

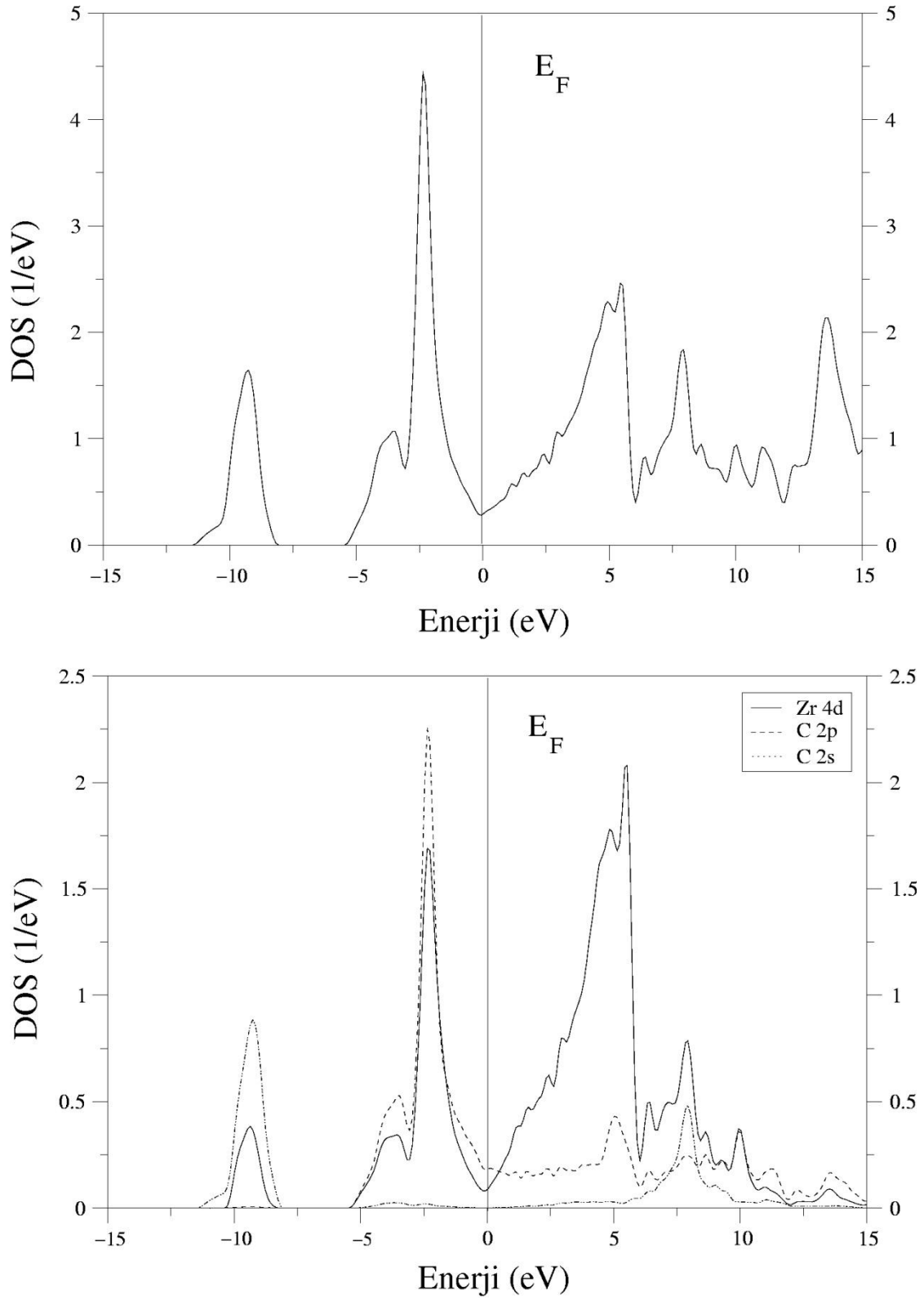
5.5. ZrC'nin Elektronik Özellikleri

ZrC için hesaplanan elektronik bant yapısı grafiği Şekil 5.9'da görülmektedir. Grafikte Fermi enerji düzeyi sıfır noktası olarak seçilmiştir. Grafikten de açıkça görüldüğü gibi değerlik ve iletkenlik bantları Fermi seviyesini kesmektedir. Bu durum $\Gamma-X$ ve $\Gamma-L$ simetri yönlerinde oldukça belirgindir. Hem değerlik hem de iletkenlik bantlarının X simetri noktasında kesiştikleri görülmektedir. Bu durum incelenen materyalin metalik yapıda olduğunun bir göstergesidir.

ZrC'nin elektronik bant yapısına karşılık gelen toplam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri Şekil 5.10'da gösterilmiştir. Üstteki grafik toplam durum yoğunluğunu gösterirken diğer grafik parçalı durum yoğunluğun göstermektedir. Toplam durum yoğunluğu grafiğinde Fermi seviyesinin yaklaşık -2.5 eV altında oluşan pik X-W-L simetri yönlerinde bulunan bandın düz olmasından kaynaklanmaktadır. -9 eV civarındaki pik ise C 2s durumlarından ortaya çıkmaktadır. Son olarak Fermi seviyesinin üstünde yaklaşık +5eV civarındaki pikte ise Zr'nin 4d durumlarının baskın olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 5.9. ZrC için elektronik bant yapısı grafiği



Şekil 5.10. ZrC için toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri

BÖLÜM 6. TİTREŞİM ÖZELLİKLERİ

6.1. İncelenen Geçiş Metali Karbürlerinin Titreşim Özellikleri

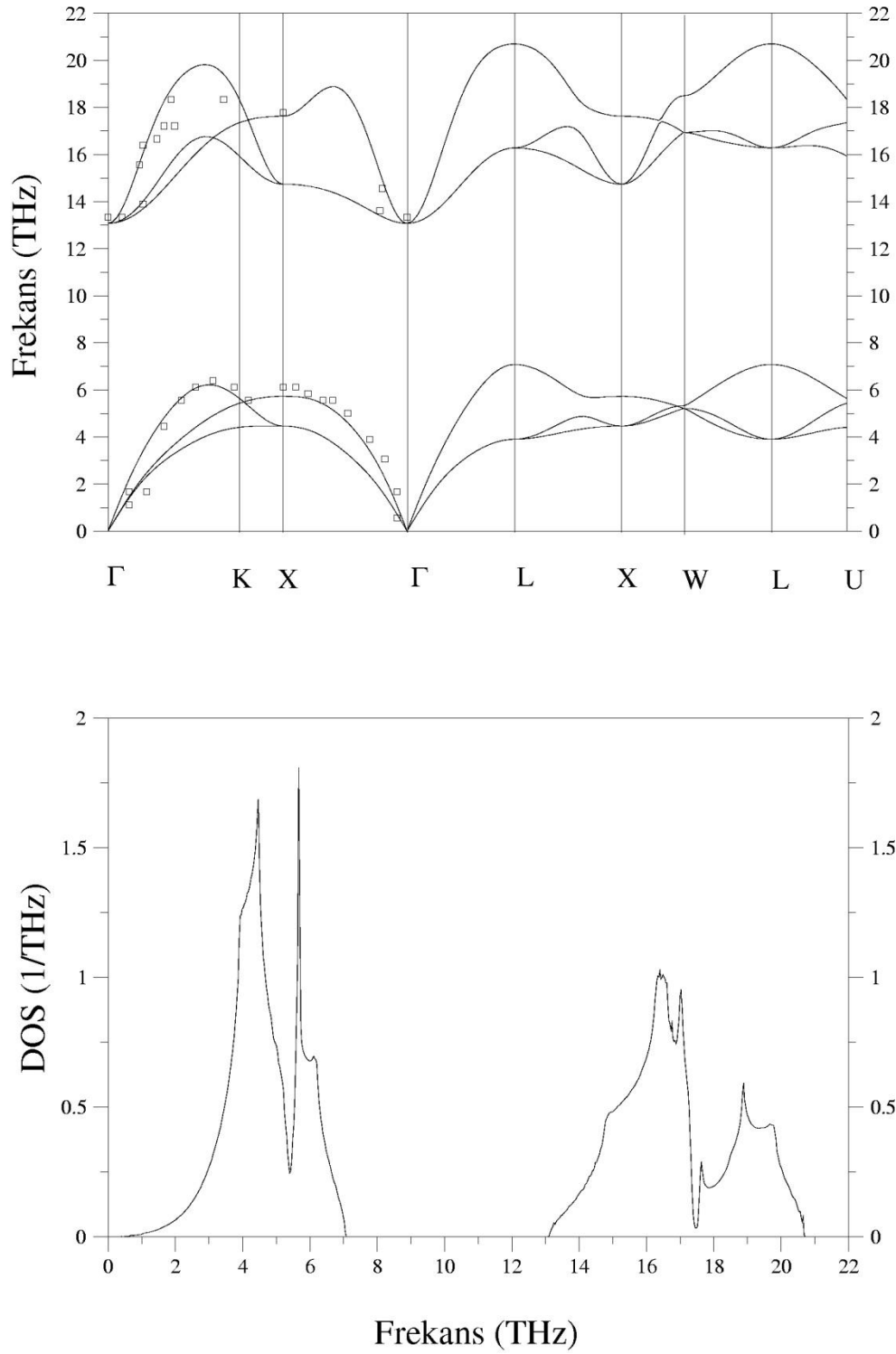
Bu kısımda kayatuzu yapıda kristalleşen geçiş metali karbürlerinin titreşim özellikleri incelenmiştir. İlkel birim hücre iki atom içerdiğinden dolayı, seçilen herhangi bir q noktası için altı tane titreşim fonon modu vardır. Bu frekansların üç tanesi akustik, üç tanesi ise optik modlardır. Akustik modların 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 olarak dejeneredir. Bu yüzden, bu yönlerde frekansların sadece dört farklı değeri vardır. [110] yönünde enine modlar dejenerere değildir ve böylece bu yönde altı farklı frekans vardır.

Şimdi sırayla bu materyallerin titreşim özelliklerini inceleyelim:

6.1.1. HfC'nin titreşim özellikleri

HfC kristalinin hesaplanan hacim fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrisi Şekil 6.1'de verilmiştir.

Fonon dispersiyonu grafiğinde elde edilen sonuçlar daha önceki deneysel verilerle [78] karşılaştırılmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi hesaplamaların deneysel verilerle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu uyum $\Gamma-X$ yönü boyunca boyuna akustik fononlarda daha net olarak görülmektedir.



Şekil 6.1. HfC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği. Boş karelerle gösterilen deneysel sonuçlar referans [78]'dan alınmıştır

Grafiğe bakıldığında boyuna optik (LO) ve enine optik (TO) fonon modlarının Brillouin bölge merkezinde aynı frekans değerinde olduğu görülür. Bu durum

metalik bir kristalin önemli bir özelliğidir. Bölge merkezinde hesaplanan frekans değeri 13.1 THz'dir. Bu sonuç deneysel 13.3 THz sonucu ile son derece uyumludur. Fonon spektrumunun Hf ile C arasındaki büyük kütle farkından dolayı iki parçaya bölündüğü görülür. Bu durumda 13.0'dan 21.0 THz'e kadar frekans bölgesinde optik modlar, 0- 7.0 THz'e kadarki frekans bölgesinde ise akustik modlar dağılmıştır. Böylece, akustik ve optik fonon modları arasında 6 THz'lik bir boşluk vardır. Bu boşluğun varlığı yüzey dinamiği için çok önemlidir. Çünkü sadece tam olarak yerleşmiş yüzey fonon modları bu boşluk bölgesinde bulunabilir. Bölge merkezinden uzakta, LO fonon dalı $\Gamma-X$, $\Gamma-K$ ve $\Gamma-L$ simetri yönleri boyunca oldukça dispersiftir. Bu dispersiyonun genişliği sırasıyla 4.56, 5.24 ve 7.63 THz olarak belirlenmiştir. TO fonon modunun LO fonon moduna göre daha az dispersiyon gösterdiği görülmektedir.

Şekil 6.1'de fonon durum yoğunluğu grafiğinde X bölge sınırı yakınında enine akustik (TA) ve boyuna akustik (LA) modların düzlüğünden dolayı ortaya çıkan 4.6 ve 5.7 THz'de iki keskin pik vardır. Fakat, dispersiyon gösterdiklerinden dolayı optik fonon modları için çok keskin pikler görülmemektedir. Eğride 16.0 ve 19.0 THz aralığındaki pikler sırasıyla TO ve LO fonon modları ile ilişkilidir.

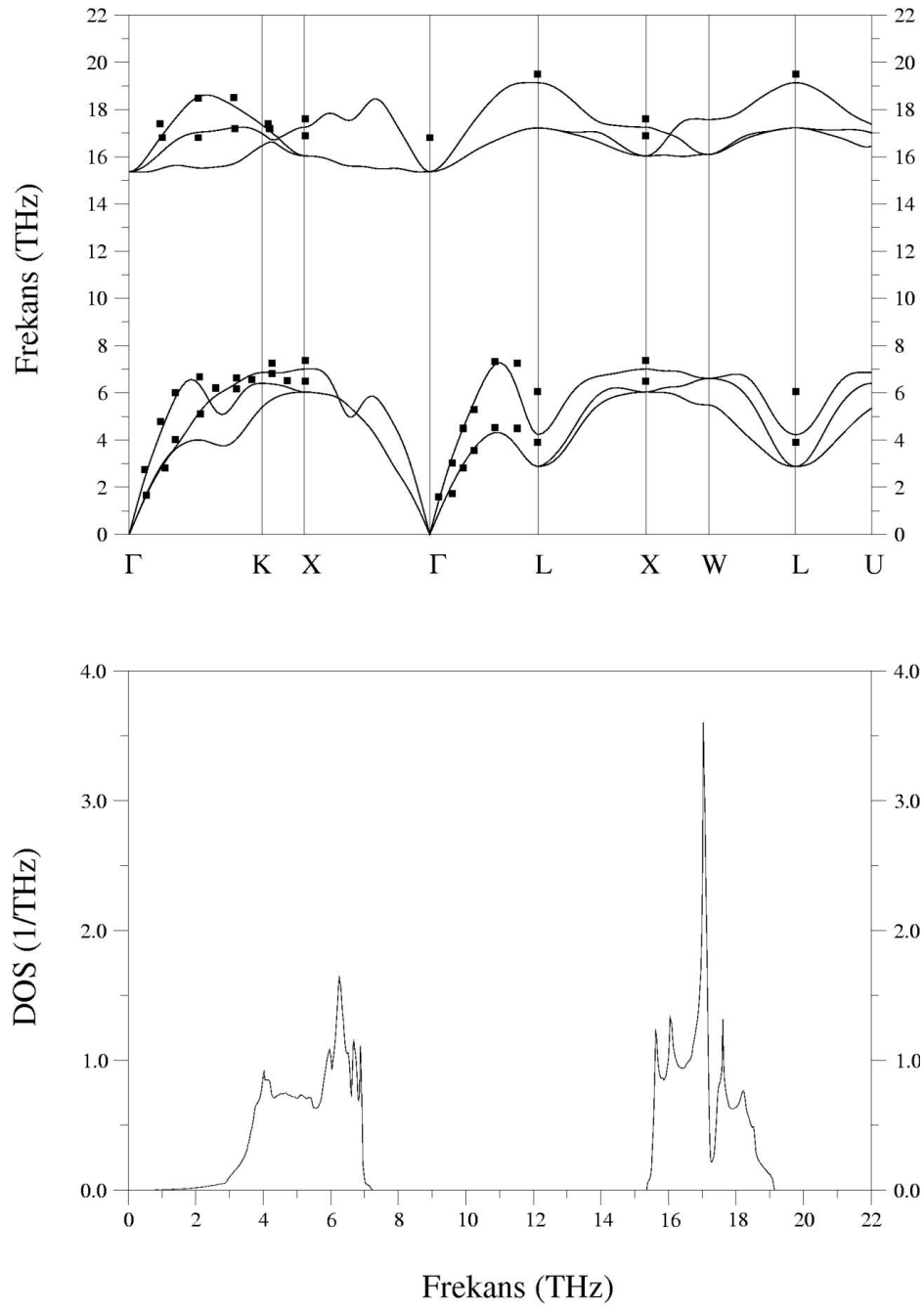
Γ , X ve L yüksek simetri noktalarında hesaplanmış fonon frekansları ile daha önceki deneysel [20] ve teorik [23, 36, 83] sonuçlar Tablo 6.1'de listelenmiştir. Hesaplanan frekansların deneysel sonuçlardan sapması maksimum 0.2 THz'dir. Teorik sonuçlarla da son derece iyi bir uyum göze çarpmaktadır.

Tablo 6.1. HfC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında önceki teorik (Ab initio, rijid shell model (RSM), double shell model (DSM)) ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması. Birimler THz olarak alınmıştır

HfC	Γ_{TO}	Γ_{LO}	X_{TA}	X_{LA}	X_{TO}	X_{LO}	L_{TA}	L_{LA}	L_{TO}	L_{LO}
Bu Çalışma	13.10	13.10	4.46	5.73	14.74	17.63	3.90	7.08	16.28	20.71
Teorik (Ab initio)[36]	13.02	13.02	4.73	5.92	15.00	17.36	3.95	7.10	16.57	21.00
Teorik (RSM) [83]	13.44	13.44	4.65	6.21	14.48	18.00	3.36	6.10	13.34	18.60
Teorik (DSM) [23]	13.05	13.05	4.55	6.25	15.50	17.75	3.78	5.75	15.38	17.00
Deneysel [20]	13.30	13.30	4.55	6.11	-	17.78	-	-	-	-

6.1.2. NbC'nin titreşim özellikleri

NbC kristalinin hesaplanan hacim fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrisi Şekil 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.2. NbC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği. Dolu karelerle gösterilen deneysel sonuçlar referans [20]'dan alınmıştır

Şekilden de görüldüğü gibi hesaplamaların deneysel verilerle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu uyum $\Gamma-L$ yönü boyunca boyuna akustik fononlarda daha net olarak görülmektedir.

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 14.93 THz'dir. Bu sonuç deneysel 16.70 THz sonucu ile son derece uyumludur. Fonon spektrumunun Nb ile C arasındaki kütle farkından dolayı iki parçaya bölündüğü görülür. Bu durumda 15.0'dan 19.0 THz'e kadar frekans bölgesinde optik modlar, 0-7.0 THz'e kadarki frekans bölgesinde ise akustik modlar dağılmıştır. Böylece, akustik ve optik fonon modları arasında 8 THz'lik bir boşluk vardır. Bölge merkezinden uzakta, LO fonon dalı $\Gamma-X$, $\Gamma-K$ ve $\Gamma-L$ simetri yönleri boyunca oldukça dispersiftir. TO fonon modunun LO fonon moduna göre daha az dispersiyon gösterdiği görülmektedir.

Şekil 6.2'de fonon durum yoğunluğu grafiğinde X bölge sınırı yakınında enine akustik (TA) modunun düzlüğünden dolayı ortaya çıkan 4.3 THz civarında keskin bir pik vardır. Eğride 17.2 THz'de oluşan keskin pik L bölge sınırı yakınında enine optik fonon modundan kaynaklanmaktadır.

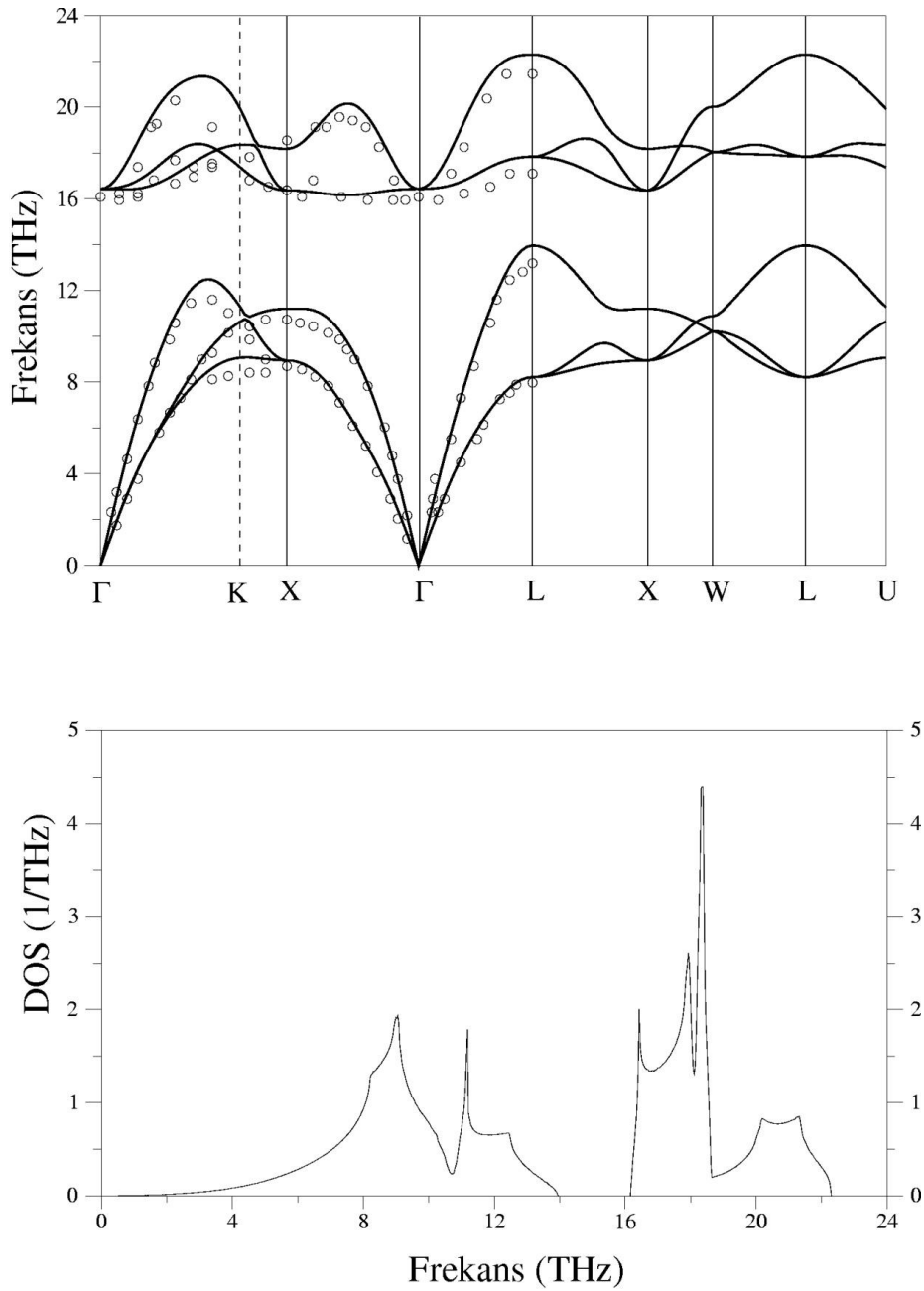
Γ , X ve L yüksek simetri noktalarında hesaplanmış fonon frekansları ile daha önceki deneysel [20] ve teorik [36,85] sonuçlar Tablo 6.2'de listelenmiştir. Hesaplanan frekansların deneysel ve teorik sonuçlarla son derece iyi bir uyum göze çarpmaktadır.

Tablo 6.2. NbC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında önceki teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması. Birimler THz olarak alınmıştır

NbC	Γ_{TO}	Γ_{LO}	X_{TA}	X_{LA}	X_{TO}	X_{LO}	L_{TA}	L_{LA}	L_{TO}	L_{LO}
Bu Çalışma	14.93	14.93	4.35	5.03	15.95	17.25	2.06	3.03	17.22	19.14
Teorik [36]	15.90	15.90	6.12	7.15	16.40	17.54	3.30	4.80	17.6	19.50
Teorik [85]	17.05	17.05	6.37	7.51	17.64	18.65	4.26	6.02	18.82	21.60
Deneysel [20]	16.70	16.70	6.35	7.30	17.20	17.80	4.00	6.00	-	19.20

6.1.3. TiC'nin titreşim özellikleri

TiC kristalinin hesaplanan hacim fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrisi Şekil 6.3'de verilmiştir.



Şekil 6.3. TiC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği. Boş karelerle gösterilen deneysel sonuçlar referans [22]'den alınmıştır

Şekilden de görüldüğü gibi hesaplamaların deneysel verilerle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu uyum $\Gamma-X$ ve $\Gamma-L$ yönü boyunca boyuna akustik fononlarda daha net olarak görülmektedir.

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 16.43 THz'dir. Bu sonuç deneysel 16.30 THz sonucu ile son derece uyumludur. Fonon spektrumunun Ti ile C arasındaki kütle farkından dolayı iki parçaya bölündüğü görülür. Bu durumda 16.00'dan 23.0 THz'e kadar frekans bölgesinde optik modlar, 0-14.00 THz'e kadarki frekans bölgesinde ise akustik modlar dağılmıştır. Böylece, akustik ve optik fonon modları arasında 2 THz'lik bir boşluk vardır. Bölge merkezinden uzakta, LO fonon dalı $\Gamma-X$, $\Gamma-K$ ve $\Gamma-L$ simetri yönleri boyunca oldukça dispersiftir. TO fonon modunun LO fonon moduna göre daha az dispersiyon gösterdiği görülmektedir.

Şekil 6.3'de fonon durum yoğunluğu grafiğinde X bölge sınırı yakınında boyuna akustik (LA) ve enine akustik (TA) modların düzlüğünden dolayı ortaya çıkan 8.9 ve 11 THz'de iki pik vardır. Fakat, dispersiyon gösterdiklerinden dolayı akustik fonon modları için çok keskin pikler görülmemektedir. Eğride 18.2 THz'de oluşan keskin pik X bölge sınırı yakınında boyuna optik fonon modundan kaynaklanmaktadır.

Γ , X ve L yüksek simetri noktalarında hesaplanmış fonon frekansları ile daha önceki deneysel [22] ve teorik [36, 84] sonuçlar Tablo 6.3'de listelenmiştir. Hesaplanan frekansların deneysel sonuçlardan sapması maksimum 0.4 THz'dir. Teorik sonuçlarla da son derece iyi bir uyum göze çarpmaktadır.

Tablo 6.3. TiC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında önceki teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması. Birimler THz olarak alınmıştır

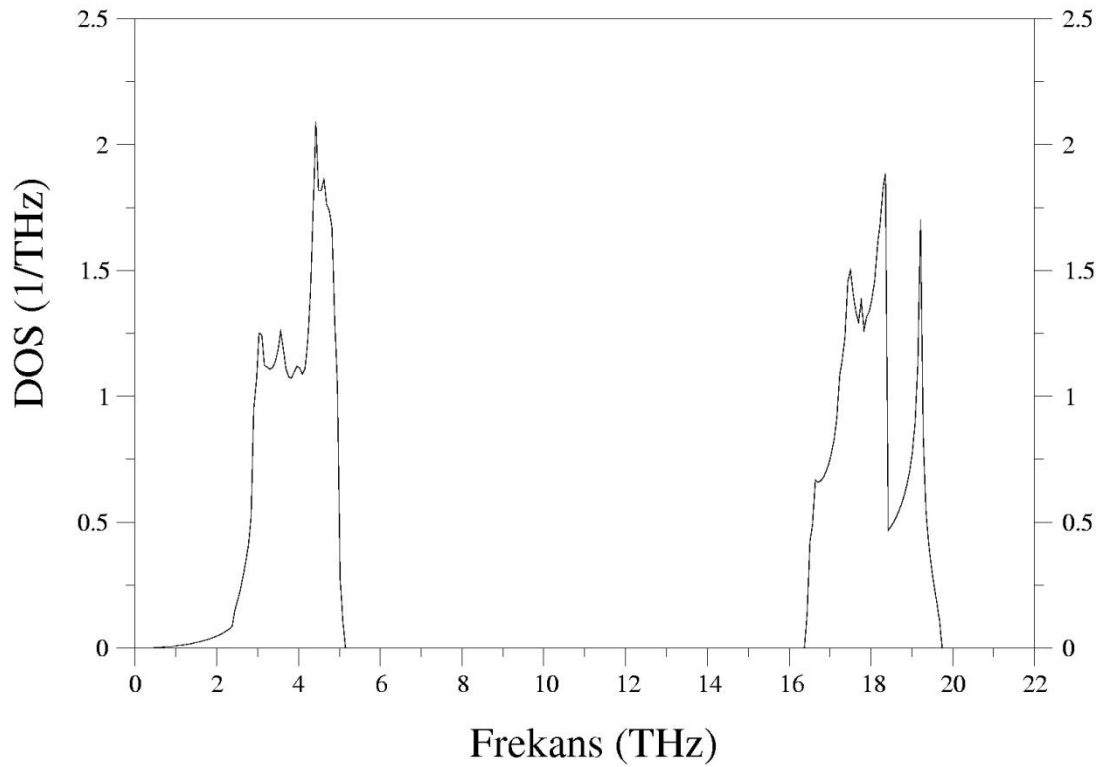
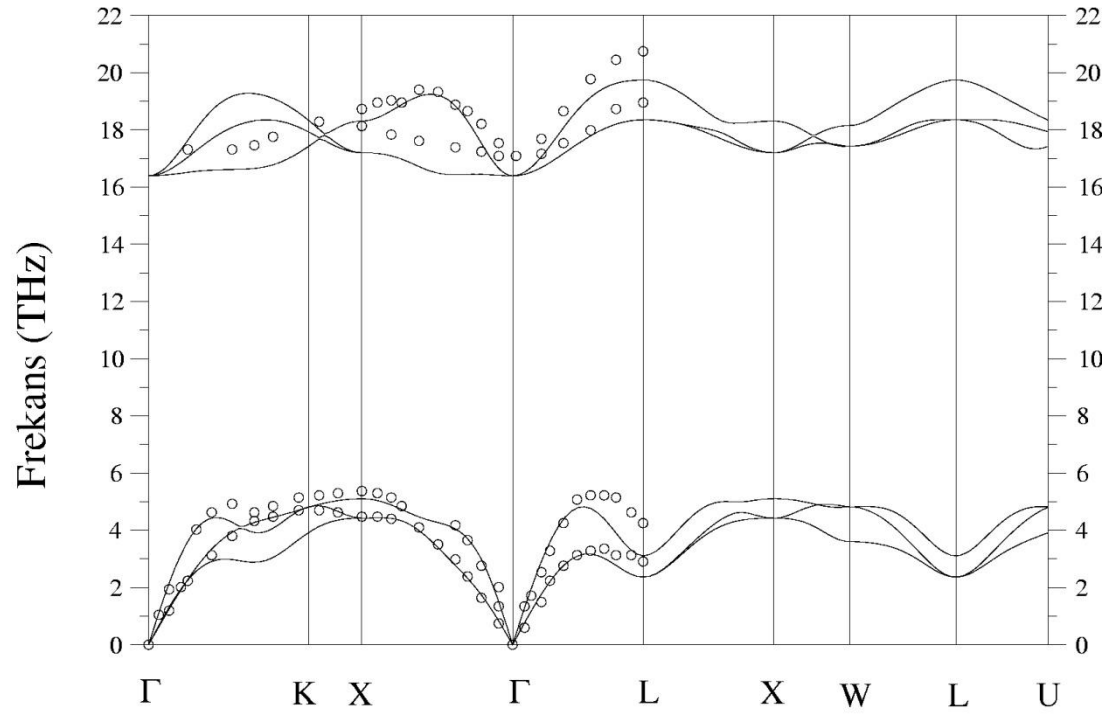
TiC	Γ_{TO}	Γ_{LO}	X_{TA}	X_{LA}	X_{TO}	X_{LO}	L_{TA}	L_{LA}	L_{TO}	L_{LO}
Bu Çalışma	16.43	16.43	8.94	11.20	16.37	18.18	8.21	13.96	17.84	22.29
Teorik [36]	15.60	15.60	8.75	10.80	15.60	17.70	7.90	13.60	17.10	21.66
Teorik [84]	15.60	15.60	8.50	10.70	15.30	17.70	-	-	-	-
Deneysel [22]	16.30	16.30	8.50	10.80	16.50	18.50	8.07	13.35	17.08	21.58

6.1.4. TaC'nin titreşim özellikleri

TaC kristalinin hesaplanan hacim fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrisi Şekil 6.4'de verilmiştir.

Şekilden de görüldüğü gibi hesaplamaların deneysel verilerle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu uyum $\Gamma-X$ ve $\Gamma-L$ yönü boyunca boyuna akustik fononlarda daha net olarak görülmektedir.

Fonon dispersiyonu grafiğinde elde edilen sonuçlar daha önceki deneysel verilerle [85] karşılaştırılmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi hesaplamaların deneysel verilerle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu uyum $\Gamma-X$ yönü boyunca boyuna akustik fononlarda daha net olarak görülmektedir.



Şekil 6.4. TaC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği. Boş karelerle gösterilen deneysel sonuçlar referans [85]'dan alınmıştır

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 16.39 THz'dir. Bu sonuç deneysel 17.8 THz sonucu ile son derece uyumludur. Fonon spektrumunun Ta ile C arasındaki büyük kütle farkından dolayı iki parçaya bölündüğü görülür. Bu durumda 16.0'dan 20.0 THz'e kadar frekans bölgesinde optik modlar, 0- 5.0 THz'e kadarki frekans bölgesinde ise akustik modlar dağılmıştır. Böylece, akustik ve optik fonon modları arasında 11 THz'lik bir boşluk vardır. Bu boşluğun varlığı yüzey dinamiği için çok önemlidir. Çünkü sadece tam olarak yerleşmiş yüzey fonon modları bu boşluk bölgesinde bulunabilir. Bölge merkezinden uzakta, LO fonon dalı $\Gamma-X$, $\Gamma-K$ ve $\Gamma-L$ simetri yönleri boyunca oldukça dispersiftir. TO fonon modunun LO fonon moduna göre daha az dispersiyon gösterdiği görülmektedir.

Şekil 6.4'de fonon durum yoğunluğu grafiğinde X bölge sınırı yakınında enine akustik (TA) ve boyuna akustik (LA) modların düzlüğünden dolayı ortaya çıkan 4.4 ve 5.0 THz'de iki pik vardır. Eğride 18.30 ve 19.7 THz'de oluşan keskin pikler sırasıyla X_{LO} ve L_{LO} fonon modları ile ilişkilidir.

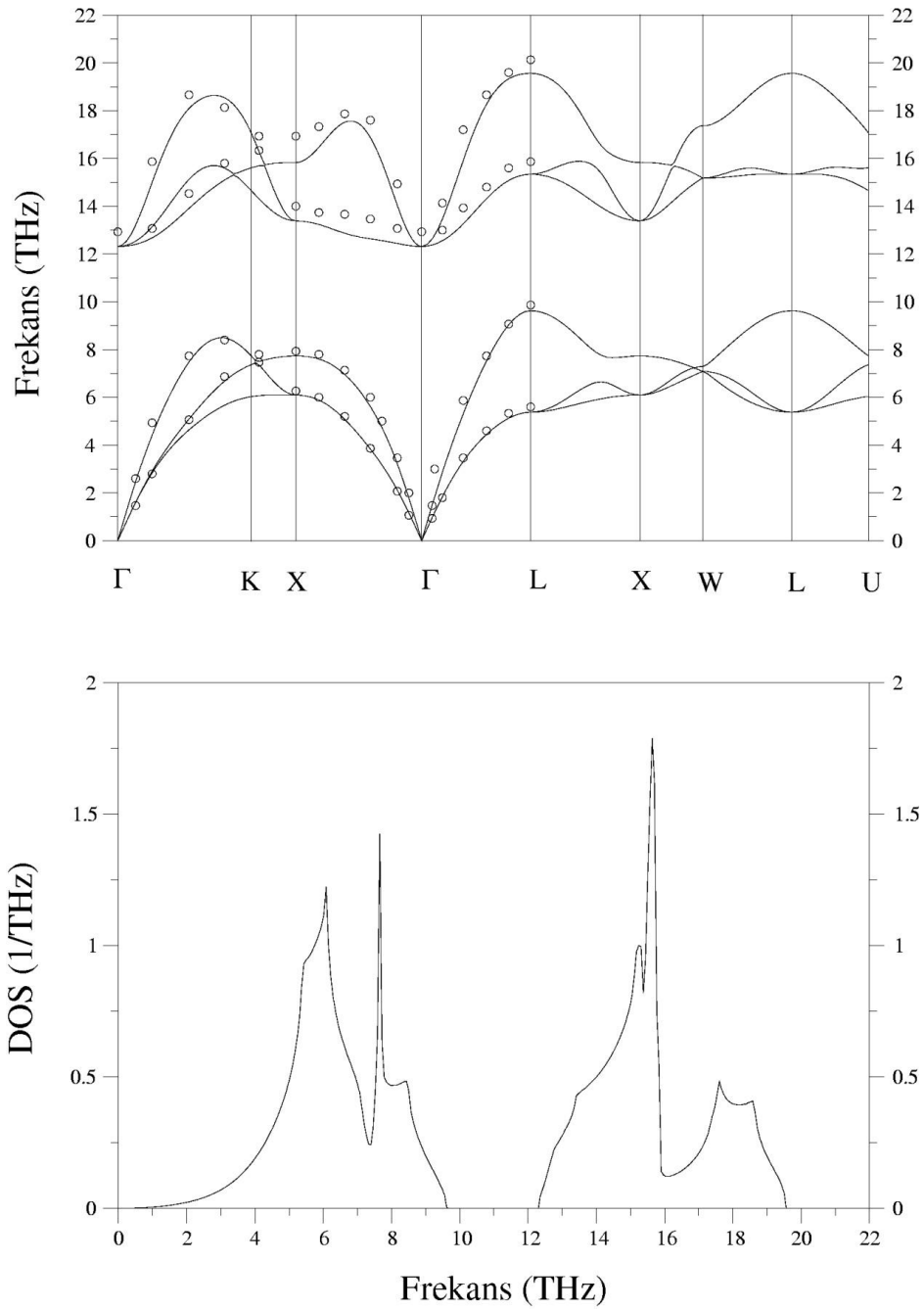
Γ , X ve L yüksek simetri noktalarında hesaplanmış fonon frekansları ile daha önceki deneysel [85] sonuç Tablo 6.4'de listelenmiştir. Hesaplanan frekansların deneysel sonuçlardan sapması maksimum 1.2 THz'dir.

Tablo 6.4. TaC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında deneysel sonuçla karşılaştırılması. Birimler THz olarak alınmıştır

TaC	Γ_{TO}	Γ_{LO}	X_{TA}	X_{LA}	X_{TO}	X_{LO}	L_{TA}	L_{LA}	L_{TO}	L_{LO}
Bu Çalışma	16.39	16.39	4.42	5.10	17.20	18.30	2.36	3.11	18.35	19.74
Deneysel [85]	17.08	17.08	4.48	5.37	18.13	18.73	2.91	4.25	18.95	20.75

6.1.5. ZrC'nin titreşim özellikleri

ZrC kristalinin hesaplanan hacim fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrisi Şekil 6.5'de verilmiştir.



Şekil 6.5. ZrC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği. Boş karelerle gösterilen deneysel sonuçlar referans [86]'den alınmıştır.

Fonon dispersiyonu grafiğinde elde edilen sonuçlar daha önceki deneysel verilerle [86] karşılaştırılmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi hesaplamaların deneysel verilerle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu uyum $\Gamma-X$ ve $\Gamma-L$ yönü boyunca boyuna akustik fononlarda daha net olarak görülmektedir.

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 12.32 THz'dir. Bu sonuç deneysel 12.8 THz sonucu ile son derece uyumludur. Fonon spektrumunun Zr ile C arasındaki kütle farkından dolayı iki parçaya bölündüğü görülür. Bu durumda 12.0'den 20.0 THz'e kadar frekans bölgesinde optik modlar, 0- 10.0 THz'e kadarki frekans bölgesinde ise akustik modlar dağılmıştır. Böylece, akustik ve optik fonon modları arasında 2 THz'lik bir boşluk vardır. Bu boşluğun varlığı yüzey dinamiği için çok önemlidir. Çünkü sadece tam olarak yerleşmiş yüzey fonon modları bu boşluk bölgesinde bulunabilir. Bölge merkezinden uzakta, LO fonon dalı $\Gamma-X$, $\Gamma-K$ ve $\Gamma-L$ simetri yönleri boyunca oldukça dispersiftir. TO fonon modunun LO fonon moduna göre daha az dispersiyon gösterdiği görülmektedir.

Şekil 6.5'de fonon durum yoğunluğu grafiğinde X bölge sınırı yakınında enine akustik (TA) ve boyuna akustik (LA) modların düzlüğünden dolayı ortaya çıkan 6.0 ve 7.7 THz'de iki pik vardır. Eğride 15.80 THz'de oluşan keskin pik X bölge sınırındaki boyuna optik fonon moduyla ilişkilidir.

Γ , X ve L yüksek simetri noktalarında hesaplanmış fonon frekansları ile daha önceki deneysel [86] sonuç Tablo 6.5'de listelenmiştir. Hesaplanan frekansların deneysel sonuçlardan sapması maksimum 1.1 THz'dir.

Tablo 6.5. ZrC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında deneysel sonuçla karşılaştırılması. Birimler THz olarak alınmıştır

ZrC	Γ_{TO}	Γ_{LO}	X_{TA}	X_{LA}	X_{TO}	X_{LO}	L_{TA}	L_{LA}	L_{TO}	L_{LO}
Bu Çalışma	12.32	12.32	6.09	7.73	13.38	15.83	5.38	9.63	15.34	19.56
Deneysel [86]	12.80	12.80	6.27	7.93	14.00	16.93	5.60	9.87	15.87	20.13

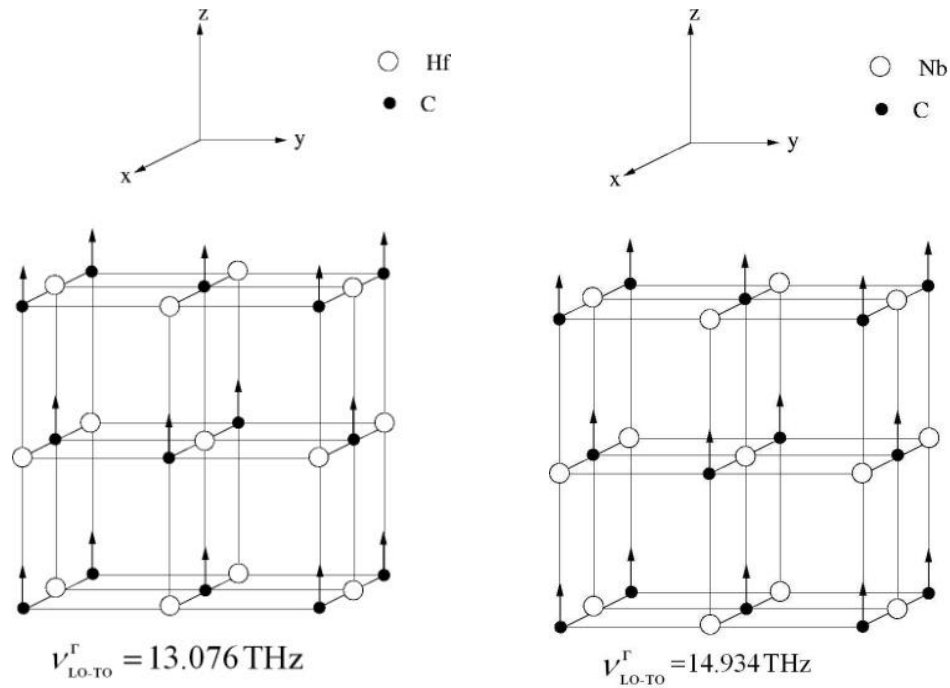
6.2. Geçiş Metali Karbürlerinin Atomik Titreşim Karakterleri

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

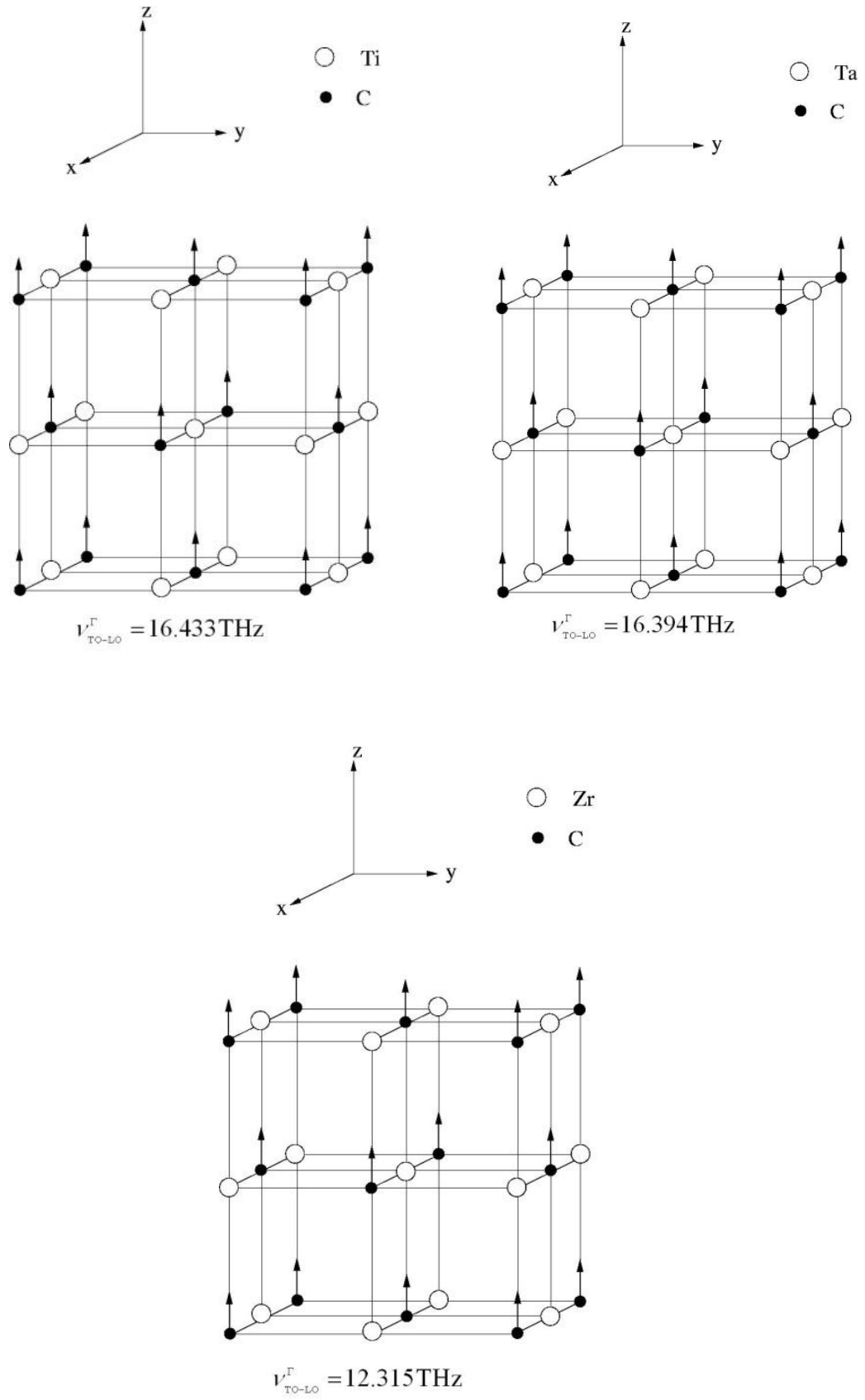
Şimdi sırayla bu materyallerin yüksek simetri noktalarında (Γ , X ve L) titreşim özelliklerini inceleyelim:

6.2.1. Γ noktasında titreşim özellikleri

İncelenen bu materyallerin metalik özelliklerinden dolayı Brillouin bölge merkezinde (Γ noktasında) elde edilen TO ve LO fonon modları aynı enerji değerine sahiptir. Bu nedenle tek bir atomik titreşim şekli çizilmiştir. Şekil 6.6 ve Şekil 6.7’da geçiş metali karbürlerinin Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri gösterilmiştir. Şekilden de açıkça görüldüğü gibi küçük kütleye sahip olan karbon atomları [001] yönünde titreşmektedir.



Şekil 6.6. HfC ve NbC' nin Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri



Şekil 6.7. TiC, TaC ve ZrC' nin Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri

Şekil 6.6 ve Şekil 6.7'dan yararlanarak bu karbürlerin Γ noktası fononlarının atomik titreşim frekans değerleri büyükten küçüğe;

$$v_{TiC} > v_{TaC} > v_{NbC} > v_{HfC} > v_{ZrC}$$

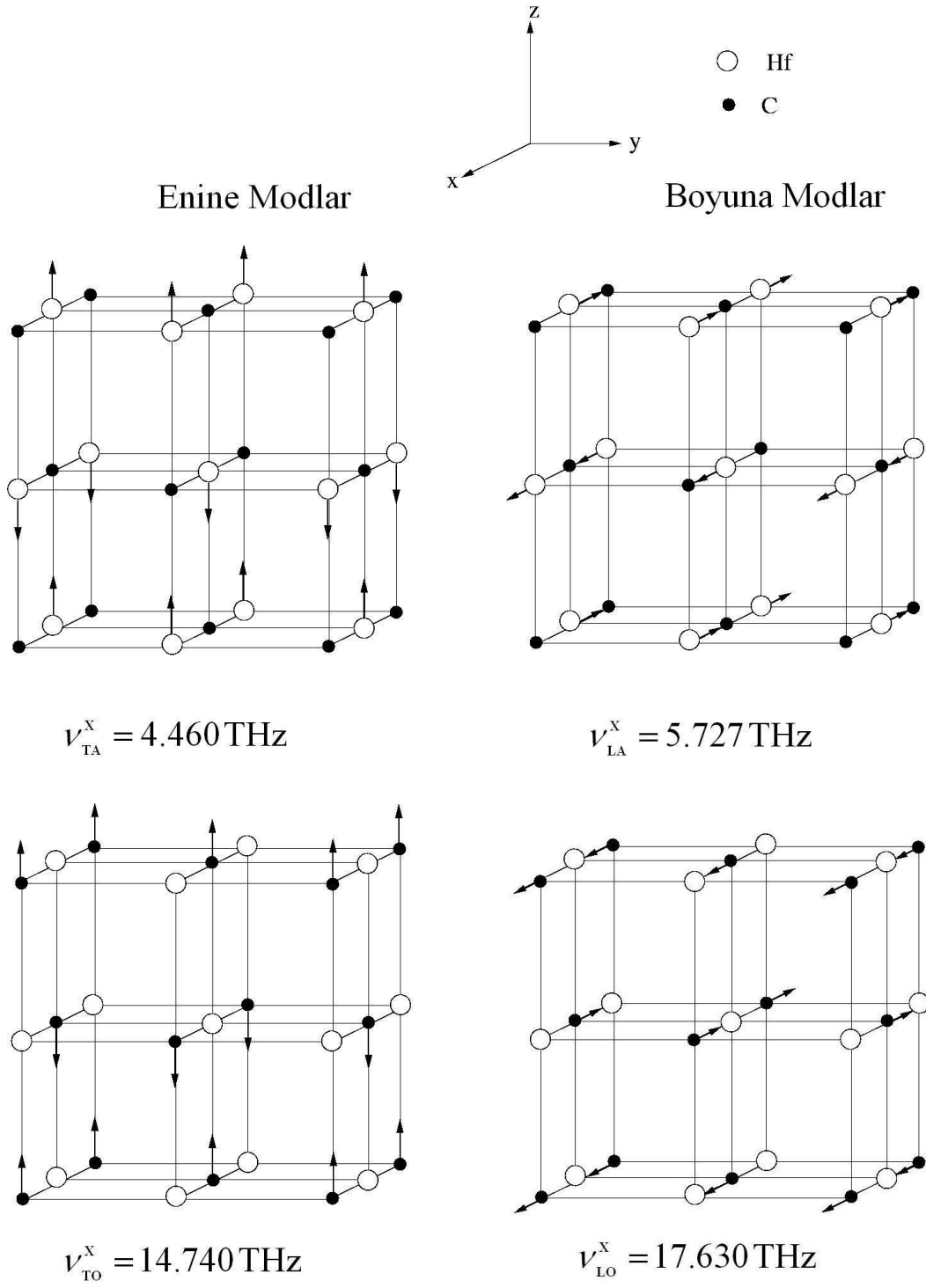
şeklinde olduğu görülmektedir. Titreşim frekansı büyük olan materyalin örgü sabitinin küçük olması beklenir. Bu yaklaşımdan yararlanarak Tablo 4.1 yardımıyla bu materyallerin örgü sabitleri büyükten küçüğe;

$$a_{ZrC} > a_{HfC} > a_{NbC} > a_{TaC} > a_{TiC}$$

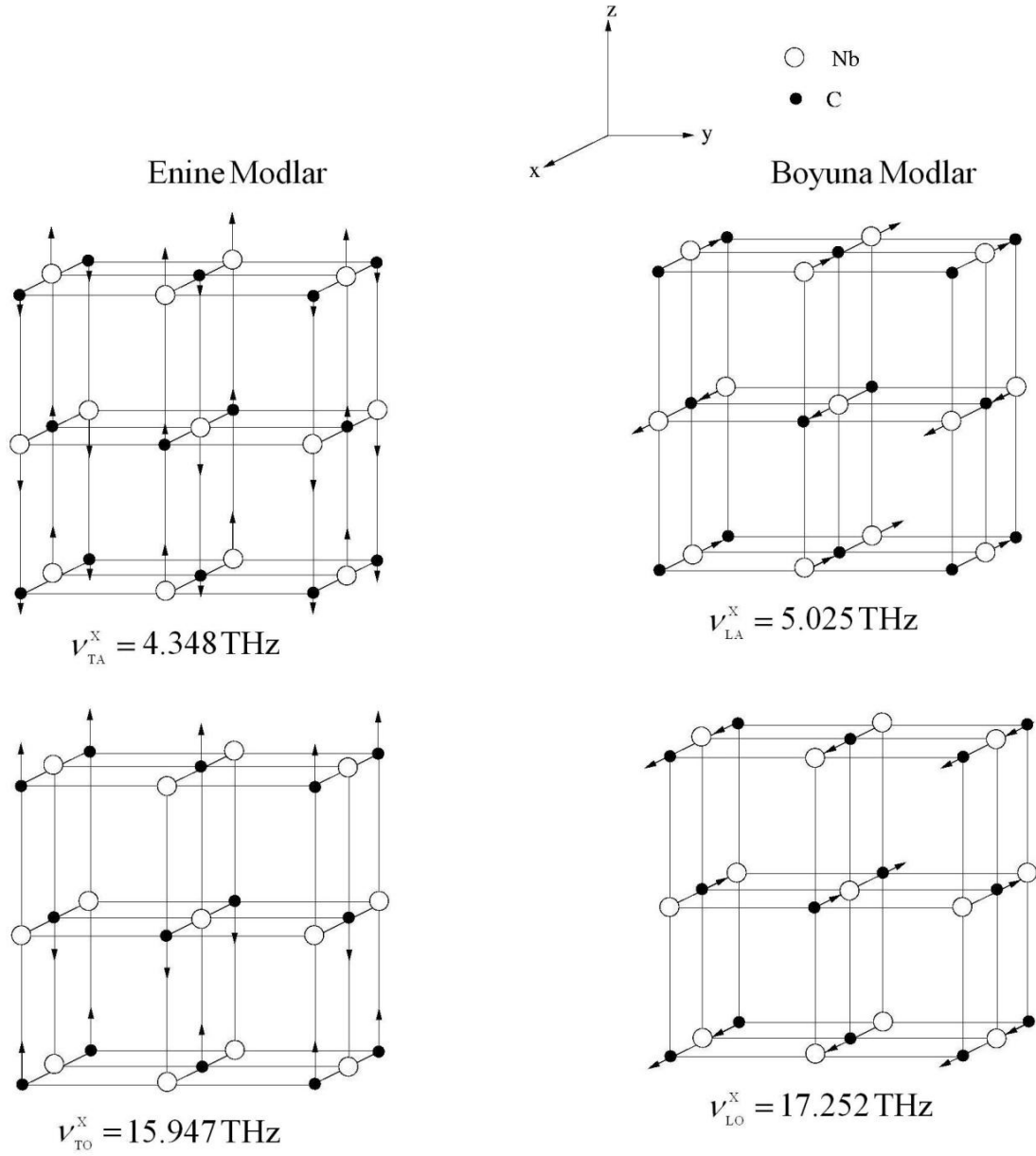
şeklindedir. Son ifadeden de görülmektedir ki titreşim frekansı büyük olan materyalin örgü sabiti en küçüktür.

6.2.2. X noktasında titreşim özellikleri

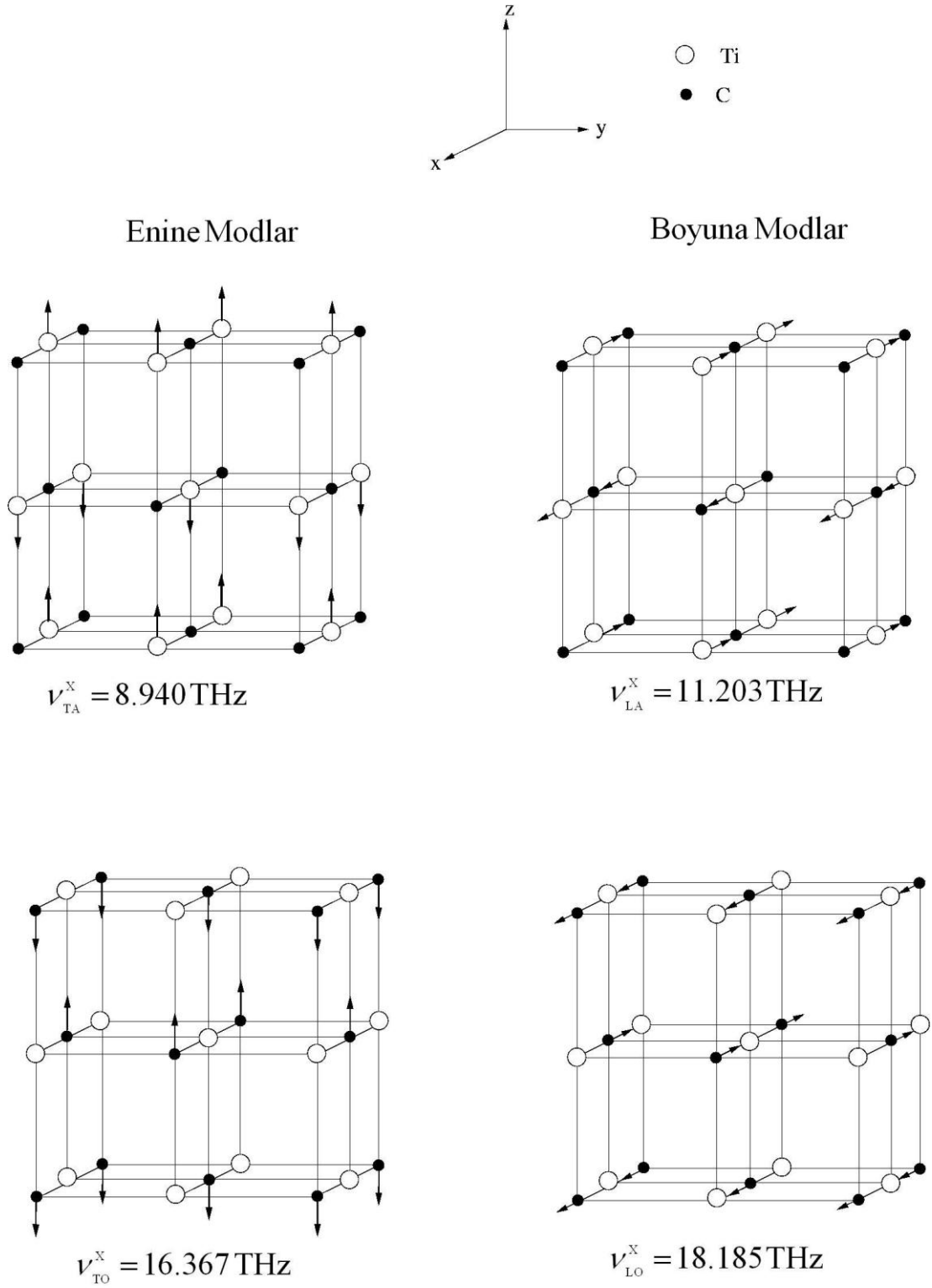
X simetri noktası atomik titreşimleri HfC için Şekil 6.8, NbC için Şekil 6.9, TiC için Şekil 6.10, TaC için Şekil 6.11 ve ZrC için Şekil 6.12'de gösterilmiştir. X simetri noktasında şekillerden de açıkça görülebileceği ikisi akustik ve ikisi optik olmak üzere toplam dört adet fonon modu vardır. Tüm modlar için aynı atomlar birbirine zıt olarak titreşmektedir. Bunun nedeni bu simetri noktasında atomlar arasında 180^0 lik bir faz farkı bulunmasıdır. İncelenen tüm materyaller için optik fonon modlarının oluşmasında açık bir şekilde C (karbon) atomları etkili olmaktadır, tüm materyallerin LA fonon modunun oluşumu geçiş metalleri tarafından sağlanmaktadır. HfC, TiC ve ZrC'de TA fonon modunun oluşumunda katkı sadece geçiş metallerinden kaynaklanmaktayken, NbC ve TaC de ise yine aynı fonon modunun oluşumunda hem geçiş metalleri hem de karbon atomlarının katkı sağladıkları şekilden açıkça görülmektedir. LA fonon modunun oluşmasında açık bir şekilde geçiş metali atomları etkili olmaktadır.



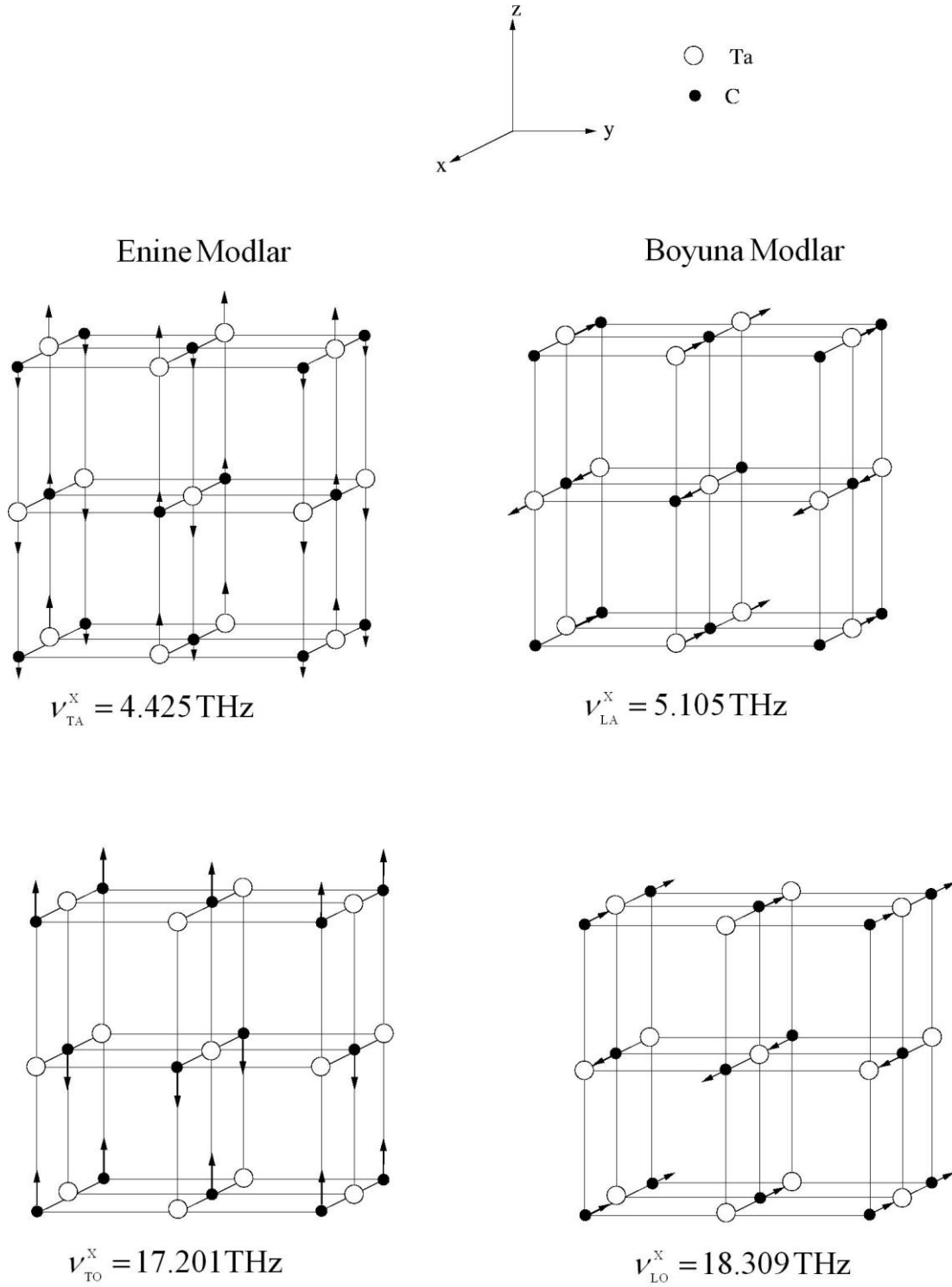
Şekil 6.8. HfC için X noktası fononlarının atomik titreşimleri



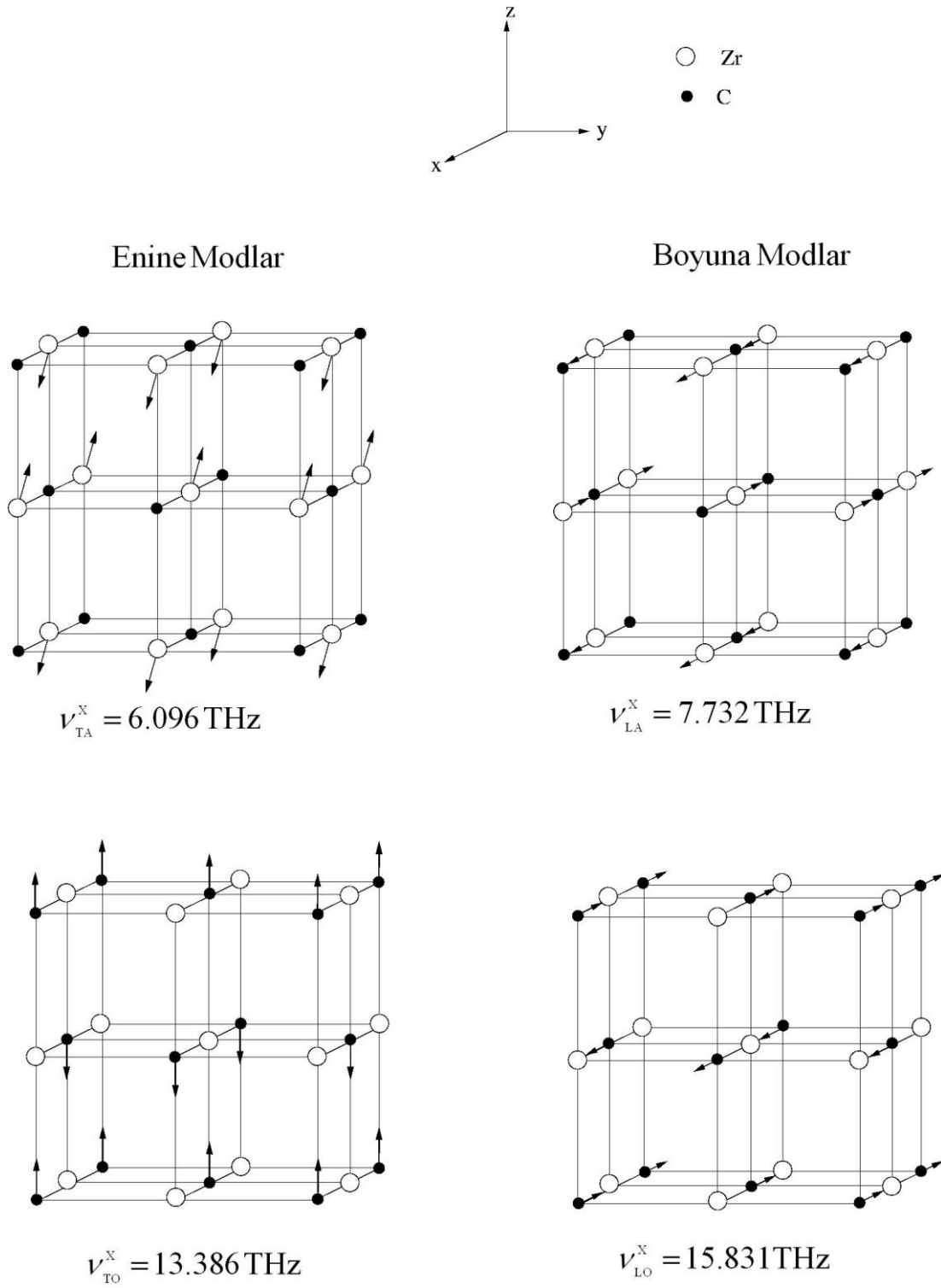
Şekil 6.9. NbC için X noktası fononlarının atomik titreşimleri



Şekil 6.10. TiC için X noktası fononlarının atomik titreşimleri



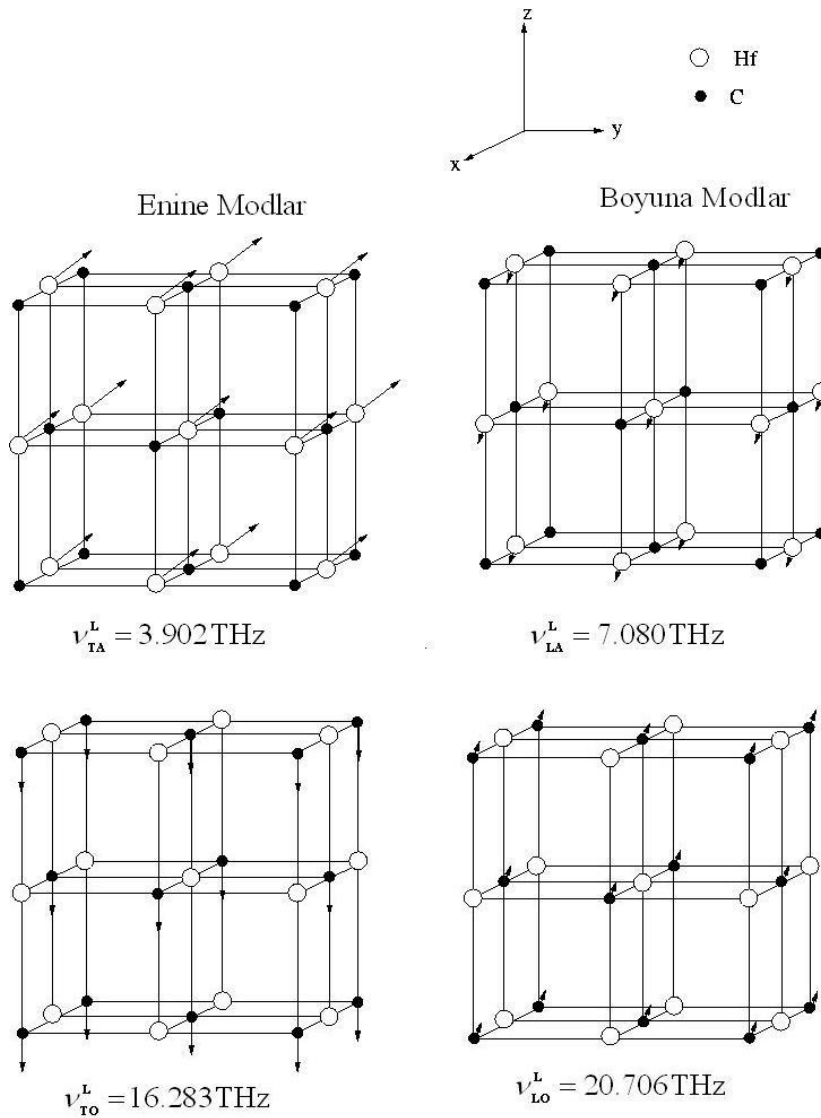
Şekil 6.11. TaC için X noktası fononlarının atomik titreşimleri



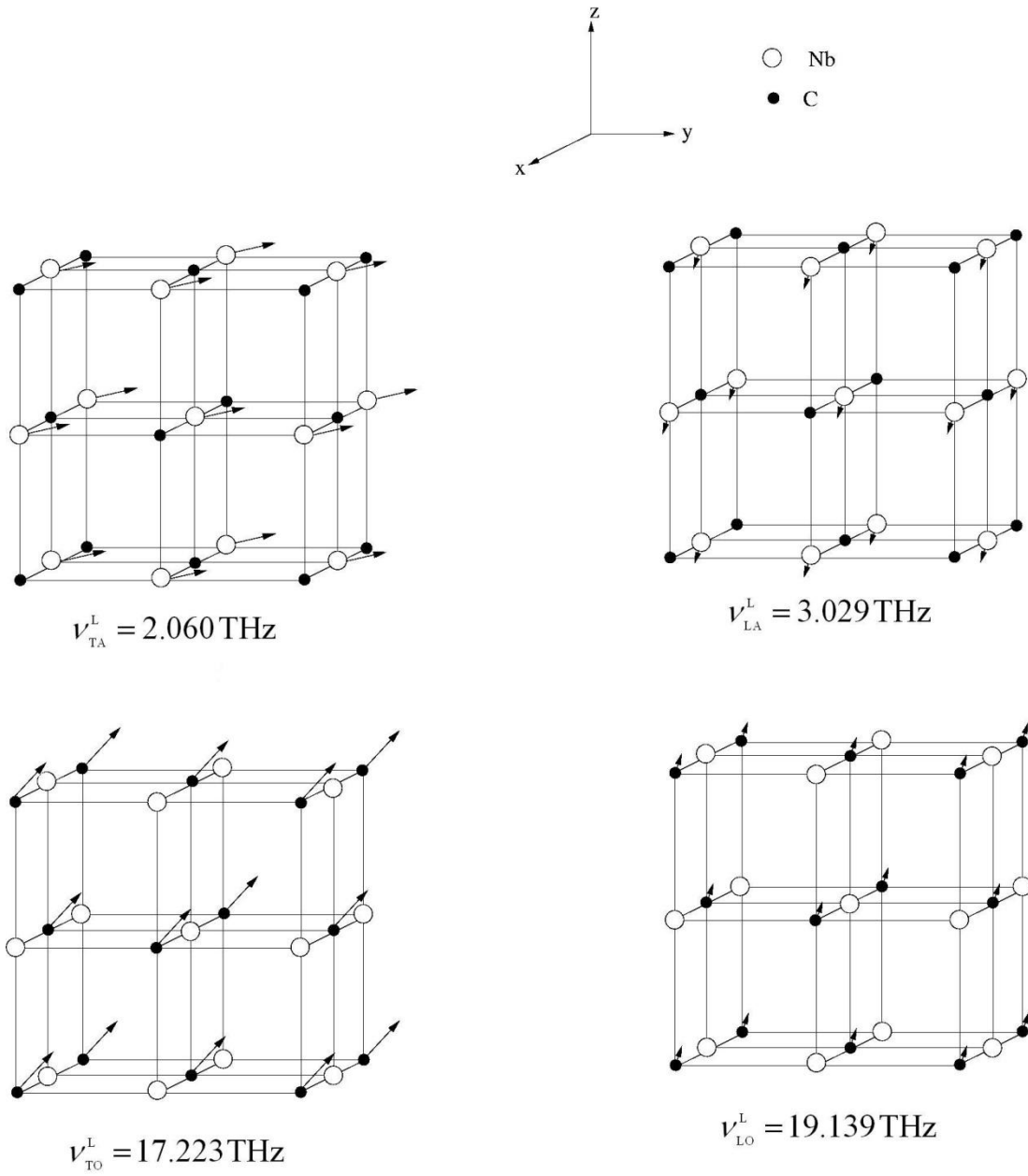
Şekil 6.12. ZrC için X noktası fononlarının atomik titreşimleri

6.2.3. L noktasında titreşim özellikleri

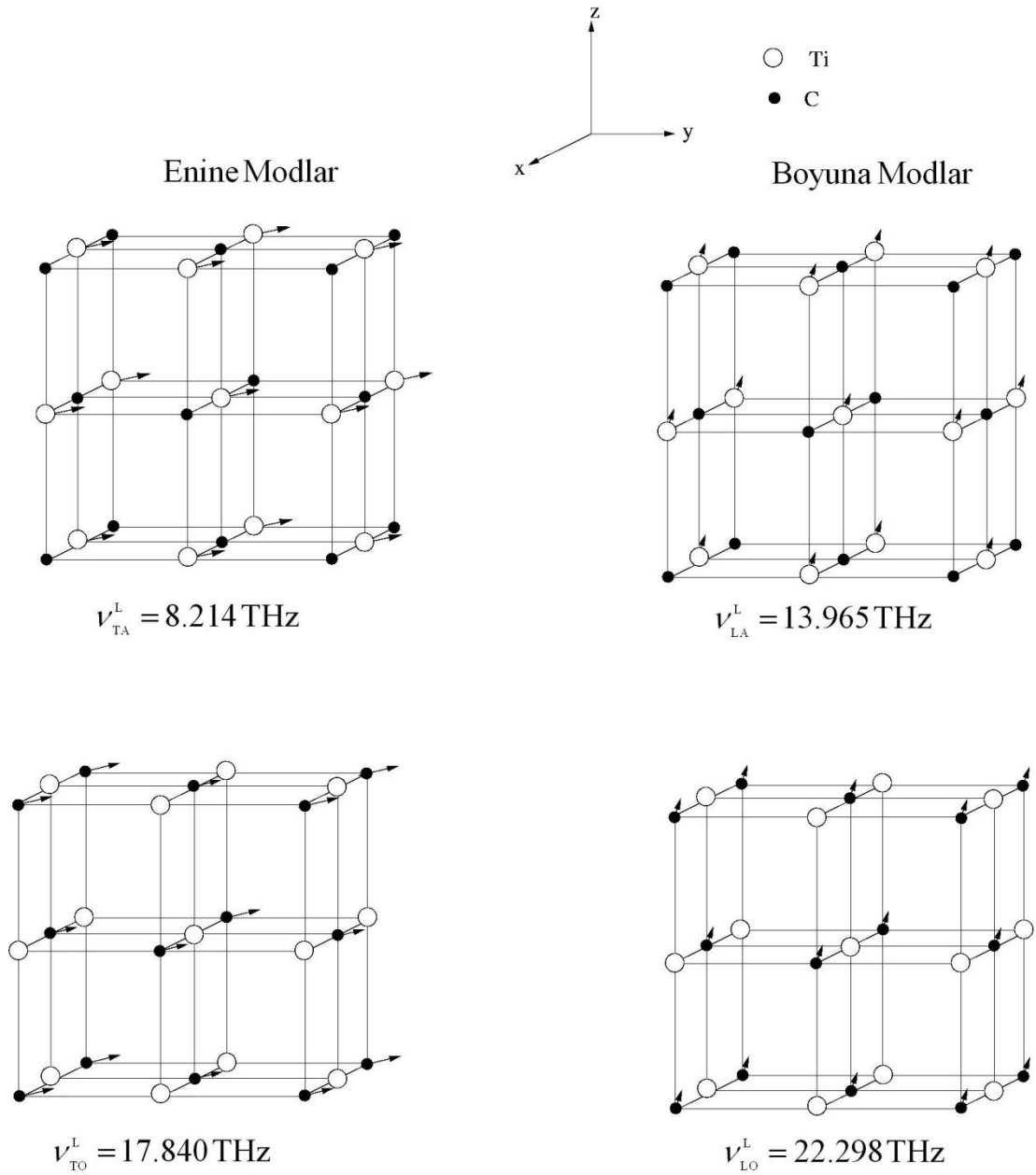
L simetri noktası atomik titreşimleri HfC için Şekil 6.13, NbC için Şekil 6.14, TiC için Şekil 6.15, TaC için Şekil 6.16 ve ZrC için Şekil 6.17’de gösterilmiştir. L simetri noktasında, X simetri noktasında olduğu gibi ikisi akustik ve ikisi optik olmak üzere toplam dört adet fonon modu vardır. Bu simetri noktasında atomlar arasında faz farkı bulunmadığından dolayı aynı atomlar aynı yönde titreşmektedirler. İncelenen tüm materyaller için akustik fonon modlarının oluşmasında geçiş metalleri etkili olmaktadır, optik fonon modlarının oluşmasında ise açık bir şekilde C (karbon) atomları etkili olduğu görülmektedir.



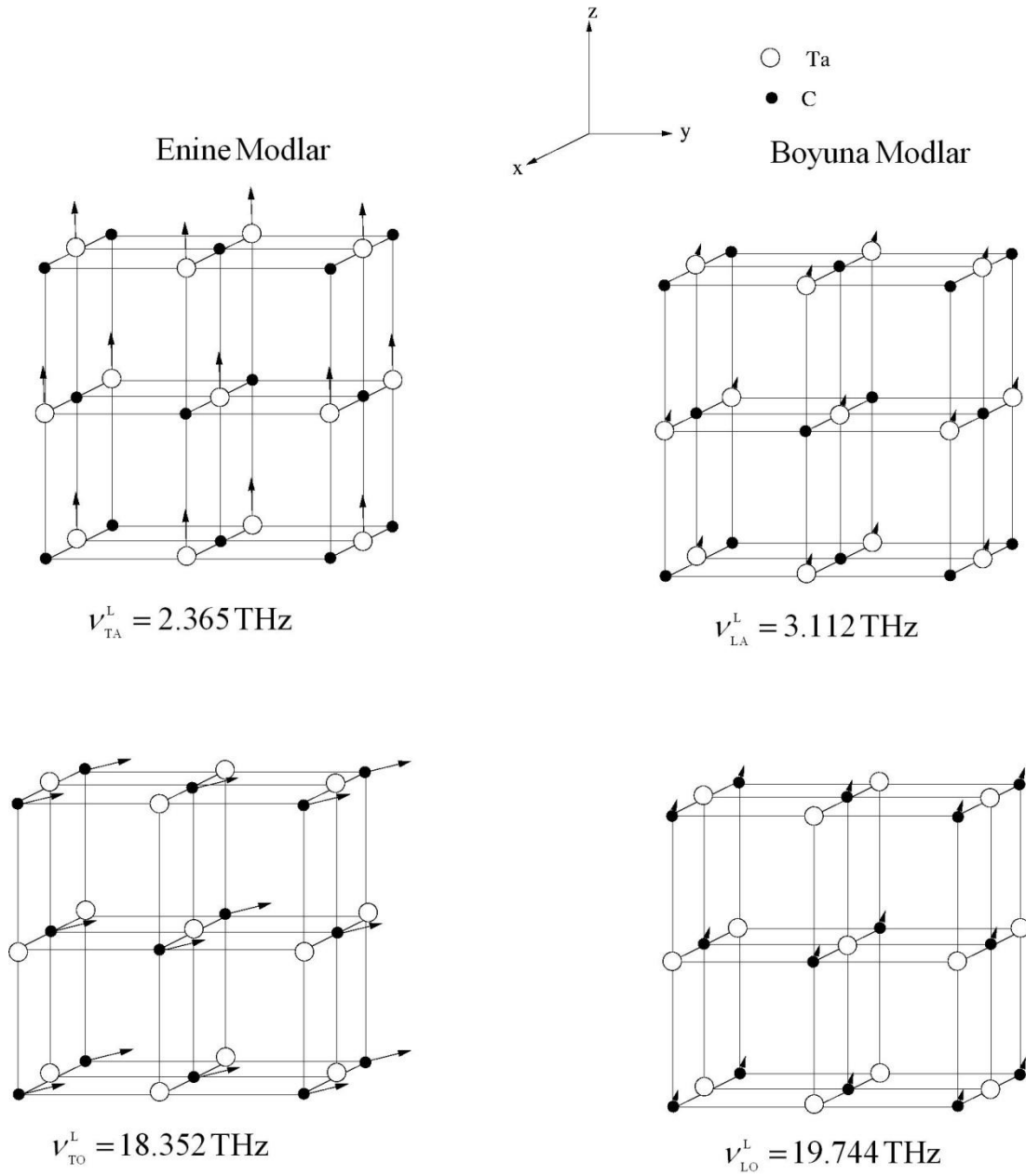
Şekil 6.13. HfC için L noktası fononlarının atomik titreşimleri



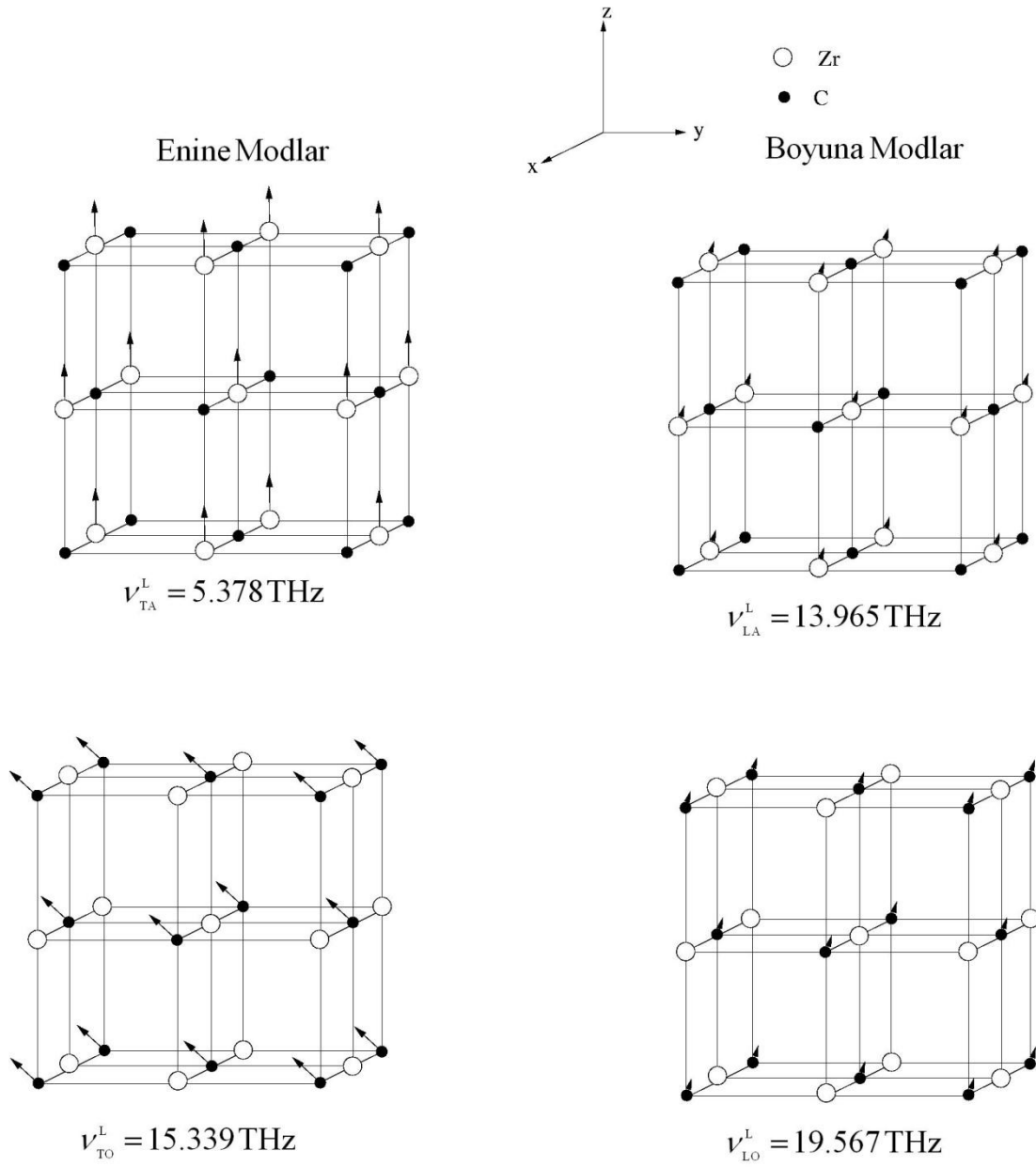
Şekil 6.14. NbC için L noktası fononlarının atomik titreşimleri



Şekil 6.15. TiC için L noktası fononlarının atomik titreşimleri



Şekil 6.16. TaC için L noktası fononlarının atomik titreşimleri



Şekil 6.17. ZrC için L noktası fononlarının atomik titreşimleri

BÖLÜM 7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu tezde geçiş metali karbürleri olarak bilinen HfC, NbC, TiC, TaC ve ZrC materyallerinin yapısal, elektronik ve titreşim özellikleri yoğunluk fonksiyon teorisi kullanılarak incelenmiştir. İlk olarak bu materyallerin yapısal özellikleri araştırılmıştır. Hesaplamalar sonucu elde edilen örgü sabitleri (a), hacim modülleri (B) ve hacim modülerinin basınca göre birinci türevleri (B') daha önceki teorik ve deneysel çalışmalarla iyi bir uyum olduğu bulunmuştur. Tezde incelenen tüm materyaller için hesaplanan örgü sabitlerinin deneysel sonuçlarla çok iyi uyum göstermesi ileride yapılacak hesaplamaların güvenilirliğini artırmaktadır. Yapısal parametrelerin hesaplanmasının ardından, tüm materyaller için elektronik bant yapıları incelenmiştir. Materyallerin elektronik bant yapısı grafiklerinde metalik özellik gösterdikleri belirlenmiştir. Son olarak bu materyallerin fonon dispersiyon eğrileri ve simetri noktalarında titreşim karakterleri incelenmiştir. Belirlenen fonon spektrumları deneysel verilerle oldukça iyi uyumlu olduğu bulunmuştur. Bölge merkezindeki fonon modları kristallerin metalik özelliklerinden dolayı dejeneredir. Titreşim spektrumlarında optik-akustik boşluğun anyon/kasyon kütle oranı ile ilişkili olduğu bulunmuştur.

Geçiş metali karbürleri ve nitrürleri uzay ve havacılık teknolojisinde, kesici - delici aletlerde ve mikro elektromekanikte yaygın bir şekilde kullanılırlar. Bu kullanımın sağlıklı olması onların yapısal, elektronik ve titreşim özelliklerinin detaylı bir şekilde araştırılmasıyla doğrudan ilişkilidir. Fakat bu araştırmalar sadece onların hacim yapılarında değil yüzey yapılarında da yapılmalıdır. Çünkü bütün etkileşimler yüzeyde başlaması ve teknolojik aletlerin boyutları gün geçtikçe küçülmekte, fiziksel ve kimyasal olaylar hacim boyutundan yüzey boyutuna taşınmaktadır. Literatürde bu materyallerin hacim özellikleri ile ilgili çalışmalar yapılmış olsa bile yüzey özellikleri ihmal edilmiştir. Gelecekteki çalışmalar bu materyallerin yüzeyleri üzerine yoğunlaşacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] WELLS, M., PICKUS, M., KENNEDY K., ZACKAY, V., *Phy. Rev. Lett.* 12, 536, (1964).
- [2] ERN, V., SWITENDICK, A. C., *Phys. Rev.* 137, A1927 (1965).
- [3] CONKLIN, J. B., SILVERSMITH, D. J., *Int. J. Quantum Chem.* 25, 243 (1968).
- [4] HOLLIDAY, J. E., in *Advances in X-ray Analysis*, edited by B. L. Henke, J. B. Newkirk, and G. R. Mallett (Plenum, New York, 1970), Vol. 13, p. 136.
- [5] RAMQVIST, L., EKSTIG, B., KÄLLNE, E., NORELAND, E., MANNE R., *J. Phys. Chem. Solids* 32, 149 (1971).
- [6] TOTH, L. E., *Transition Metal Carbides and Nitrides* (Academic, New York, 1971).
- [7] POTORACHA, V. I., TSKHAI, V. A., GELD, P. V., *Phys. Status Solidi B* 48, 119 (1971).
- [8] NECKEL, A., RASTL, P., WEINBERGER, P., MECHTLER, R., *Theor. Chim. Acta* 24, 170 (1972).
- [9] CONKLIN, J. B., AVERILL, F. W., HATTOX, T. M., *J. Phys. (Paris) Suppl.* 33, C3-2131 (1972).
- [10] ZBASNIK, J., TOTH, L. E., *Phys. Rev. B* 8, 452 (1973).
- [11] CHADI, D. J., COHEN, M. L., *Phys. Rev. B* 10, 496 (1974).
- [12] KLEIN, B. M., PAPACONSTANTOPOULOS, D. A., *Phys. Rev. Lett.* 32, 1193 (1974).
- [13] IHARA, H., KUMASHIRO, Y., ITOH, A., *Phys. Rev. B* 12, 5465 (1975).
- [14] NEMOSHKALENKO, V. V., KRIVITSKILL, V. P., NESENJUK, A. P., NIKOLAJEV, L. I., SHPAK, A. P., *J. Phys. Chem. Solids* 36, 277 (1975).
- [15] ALWARD, J. F., FONG, C. Y., EL-BATANOUNY, M., WOOTEN, F., *Phys. Rev. B* 12, 1105 (1975).

- [16] KALLNE, E., PESSA, M., J. Phys. C: Solid State Phys. 8, 1985 (1975).
- [17] SCHWARZ, K., J. Phys. C: Solid State Phys. 8, 809 (1975).
- [18] IHARA, H., HIRABAYASHI, M., NAKAGAWA, H., Phys. Rev. B 14, 1707 (1976).
- [19] SMITH, H. G., GLASER, W., Phys. Rev. Lett. 25, 1611, (1970).
- [20] SMITH, H. G., GLASER, W., In phonons: ed. By M. A. Nusimovici, (Flammarion, Paris 1971)
- [21] GOMPF, F., PINTSCHOVIVUS, L., REICHARDT, W., SCHEERER, B., In Proc. Conf. Neutron Scattering, ed. By R. M. Moon, (US Department of Commerce, CONF-760601-P1), Springfield, 1976, Vol.I, p.129.
- [22] PINTSCHOVIVUS, L., REICHARDT, W., SCHEERER, B., J. Phys. C 11, 1557 (1978).
- [23] VERMA, M. P., GUPTA, B. R. K., Phys. Rev. B 12 1314 (1975).
- [24] HANKE, W., HAFNER, J., BILZ, H., Phys. Rev. Lett. 37 1560 (1976).
- [25] AIZAWA, T., SOUDA, R., OTANI, S., OSHIMA, C., ISHIZAWA, Y., Rev. B, 42, 11469, (1990).
- [26] NAGASHIMA, A., NUKA, K., SATOH, K., ITOH, H., ICHINOKAWA, T., OSHIMA, C., OTANI, S., Surf. Sci. 287, 609, (1993).
- [27] ITCHKAWITZ, B. S., LYMAN, P. F., OWNBY, G. W., ZEHNER, D. M., Surf. Sci. 318, 395, (1994).
- [28] SORIANO, L., ABBATE, M., PEN, H., PRIETO, P., SANZ, J. M., Solid State. Commun. 102, 291, (1997).
- [29] SUMATHI, R., HENDRICKX, M., Chem. Phys. Lett. 287, 496, (1998).
- [30] MECABIH, S., AMRANE, N., NABI, Z., ABBAR, B., AOURAG, H., Physica A: Statistical Mech. Appl. 285, 392, (2000).
- [31] JOCHYM, P. T., PARLINSKI, K., Eur. Phys. J. B 15, 265, (2000).
- [32] AMRIOU, T., BOUHAFS, B., AOURAG, H., KHELIFA, B., BRESSON, S., MATHIEU, C., Physica B: Condensed Matter, 325, 46, (2003).
- [33] SAHNOUN, M., DAUL, C., DRIZ, M., PARLEBAS, J.C., DEMANGEAT, C., Computational Materials Science, 33, 175, (2005).
- [34] LÓPEZ-DE-LA-TORRE, L., WINKLER, B., SCHREUER, J., KNORR, K., AVALOS-BORJA, M., Solid State Commun. 134, 245, (2005).

- [35] 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).
- [36] ISAEV, E. I., SIMAK, S. I., ABRIKOSOV, I. A., AHUJA, R., VEKILOV, YU. KH., KATSNELSON, M. I., LICHTENSTEIN, A. I., JOHANSSON, B., *J. Appl. Phys.*, 101, 123519 (2007).
- [37] ESPINOSA-MAGAÑA, F., DUARTE-MOLLER, A., MARTINEZ-SÁNCHEZ, R., MIKI-YOSHIDA, M., *J. Electron Spec. Relat. Phenom.* 125, 119, (2002).
- [38] LAVRENT'EV, A. A., GABRELYAN, B. V., VORZHEV, V. B., NIKIFOROV, I. YA., KHIZHUN, O. YU., REHR, J. J., *J. Struct. Chem.* 48, 467, (2007).
- [39] FERRO, D., RAU, J. V., ALBERTINI, V. R., GENEROSI, A., TEGHIL, R., BARINOV, S. M., *Surf. Coat. Techn.* 202, 1455, (2008).
- [40] FERRO, D., RAU, J. V., ALBERTINI, V. R., LATINI, A., BARINOV, S. M., *Surf. Coat. Techn.* 202, 2162, (2008).
- [41] WANG, Y. M., HU, J. D., CHENG, Z. J., WANG, H. Y., GUO, Z. X., *Lasers in Eng.* 18, 129, (2008).
- [42] WANG, Z., DAI, H. Y., ZOU, Y., *Rare Metals*, 27, 5, (2008).
- [43] STOKES, H. T., *Solid state physics*. Allyn & Bacon Inc.: Massachusetts, 1987.
- [44] SRIVASTAVA, G. P., *The physics of phonons*. Adam Hilger: Bristol, 1990.
- [45] TUTUNCU, H. M., *Lattice dynamics of semiconductors and their surfaces.*, PhD. Thesis, University of Exeter, 1998.
- [46] HOHENBERG, P., KOHN, W., *Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev.* 136:B864-B867, (1964).
- [47] KOHN, W., SHAM, L. J., *Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev.* 140:A1133-A1138, (1965).
- [48] BARONI, S., DE GIRONCOLI, S., DAL CARSO, A., GIANNOZZI, P., *Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. Rev. Mod. Phys.* 73:515-562, (2001).
- [49] KOHN, W., *Improvement of rayleigh-ritz eigenfunctions. SIAM Reviews*, 14:399-419, (1972).
- [50] MING – FU, L., *Modern semiconductor quantum physics*. Chih-Tang S (ed); World Scientific: New York, 1995.

- [51] PAYNE, M. C., TETER, M. P., ALLAN, D. C., ARIAS, T. A., JOANNOPOULOS, J. D., 'Iterative minimization techniques for ab-initio total energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients', *Rev. of Mod. Phys.*, 64:1045-1097, (1992).
- [52] GIANNOZZI, P., DE GIRONCOLI, S., PAVONE, P., BARONI, S., Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors, *Phys. Rev. B* 43:7231-7242, (1991).
- [53] WIGNER, E. P., Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals. *Trans. Faraday Soc*; 34:678 – 685, (1938).
- [54] CEPERLEY, D. M., ALDER, B., Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566-569, (1980).
- [55] PERDEW, J. P., ZUNGER, A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* 23:5048-5079, (1981).
- [56] PERDEW, J. P., BURKE, K., Comparison shopping for a gradient-corrected density functional. *Int. J. Quant. Chem.* 57:309-319, (1996).
- [57] 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).
- [58] BECKE, A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* 38:3098-3100, (1988).
- [59] PERDEW, J. P., WANG, Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* 45:13224-13249, (1992).
- [60] PERDEW, J. P., BURKE, K., ERNZERHOF, M., Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77:3865-3868, (1996).
- [61] MA, S. K., BRUECKNER, K. A., Correlation energy of an electron gas with slowly varying high density. *Phys. Rev.* 165:18-31, (1968).
- [62] MARTIN, R. M., *Electronic Structure*. Cambridge University Press: Cambridge, 2004; pp. 150-160.
- [63] 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).
- [64] HARRISON, W. A., *Pseudopotentials in the theory of metals*, Benjamin Press.: New York, 1966; pp. 336.
- [65] COHEN, M. L., HEINE, V., *Solid state physics*. Seitz F, Turnbull D (ed); Vol: 24 Academic Press: New York, (1970).

- [66] PHILLIPS, J. C., KLEINMAN, L., New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.* 116:287-294, (1959).
- [67] ANTONCIK, E., Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. *J. Phys. Chem. Solids*, 10:314-320 (1959).
- [68] BARONI, S., GIANNOZZI, P., TESTA, A., Green's-function approach to linear response in solids. *Phys. Rev. Lett.* 58:1861-1864, (1987).
- [69] HELLMANN, H., Einführung in die quantenchemie, Deuticke: Leipzig, 1937.
- [70] FEYNMAN, R. P., Forces in molecules. *Phys. Rev.* 56:340-343, (1939).
- [71] BARONI, S., DE GIRONCOLI, S., DAL CARRO, A., GIANNOZZI, P., <http://www.pwscf.org>.
- [72] NARTOWSKI, A. M., PARKIN, I. P., MACKENZIE, M., CRAVEN, A. J., MACLEOD, I., *J. Mater. Chem.* 9, 1275, (1999).
- [73] DODD, S. P., CANKURTARAN, M., JAMES, B., *J. Mater. Sci.* 38, 1107, (2003).
- [74] KEMPTER, C. P., FRIES, R. J., *Anal. Chem.* 33, 570, (1960).
- [75] ZHUKOV, V. P., *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic, New York, 1971.
- [76] GUBANOV, V. A., IVANOVSKY, A. L., ZHUKOV, V. P., *Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides* (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
- [77] WU, Z., CHEN, X., STRUZHUKIN, V. V., COHEN, R. E., *Phys. Rev. B* 71, 214103, (2005).
- [78] VINES, F., SOUSA, C., LIU, P., RODRIGUEZ, J. A., ILLAS, F., *J. Of Chem. Phys.* 122, 174709, (2005).
- [79] ZAOUI, A., BOUHAFES, B., RUTERANA, P., *Mater. Chem. and Phys.* 91, 108-115, (2005).
- [80] DRIDI, Z., BOUHAFES, B., RUTERANA, P., AOURAG, H., *J. Phys. : Condens. Matter* 14, 10237, (2002).
- [82] MURNAGHAN, F. D., *Proc. Nat. Acad. Sci.* 30, 244, (1944).
- [83] UPADHYAYA, K. S., AJAY KUMAR SINGH, PANDEY A., PATHAK, S. N., SINGH, A. K., *Pramana J. Phys.* 64, 299, (2005).
- [84] JOCHYM, P. T., PARLINSKI, K., STERNIK, M., *Eur. Phys. J. B* 10, 9, (1999).
- [85] SAVRASOV S. Yu., *Phys. Rev. B* 54, 16470, (1996).

- [86] WEBER, W., Phys. Rev. B **8**, 5082, (1973).
- [87] SRIVASTAVA, G. P., Theoretical modelling of semiconductor surface, microscopic studies of electrons and phonons. World Scientific: Singapore, 1999.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Diyarbakır'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2004 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nü kazandı. 2008'de mezun oldu. 2008 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisansa başladı. 2009'da Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak başladı. Halen Araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

Battal Gazi YALÇIN