

**Geçiş Metali Karbürlerinin ve (001) Yüzeylerinin
Elektronik, Titreşim ve Elektron-Fonon Etkileşimi
Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile
Araştırılması**

Proje No: 108T542

Doç.Dr. Sadık BAĞCI
Doç.Dr. Sıtkı DUMAN
Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ

EYLÜL 2012
SAKARYA

ÖNSÖZ

Proje kapsamında, geçiş metali karbürlerinin (TiC, HfC, NbC, TaC, ZrC ve VC) hacim ve (001) yüzeylerinin yapısal, elektronik, titreşim ve süperiletken özellikleri yoğunluk fonksiyon teorisi kullanılarak incelenmiştir. Öncelikle her bir materyalin öncelikle hacim özellikleri ele alınarak araştırılmıştır. Bu materyallerden süperiletken özellik gösteren NbC, TaC ve VC için elektron-fonon etkileşimi ayrıca araştırılmış ve tartışılmıştır. Sonrasında ilgili malzemelerin (001) yüzeylerinin atomik denge parametreleri belirlenerek, elektronik ve dinamik özellikleri incelenmiştir. NbC, TaC ve VC (001) yüzeyleri için ise yüzeyde elektron-fonon etkileşimi de ayrıca incelenmiştir.

Yukarıdaki çalışmaları içeren ve 'Geçiş Metali Karbürlerinin ve (001) Yüzeylerinin Elektronik, Titreşim ve Elektron-Fonon Etkileşimi Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile Araştırılması' konulu projemiz Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 108T542 proje numarasıyla üç yıl süre ile desteklenmiştir.

Proje Yürütücüsü : Doç. Dr. Sadık BAĞCI

Araştırmacı : Doç. Dr. Sıtkı DUMAN

Danışman : Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	3
BÖLÜM 3.	
GEREÇ VE YÖNTEM.....	4
3.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi	4
3.1.1. Kristalin toplam enerjisinin hesaplanması.....	4
3.1.2. Örgü sabiti ve hacim modülünün tayinleri.....	4
3.2. Elektronik Bant Yapı Teorisi.....	6
3.2.1. Elektronik bant yapısının hesaplanması.....	6
3.3. <i>Ab initio</i> Örgü Dinamiği Teorisi.....	7
3.3.1. Fonon spektrumu ve durum yoğunluğunun hesaplanması.....	8
3.4. Yüzey Yapısının Hesaplanması.....	9
3.4.1. (001) yüzeyleri için atomik yapı tayini.....	9
3.4.2. (001) yüzeyleri için elektronik yapı tayini.....	10
3.4.3. Yüzey fononlarının hesaplanması.....	12
3.5. Elektron-fonon etkileşimi.....	12
BÖLÜM 4.	
BULGULAR	14
4.1. Giriş.....	14
4.2. TiC(001) Yüzeyinin Dinamik Özelliklerinin İncelenmesi.....	14
4.2.1. Fonon spektrumu ve durum yoğunluğu.....	14
4.2.2. Polarizasyon ve yüzey fonon modlarının yerleşimi.....	17
4.3. HfC'nin Yapısal, Elektronik ve Fonon Özelliklerinin İncelenmesi.....	20
4.3.1. HfC'nin yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesi.....	20
4.3.2. HfC'nin hacim fonon özelliklerinin incelenmesi.....	23

4.4. HfC(001) Yüzeyinin Yapısal, Elektronik Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi.....	25
4.4.1. HfC(001) yüzeyinin atomik geometrisi ve elektronik yapısı.....	25
4.4.2. HfC(001) yüzeyinin dinamik özelliklerinin incelenmesi.....	26
4.4.2.1. HfC (001) yüzey fonon modlarının polarizasyonu ve yerleşimi.....	29
4.5. NbC'nin Yapısal, Elektronik ve Fonon Özelliklerinin İncelenmesi.....	33
4.5.1. NbC'nin yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesi.....	33
4.5.2. NbC'nin hacim fonon özelliklerinin incelenmesi.....	36
4.6. NbC(001) Yüzeyinin Yapısal, Elektronik ve Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi.....	37
4.6.1. NbC(001) yüzeyinin yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesi.....	37
4.6.2. NbC(001) yüzeyinin dinamik özelliklerinin incelenmesi.....	40
4.6.2.1 NbC (001) yüzey fonon modlarının polarizasyonu ve yerleşimi.....	41
4.6.3. NbC(001) yüzeyinin süperiletkenlik özellikleri.....	44
4.7. TaC'nin Yapısal, Elektronik ve Fonon Özelliklerinin İncelenmesi.....	47
4.7.1. TaC'nin yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesi.....	47
4.7.2. TaC'nin hacim fonon özelliklerinin incelenmesi.....	50
4.8. TaC(001) Yüzeyinin Yapısal, Elektronik Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi.....	54
4.8.1. TaC(001) yüzeyinin atomik geometrisi ve elektronik yapısı.....	54
4.8.2. TaC(001) yüzeyinin dinamik özelliklerinin incelenmesi.....	57
4.8.2.1 TaC (001) yüzey fonon modlarının polarizasyonu ve yerleşimi.....	58
4.8.3. TaC(001) yüzeyinin süperiletkenlik özellikleri.....	63
4.9. ZrC'nin Yapısal, Elektronik ve Fonon Özelliklerinin İncelenmesi.....	63
4.9.1. ZrC'nin yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesi.....	63
4.9.2. ZrC'nin titreşim özellikleri.....	67
4.10. ZrC(001) Yüzeyinin Yapısal, Elektronik Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi.....	72
4.10.1. ZrC(001) yüzeyinin atomik geometrisi ve elektronik yapısı.....	72
4.10.2. ZrC(001) yüzeyinin dinamik özelliklerinin incelenmesi.....	74
4.11. VC'nin Yapısal, Elektronik ve Fonon Özelliklerinin İncelenmesi.....	75
4.11.1. VC'nin yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesi.....	75
4.11.2. VC'nin titreşim özellikleri.....	78
4.12. VC(001) Yüzeyinin Yapısal, Elektronik Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi.....	84
4.12.1. VC(001) yüzeyinin atomik geometrisi ve elektronik yapısı.....	84
4.12.2. VC(001) yüzeyinin dinamik özelliklerinin incelenmesi.....	86
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA / SONUÇ.....	88
KAYNAKLAR.....	90
EK-1 Proje Kapsamında Yayınlanan Makaleler	94

EK-2 Proje Kapsamında Uluslararası Konferanslarda Sunulan Bildiriler.....	95
EK-3 Proje Kapsamında Tamamlanan Yüksek Lisans Tezleri.....	96
EK-4 Proje Kapsamında Devam Eden Doktora Tezleri.....	97

Proje Özet Bilgi Formu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1.	NbC kristali için enerji-örgü sabiti grafiği.....	5
Şekil 3.2.	NbC kristalinin elektronik bant yapısı.....	7
Şekil 3.3.	TiC fonon dispersiyon eğrisi ve deneysel değerlerle karşılaştırılması.....	8
Şekil 3.4.	TiC(001) yüzeyinin (001) yönünde büyütülmüş süper hücresi.....	10
Şekil 3.5.	TiC(001) yüzeyinin elektronik bant yapısı grafiği.....	11
Şekil 3.6.	BSb(110) yüzeyinin fonon spektrumu ve durum yoğunluğu.....	12
Şekil 4.1.	TiC(001)(1x1) yüzeyi için hesaplanan yüzey fonon spektrumu.....	14
Şekil 4.2.	TiC(001)(1x1) yüzeyi için hesaplanan yüzey fonon durum yoğunluğu eğrileri.....	16
Şekil 4.3.	\bar{X} noktasında yüzey akustik fonon modları için atomik yerdeğiştirmeler.....	18
Şekil 4.4.	HfC kristalinin enerji-örgü sabiti grafiği.....	20
Şekil 4.5.	HfC için hesaplanan elektronik bant yapısı grafiği.....	21
Şekil 4.6.	HfC için toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri.....	22
Şekil 4.7.	HfC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği.....	23
Şekil 4.8.	HfC(001)(1x1) yüzeyi denge geometrisinin yandan ve üstten şematik görünüşü.....	25
Şekil 4.9.	HfC(001)(1x1) yüzeyinin elektronik bant yapısı.....	26
Şekil 4.10.	HfC(001) için hesaplanan yüzey fonon dispersiyon grafiği.....	27
Şekil 4.11.	HfC(001) yüzeyi için bölge merkezindeki ($\bar{\Gamma}$ noktası) fonon modlarının titreşimleri.....	30
Şekil 4.12.	HfC(001) yüzeyi için \bar{X} noktasındaki fonon modlarının atomik titreşimleri.....	31
Şekil 4.13.	NbC kristalinin enerji-örgü sabiti grafiği.....	33
Şekil 4.14.	NbC için elektronik bant yapısı grafiği.....	34
Şekil 4.15.	NbC için toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri.....	35
Şekil 4.16.	NbC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği.....	36
Şekil 4.17.	NbC(001)(1x1) yüzeyi denge geometrisinin yandan ve üstten şematik görünüşü.....	38
Şekil 4.18.	NbC(001)(1x1) yüzeyinin elektronik bant yapısı.....	39

Şekil 4.19.	NbC(001) yüzeyi için hesaplanan yüzey fonon dispersiyon grafiği.....	40
Şekil 4.20.	NbC(001) yüzeyi için bölge merkezindeki ($\bar{\Gamma}$ noktası) fonon modlarının titreşimleri.....	42
Şekil 4.21.	NbC(001) yüzeyi için \bar{M} noktasındaki fonon modlarının atomik titreşimleri.....	43
Şekil 4.22.	NbC için hesaplanan fonon dispersiyon grafiği.....	46
Şekil 4.23.	TaC kristalinin enerji-örgü sabiti grafiği.....	47
Şekil 4.24.	TaC için elektronik bant yapısı grafiği.....	48
Şekil 4.25.	TaC için toplam ve parçalı elektronik durum yoğunluğu grafikleri.....	49
Şekil 4.26.	TaC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği.....	50
Şekil 4.27.	TaC'nin Γ noktasında hesaplanan fonon modunun atomik titreşimi.....	51
Şekil 4.28.	TaC'nin X noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	52
Şekil 4.29.	TaC'nin L noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	53
Şekil 4.30.	TaC(001)(1x1) yüzeyi denge geometrisinin yandan ve üstten şematik görünüşü.....	54
Şekil 4.31.	TaC(001)(1x1) yüzeyinin elektronik bant yapısı.....	56
Şekil 4.32.	TaC(001) yüzeyi için hesaplanan yüzey fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu grafikleri.....	57
Şekil 4.33.	TaC(001) yüzeyi için bölge merkezindeki ($\bar{\Gamma}$ noktası) fonon modlarının titreşimleri.....	60
Şekil 4.34.	TaC(001) yüzeyi için \bar{X} noktasındaki fonon modlarının atomik titreşimleri.....	61
Şekil 4.35.	TaC(001) yüzeyi için \bar{M} noktasındaki fonon modlarının atomik titreşimleri.....	62
Şekil 4.36.	ZrC kristalinin enerji-örgü sabiti grafiği.....	64
Şekil 4.37.	ZrC için elektronik bant yapısı grafiği.....	65
Şekil 4.38.	ZrC için toplam ve parçalı elektronik durum yoğunluğu grafikleri.....	66
Şekil 4.39.	ZrC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği.....	67
Şekil 4.40.	ZrC'nin Γ noktasında hesaplanan fonon modunun atomik titreşimi.....	69
Şekil 4.41.	ZrC'nin X noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	70
Şekil 4.42.	ZrC'nin L noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	71

Şekil 4.43.	ZrC(001)(1x1) yüzeyi denge geometrisinin yandan ve üstten şematik görünüşü.....	72
Şekil 4.44.	ZrC(001)(1x1) yüzeyinin elektronik bant yapısı.....	73
Şekil 4.45.	ZrC(001) yüzeyi için hesaplanan yüzey fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu grafiği.....	74
Şekil 4.46.	VC kristalinin enerji-örgü sabiti grafiği.....	75
Şekil 4.47.	VC için elektronik bant yapısı grafiği.....	76
Şekil 4.48.	VC için toplam elektronik durum yoğunluğu grafiği.....	77
Şekil 4.49.	VC için parçalı elektronik durum yoğunluğu grafiği.....	77
Şekil 4.50.	VC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrisi.....	78
Şekil 4.51.	VC için hesaplanan fonon durum yoğunluğu grafiği.....	80
Şekil 4.52.	VC için Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	81
Şekil 4.53.	VC'nin X noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	82
Şekil 4.54.	VC'nin L noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	83
Şekil 4.55.	VC(001)(1x1) yüzeyi denge geometrisinin yandan ve üstten şematik görünüşü.....	84

TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1.	TiC(001) yüzeyi için Brillouin Bölge merkezinde fonon frekanslarının polarizasyon karakterleri.....	17
Tablo 4.2.	TiC(001) yüzeyi için \bar{M} noktasında fonon modlarının frekansları (meV) ve polarizasyon karakterleri.....	20
Tablo 4.3.	HfC için örgü sabiti a, hacim modülü B, hacim modülünün basınca göre türevi B'.....	21
Tablo 4.4.	HfC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında önceki teorik (Ab initio, rijid shell model (RSM), double shell model (DSM)) ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.....	24
Tablo 4.5.	HfC(001) için hesaplanmış bağ uzunlukları ($d_{\text{Hf-C}}$) ve üst iki katmanın dikey bükülmeleri.....	25
Tablo 4.6.	HfC(001) için \bar{M} noktasında fonon modlarının frekansları (meV) ve polarizasyon karakterleri. Karşılaştırmalar önceki shell model ve deneysel hesaplamalarla yapılmıştır[13].....	32
Tablo 4.7.	NbC için hesaplanan örgü sabiti (a), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B') değerlerinin, daha önce elde edilen teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.....	34
Tablo 4.8.	NbC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında önceki teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.....	37
Tablo 4.9.	NbC(001) için hesaplanmış bağ uzunlukları ($d_{\text{Nb-C}}$) ve üst iki katmanın dikey bükülmeleri.....	38
Tablo 4.10.	NbC(001) için \bar{X} noktasında fonon modlarının frekansları (meV).....	43
Tablo 4.11.	TaC için hesaplanan örgü sabiti (a), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B') değerlerinin, daha önce elde edilen teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.....	47
Tablo 4.12.	TaC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.....	51
Tablo 4.13.	TaC(001) yüzeyi için hesaplanmış bağ uzunlukları ($d_{\text{Ta-C}}$) ve üst iki katmanın dikey bükülmeleri.....	55
Tablo 4.14.	TaC(001) yüzeyi için hesaplanan yüzey dengelenmesi ve buruşukluğu parametrelerinin teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.....	55
Tablo 4.15.	ZrC için hesaplanan örgü sabiti (a), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B') ile kübik elastik sabitlerinin (Mbar), daha önce elde edilen teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.....	64
Tablo 4.16.	ZrC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.....	68
Tablo 4.17.	ZrC(001) yüzeyi için hesaplanmış bağ uzunlukları ($d_{\text{Zr-C}}$) ve üst iki katmanın dikey bükülmeleri.....	73

Tablo 4.18.	VC için hesaplanan örgü sabiti (a), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B') ile elastik sabitlerinin ($Mbar$), daha önce elde edilen teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.....	76
Tablo 4.19.	VC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarındaki değerleri.....	80
Tablo 4.20.	VC(001) yüzeyi için hesaplanmış bağ uzunlukları ($d_{v.c}$) ve üst iki katmanın dikey bükülmeleri.....	85

ÖZET

Geçiş metali karbürleri genellikle sodyum klorür kristal yapıda bulunurlar ve eş kutuplu 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 projede ilk olarak geçiş metali karbürlerinin (TiC, HfC, NbC, TaC, ZrC ve VC) hacim ve (001) yüzeylerinin yapısal ve elektronik özellikleri düzlem dalga sözde potansiyel metodu ve yoğunluk fonksiyon teorisi ile incelenmiştir. İkinci aşamada ise bu materyallerin hacim ve (100) yüzeylerinden fonon özelliklerini çalışmak için lineer tepki metodu kullanılmıştır. Elde edilen hacim ve yüzey fonon dispersiyon eğrileri daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla da karşılaştırılarak tartışılmıştır. Bunun yanı sıra NbC, TaC ve VC materyalleri ve (100) yüzeyleri için elektron-fonon etkileşimi de incelenmiştir. Son olarak hacim ve yüzeylerdeki elektron-fonon etkileşimi için fonon anomalinin rolü açıklanmıştır.

Anahtar kelimeler: Yoğunluk fonksiyon teorisi, geçiş metali karbürleri, yüzey fiziği, yapısal özellikler, elektronik özellikler, dinamik özellikler, süperiletkenlik.

SUMMARY

Transition metal carbides generally crystallize in the NaCl structure, are hard, and have very high melting points similar to homopolar crystals. They have also large electrical conductivities and change over to superconducting states at transition temperatures T_C , which in many cases are much higher than in the case of simple-metal superconductors. Due to their interesting properties, they are very important as highly stable field emitters and catalyst for various chemical reactions which occur on surfaces.

Firstly, in this Project, we have investigated structural and electronic properties of bulk transition-metal carbides (TiC, HfC, NbC, TaC, ZrC and VC) and their (001) surfaces by employing the plane wave pseudopotential method and density functional theory. Then, a linear response method is applied to study phonons in these materials and their (001) surfaces. Our calculated phonon dispersion curves for their bulk and surfaces are also compared with available experimental and theoretical results. Moreover, we carry out *ab initio* calculations of electron-phonon interaction for NbC, TaC, VC and their (001) surfaces. Finally we have explained the role of the phonon anomaly in the electron-phonon interaction in their bulk and surfaces.

Keywords: Density functional theory, transition metal carbide, surface physics, structural properties, electronic properties, dynamical properties, superconductivity.

BÖLÜM 1 GİRİŞ

Geçiş metali karbürleri metallerle olduğu kadar iyonik ve kovalent katılarla da benzer özelliklere sahiptirler. Bu materyaller genellikle sodyum klorür kristal yapıda bulunurlar ve eş kutuplu 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 nedenle son yıllarda bu materyaller üzerine yapılan çalışmalarda büyük bir artış gözlenmektedir. Malzemelerin hacim özellikleri hem deneysel ve hem de teorik olarak pek çok grup tarafından araştırılmıştır(PINTSCHOVIOUS, 1978, ZAOUI, 2005, WU, 2005, VINES, 2005, ISAEV, 2007, SMITH, 1970, NARTOWSKI, 1999, VERMA, 1975, UPADHYAYA, 2005, SMITH, 1971, DRIDI, 2002, SAVRASOV, 1996, CHENG, 2004, ZAOUI, 2010, JOCHYM, 2000, LI, 2003, KEMPTER, 1960, WEBER, 1973, SMITH, 1972, SMITH, 1976, GROSSMAN, 1999, LIU, 2008, KIEFFER, 1971, ZHUKOV, 1988, SUN, 2010). Ayrıca NbC, TaC ve VC süperiletken özellikleri göstermektedirler(WELLS, 1964, WEBER, 1973). Bu nedenle fonon anomali ve süperiletkenlik geçiş sıcaklığı arasındaki ilişki, güçlü çiftlenme teorisi ve yoğunluk fonksiyon teorisi kullanılarak araştırılmaktadır. Bu projede öncelikle sırasıyla TiC, HfC, NbC, TaC, ZrC ve VC materyallerinin hacim incelenmiş ve daha önce yapılmış teorik ve deneysel çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Ayrıca süperiletken özellik gösteren NbC, TaC ve VC için hacimde elektron-fonon etkileşimi araştırılmıştır.

Gün geçtikçe elektronik aletlerin boyutlarının küçülmesi düşük boyutlu sistemlerin incelenmesini zorunlu hale getirmektedir. İlk etkileşimler her zaman yüzeyde başlayacağından, bu materyallerin yüzey özelliklerinin incelenmesi de büyük önem kazanmıştır. Böylece bu materyallerin hacim özellikleri üzerine yapılan çok sayıda çalışmanın yanı sıra, yüzeyleri üzerine de bazı araştırmalar literatürde yer almaktadır. Malzemelerin yüzey atomik özellikleri pek çok grup tarafından deneysel ve teorik olarak çalışılmıştır(TAKAGAWA, 2001, GRUZALSKI, 1989, KOBAYASHI, 2000, VINES, 2005, TAN, 1996, KIDO, 2000, PRICE, 1993, TAKAGAWA, 2002, RODRIGUEZ, 2005). Bu geçiş metali karbürlerinin yüzey elektronik özellikleri üzerine literatürde sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır(CALLENAS, 1983, KOBAYASHI, 2001). Yüzey titreşim özellikleri ise deneysel olarak araştırılmış(OSHIMA, 1987, WUTTIG, 1987, OSHIMA, 1986, ISHIDA, 1986, FRANCHY, 1987), fakat yoğunluk fonksiyon teorisi ile detaylı bir araştırma literatürde bulunmamaktadır. Bu projenin asıl amacı bu boşluğu doldurmak olduğundan TiC, HfC, NbC, TaC, ZrC ve VC materyallerinin (001) yüzeylerinin titreşim özellikleri detaylı bir biçimde araştırılmış ve tartışılmıştır. Ayrıca süperiletken özellik gösteren NbC, TaC ve VC (001) yüzeylerinde elektron-fonon etkileşimi de incelenmiştir.

Projenin sonuç kısmında TiC, HfC, NbC, TaC, ZrC ve VC materyallerinden her birinin hacim ve yüzeylerinin yapısal, elektronik ve titreşim sonuçları bir bütün olarak sunulmuştur. Bulgularda

malzemelerin benzer ve farklı özellikleri ayrıntılı bir biçimde tartışılmış, daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

BÖLÜM 2 GENEL BİLGİLER

Günümüzde teknolojik alanda meydana gelen gelişmelere paralel olarak geçiş metali karbürlerinin fiziksel özellikleri yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Son yıllarda teknolojik aletlerin boyutlarının küçülmesi ile yüzey fiziği çalışmaları da hız kazanmıştır. Bu gelişmeler ışığında projede geçiş metali karbürleri (TiC, HfC, NbC, TaC, ZrC ve VC) materyallerinin hacim ve yüzey özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Öncelikle malzemelerin hacim özellikleri araştırılmış ve literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılarak tartışılmıştır. Bunun yanı sıra süperiletken özellik gösteren NbC, TaC ve VC için süperiletkenlik geçiş sıcaklığı ve elektron-fonon etkileşimi de incelenmiştir.

Projede malzemelerin yüzeyleri atomik, elektronik ve titreşim özellikleri başlıkları altında ayrı ayrı ele alınmış ve tartışılmıştır. Geçiş metali karbürlerinin yüzey atomik özellikleri üzerine literatürde çalışmalar bulunmasına rağmen elektronik ve titreşim özellikleri ilk olarak bu proje kapsamında araştırılmış ve tartışılmıştır. Ayrıca süperiletken özellik gösteren NbC, TaC ve VC (001) yüzeylerinde elektron-fonon etkileşimi de incelenmiştir.

01.09.2009 ile 01.09.2012 tarihleri arasında üç yıl boyunca devam eden bu proje kapsamında yapılan araştırmalar, yurt dışında prestijli dergilerde yayınlanmıştır. Bu çerçevede 5 adet makale yayınlanmış ve EK-1'de sunulmuştur. Bu da projede yapılan çalışmaların bilim dünyasında kabul gördüğünü ve literatüre önemli katkılar yaptığını göstermektedir. Ayrıca projede elde edilen sonuçlar uluslararası konferanslarda da sunulmuştur. Sunulan bildirimler EK-2'de listelenmiştir. Proje kapsamında yürütülen Yüksek lisans ve Doktora tezleri EK-3 ve EK-4'te listelenmiştir.

BÖLÜM 3 GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Temeli yoğunluk fonksiyon teorisine dayanan *ab initio* teorileri, kristallerin ve yüzeylerinin yapısal, elektronik ve dinamik özelliklerini araştırmak için ideal metotlardır. Bu metotların son yıllarda oldukça popüler olmalarının nedeni, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilmesidir. Günümüzde Yoğunluk Fonksiyon Teorisi bilgisayarların hesaplama gücünün artmasıyla kristallerin incelenmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Buna ek olarak paralel çalışan süper bilgisayarlar sayesinde Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile yüzey araştırmaları yapılmaya başlanmıştır. Bu projede Yoğunluk Fonksiyon Teorisi, hacim ve yüzey özelliklerinin yanı sıra malzemelerin süperiletkenlik özelliklerinin incelenmesinde de kullanılmıştır.

3.1.1. Kristalin toplam enerjisinin hesaplanması

Bu teoride taban durumu dalga fonksiyonu Ψ , elektronik yük yoğunluğuna bağlı olarak ifade edilir. Aynı şekilde sistemin toplam enerjisi $E_{top}(R_\alpha)$ de elektronik yük yoğunluğunun $n(r, R_\alpha)$ bir fonksiyonu olur. Bu teoride kristalin toplam enerjisi

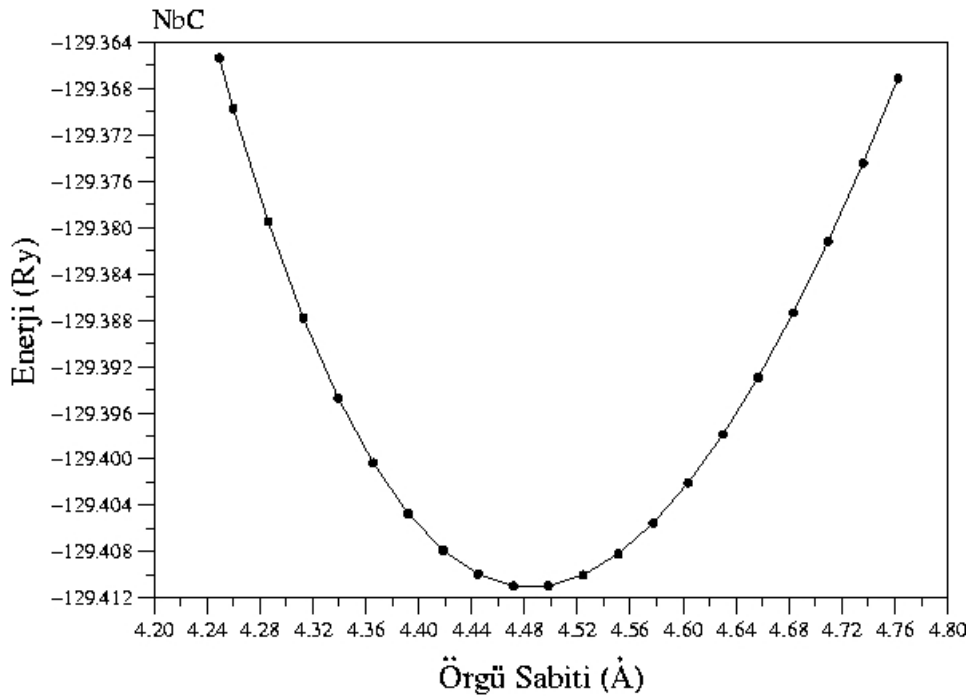
$$E_{top}(R_\alpha) = \sum_i^{val.el.} \Psi_i^*(r, R_\alpha) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \Psi_i(r, R_\alpha) + \sum_i^{val.el.} \Psi_i^*(r, R_\alpha) \nabla^{PS} \Psi_i(r, R_\alpha) + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(r, R_\alpha)n(r', R_\alpha)}{r-r'} dr dr' + E_{XC}[n(r, R_\alpha)] + \frac{e^2}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|}$$

şeklinde ifade edilir (BARONI, 2001). Buradaki toplamlar valans (değerlik) elektronları üzerindedir. Çünkü kimyasal ve fiziksel özelliklerin belirlenmesine katkıda bulunan elektronlar bunlardır. r ve R_α sırasıyla elektron ve iyon korlarının pozisyonlarını ifade eder. $n(r, R_\alpha)$ ise temel hal elektronik yük yoğunluğudur.

3.1.2. Örgü sabiti ve hacim modülünün tayinleri

Bir kristalin toplam enerjisinin bulunması oldukça önemlidir. Çünkü toplam enerjinin bulunması ile, onunla ilgili fiziksel özelliklerin de tayini mümkün olur. Toplam enerjisi hesaplamak için denge durumundaki örgü sabitinin tayin edilmesi gerekir. Bunun için yukarıdaki enerji formülü kullanılarak farklı örgü sabiti değerlerinde enerji hesaplanacaktır. Daha sonra enerji-örgü sabiti grafiği çizilecektir.

Enerjinin minimum olduğu yerdeki örgü sabiti denge durumunu gösterir. Şekil 3.1'de NbC kristali için minimum enerjiyi gösteren grafik sunulmuştur.



Şekil 3.1.NbC kristali için enerji-örgü sabiti grafiği.

Toplam enerji ve denge durumundaki örgü sabiti bulunduktan sonra aşağıda verilen Murnaghan eşitliklerinden (MURNAGHAN, 1944);

$$P = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{\Omega_0}{\Omega} \right)^{B'_0} - 1 \right]$$

$$E = \frac{\Omega_0 B_0}{B'_0} \left[\frac{1}{B'_0 - 1} \left(\frac{\Omega}{\Omega_0} \right)^{B'_0 - 1} + \frac{\Omega}{\Omega_0} \right] - \frac{B_0 \Omega_0}{B'_0 - 1} + E(\Omega_0)$$

hacim modülü ve onun basınca göre türevi hesaplanacaktır. Unutmayalım ki hacim modülü bir kristalin dayanıklılığının bir ölçüsüdür. Hacim modülü hesaplanmadan hiçbir kristal teknolojik uygulamalarda verimli bir şekilde kullanılamaz.

3.2. Elektronik Bant Yapı Teorisi

Yoğunluk fonksiyon teorisine göre bir kristalin elektronik enerjisi:

$$E_{el} [V_{iyon-el}, n] = \int V_{iyon-el}(r)n(r)dr + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + G[n]$$

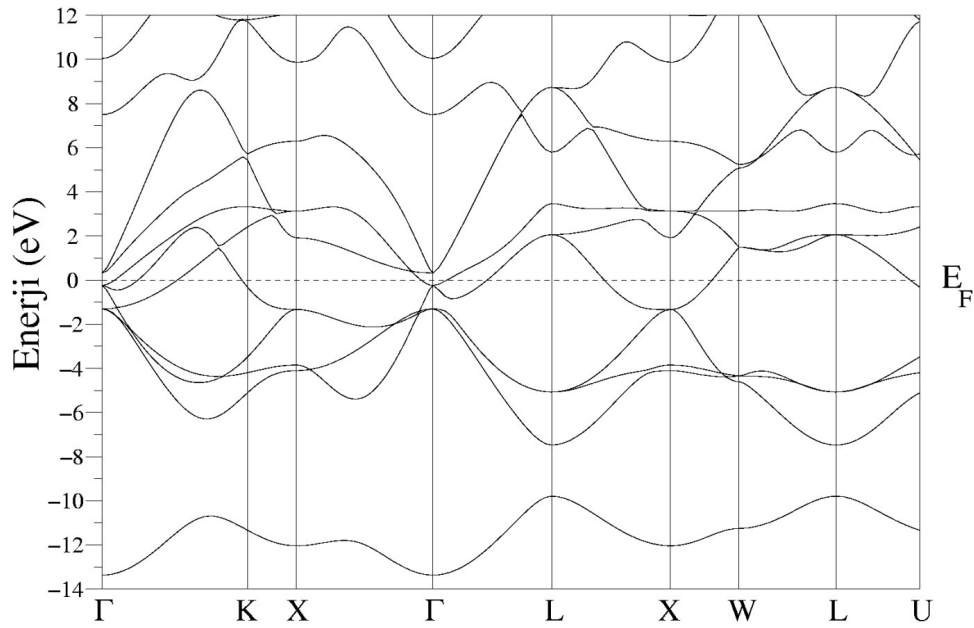
şeklinde. Buradaki $G[n]$, 1965 yılında Kohn-Sham tarafından aşağıdaki gibi iki kısım halinde tanımlanan bir fonksiyondur (KOHN, 1965).

$$G[n] = T_0[n] + E_{dt}[n]$$

Bu denklemdaki $T_0[n]$, $n(r)$ yoğunluklu birbirleriyle etkileşmeyen elektronlardan oluşan bir sistemin kinetik enerjisidir. $E_{dt}[n]$ ise, bağımsız elektron modeli için klasik olmayan çok cisim değiş tokuş etkileşimlerini ifade eder.

3.2.1. Elektronik bant yapısının hesaplanması

Denge durumundaki örgü sabiti kullanılarak yukarıdaki enerji (E_{el}) bağıntısı çözülecektir. Toplam enerjide olduğu gibi elektronların maksimum kinetik enerjileri 40 Ry alınmış ve ters örgü uzayındaki toplamlar için 60 özel k değeri kullanılmıştır. Tüm çözümler yerel yoğunluk yaklaşımı altında yapılacak ve değiş-tokuş etkileşimi için Perdew-Zunger (PERDEW, 1981) parametreleri hesaba katılacaktır. Şekil 3.2'de NbC için hesaplanan elektronik bant yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3.2. NbC kristalinin elektronik bant yapısı

3.3. *Ab initio* Örgü Dinamiği Teorisi

Bu metotta kristaldeki elektron-iyon potansiyeli atomik yerdeğişirmelere bağlı olan bir $\lambda = (\lambda_i)$ parametresi cinsinden ifade edilebilir. Böylece elektronların temel hal enerjisinin bu parametreye göre türevi;

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

şeklinde ifade edilebilir. Burada n_λ elektron yoğunluk dağılımını ifade eder. Kullandığımız λ parametreleri, $u_{ai}(R)$ ile ifade edilirse, sistemin kuvvet sabiti, atomik ve elektronik kuvvet sabitlerinin toplamı şeklinde aşağıdaki gibi yazılabilir.

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

İyonik kuvvet sabitleri aşağıda belirtilen iyonik enerjinin, yerdeğişirmeye göre ikinci türevinden hesaplanabilir.

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

Elektronik kuvvet sabitleri ise iyon-elektron etkileşiminden oluşan potansiyellerle kısaca aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

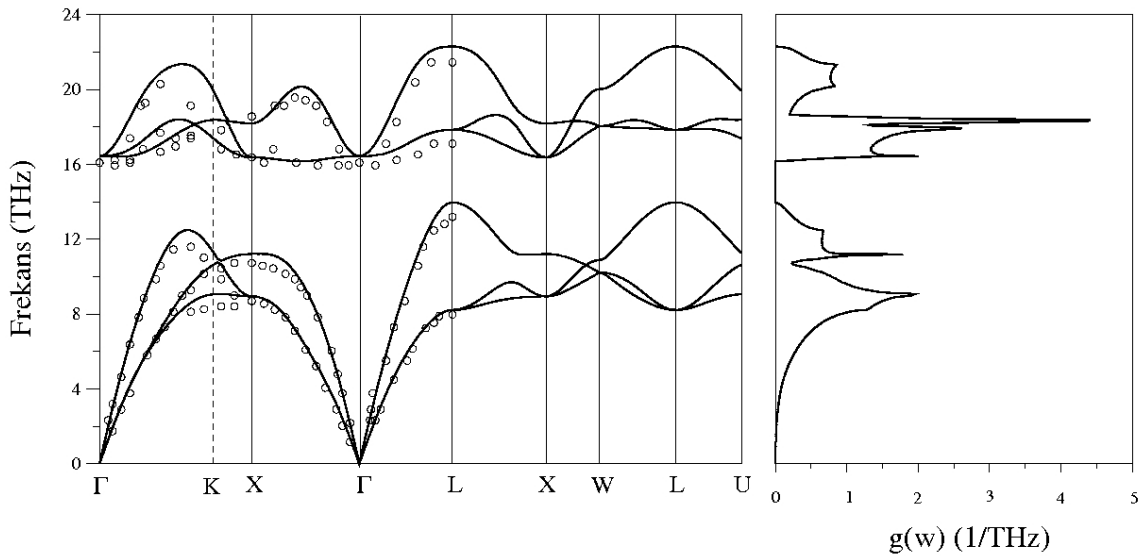
$$\Phi_{\alpha\beta}^{elektron}(R-R') = \int \left(\frac{\partial n(r)}{\partial u_{\alpha i}(R)} \frac{\partial V_{iyon}}{\partial u_{\beta j}(R)} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_{iyon}(r)}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} \right) dr$$

Toplam kuvvet sabiti aşağıdaki gibi bir hareket denkleminde yerine konularak, hem iyonların titreşim vektörleri hem de titreşim enerjileri hesaplanır.

$$M_i \ddot{u}_i(R) = - \sum_{R',j} \Phi_{\alpha\beta}^{iyon+elek} u_{\beta}(R')$$

3.3.1. Fonon spektrumu ve durum yoğunluğunun hesaplanması

Hacim fonon spektrumlarını hesaplamak için sekiz q noktası için dinamik matrisler hesaplanacaktır. Daha sonra ters örgü uzayında olan bu matrisler Fourier dönüşümleri ile normal uzaya taşınacaktır. Daha sonra hareket denklemleri çözülerek yüksek simetri yönlerinde fonon eğrileri çizilecektir. Durum yoğunluğunun hesaplanması ise indirgenmiş birinci Brillouin bölgesinin içinde alınan q vektörleri ile yapılacaktır. Şekil 3.3'de TiC için fonon spektrumu ve durum yoğunluğu grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 3.3. TiC fonon dispersiyon eğrisi ve deneysel değerlerle (KOHN, 1965) karşılaştırılması

3.4. Yüzey Yapısının Hesaplanması

Yüzeydeki atomlar enerjilerini minimum yapmak için denge durumuna gelinceye kadar hareket ederler. Yüzeydeki atomların yeni pozisyonlarının hesaplanması, yüzeyin elektronik ve titreşim yapısının incelenmesi için gereklidir. Çünkü yüzeydeki atomların yeniden düzenlenmesi toplam enerjiyi değiştirecek ve bu da doğrudan elektronik ve dinamik yapıya yansıtacaktır. Şimdi atomlar üzerindeki kuvvetlerin nasıl hesaplandığına kısaca değinelim.

Toplam enerjinin iyonik konumlara göre birinci türevi kuvveti verir,

$$F_i = -\frac{\partial E}{\partial x_i}$$

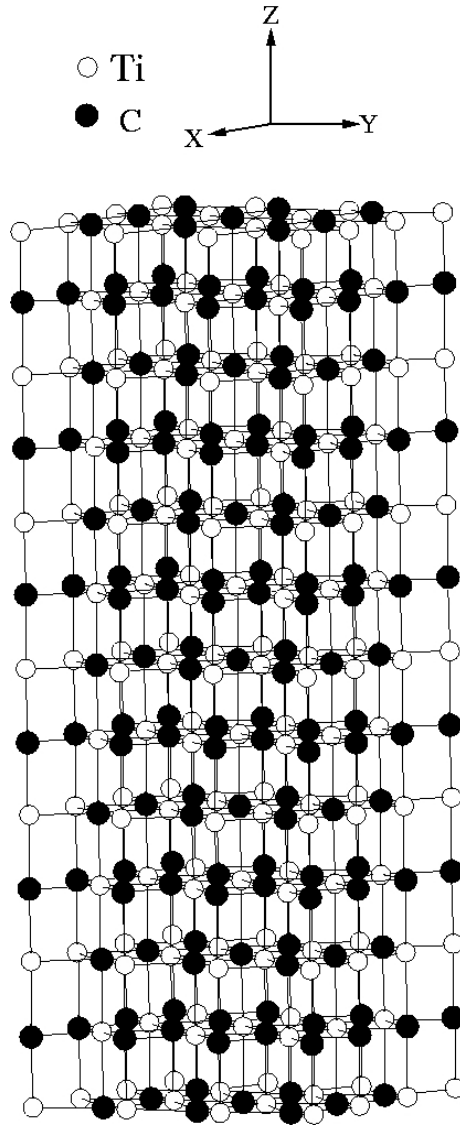
Hellmann-Feynman teorisinde (FEYNMAN, 1939) bu kuvvet, hamiltoniyen cinsinden,

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

olarak yazılabilir. Bu formül kullanılarak her bir atom üzerine etki eden kuvvet hesaplanabilir.

3.4.1. (001) yüzeyleri için atomik yapı tayini

Yarıiletken yüzeylerinin atomik yapıları bu çalışmada yukarıda kısaca anlatılan Hellmann-Feynman teorisi ve yerel yoğunluk fonksiyon teorisi ile tayin edilecektir. Biz yüzey atomik yapı tayini için üç boyuttaki simetri şartlarından faydalanmak amacı ile süper-hücre metodu kullanılacaktır.



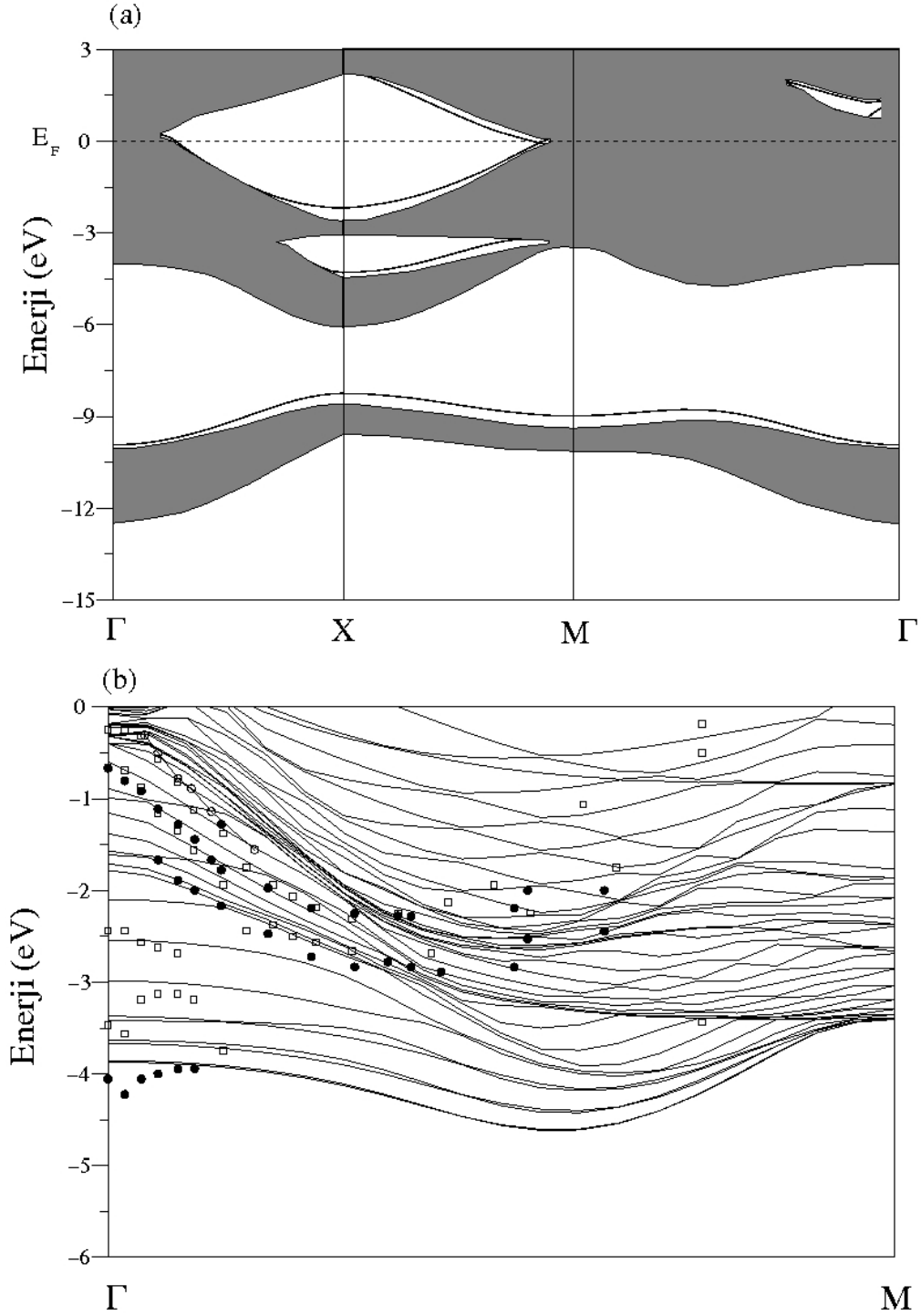
Şekil 3 4. TiC(001) yüzeyinin (001) yönünde büyütülmüş süper hücresi.

Şekil 3.4'de gösterildiği gibi yüzey (001) yönünde büyütülecek ve 13 tabakadan (26 atom) oluşacaktır. Orta tabakadaki atomlar sabit tutularak diğer tüm atomlar denge konumuna (atomlar üzerindeki kuvvetler 0.1mRy/a.u. 'dan az) gelinceye kadar Hellmann-Feynman kuvvetlerine göre hareket ettirilecektir. Elektron-iyon etkileşimi pseudopotansiyel metodu (STUMPF, 1990) ile hesaplanacak ve elektronların maksimum kinetik enerjileri 40 Ry olarak alınacaktır. Ters örgü uzayında yapılacak bütün toplamlar için 6 tane özel \mathbf{k} değeri kullanılacaktır. Daha önceki çalışmalar, seçilen bu değerlerin bu tür hesaplamalar için fazlası ile uygun olduğunu göstermiştir.

3.4.2. (001) yüzeyleri için elektronik yapı tayini

Denge durumundaki atomik yapı tayin edildikten sonra Kohn-Sham denklemleri (KOHN, 1965) çözümlenerek elektronik enerji seviyeleri elde edilecektir. Şekil 3.5'de TiC(001) yüzeyi için hesaplanan

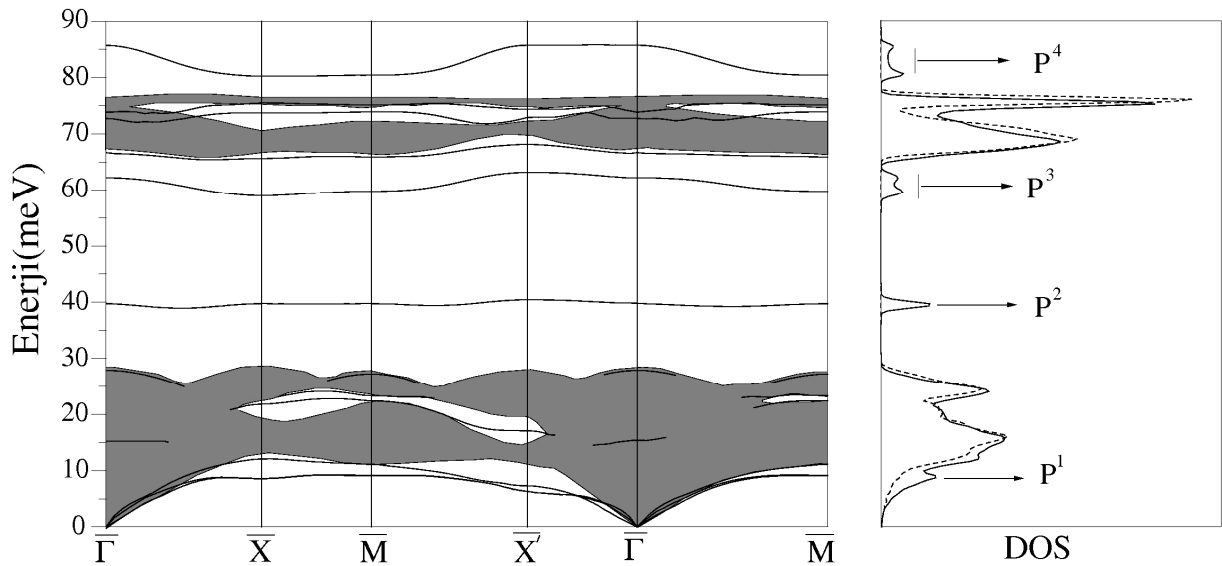
elektronik bant yapısı grafiği gösterilmiştir. Kullandığımız süper hücre metodundan dolayı hem yüzeyden kaynaklanan hem de hacimden kaynaklanan elektronik enerjiler birlikte hesaplanırlar. Karşılaştırma yapmak için şekilde görüldüğü gibi hacim elektronik yapısı taralı bölge ile işaretlenmiştir. Koyu çizgiler yüzey için dolu bantları, açık çizgiler ise iletkenlik bantlarını göstermektedir.



Şekil 3.5. a) TiC(001) yüzeyinin elektronik bant yapısı grafiği. Taralı bölgeler hacim elektronik spektrumunu gösterirken, düz çizgiler yüzey elektronik enerji bantlarıdır. b) Γ -M yönünde yüzey elektronik bant yapısının deneysel değerlerle karşılaştırılması.

3.4.3. Yüzey fononlarının hesaplanması

Yüzey fononlarının hesaplanması aynen yüzey elektronik yapı tayininde olduğu gibi süper hücre metodu ile yapılacaktır. 26 atomlu süper hücre için yüksek simetri yönlerinde hareket denklemi çözülerek, her \mathbf{q} vektörü için 78 tane frekans değeri bulunacaktır. Bunlardan ilk 18 tanesi ilk üç tabakada bulunan atomların titreşimlerinden kaynaklanan yüzey fononları, diğerleri ise hacim fononlarıdır. BSb(110) yüzeyi için hesaplanmış yüzey fonon dispersiyon grafiği ve buna karşılık gelen durum yoğunluğu grafiği Şekil 3,6'da görülmektedir. Fonon dispersiyon grafiğinde taralı bölgeler hacim fonon spektrumunu gösterirken, düz çizgiler yüzey fononlarından kaynaklanmaktadır. Durum yoğunluğu grafiğinde ise kesikli çizgi hacim fononları, düz çizgi ise yüzey fononları kullanılarak elde edilmiştir. Bu şekil, bizim daha önce BSb(110) yüzeyi için yaptığımız bir çalışmadan alınmıştır.



Şekil 3.6. BSb(110) yüzeyinin fonon spektrumu ve durum yoğunluğu. Fonon spektrumunda taralı bölgeler hacim fonon spektrumunu gösterirken, durum yoğunluğu eğrisinde kesikli çizgiler hacim fononlarından kaynaklanır.

Bu şekilde görüldüğü gibi, hacim fononları için yasaklı olan boşluk bölgelerinde yüzey fononları bulunmuştur. Bunlar bağ dönmesi ve bağ gerilmesi gibi ilgi çekici özellikler göstermektedirler.

3.5. Elektron-fonon etkileşimi

Fermi seviyesi civarındaki elektron enerjileri fonon enerjilerine oranla lineer olduklarından fonon genişliği Fermi'nin altın kuralı (Fermi's golden rule) ile belirlenebilir (ALLEN, 1972, ALLEN, 1975).

$$\gamma_{qj} = 2\pi\omega_{qj} \sum_{knm} \left| g_{(k+q)m;kn}^{qj} \right|^2 \delta(\epsilon_{kn} - \epsilon_F) \delta(\epsilon_{(k+q)m} - \epsilon_F)$$

Buradaki Dirac delta fonksiyonları enerji korunumunu sağlamaktadır. Elektron-fonon etkileşimi için matris elemanları ise aşağıdaki gibi verilir.

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

Burada M atomik kütle ve $\vec{\nabla} V^{SCF}(\mathbf{q})$ ise dalga vektörü \mathbf{q} olan bir fononun sebep olduğu atomik yerdeğişmelerle oluşan özuyumlu etkin potansiyelin türevidir.

Bir \mathbf{q}_j fononu için elektron-fonon çittlenim parametresi aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanabilir (ALLEN, 1972, ALLEN, 1975).

$$\lambda_{qj} = \frac{\gamma_{qj}}{\pi \hbar N(\epsilon_F) \omega_{qj}^2}$$

Burada $N(\epsilon_F)$ Fermi seviyesindeki herbir atom ve spin durumunun elektronik yoğunluğudur.

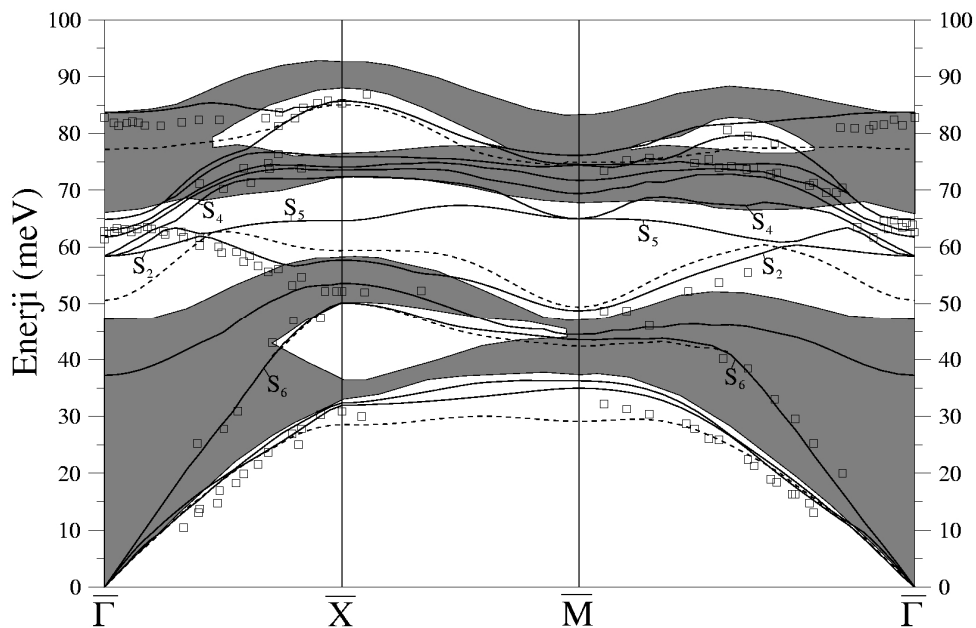
BÖLÜM 4. BULGULAR

4.1. Giriş

Bu projede ilk olarak TiC(001) yüzeyinin dinamik özellikleri araştırılmıştır. Daha sonra sırasıyla HfC, NbC, TaC, ZrC ve VC kristallerinin hacim ve (001) yüzeylerinin atomik, elektronik ve fonon özellikleri incelenmiştir. Ayrıca süperiletken özellik gösteren NbC, TaC ve VC'de elektron-fonon etkileşimleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar daha önceki deneysel ve teorik çalışmalarla karşılaştırmalı olarak sunulmuş ve tartışılmıştır.

4.2. TiC(001) Yüzeyinin Dinamik Özelliklerinin İncelenmesi

4.2.1. Fonon spektrumu ve durum yoğunluğu



Şekil 4.1. TiC(001)(1x1) yüzeyi için hesaplanan yüzey fonon spektrumu. Taralı bölge hacim durumundaki kübik TiC için fonon enerjilerini gösterirken, kalın çizgiler (relaxed) ve kesikli çizgiler (unrelaxed) hesaplanan yüzey fonon eğrileridir. Boş kareler ise deneysel sonuçları (OSHIMA, 1987) göstermektedir.

TiC(001) yüzeyi için hesaplanan yüzey fonon dispersiyon grafiği Şekil 4.1'de görülmektedir. Bu grafikte taralı kısımlar hacim fonon spektrumunu gösterirken koyu çizgiler de yüzey fononlarına aittir. Grafiğe bakıldığında ilk göze çarpan akustik ve optik hacim fononları arasında yer alan akustik-optik boşluk bölgesidir. Bu boşluk bölgesi Ti ve C atomları arasındaki kütle farkından kaynaklanmaktadır. Bu boşluk bölgede bulunan herhangi bir çözüm, tam olarak yerleşmiş yüzey durumları olacaktır. Bu boşluk bölgeye ek olarak, taralı bölgedeki fonon band yapısında birkaç boşluk (stomach gap) daha vardır. Bunların ilki hacimsel akustik fonon bölgesinde bulunur. Bu boşluk TiC'nin hacimsel fonon

spektrumunda boyuna akustik (LA) ve enine akustik (TA) fonon modları arasındaki enerji farkından dolayıdır. Diğer iki boşluk boyuna optik (LO) ve enine optik (TO) fonon enerjileri arasındaki enerji farkından meydana gelir. Hacim fononları bu boşluk bölgelerde bulunmaz.

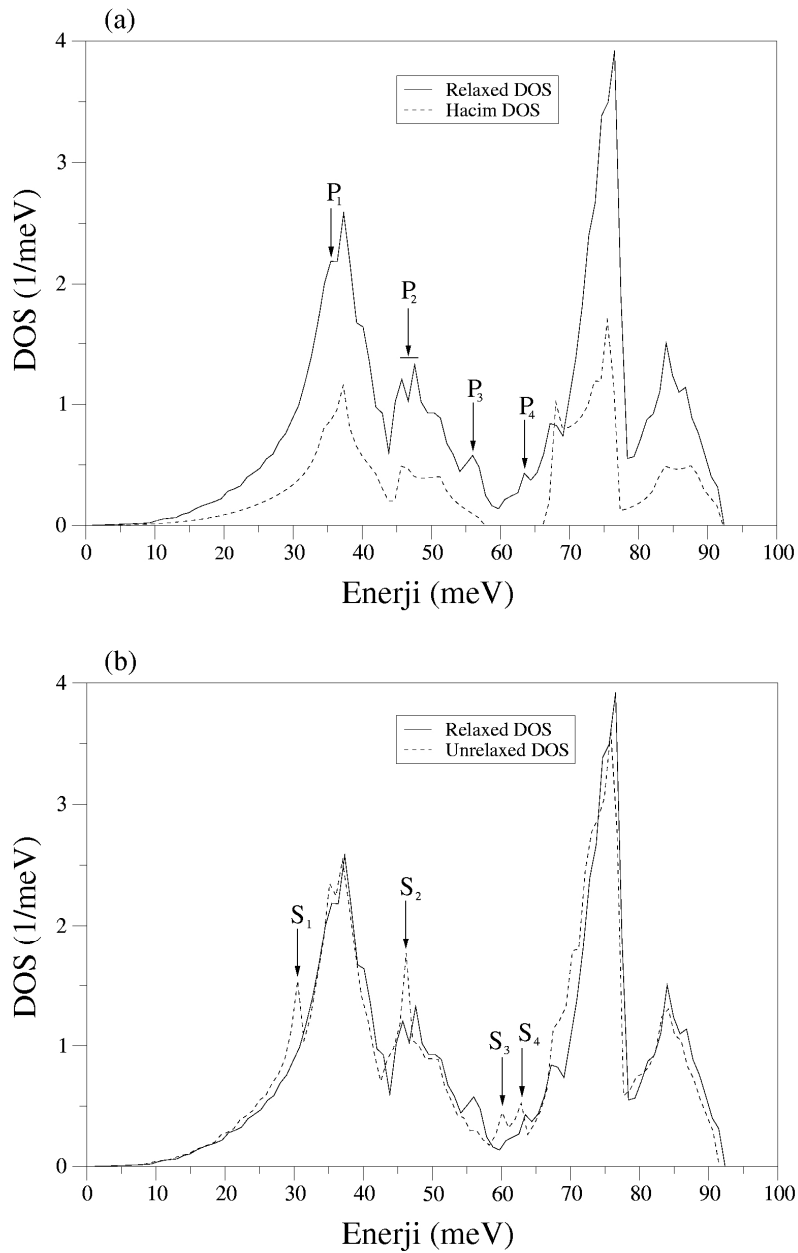
Hesaplanan yüzey fonon modlarının deneysel sonuçlarla tüm simetri yönlerinde iyi bir uyum gösterdiği grafikten açıkça görülmektedir. Akustik-optik boşluk bölgesinde birkaç yerleşmiş yüzey fonon seviyelerinin Brillouin bölgesi boyunca ortaya çıktığı görülür. Bunlardan S_2 , S_4 ve S_5 olarak işaretlenen üçü Γ noktasında dejeneredir. $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ ve $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ yönleri boyunca S_2 fonon modu için hesaplanan değerler ve deneysel sonuçlar (OSHIMA, 1987) arasında iyi bir uyum gözlenmiştir. S_4 fonon modu $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ yönünün ortasına kadar dispersiyon göstermektedir. Bölge sınırı \bar{X} 'e yaklaştıkça bu mod neredeyse düz bir şekil alır ve yerleşmemiş yüzey fonon moduna dönüşür. S_2 ve S_4 arasında uzanan mod literatürde S_5 olarak tanımlanır. Şekil 1'den görülebildiği gibi, bu fonon modu, S_2 ve S_4 modlarından daha az dispersiyon göstermektedir. Şekilden LO-TO boşluk bölgelerindeki fonon modlarının deneysel ölçümler (OSHIMA, 1987) ile iyi bir uyum gösterdiği görülmektedir. Bu modlara ek olarak, hacimsel fonon bölgelerinin yukarısında ve aşağısında bulunan herhangi bir çözüm yüzeyde tam olarak yerleşmiş fonon modu olarak ifade edilir. Fonon dispersiyon grafiğine bakıldığında hacim fonon spektrumunun üstünde herhangi bir yüzey fonon modu görülmemektedir. Bu durum da deneyle uyumludur.

Grafikten de açıkça görüldüğü gibi hacim bölgesinin üstünde yerleşmiş fonon dalı gözlenmemiştir. Bu durum deneysel sonuçlarla da doğrulanmaktadır. Hesaplanan en yüksek yüzey optik fonon modu hacim fonon bölgesinin 3 meV aşağısında bulunmuştur. Bu durum en düşük enerjili yüzey akustik fonon modu için farklıdır. Şekilden görüldüğü gibi en düşük yüzey fonon modu hacim fononlarının altına düşmüştür. Bu fonon dalı Rayleigh dalga dalı olarak adlandırılır ve $\bar{X} - \bar{M}$ yönü boyunca ve bölge sınırlarının yakınlarında tam olarak yerleşmiştir.

Şekil 4.1'de fonon modlarının dengeye ulaşmış ve dengeye ulaşmamış iki yüzey durumu için hesaplamalar görülmektedir. Grafikten birkaç gözlem yapılabilir, ilk olarak bölge merkezinde en yüksek enerjili yüzey optik fonon modunun dengeye ulaşmış durumda 5 meV kadar yukarıya kaydığı görülmektedir. İkinci olarak, dengeye ulaşmamış geometri için en düşük boşluk fonon modu bölge merkezinde denge geometrisindeki fonon modunun 8 meV aşağısında uzanır. Şekilden açıkça görüldüğü gibi dengeye gelmemiş durumdaki fonon modlarının deneysel ölçümlerle (OSHIMA, 1987) olan uyumu denge geometrisindeki fonon modları kadar iyi değildir. Son olarak, bölge merkezinde Rayleigh modunun enerjisi yüzeyin dengeye gelmesinden dolayı 4 meV kadar yukarı doğru kaymıştır.

TiC hacim fonon modlarının ve TiC(001) yüzeyinin, yüzey fonon modlarının durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.2'de görülmektedir. Şekil 2(a)'da hacim fononları ile denge geometrisindeki yüzey fononlarının durum yoğunluğu hesaplama sonuçları sunulmuştur. Şekilde açıkça dört adet pik görülmektedir. Bu

pikler P_1 - P_4 olarak tanımlanmıştır. 35 meV değerindeki P_1 piki \bar{X} - \bar{M} yönü boyunca Rayleigh fonon modundan kaynaklanmaktadır. P_2 piki ise aynı simetri yönü boyunca yerleşmiş hacim akustik fonon bölgesindeki boşluk fonon modları ile karakterize edilir. Akustik-optik boşluk bölgesindeki 56 ve 64 meV enerjilerine sahip fonon modlarından kaynaklanan iki pik ise P_3 , ve P_4 olarak işaretlenmiştir. Şekil 4.2(b)'de ise dengedeki ve dengeye gelmemiş durumdaki TiC(001) geometrileri için yüzey fononlarının durum yoğunlukları karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma yüzey denge geometrisinin fonon modlarına etkisini gözlemlmek için yapılmıştır. Durum yoğunluğu eğrisindeki pikler Şekil 4.2(a)'daki piklerle aynı karaktere sahiptir. Bu pikler arasındaki enerji farkı yüzey geometrisinin dengede olup olmaması ile ilgilidir.



Şekil 4.2. TiC(001)(1x1) yüzeyi için hesaplanan yüzey fonon durum yoğunluğu eğrileri. (a) hacim ve denge geometrisi durum yoğunluğu, (b) dengede ve dengede olmayan geometrilerin durum yoğunlukları.

4.2.2. Polarizasyon ve yüzey fonon modlarının yerleşimi

Bu çalışmada, TiC(001) yüzeyi için fonon dispersiyon eğrileri en üst iki katmandaki atomların titreşimiyle ilgili olarak çizildi. Üst iki katmanın birim hücresi 4 atoma sahip olduğundan dolayı, bu atomların titreşiminin 12 yüzey fonon modu meydana getirmesi beklenir. Bu fonon modlarının $\bar{\Gamma}$, \bar{X} ve \bar{M} simetri noktalarında polarizasyon karakteristiklerini açıklayalım. Bu açıklamayı yapmadan önce, dalga vektörü $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ ve $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ eksenleri boyunca olduğu zaman yüzey normali ve dalga vektöründen oluşan düzlemde bir ayna yansıma simetrisi olduğunun farkına varmak önemlidir. Bu sebeple titreşim, düzlemde titreşen düzlem fonon modu (saggital plane, SP) ve özvektörün düzleme dik olduğu bükülme yatay fonon modu (shear horizontal SH) olarak ayrılır. Sadece SP fonon modları elektron enerji kayıp spektroskopisi (EELS) ile gözlemlenebilir (OSHIMA, 1987).

TiC(001) için hesaplanmış bölge merkezi yüzey fonon frekansları ve daha önceki kabuk modeli hesaplamaları [OSHIMA, 1987] ile karşılaştırılması Tablo 4.1'de görülmektedir. Tabloda listelenen yüzey fonon modları Chen'in sınıflandırmasına (CHEN, 1971) benzer olarak S_2 , S_4 ve S_5 olarak isimlendirilmiştir. Şekil 1'e bakıldığında bu fonon modlarının 58.40 meV enerji değerinde bölge merkezinde dejenere olduğu görülmektedir. Bu noktadaki fonon modunun enerjisi kabuk modelinde 64.30 meV olarak hesaplanmıştır. Bu enerji farkı yaptığımız çalışmada yüzey etkin yüklerinin ve atomlararası kuvvet sabitlerinin daha hassas olarak ele alınmasından kaynaklanmaktadır.

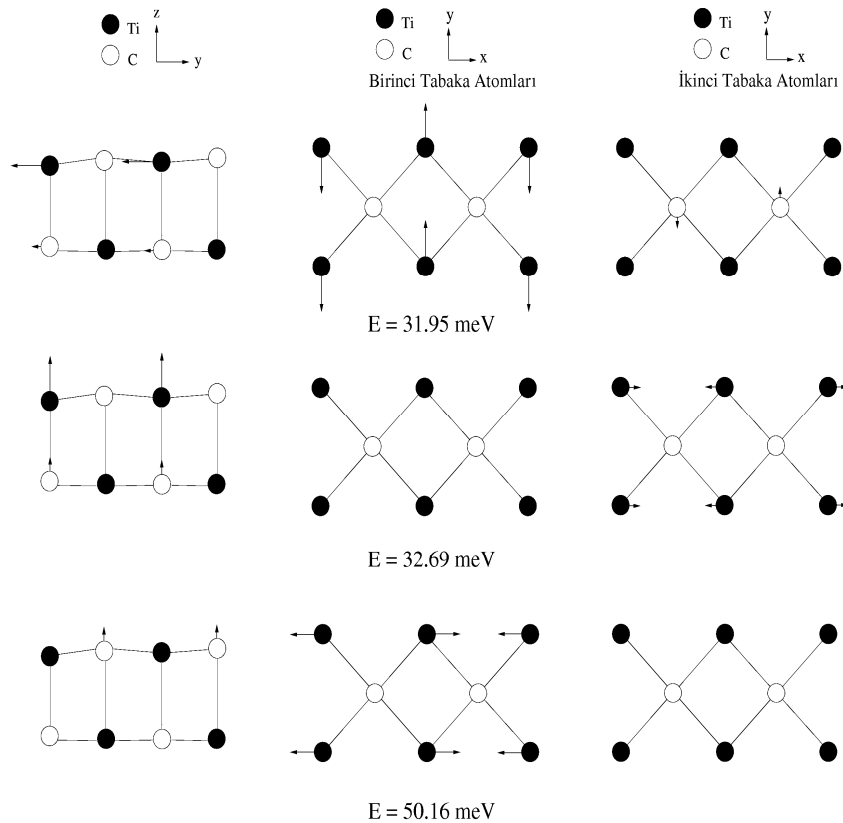
Tablo 4.1. TiC(001) yüzeyi için Brillouin bölge merkezinde fonon frekanslarının polarizasyon karakterleri. Karşılaştırmalar önceki shell model hesaplamalarıyla yapılmıştır. Birimler (meV) olarak verilmiştir.

	SH Modlar			SP Modlar			
Bu Çalışma	58.40	63.51	58.40	58.40	62.90	64.60	83.80
Kabuk modeli (OSHIMA, 1987)	64.30	-	64.30	64.30	-	-	81.00
Sınıflandırma	S_5		S_4	S_2			S'_2

Bölge merkezinden uzaklaştıkça bu üç fonon modu ayrılmaktadır. Bu durum Şekil 1'de $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ boyunca açıkça görülmektedir. Bölge merkezinde 62.90 ve 64.60 meV enerjili fonon modları SP karakterine sahipken, 63.51 meV enerjili fonon modu SH karakterine sahiptir. Bu fonon modu titreşim şeklinden dolayı deneysel olarak gözlemlenemediğinden tespit edilmesi son derece önemlidir. Şekilden de açıkça görüldüğü gibi bu fonon modları akustik-optik boşluk bölgesinde yerleşmiş boşluk fonon modlarıdır. Boşluk bölgesindeki en yüksek enerjili optik fonon modunda ilk tabakadaki C atomları titreşirken, diğer iki fonon modunda ikinci tabaka karbon atomlarının titreştiği görülmektedir. Bu modların ortaya çıkmasında Ti ile C arasındaki kütle farkı etkin rol oynamaktadır.

Şekil 1'deki en yüksek enerjili optik fonon modunun önceki EELS ölçümleri (OSHIMA, 1987) ile son derece uyumlu olduğu görülmektedir. Bu fonon modunun önceki kabuk modeli hesaplamaları ile de uyum gösterdiği Tablo 1'den görülebilir. Bu fonon modunun karakteri SP olup, yüzey normali yönündeki ikinci seviye C atomlarının titreşimleri baskındır. Bu fonon modu literatürde S'_2 olarak tanımlanır.

$\bar{\Gamma} - \bar{X}$ yönü boyunca belirlenen üç yüzey akustik fonon modu Şekil 1'de görülmektedir. Bunların ikisi hacim akustik fonon bölgesinin aşağısına düşmekte ve bölge merkezinden uzakta tam olarak yerleşmiş fonon modları haline gelmektedirler. Bu modlar arasındaki enerji farkı yüzey fonon dispersiyon grafiğinden de açıkça görüldüğü gibi çok küçüktür (1 meV'den az). Üçüncü fonon modu dalga vektörünün artmasıyla diğer modlardan ayrılır ve \bar{X} noktası civarında boşluk bölgesine geçer. En düşük enerjili akustik fonon modu tamamen kutuplu SH karakterinde iken diğer akustik modlar SP karaktere sahiptir. Bu fonon modlarından ilk ikisini Oshima ve arkadaşları (OSHIMA, 1987) sırasıyla SP ve SH karakterli olarak tanımladılar. Burada deneysel ölçümlerin ve teorik hesaplamaların 1 meV hata payına sahip olduğuna dikkat edilmelidir, bu karakter değişimi bu modlar arasındaki çok küçük enerji farkından dolayı oldukça kabul edilebilir seviyededir. \bar{X} bölge sınırında, bu modların enerjileri 31.95, 32.69 ve 50.16 meV olarak bulunmuştur. Bu fonon modlarının atomik titreşimleri Şekil 4.3'te görülmektedir.



Şekil 4.3. TiC(001) yüzeyi için \bar{X} noktasında yüzey akustik fonon modları için atomik yerdeğistirmeler.

Şekildeki en düşük enerjili fonon modu [010] yönünde ilk katmandaki Ti ve ikinci katmandaki C atomlarının hareketinden dolayı enine akustik bir fonon modudur. 32.69 meV değerindeki ikinci akustik fonon modunda ilk katmanda Ti ve ikinci katmanda C atomlarının yüzey normali yönünde büyük atomik titreşime sahip oldukları görülür. Buna karşın ikinci katman Ti atomları daha küçük genliklerle dalga vektörü yönünde hareket etmektedirler. Bu titreşim şeklinin bir sonucu olarak, bu fonon modu bir yapay (quasi) enine akustik mod olarak açıklanabilir.

Üçüncü yüzey akustik titreşim modu 50.16 meV enerjiye sahiptir. Bu modda yüzeydeki Ti atomlarının dalga vektörü yönünde büyük atomik titreşimleri görülmektedir. Burada ilk tabaka C atomları yüzey normali yönünde titreşirler fakat bu titreşim aynı tabakadaki Ti atomlarının titreşim genliğinden daha küçüktür. Literatürde, bu fonon modu titreşim şekline göre yapay (quasi) boyuna akustik mod olarak bilinir.

S_5 fonon modu [010] yönünde yüzey katmanındaki C atomlarının titreşiminden dolayı SH karakterlidir. Diğer atomlar bu fonon modunda neredeyse durgundurlar. Literatürde, bu frekans Lucas modu olarak bilinir. Bu mod, atomik titreşimlerin şekline göre tam olarak enine optiktir. Bu noktadaki S_2 ve S_4 fonon modları Oshima ve arkadaşlarının kabuk modeli hesaplamaları (OSHIMA, 1987) ile uyum içinde olan SP karakterine sahiptir. Son olarak, en yüksek optik fonon modunun enerjisi 85.83 meV olarak bulunmuştur. Bu sonuç deneysel 85.0 meV değeri ile son derece uyumludur. Bu fonon modunda yüzeydeki C atomları dalga vektörü yönünde büyük atomik titreşimler içerirken ikinci katmandaki C atomları daha küçük genliklerle yüzey normali yönünde hareket ederler. Buna göre titreşim modu bir yapay boyuna optik mod olarak tanımlanır.

$\bar{\Gamma} - \bar{M}$ yönü boyunca yüzeydeki Ti atomlarının titreşimlerinin artması sonucu en düşük iki akustik fonon modu \bar{M} noktasında tam yerleşmiş yüzey fonon moduna dönüşürler. Bu fonon modları önceki kabuk modeli hesaplamaları (OSHIMA, 1987) ile uyum içinde ve sırasıyla SP ve SH karakterlerine sahiptirler. Üçüncü akustik fonon modunun dispersiyonu bu simetri yönü boyunca deneysel veriler ile çok iyi uyumdadır ve yapılan hesaplamalar sonucunda bu fonon modunun da SP karakterde olduğu tespit edilmiştir. Bu akustik fonon modlarından ilk ikisi TA fonon modu iken üçüncüsü LA fonon modudur. Benzer bir durum \bar{X} noktası için de söz konusudur. \bar{M} noktasındaki fonon modlarının enerjileri ve polarizasyon karakterleri Tablo 4.2'de önceki teorik hesaplamalar (OSHIMA, 1987) ile karşılaştırılarak verilmiştir. Bu noktada S_4 (SP karakterli) ve S_5 (SH karakterli) fonon modları 64.36 meV değerinde dejenere olurlar. S_2 fonon dalı ise $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ yönündeki moda benzer bir dispersiyon gösterir.

Tablo 4.2. TiC(001) yüzeyi için \bar{M} noktasında fonon modlarının frekansları (meV) ve polarizasyon karakterleri. Karşılaştırmalar önceki kabuk modeli hesaplamalarıyla yapılmıştır.

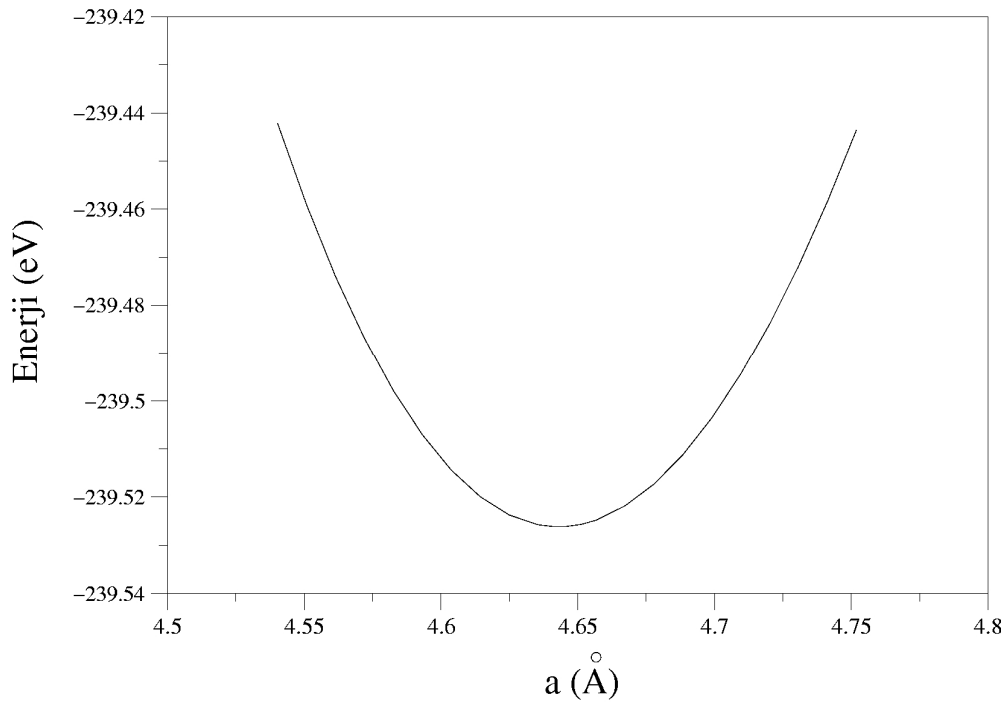
	SH Modlar			SP Modlar			
Bu Çalışma	36.36	64.36	34.73	43.55	48.91	64.36	76.13
Kabuk modeli (OSHIMA, 1987)	33.57	64.60	30.35	37.86	48.57	64.60	75.00
Sınıflandırma	S'_1	S_5	S_1	S_6	S_2	S_4	

$\bar{\Gamma} - \bar{M}$ yönünde en yüksek yüzey optik fonon modu yüzey normal yönünde ikinci katman C atomlarının titreşimi ile oluşmaktadır. Bu modun karakteri $\bar{\Gamma}$ 'dan itibaren bu simetri yönünün büyük bir kısmına kadar ve bu SP olarak devam eder. Fakat, bölge sınırına yaklaşılmaya, bu modun karakteri SH'a dönüşmektedir. \bar{M} noktasında bu fonon modu, ikinci tabaka atomlarının dalga vektörü yönünde titreşimiyle meydana gelmektedir. Titreşim karakterinden dolayı bu fonon modu SH polarizasyon karakterli tam bir LO'dur.

4.3. HfC'nin Yapısal, Elektronik ve Fonon Özelliklerinin İncelenmesi

4.3.1. HfC'nin yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesi

HfC kristalinin enerji-örgü sabiti grafiği Şekil 4.4'de görülmektedir. Şekilde enerjinin minimum olduğu nokta denge noktasındaki örgü sabiti olarak tespit edilmiştir. Bu değer 4.64 Å'dur.



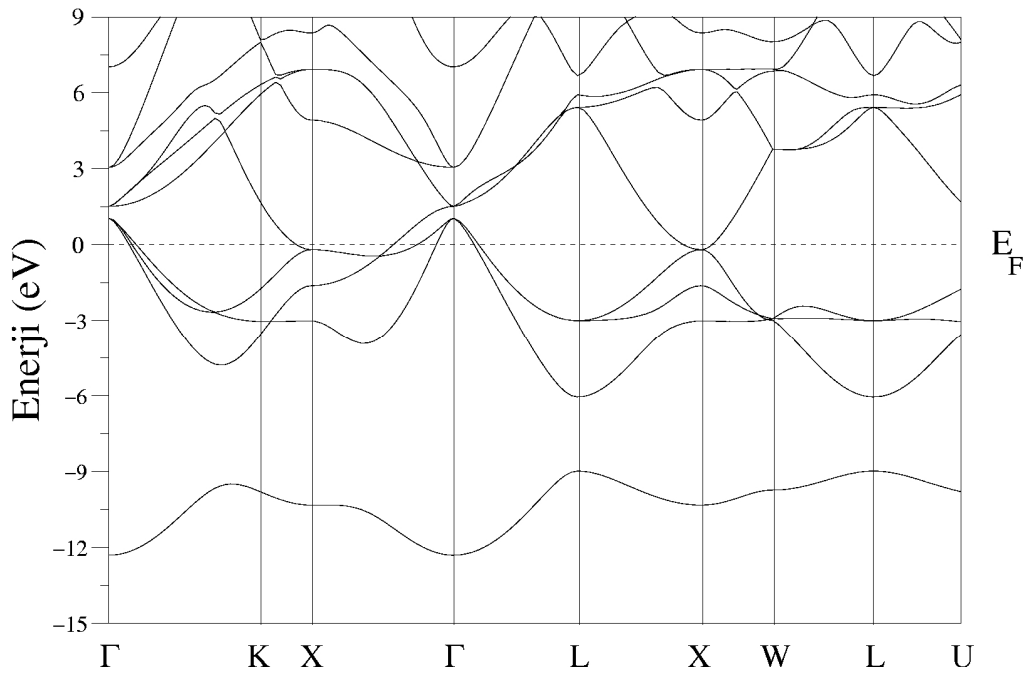
Şekil 4.4. HfC kristalinin enerji-örgü sabiti grafiği.

Hesaplanan hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre türevi Murnaghan eşitliklerinden (MURNAGHAN, 1944) yararlanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla birlikte Tablo 3'den görülmektedir. Hesaplanan örgü sabitinin deneysel örgü sabitine (NARTOWSKI, 1999) son derece yakın olduğu Tablodan görülmektedir. Elde edilen yapısal parametreler daha önceki teorik (WU, 2005, VINES, 2005, ISAEV, 2007) ve deneysel (NARTOWSKI, 1999) sonuçlarla iyi bir uyum göstermektedir.

Tablo 4.3. HfC için örgü sabiti α , hacim modülü B, hacim modülünün basınca göre türevi B'

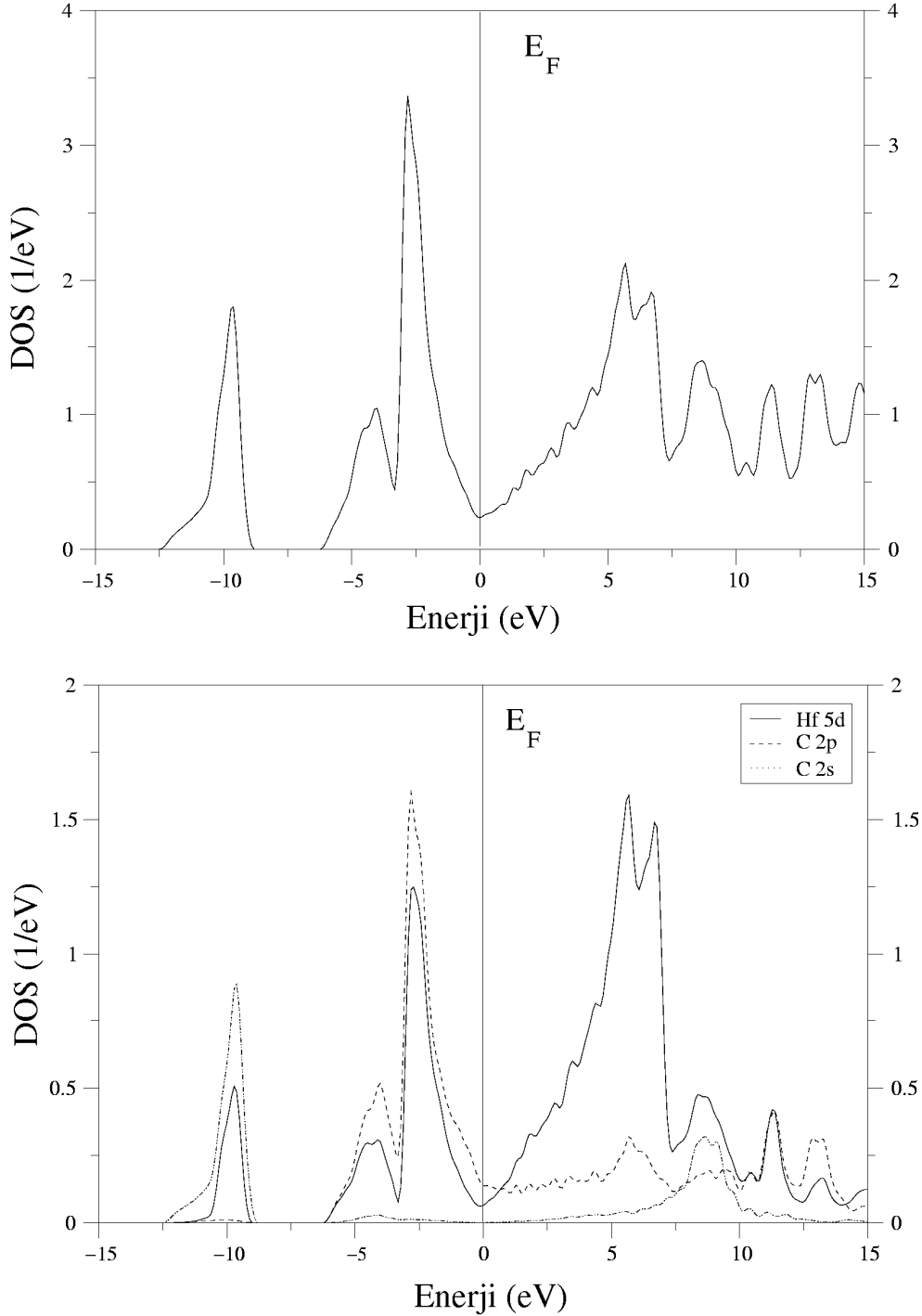
	α (Å)	B (Mbar)	B'
HfC	4.64	2.282	3.88
Teorik (WU, 2005)	4.64	2.627	-
Teorik (VINES, 2005)	4.653	2.430	-
Teorik (ISAEV, 2007)	4.651	2.380	-
Deneysel (NARTOWSKI, 1999)	4.639	2.630	-
Deneysel (SMITH, 1970)	4.644	-	-

HfC'nin hesaplanan elektronik bant yapısı grafiği Şekil 4.5'te görülmektedir. Grafikte Fermi enerji düzeyi sıfır noktası olarak seçilmiştir. Grafikten de açıkça görüldüğü gibi değerlik ve iletkenlik bantları Fermi seviyesini kesmektedir. Bu durum Γ -X ve Γ -L simetri yönlerinde oldukça belirgindir. Hem değerlik hem de iletkenlik bantlarının X simetri noktasında kesişimleri görülmektedir. Bu durum incelenen materyalin metalik yapıda olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 4.5. HfC için hesaplanan elektronik bant yapısı grafiği.

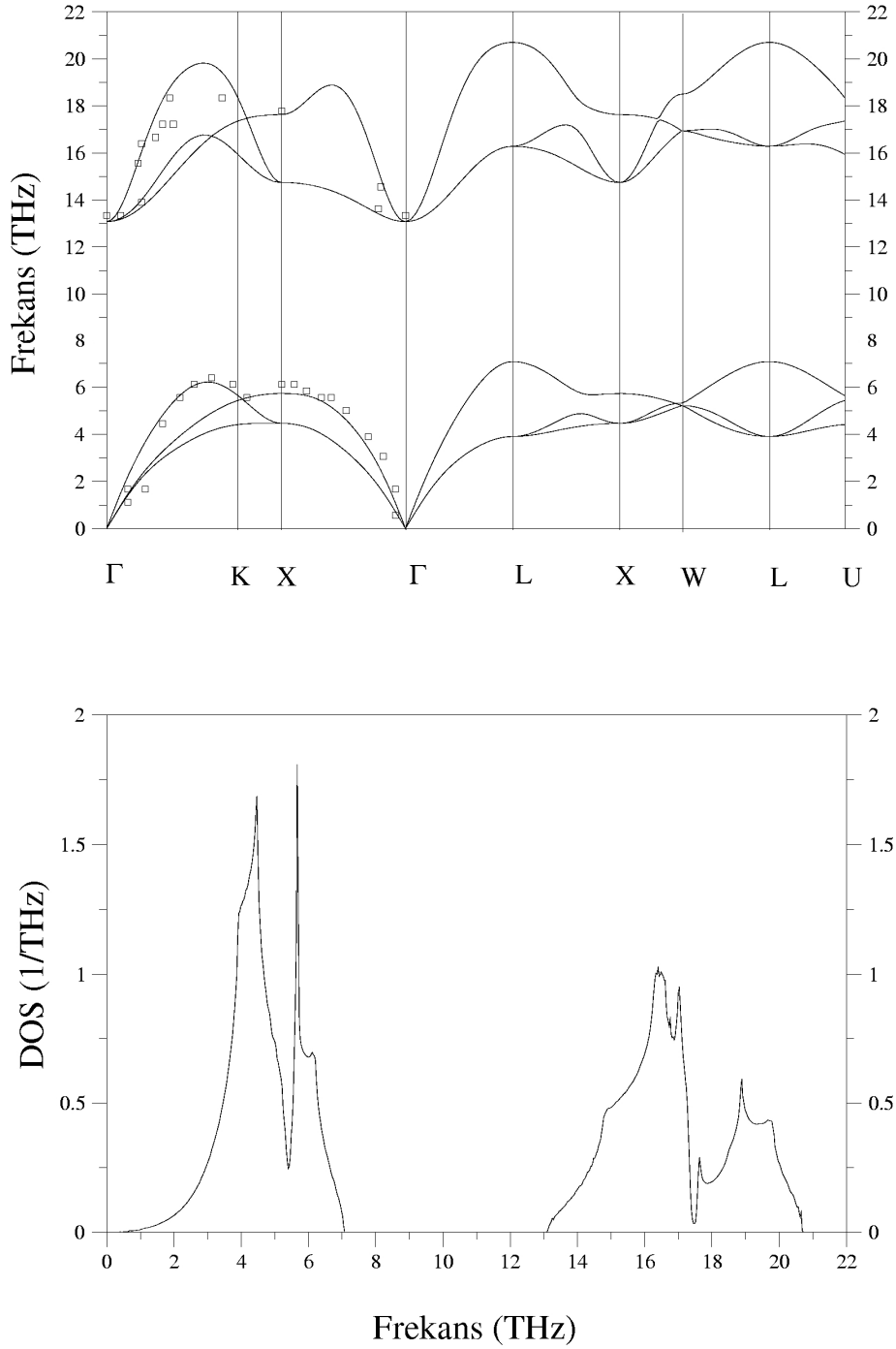
HfC'nin elektronik bant yapısına karşılık gelen toplam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Üstteki grafik toplam durum yoğunluğunu gösterirken diğer grafik parçalı durum yoğunluğun göstermektedir. Toplam durum yoğunluğu grafiğinde Fermi seviyesinin yaklaşık -3 eV altında 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 4.6. HfC için toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri.

4.3.2. HfC'nin hacim fonon özelliklerinin incelenmesi

HfC kristalinin hesaplanan hacim fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrisi Şekil 4.7'de verilmiştir. Sodyum klorür kristal yapıda ilkel birim hücrede iki atom olduğundan dolayı her bir q noktası için altı titreşim modu vardır. Bu fonon modları [100] ve [111] yönleri boyunca dejenere olduklarından mod sayısı dört olmaktadır.



Şekil 4.7. HfC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği. Boş karelerle gösterilen deneysel sonuçlar referans (SMITH, 1971)'den alınmıştır.

Fonon disperisyonu grafiğinde elde edilen sonuçlar daha önceki deneysel verilerle (SMITH, 1971) karşılaştırılmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi hesaplamaların deneysel verilerle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu uyum Γ - X 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 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 Γ - X , Γ - K ve Γ - L simetri yönleri boyunca oldukça dispersiftir. Bu disperisyonun genişliği sırasıyla 4.56, 5.24 ve 7.63 THz olarak belirlenmiştir. TO fonon modunun LO fonon moduna göre daha az disperisyon gösterdiği görülmektedir.

Şekil 4.7'de fonon durum yoğunluğu grafiğinde X bölge sınırı yakınında boyuna akustik (LA) ve enine akustik (TA) modların düzlüğünden dolayı ortaya çıkan 4.6 ve 5.7 THz'de iki keskin pik vardır. Fakat disperisyon 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 (SMITH, 1971) ve teorik (ISAEV, 2007, VERMA, 1975, UPADHYAYA, 2005) sonuçlar Tablo 4.4'te listelenmiştir. Hesaplanan frekansların deneysel sonuçlardan sapması maksimum 0.2 THz'dir. Teorik sonuçlarla da son derece iyi bir uyum göze çarpmaktadır.

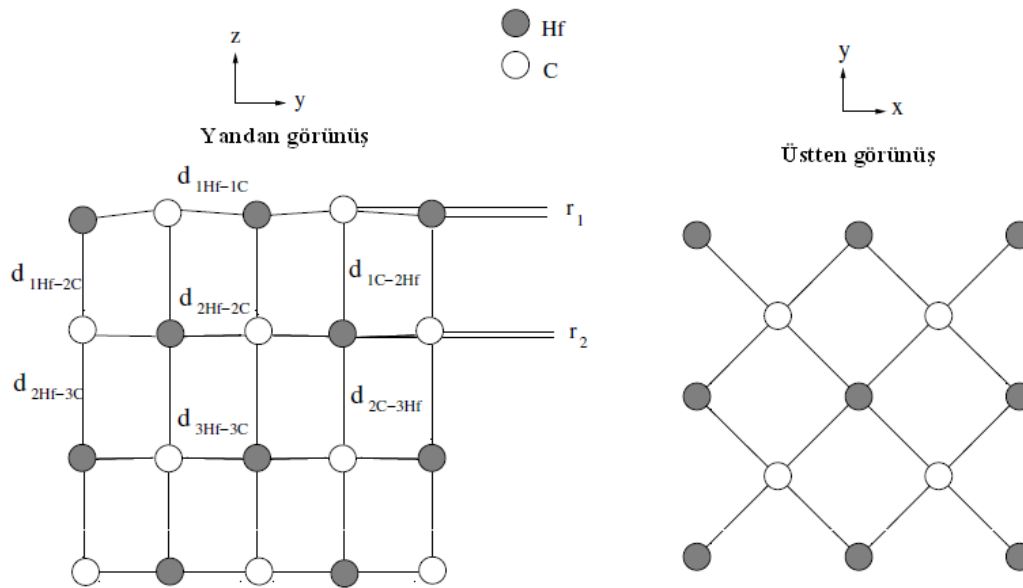
Tablo 4.4. HfC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında önceki teorik (Ab initio, rijid shell model (RSM), double shell model (DSM)) ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması. Birimler THz olarak alınmıştır.

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) (ISAEV, 2007)	13.02	13.02	4.73	5.92	15.00	17.36	3.95	7.10	16.57	21.00
Teorik (RSM) (UPADHYAYA, 2005)	13.44	13.44	4.65	6.21	14.48	18.00	3.36	6.10	13.34	18.60
Teorik (DSM) (VERMA, 1975)	13.05	13.05	4.55	6.25	15.50	17.75	3.78	5.75	15.38	17.00
Deneysel (SMITH, 1971)	13.30	13.30	4.55	6.11	-	17.78	-	-	-	-

4.4. HfC(001) Yüzeyinin Yapısal, Elektronik Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi

4.4.1. HfC(001) yüzeyinin atomik geometrisi ve elektronik yapısı

HfC(001) (1x1) yüzeyinin denge geometrisi Şekil 4.8'de verilmiştir. Yapıda her katmandaki karbon atomları ve geçiş metali atomlarının eşit sayıda olmasından dolayı, bu yüzey kutuplu değildir. Denge geometrisinde metal atomları içeri doğru hareket ederken, C atomları da yüzeyin yukarısına doğru kayarlar.



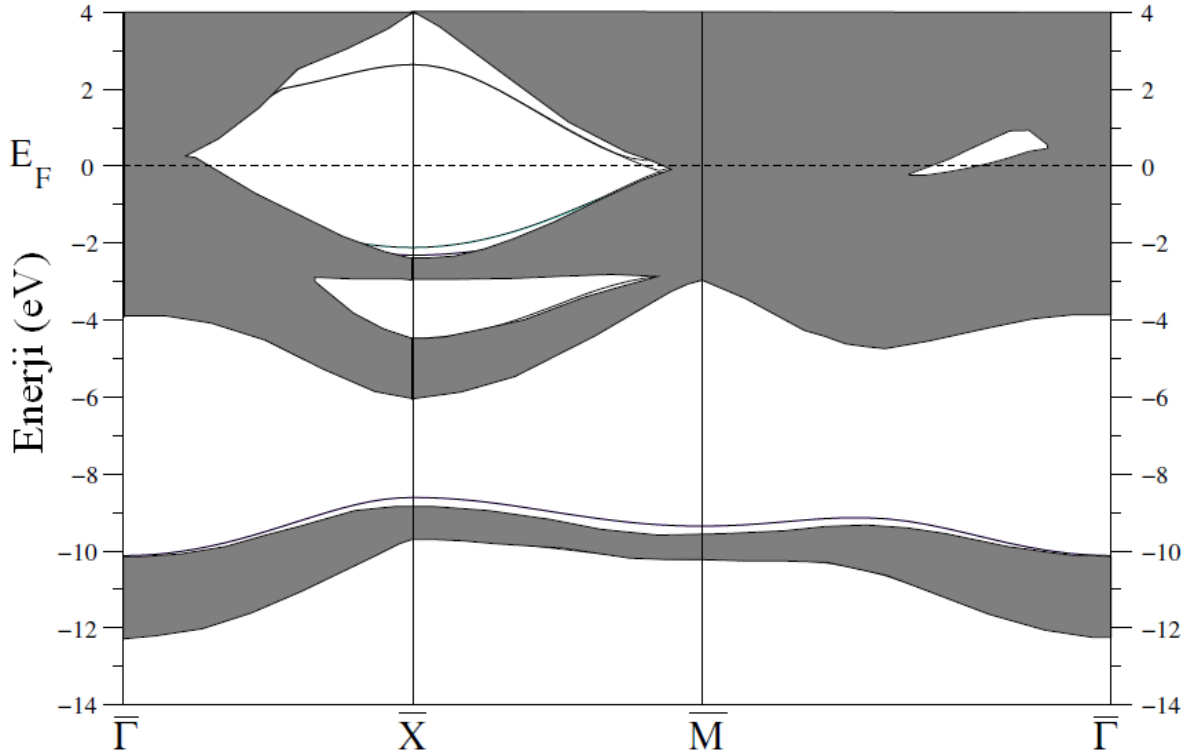
Şekil 4.8. HfC(001)(1x1) yüzeyi denge geometrisinin yandan ve üstten şematik görünüşü.

Yüzeyin dalgalanma miktarının bir ölçüsü olan Hf ve C atomlarının dik koordinatları arasındaki fark, önceki deneysel (GRUZALSKI, 1989) ve teorik (VINES, 2005, KOBAYASHI, 2000) değerlerle karşılaştırmalı olarak Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5. HfC(001) için hesaplanmış bağ uzunlukları ($d_{\text{Hf-C}}$) ve üst iki katmanın dikey bükümleri. Birimler Å cinsindedir.

Parametreler	Bu çalışma	LEED (GRUZALSKI, 1989)	FPMD (KOBAYASHI, 2000)	Ab initio (VINES, 2005)
r_1	0.10	0.11	0.09	0.09
r_2	0.03	0.03	-	0.04
$d_{1\text{Hf-1C}}$	2.32	-	-	-
$d_{2\text{Hf-2C}}$	2.32	-	-	-
$d_{3\text{Hf-3C}}$	2.32	-	-	-
$d_{1\text{Hf-2C}}$	2.23	2.22	-	2.23
$d_{1\text{C-2Hf}}$	2.36	2.35	-	2.36
$d_{2\text{Hf-3C}}$	2.30	2.32	-	2.31
$d_{2\text{C-3Hf}}$	2.34	2.35	-	2.36

Şekil 4.8'den görüldüğü gibi üst iki katman için hesaplanan r_1 ve r_2 değerleri deneysel değerler olan 0.11 ve 0.03 Å (GRUZALSKI, 1989) sonuçları ile mükemmel bir uyum içindedir. $d_{1\text{Hf-2C}}$, $d_{1\text{C-2Hf}}$, $d_{2\text{Hf-3C}}$ ve $d_{2\text{C-3Hf}}$ için hesaplanan bağ uzunluğu değerlerinin de deneysel 2.22, 2.35, 2.32 ve 2.35 Å (GRUZALSKI, 1989) değerleri ile son derece uyumlu olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlar daha önceki teorik sonuçlarla (VINES, 2005) da yakınlık göstermektedir. HfC yüzeyi için hesaplanan tüm bağ uzunluklarının, hacim bağ uzunluğuna ($d_{\text{hacim}}=2.32$ Å) yakın olduğu görülmektedir.



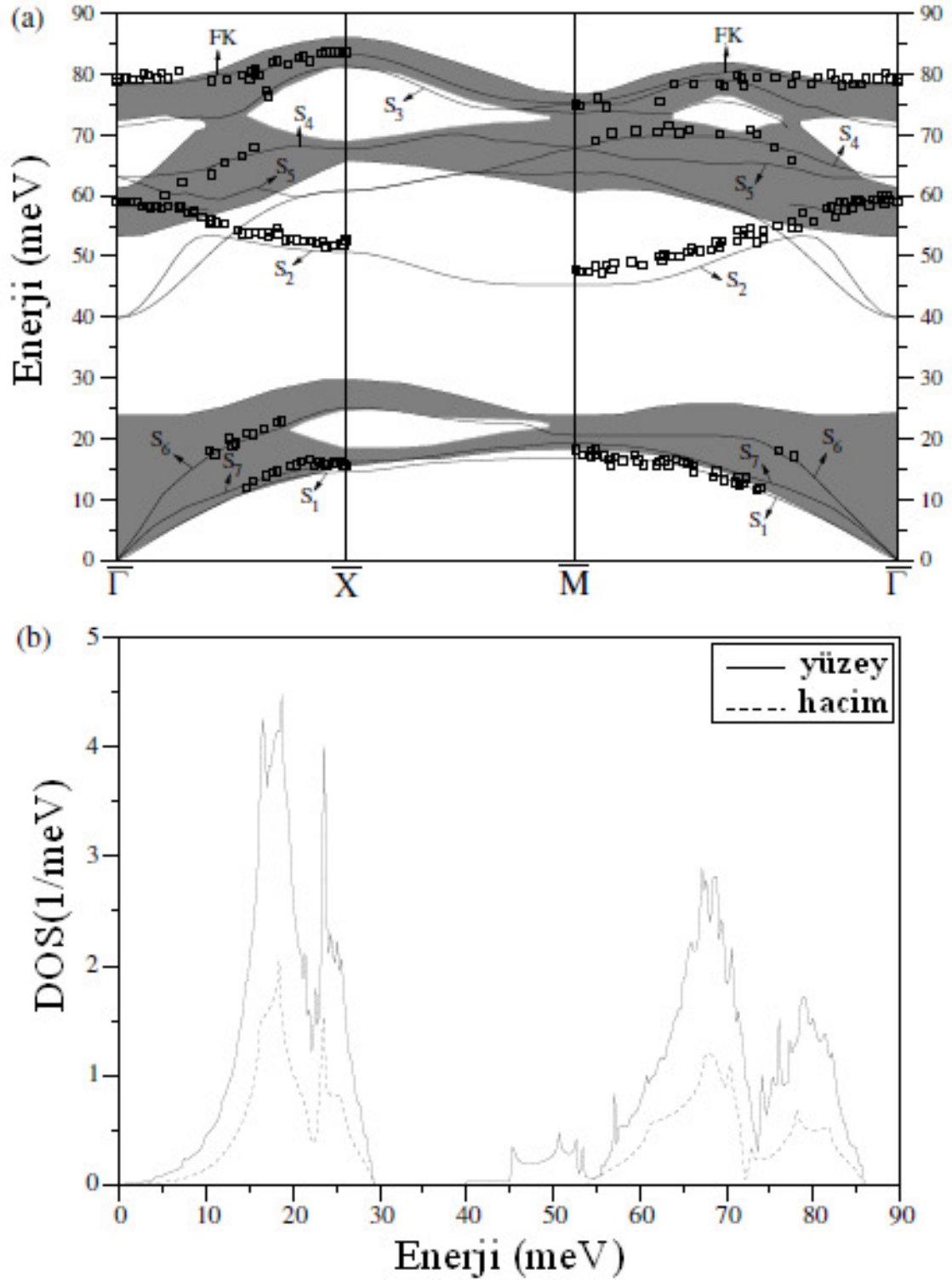
Şekil 4.9. HfC(001)(1x1) yüzeyinin elektronik bant yapısı. Hacim spektrumu taralı alanla gösterilmiştir.

HfC(001) yüzeyi için elde edilen elektronik bant yapısı grafiği Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekilde taralı alan hacim bant yapısını göstermektedir. Yapılan hesaplamalarda $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ ve $\bar{X} - \bar{M}$ simetri yönleri boyunca Fermi seviyesi civarlarında büyük bir boşluk belirlenmiştir. Tam olarak yerleşen yüzey seviyelerinin bu boşluk bölgesinde olduğu dikkate alınırca bu bölgedeki belirlenen yüzey seviyesinin bölge sonunda Fermi seviyesini kestiği şekilden açıkça görülebilir. Benzer bir durumun TiC'nin (001) yüzeyi için de bulunduğu dikkat etmek gerekir.

4.4.2. HfC(001) yüzeyinin dinamik özelliklerinin incelenmesi

HfC(001)(1x1) yüzeyinin denge geometrisindeki fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.10'da verilmiştir. Grafikte taralı alanlar hacim fonon modlarını gösterirken kalın çizgiler ise yüzey fonon modlarını göstermektedir. EELS deneysel sonuçları boş karelerle gösterilmiştir (WUTTIG,

1987). Hesaplanan fonon modlarının deneysel ölçümlerle iyi bir uyum gösterdiği grafikten açıkça görülmektedir.



Şekil 4.10. a) HfC(001) için hesaplanan yüzey fonon dispersiyon grafiği. Deneysel sonuçlar (WUTTIG, 1987) açık karelerle gösterilmiştir. b) Yüzey ve hacim fononları için durum yoğunluğu grafiği.

Yüzey fonon hesaplamalarında periyodik sınır koşullarının yüzey düzlemi üzerine ve yüzey normali boyunca uygulanabilmesi için, yüzey tekrar eden bir katman biçiminde modellenmiştir. En üst iki katmandaki atomik titreşimler daha derin katmanlardaki atomik titreşimlerden iki kat daha büyük olarak bulundu ve yüzey fononları olarak belirlendi. Yüzey Brillouin bölgesinde $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ ve $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ yönlerinde ayna düzlem simetrisinden dolayı, titreşim modları, düzlemde titreşen düzlem fonon modu (SP) ve özvektörün düzleme dik olduğu bükülme yatay fonon modu (SH) olarak ayrılır. Böyle açık bir sınıflandırma yüzey Brillouin bölgesinde $\bar{X} - \bar{M}$ simetri yönü boyunca mümkün değildir. Bu yön boyunca modlar SH ve SP polarizasyonlarının karışımını gösterir. Burada sadece SP modlarının deneysel EELS ölçümleri ile belirlenebildiğinin farkına varmak önemlidir.

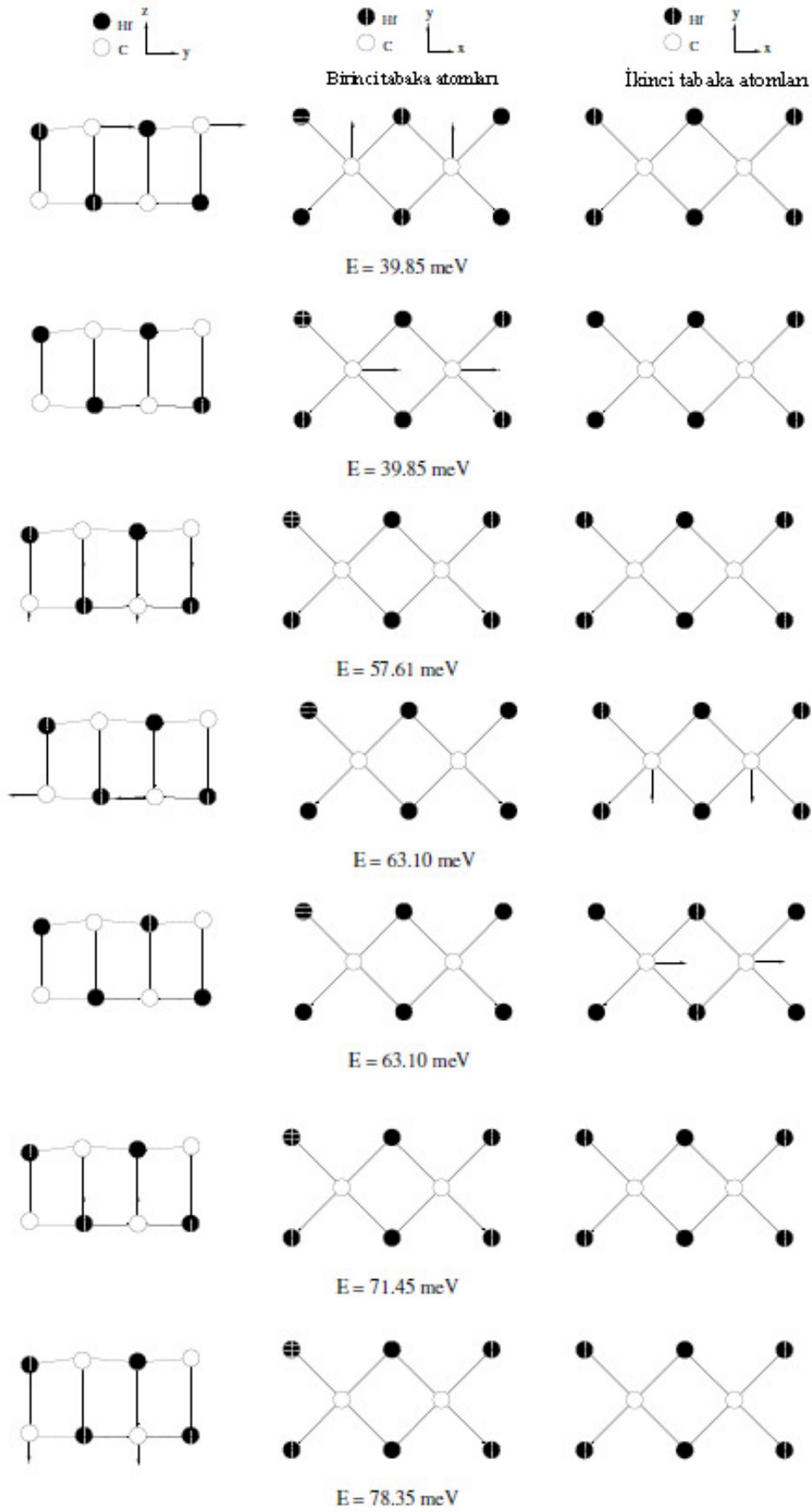
Literatürde, yüzey fonon modları türetildikleri hacimsel bantlara göre ve onların karakteristiklerine göre sınıflandırılır. Bileşik katıların yüzeyindeki en yüksek yüzey optik fonon modu Fuchs-Kliwer modu (KLIEWER, 1968, FUCHS, 1969) olarak bilinir ve hacim LO fonon modu ile ilişkilidir. Bu fonon modu önceki çalışmalarda (WUTTIG, 1987) S'_2 fonon modu olarak da tanımlanmıştır. Bu fonon modu yüksek simetri yönleri boyunca ($\bar{\Gamma} - \bar{X}$ ve $\bar{\Gamma} - \bar{M}$), SP polarizasyon karakterine sahiptir. Bununla birlikte aynı simetri yönleri boyunca SP karakterli S_3 boyuna optik yüzey fonon modu da gözlenmiştir. Bu modun bölge merkezinde tam olarak yerleşmiş boşluk fonon modu olduğu Şekil 1'de görülmektedir. S_3 modu $\bar{X} - \bar{M}$ yönünde iç boşluk bölgesinde uzanmaktadır. Şekilde ayrıca TO yüzey fonon modları S_4 ve S_5 de görülmektedir. Bu modlar literatürde Lucas modları (LUCAS, 1968) olarak bilinir. $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ ve $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ simetri yönleri boyunca, S_4 ve S_5 modları sırasıyla SP ve SH polarizasyonlarına sahiptir. Yüzeyin C_{4v} nokta grup simetrisi $\bar{\Gamma}$ ve \bar{M} noktalarının her ikisinde de bu modların dejenere olmasını gerektirir. Bu durum Şekil 1'den açıkça görülmektedir.

Hacim akustik-optik boşluk bölgesinde iki yüzey fonon modu gözlenmiştir. Her ikisi de $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ ve $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ simetri yönleri boyunca bölge merkezine yakın yerlerde dispersiyon gösterir. Bölge merkezinden uzakta, S_2 (Wallis modu) (WALLIS, 1957, WALLIS, 1968) her iki simetri yönleri boyunca deneysel veriler ile iyi bir uyum içindedir. Enine akustik hacim modlarından ortaya çıkan yüzey akustik modları S_1 ve S_7 olarak isimlendirilir. $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ simetri yönleri boyunca, S_1 SP polarizasyon karakterli Rayleigh yüzey dalgasıdır. Deneysel veriler ile uyum içinde olan bu mod $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ yönü boyunca dalga vektörünün artmasıyla tam olarak yerleşmiş bir moda dönüşür. İkinci yüzey akustik modu (S_7) bu yönde düzleme dik kutuplanmış SH modudur. Bu modda, ağır atomlar dalga vektörü yönüne dik titreşirler. Ancak, S_1 ve S_7 modları $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ yönü boyunca polarizasyon karakterlerini değiş tokuş ederler. En düşük akustik mod (S_1), SH polarizasyon karakterine sahipken S_7 , SP polarizasyonlu Rayleigh dalgasına dönüşür. Benzer bir gözlem önceki çalışmamızda TiC(001) yüzeyi (BAGCI, 2009) için yapılmıştır. Bu simetri yönü boyunca Rayleigh dalgasının deneysel sonuçlarla uyum gösterdiği fonon dispersiyon grafiğinden görülmektedir. Son olarak hacim LA fonon modu S_6 olarak tanımlanan yapay boyuna akustik modu meydana getirir. Bu mod her iki simetri yönü boyunca SP polarizasyon karakterine sahiptir. S_6 modu

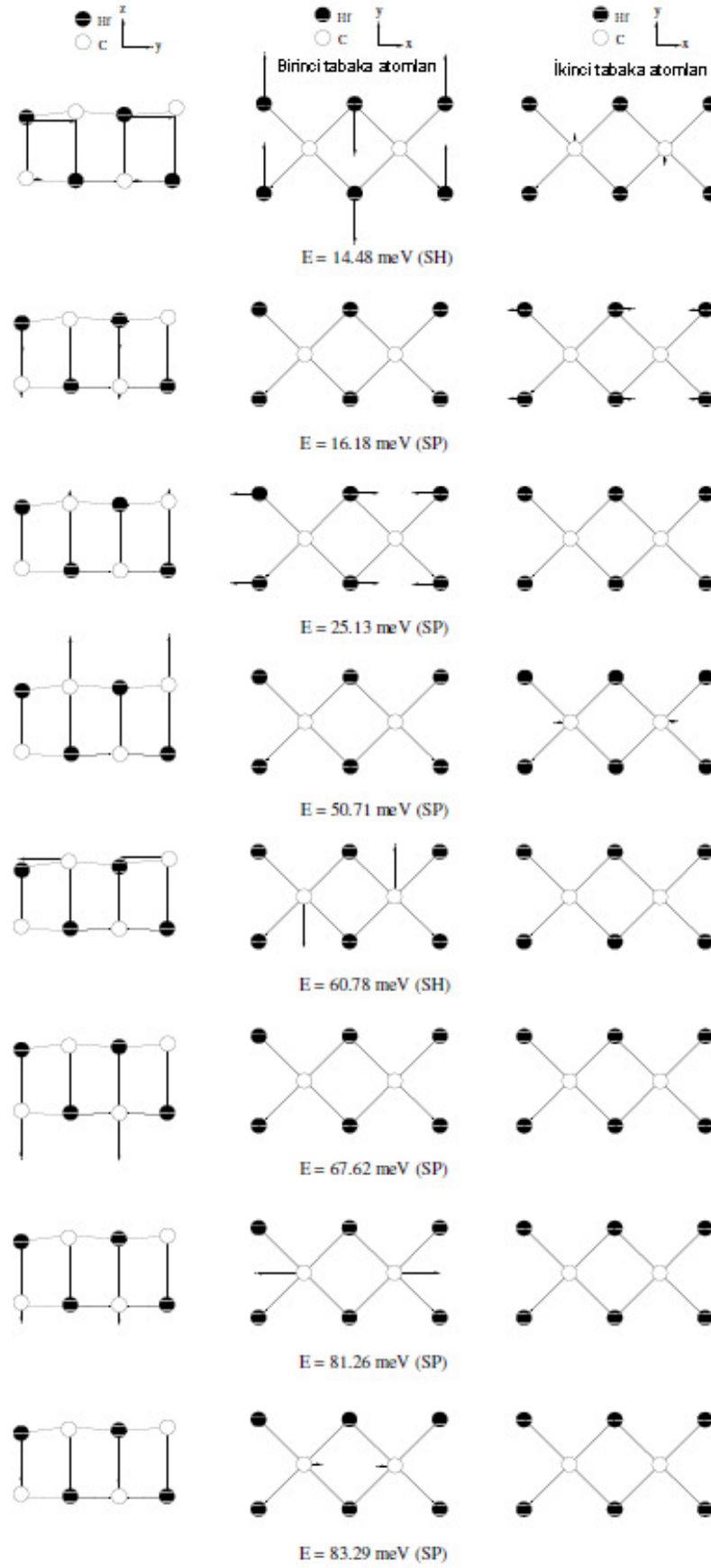
hacim akustik fonon bölgesinde uzanır ve böylece hacim akustik fonon modları ile kuvvetli bir şekilde birleşir. Yüzey ve hacim fononlarının hesaplanan durum yoğunluğu grafiği Şekil 4.10(b)'de görülmektedir. Grafikte boşluk bölgesindeki dört küçük pik 40 ve 50 meV enerji aralığındaki yüzey fonon modlarından kaynaklanmaktadır. En yüksek optik fonon modu $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ yönleri boyunca neredeyse düzdür ve fonon durum yoğunluğunda 77 meV enerjili keskin bir pik üretir.

4.4.2.1. HfC (001) yüzey fonon modlarının polarizasyonu ve yerleşimi

Bölge merkezi fonon modlarının polarizasyon karakteristikleri Şekil 4.11'de görülmektedir. Şekilde 39.85 meV'de iki dejenere fonon modu belirlenmiştir. Bu iki mod sırasıyla [100] ve [010] yönlerinde yüzey katmanı atomlarının titreşimi ile karakterize edilir. 57.61 meV'deki fonon modu $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ ve $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ simetri yönleri boyunca neredeyse düz modlar ile ilişkilidir. Bu modların düzlüğü fonon durum yoğunluğunda 57 meV enerjili keskin bir pike neden olur (Şekil 1(b)). $\bar{\Gamma}$ noktasında, bu fonon modu SP_{\perp} polarizasyon karakterine sahiptir çünkü bu fonon modunda yüzey normali yönünde üst iki katmandaki C atomlarının titreşimleri baskındır. Lucas modları (S_4 ve S_5) bölge merkezinde 63.10 meV enerji değerinde dejenere dir. Bu modlar alt yüzey katmanındaki C atomlarının titreşimleri ile karakterize edilir. 71.45 meV enerjili S_3 fonon modu iç boşluk bölgesinde uzandığından bölge merkezinde tam olarak yerleşmiş yüzey fonon modudur. Bu mod yüzey normali yönü boyunca tamamen polarizedir ve böylece SP_{\perp} polarizasyon karakterine sahiptir. Hf ve C atomları arasındaki büyük kütle farkından dolayı, bölge merkezinde 78.35 meV değerindeki Fuchs-Kliewer fonon modunun enerjisi deneysel değerle (80 meV) (DRIDI, 2002) karşılaştırılabilir. Bu modda ikinci katmandaki C atomları yüzey normali yönünde büyük atomik titreşime sahiptirler. Fonon modu da SP_{\perp} kutupludur.



Şekil 4.11. HfC(001) yüzeyi için bölge merkezindeki ($\bar{\Gamma}$ noktası) fonon modlarının titreşimleri.



Şekil 4.12. HfC(001) yüzeyi için \bar{X} noktasındaki fonon modlarının atomik titreşimleri.

HfC (001) yüzeyi için \bar{X} noktasında SH tipinde iki mod ve SP tipinde altı yüzey fonon modu belirlenmiştir. Bu fonon modlarının atomik titreşimleri Şekil 4.12'de görülmektedir. Bu modlardan 14.48 meV enerjili fonon modunun atomik titreşiminde [010] yönünde yüzey katmanındaki Hf atomlarının titreştiği görülür. Titreşim şeklinin bir sonucu olarak, bu fonon modu enine akustik karaktere sahiptir. İkinci ve üçüncü akustik fonon frekansları 16.18 ve 25.13 meV olarak hesaplanır. İkinci akustik frekansın enerjisi deneysel 16.50 meV değeri ile mükemmel bir uyum içindedir (WUTTIG, 1987). Bu fonon modu için, yüzey katmanındaki Hf atomları yüzey normali yönünde hareket ederken ikinci katmandaki Hf atomları [100] yönünde titreşirler. Atomik titreşim fonon modunun SP karakterde olmasına neden olur. Üçüncü akustik fonon frekansı yüzey katmanındaki Hf atomlarının [100] yönünde titreşiminden dolayı boyuna yüzey fonon modudur. İki yüzey yerleşmiş fonon modları (S_2 ve S_5) boşluk bölgesinde 50.71 ve 60.78 meV'de akustik-optik boşluk bölgesinde ortaya çıkar. S_2 fonon modunda yüzeydeki C atomları yüzey normali yönünde titreşirler. Bu durum modun SP_{\perp} polarizasyonlu enine optik fonon modu olmasına neden olur. S_2 fonon modunun enerjisi, deneysel 51.0 meV değeri ile çok iyi şekilde uyuşur (WUTTIG, 1987). 60.78 meV'deki S_5 fonon modu karbon atomlarının titreşiminden dolayı SH karakterdedir. S_4 modu 67.62 meV enerji değerinde ve modu [001] yönünde ikinci katmandaki C atomlarının titreşiminden dolayı SP karakterine sahiptir. Bu fonon moduna ek olarak, 81.26 ve 83.29 meV'deki SP modlar üst iki katmandaki C atomlarının atomik titreşimlerini içerir. En yüksek olan fonon modunun enerjisi deneysel olarak 84.0 meV olarak bulunmuştur (WUTTIG, 1987). Hesaplanan sonucun deneysel sonuçla uyumu açıkça görülmektedir.

\bar{M} noktasındaki SP ve SH fonon modları Tablo 4.6'da verilmiştir. $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ simetri yönü boyunca hacim akustik fonon bölgesinin aşağısında uzanan Rayleigh fonon modu \bar{M} noktasında 18.0 meV enerji değerinde sonlanır. Bu değer deneysel 16.78 meV değeri ile uyumlu olduğu Tablo 1'de görülmektedir. Bu mod yüzey normali yönünde ilk katmandaki Hf atomları titreşimleri ile oluşur, bu nedenle SP_{\perp} polarizasyonuna sahiptir.

Tablo 4.6. HfC(001) için \bar{M} noktasında fonon modlarının frekansları (meV) ve polarizasyon karakterleri. Karşılaştırmalar önceki shell model ve deneysel hesaplamalarla yapılmıştır (DRIDI, 2002).

	SH modları		SP modları				
Bu Çalışma	19.70	67.10	16.78	20.50	45.30	67.10	5.28
Shell Model (WUTTIG, 1987)	-	67.00	17.10	-	48.00	67.00	-
Deneysel (WUTTIG, 1987)	-	-	18.00	-	47.00	-	5.00
Sınıflandırma	S_7	S_5	S_1 (RW)	S_6	S_2	S_4	S'_2 (FK)

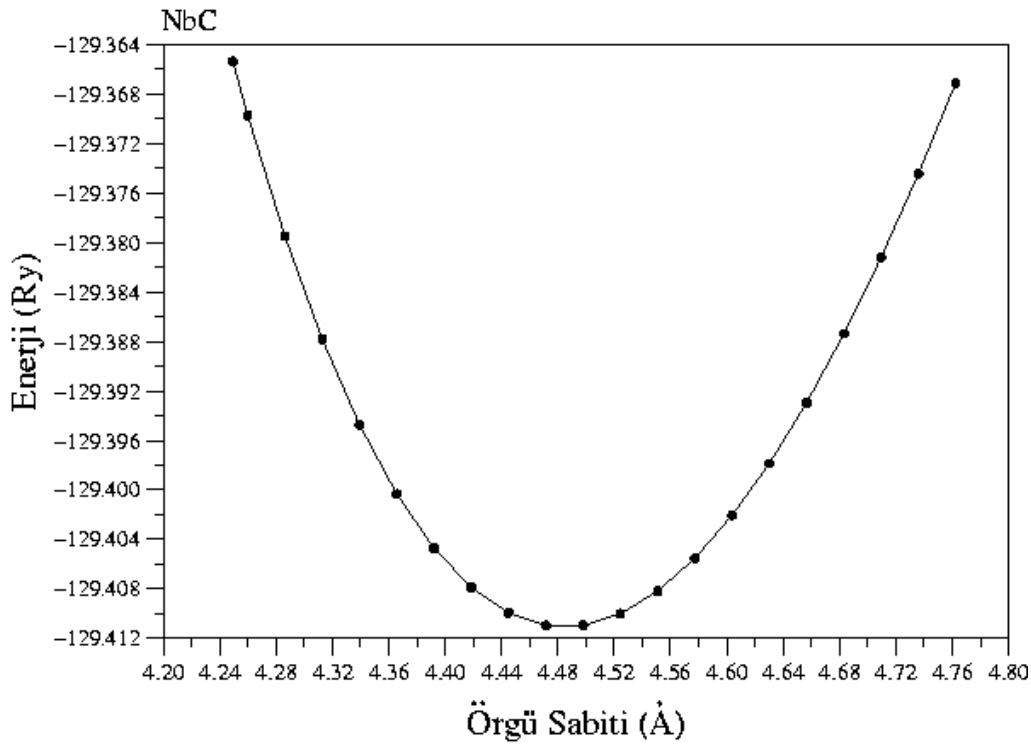
19.70 meV'deki ikinci akustik frekans modu üst iki katmandaki Hf atomlarının düzleme dik titreşiminden kaynaklanır. Böylece, bu titreşim SH polarizasyona sahiptir. Üçüncü akustik modun enerjisi 20.50 meV ve SP polarizasyon karakterli olarak bulunur. Akustik-optik boşluk bölgesinde \bar{M}

noktasında 45.30 meV'de sadece bir fonon modu vardır. Bu fonon modu önceki deneysel ve teorik hesaplamalarda (WUTTIG, 1987) sırasıyla 47.0 ve 48.0 meV olarak bildirilir. Bu fonon modu için, ilk katmandaki C atomları yüzeye dik titreşirler. Bu titreşim şekline dolaylı olarak, bu fonon modu SP_{\perp} polarizasyonlu bir enine optik karaktere sahiptir. S_4 ve S_5 modları \bar{M} noktasında dejenere olurlar. Bu modların bölge sınırı enerjisi bir önceki kabuk modeli sonucu olan 67.00 meV (WUTTIG, 1987) değeri ile çok iyi uyuşan 67.10 meV değeri olarak bulunur. Deneysel 75.0 meV (WUTTIG, 1987) değeri ile mükemmel uyuşan Fuchs-Kliwer fonon modunu 75.28 meV olarak belirlenmiştir.

4.5. NbC'nin Yapısal, Elektronik ve Fonon Özelliklerinin İncelenmesi

4.5.1. NbC'nin yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesi

NbC'nin enerji-örgü sabiti grafiği Şekil 4.13'de görülmektedir. Şekilde enerjinin minimum olduğu nokta denge noktasındaki örgü sabiti olarak tespit edilmiştir. Bu değer 4.48 Å'dur.



Şekil 4.13. NbC kristalinin enerji-örgü sabiti grafiği.

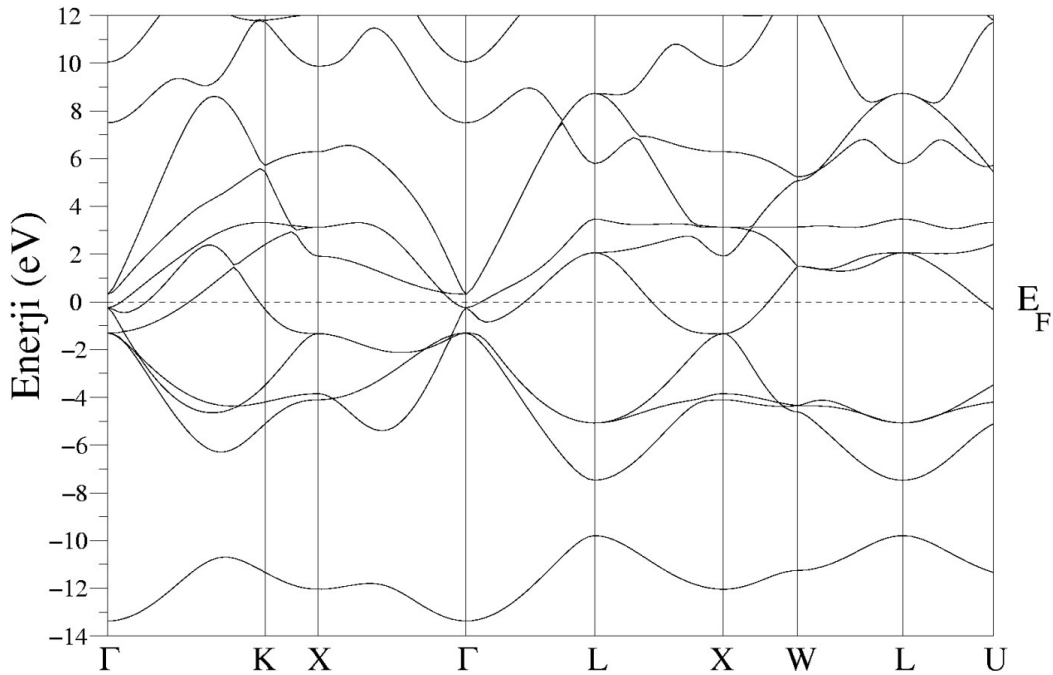
Hesaplanan hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre türevi Murnaghan eşitliklerinden (MURNAGHAN, 1944) yararlanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.7. NbC için hesaplanan örgü sabiti (α), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B') değerlerinin, daha önce elde edilen teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması

NbC	α (Å)	B (Mbar)	B'
Bu çalışma	4.48	2.951	4.16
Teorik (WU, 2005)	4.44	3.26	-
Teorik (VINES, 2005)	4.476	3.01	-
Teorik (LDA) (ISAEV, 2007)	4.43	3.28	4.88
Teorik (GGA) (ISAEV, 2007)	4.49	2.93	4.56
Deneysel (SMITH, 1970)	4.470	3.02	-
Deneysel (DRIDI, 2002)	4.471	3.31	-

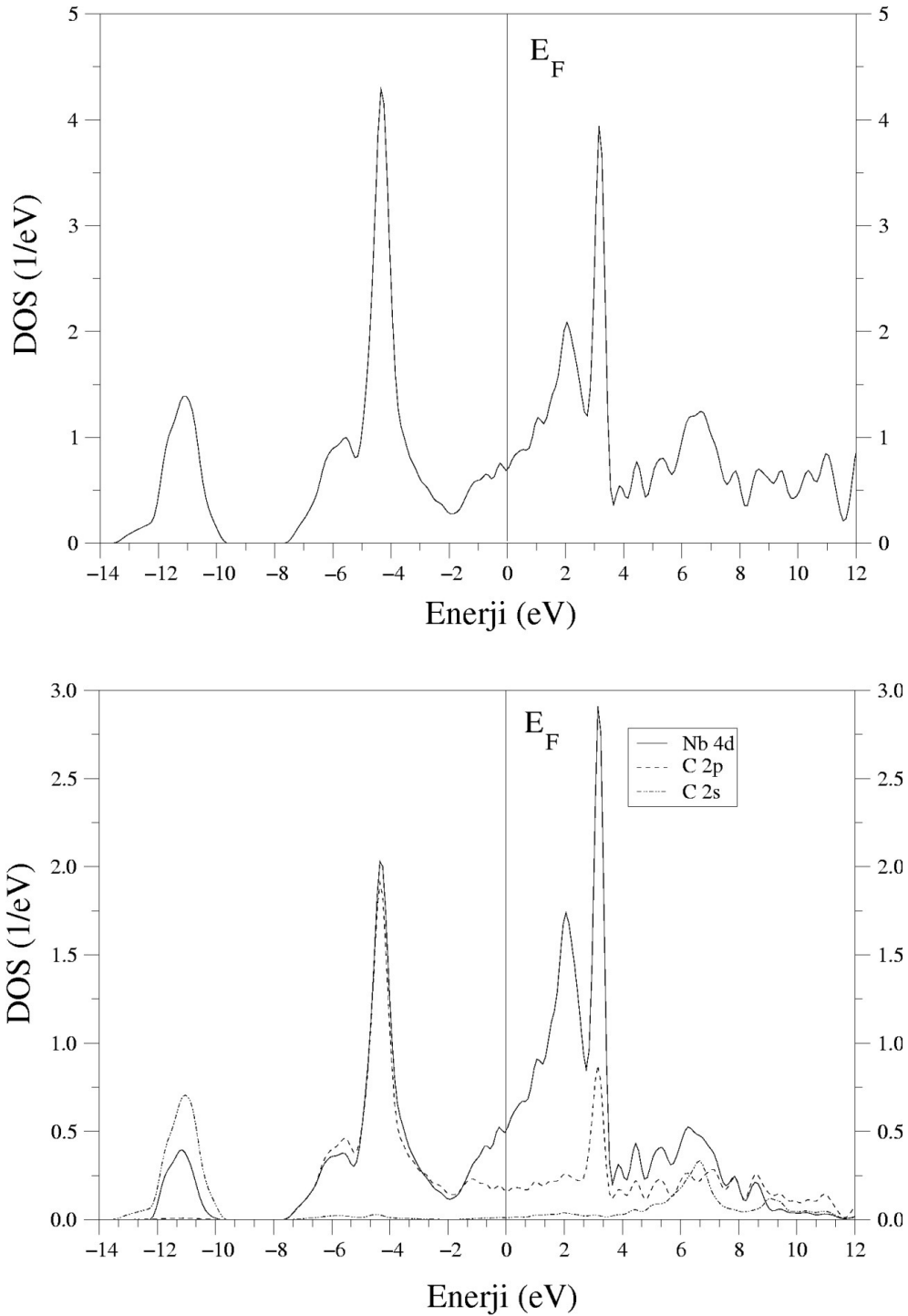
Elde edilen sonuçlar daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla birlikte Tablo 4.7'de görülmektedir. Hesaplanan örgü sabitinin deneysel örgü sabitlerine (SMITH, 1970, DRIDI, 2002) son derece yakın olduğu Tablodan görülmektedir. Elde edilen yapısal parametreler daha önceki teorik (WU, 2005, VINES, 2005, ISAEV, 2007) ve deneysel (SMITH, 1970, DRIDI, 2002) sonuçlarla iyi bir uyum göstermektedir.

NbC için hesaplanan elektronik bant yapısı grafiği Şekil 4.14'de görülmektedir. Grafikte Fermi enerji düzeyi sıfır noktası olarak seçilmiştir. Grafikten de açıkça görüldüğü gibi değerlik ve iletkenlik bantları Fermi seviyesini kesmektedir. Bu durum Γ -L ve L-X simetri yönlerinde oldukça belirgindir. Hem değerlik hem de iletkenlik bantlarının X simetri noktasında kesişimleri görülmektedir. Bu durum incelenen materyalin metalik yapıda olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 4.14. NbC için elektronik bant yapısı grafiği

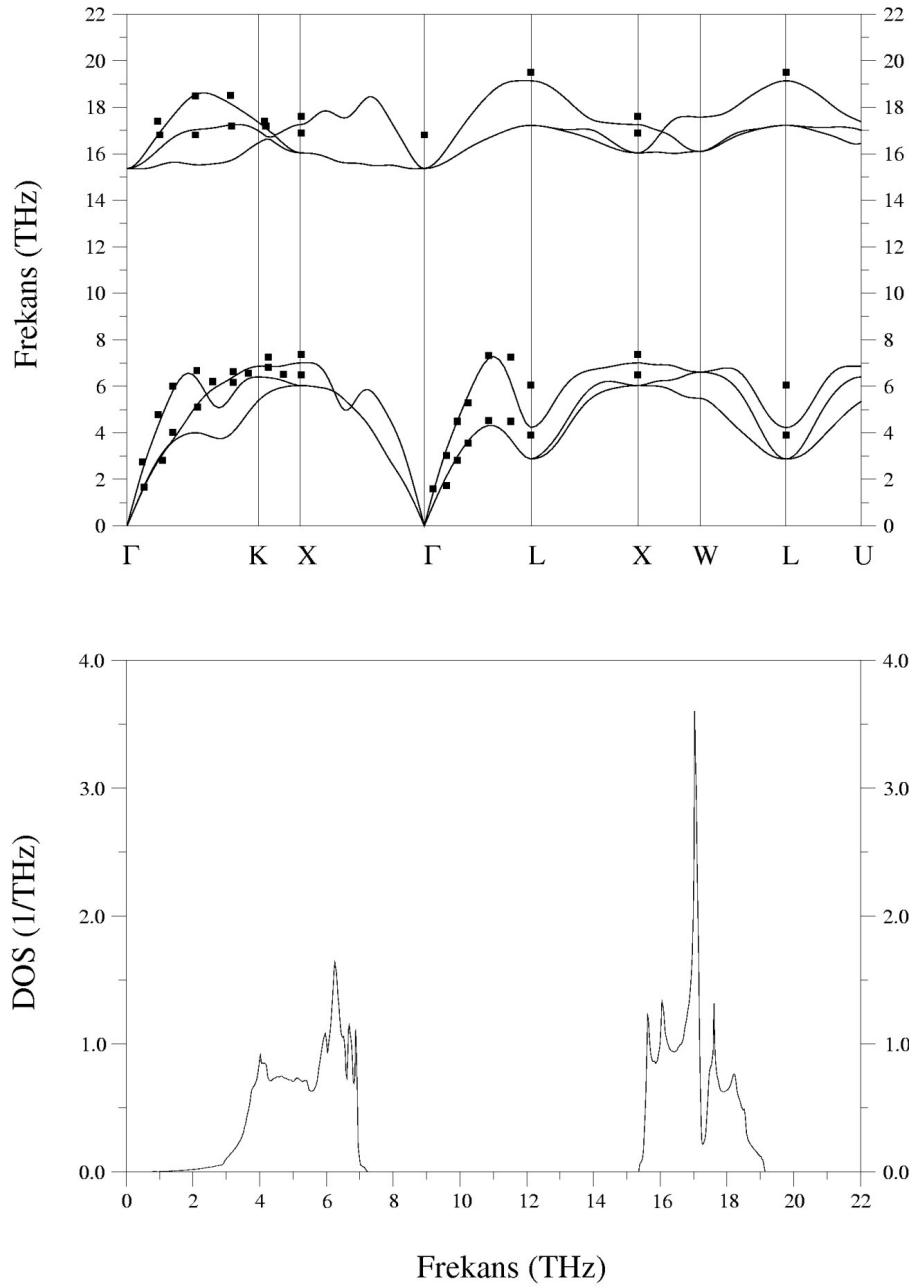
NbC'nin elektronik bant yapısına karşılık gelen toplam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.15'de gösterilmiştir. Üstteki grafik toplam durum yoğunluğunu gösterirken diğer grafik parçalı durum yoğunluğun göstermektedir. Toplam durum yoğunluğu grafiğinde Fermi seviyesinin yaklaşık -5 eV altında 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 3 eV civarındaki pikte ise Nb'nin 4d durumlarının baskın olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 4.15. NbC için toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri

4.5.2. NbC'nin hacim fonon özelliklerinin incelenmesi

NbC kristalinin hesaplanan hacim fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrisi Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. NbC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği. Dolu karelerle gösterilen deneysel sonuçlar referans (SMITH, 1971)'den alınmıştır

Şekilden de görüldüğü gibi hesaplamaların deneysel verilerle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu uyum Γ -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'den 19.0 THz'ye 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 modu Γ -X, Γ -K ve Γ -L simetri yönleri boyunca oldukça dispersiftir. TO fonon modunun LO fonon moduna göre daha az dispersiyon gösterdiği görülmektedir.

Şekil 4.16'da 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 (SMITH, 1971) ve teorik (ISAEV, 2007, SAVRASOV, 1996) sonuçlar Tablo 4.8'de listelenmiştir. Hesaplanan frekansların deneysel ve teorik sonuçlarla son derece iyi bir uyum içinde olduğu göze çarpmaktadır.

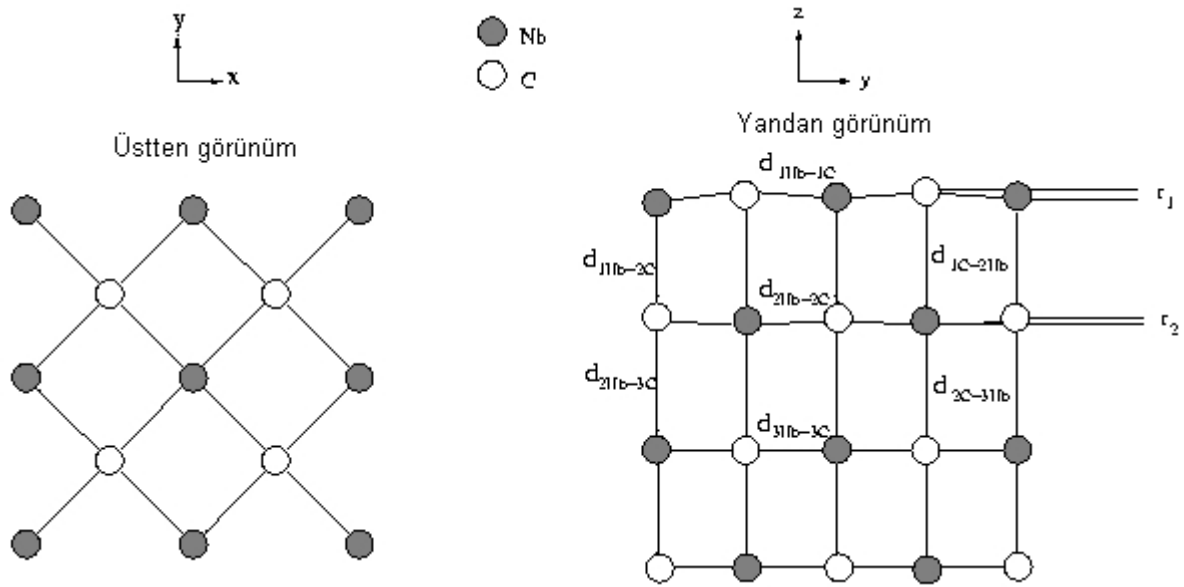
Tablo 4.8. NbC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında önceki teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması. Birimler THz olarak alınmıştır

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 (ISAEV, 2007)	15.90	15.90	6.12	7.15	16.40	17.54	3.30	4.80	17.6	19.50
Teorik (SAVRASOV, 1996)	17.05	17.05	6.37	7.51	17.64	18.65	4.26	6.02	18.82	21.60
Deneysel (SMITH, 1971)	16.70	16.70	6.35	7.30	17.20	17.80	4.00	6.00	-	19.20

4.6. NbC(001) Yüzeyinin Yapısal, Elektronik ve Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi

4.6.1. NbC(001) yüzeyinin yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesi

NbC(001) (1x1) yüzeyinin denge geometrisi Şekil 4.17'de verilmiştir. Yapıda her katmandaki karbon atomları ve geçiş metali atomlarının eşit sayıda olmasından dolayı, bu yüzey kutuplu değildir. Denge geometrisinde metal atomları içeri doğru hareket ederken, C atomları da yüzeyin yukarısına doğru kayarlar.



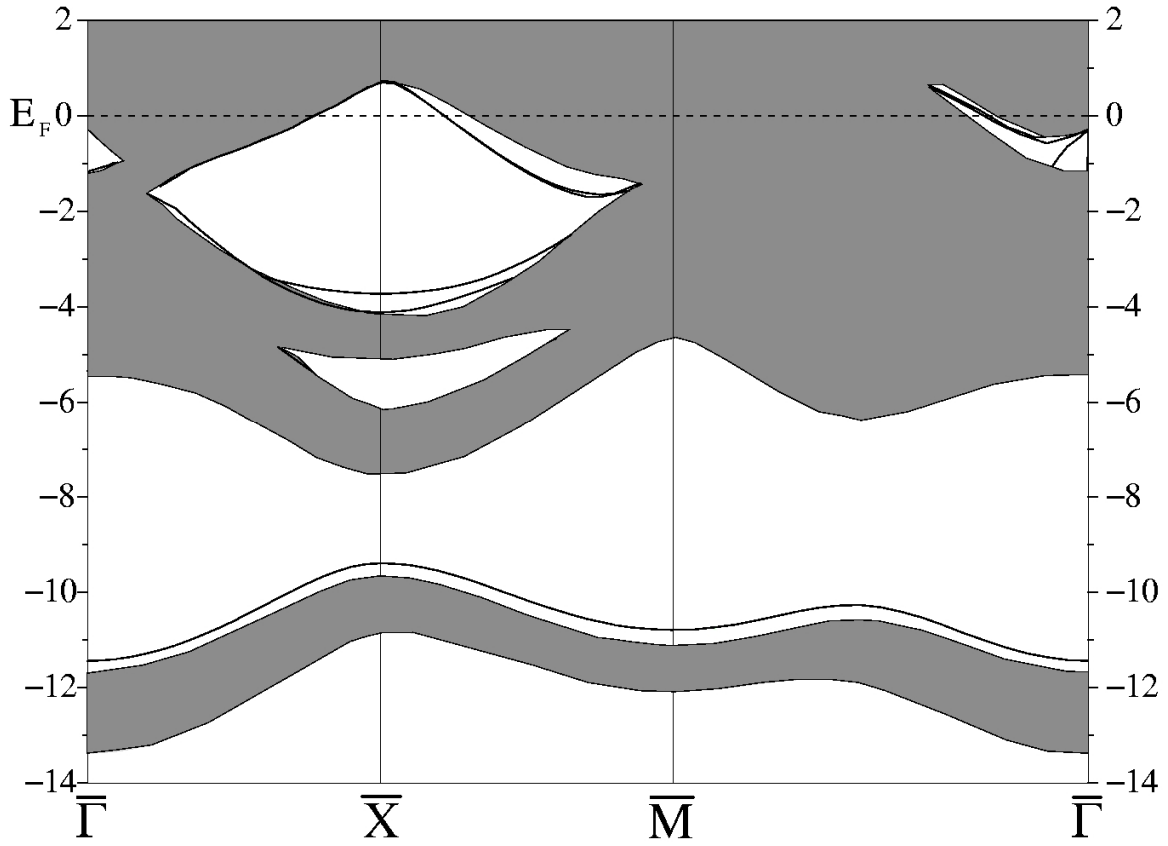
Şekil 4.17. NbC(001)(1x1) yüzeyi denge geometrisinin yandan ve üstten şematik görünüşü.

Şekilden açıkça görüldüğü gibi üst iki katman için hesaplanan r_1 ve r_2 değerleri teorik değerler olan 0.18 ve 0.05 Å (VINES, 2005) sonuçları ile uyum içindedir. Yüzeyin dalgalanma miktarının bir ölçüsü olan Nb ve C atomlarının dik koordinatları arasındaki fark, önceki teorik (VINES, 2005) değerlerle karşılaştırmalı olarak Tablo 4.9'da verilmiştir. Tablo 4.9'dan NbC(001) için hesaplanmış bağ uzunluklarının, daha önce elde edilen teorik sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 4.9. NbC(001) için hesaplanmış bağ uzunlukları (d_{Nb-C}) ve üst iki katmanın dikey bükülmeleri. Birimler Å cinsindedir.

Parametreler	Bu çalışma	Ab initio (VINES, 2005)
r_1	0.182	0.180
r_2	0.077	0.050
d_{1Nb-1C}	2.251	-
d_{2Nb-2C}	2.245	-
d_{3Nb-3C}	2.244	-
d_{1Nb-2C}	2.072	2.080
d_{1C-2Nb}	2.330	2.220
d_{2Nb-3C}	2.225	2.150
d_{2C-3Nb}	2.258	2.200

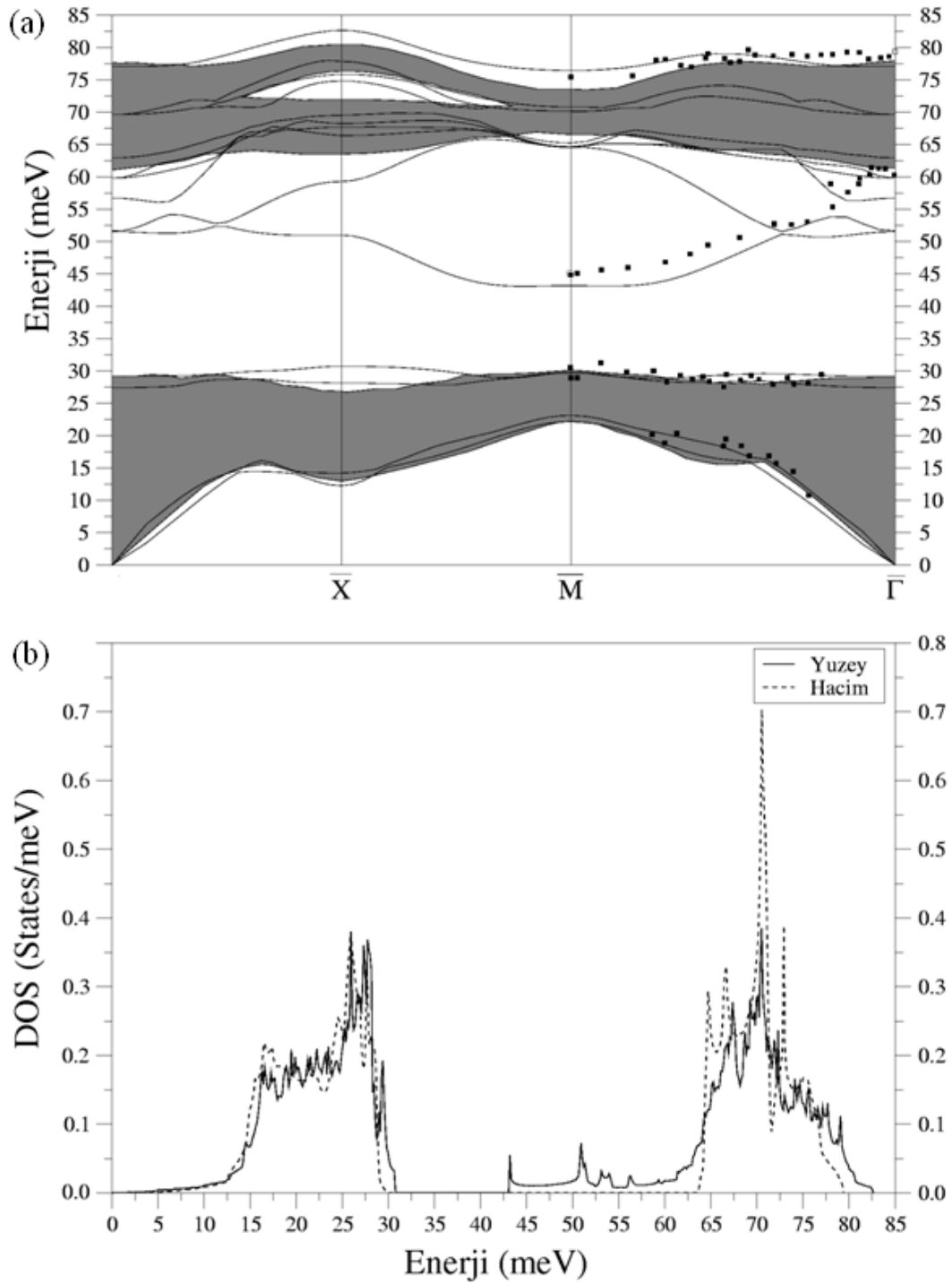
NbC(001) yüzeyi için elde edilen elektronik bant yapısı grafiği Şekil 4.18'de verilmiştir. Şekilde taralı alan hacim bant yapısını göstermektedir. Yapılan hesaplamalarda $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ ve $\bar{X}-\bar{M}$ simetri yönleri boyunca Fermi seviyesi civarında büyük bir boşluk bölgesi belirlenmiştir. Ayrıca $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ simetri yönünde de bir boşluk bölgesi görülmektedir. Tam olarak yerleşen yüzey seviyelerinin bu boşluk bölgelerinde olduğu dikkate alınır, yüzey elektronik enerji seviyelerinin $\bar{X}-\bar{M}$ ve $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ yönlerinde Fermi seviyesini kestiği şekilden açıkça görülebilir. Bu durum NbC(001) yüzeyinin de hacim yapısı gibi metalik bir özellik gösterdiği sonucuna ulaşılmasını sağlar. Özellikle $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ yönünde elde edilen boşluk bölgesinde görülen yüzey elektronik enerji seviyeleri daha önce incelenen TiC(001) ve HfC(001) yüzeylerinin elektronik bant yapısı grafiklerinde bulunmamaktadır. Dolayısıyla NbC(001) yüzeyinin elektronik özelliklerinin TiC(001) ve HfC(001)'den daha farklı olması beklenebilir.



Şekil 4.18. NbC(001)(1x1) yüzeyinin elektronik bant yapısı. Hacim spektrumu taralı alanla gösterilmiştir.

4.6.2. NbC(001) yüzeyinin dinamik özelliklerinin incelenmesi

NbC(001)(1x1) yüzeyinin denge geometrisi için hesaplanan fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.19'da verilmiştir. Grafikte taralı alanlar hacim fonon modlarını gösterirken kalın çizgiler ise yüzey fonon modlarını göstermektedir.



Şekil 4.19. a) NbC(001) yüzeyi için hesaplanan yüzey fonon dispersiyon grafiği. Deneysel sonuçlar (OSHIMA, 1986) dolu karelerle gösterilmiştir. b) Yüzey ve hacim fononları için durum yoğunluğu grafiği.

Görüldüğü gibi NbC(001) yüzeyi için sadece $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ yönünde deneysel ölçüm yapılmıştır. Hesaplanan fonon modlarının deneysel ölçümlerle iyi bir uyum gösterdiği grafikten açıkça görülmektedir.

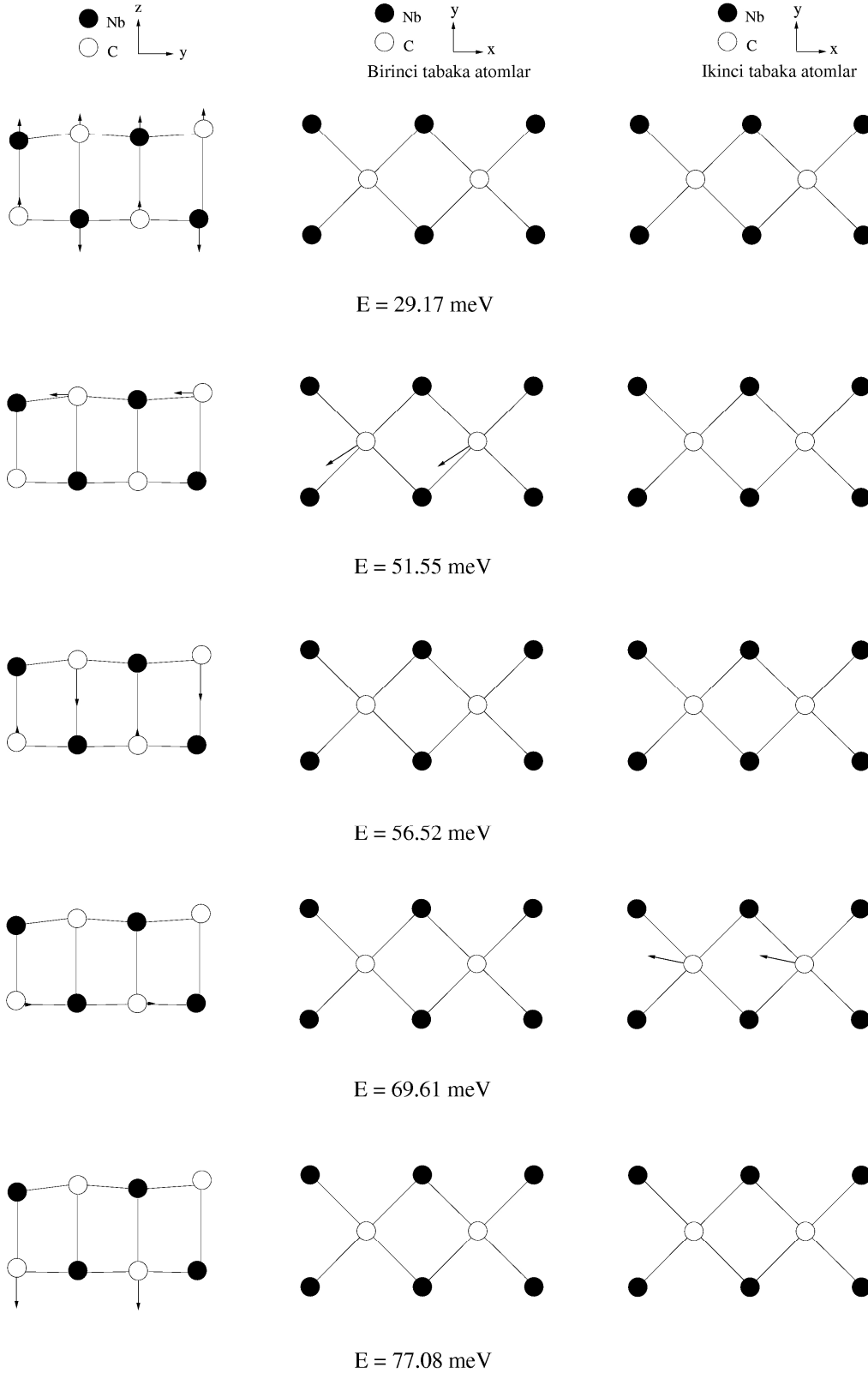
En düşük enerjili yüzey fonon modu, $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ yönü boyunca hacim fononlarının altında yer aldığından yüzey atomlarından kaynaklandığı söylenebilir. Bu mod $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ simetri yönünün ortasına kadar yine hacim fononlarının altında yer almaktadır. Hacim fononlarının arasında yer alan akustik–optik boşluk bölgesinde tüm simetri yönleri boyunca yer alan iki yüzey fonon modu bulunmaktadır. Bu fonon modları şekilden görüldüğü gibi $\bar{\Gamma}$ noktasında dejenere olmuşlardır ve 51.55 meV enerjisine sahiptirler. Bu modların diğer simetri noktalarında ise açık bir şekilde birbirlerinden ayrıldıkları görülmektedir. Hacim optik fononları arasında yer alan optik boşluk bölgesinde de \bar{X} simetri noktasında iki adet fonon modu bulunmuştur. En yüksek enerjili yüzey optik fonon modu açık bir şekilde $\bar{X} - \bar{M}$ simetri yönünde hacim fononlarının üzerinde yer almaktadır. Bu mod ayrıca diğer simetri yönlerinde, yüzey Brillouin bölge sınırlarına yaklaştıkça yine hacim fononlarının üzerine çıkmaktadır. Bu durum, daha önce hesaplanan TiC(001) ve HfC(001) yüzeylerinde görülmeyip, NbC(001) için bulunan bir özelliktir.

Şekil 4.19(b)'de NbC(001) yüzeyi için yüzey ve hacim fononlarından yararlanarak hesaplanan durum yoğunluğu grafiği görülmektedir. Bu grafikte ilk göze çarpan pik 30 meV civarında bulunmakta ve açıkça yüzey fononlarından kaynaklanmaktadır. Bu pikin nedeni, \bar{X} simetri noktası civarında ve $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ simetri yönünün ortasında, hacim fononlarının üzerinde yer alan ve dispersiyon göstermeyen yüzey fonon koludur. Bu grafikte dikkat çekici bir başka bölge ise 43 meV ile 63 meV enerji aralığında hacim fononlarından kaynaklanan piklerin bulunmadığı, yüzey fononlarının oluşturduğu pik bölgesidir. Bu pikler akustik–optik boşluk bölgesinde bulunan yüzey fonon modlarından kaynaklanmaktadır. 51 meV civarındaki pikin oluşma nedeninin açık bir şekilde akustik optik boşluk bölgesinde yer alan ve $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ yönü boyunca neredeyse düz bir çizgi şeklinde ilerleyen yüzey fonon modu olduğu görülmektedir. Son olarak grafikte, en yüksek enerjili yüzey optik fonon modunun 80 meV civarında pikler oluşturduğu görülmektedir. Bu pikler de açıkça yüzey fononlarından kaynaklanmaktadır.

4.6.2.1. NbC (001) yüzey fonon modlarının polarizasyonu ve yerleşimi

Bölge merkezi fonon modlarının polarizasyon karakteristikleri Şekil 4.20'de görülmektedir. Şekilde 29.17 meV enerjili fonon modu, tamamen ilk iki tabaka Nb ve C atomlarının yüzey normal yönünde titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu modu izleyen 51.55 ve 56.52 meV enerjilerine sahip fonon modları ise akustik-optik boşluk bölgesinde yer almaktadırlar. Bu modlardan ilki birinci tabaka C atomunun titreşimlerinden meydana gelirken, ikincisi ilk iki tabakadaki C atomlarının yüzey normal yönündeki titreşimleriyle oluşmaktadır. Şekilden görüldüğü gibi enerjisi 69.61 meV olan fonon modunun nedeni, ikinci tabaka C atomlarının titreşimleridir. $\bar{\Gamma}$ noktasında elde edilen en yüksek

enerjili fonon modunun enerjisi 77.08 meV dur ve HfC(001) yüzeyine benzer şekilde, bu modun oluşumunda da ikinci tabaka C atomları rol oynamaktadır.

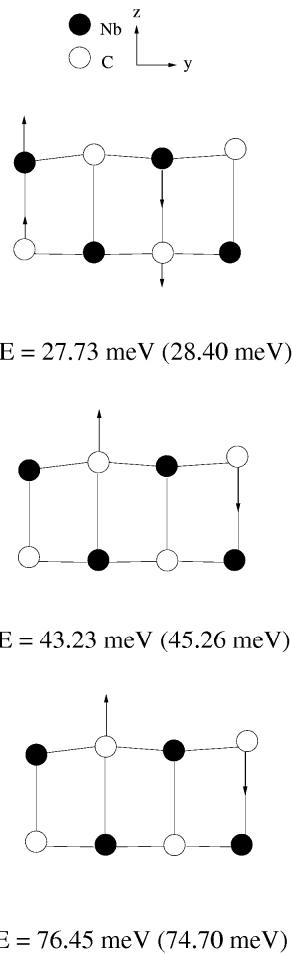


Şekil 4.20. NbC(001) yüzeyi için bölge merkezindeki ($\bar{\Gamma}$ noktası) fonon modlarının titreşimleri.

NbC(001) için \bar{X} noktasında hacim fononlarının olamayacağı boşluk bölgelerinde yer alan yüzey fonon modlarının frekansları Tablo 4.10'da verilmiştir. Tabloda ayrıca bu fonon modlarının hangi tabakadaki hangi atomun titreşiminden kaynaklandığı da görülmektedir. Tabloda 1. tabaka Nb ve C atomları sırasıyla 1Nb ve 1C ile gösterilirken, 2. tabaka Nb ve C atomları 2Nb ve 2C şeklinde ifade edilmiştir. Görüldüğü gibi yüzey optik fonon modlarının titreşim özelliklerinin belirlenmesinde C atomu rol oynamaktadır. Bunun nedeni C atomunun kütlesinin Nb atomuna göre oldukça küçük olmasıdır. \bar{X} noktasında en düşük frekanslı yüzey fonon modunun ise sadece ikinci tabaka Nb atomlarından kaynaklandığı görülmektedir.

Tablo 4.10. NbC(001) için \bar{X} noktasında fonon modlarının frekansları (meV)

Titreşen atom	2Nb	1Nb-2Nb	1Nb-1C-2Nb	1C	1C	1C-2C	1C	1C-2C
Yüzey fonon frekansı	12.26	28.13	30.73	51.00	59.28	74.82	75.83	82.65



Şekil 4.21. NbC(001) yüzeyi için \bar{M} noktasındaki fonon modlarının atomik titreşimleri. Parantez içindeki ifadeler deneysel değerleri (OSHIMA, 1986) göstermektedir.

Son olarak NbC(001) yüzeyi için \bar{M} noktasında seçilen bazı yüzey fonon modlarının atomik titreşimleri Şekil 4'de sunulmuştur. Hesaplanan yüzey modlarının parantez içinde verilen deneysel sonuçlarla (OSHIMA, 1986) oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Şekildeki ilk yüzey fonon modu, hacim fononlarının içinde yer almakta ve 1. tabaka Nb atomlarıyla, 2. tabaka C atomlarının yüzey normali yönündeki titreşimlerinden meydana gelmektedir. Enerjisi 43.23 meV olan ve akustik-optik boşluk bölgesinde yer alan modun ise açıkça 1. Tabaka C atomlarının titreşimleri ile oluştuğu görülmektedir. Son olarak \bar{M} noktasında hesaplanan en yüksek enerjili fonon modu $\bar{\Gamma}$ ve \bar{X} noktalarından farklı bir şekilde 1. tabaka C atomlarının yüzey normali yönündeki titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

4.6.3. NbC(001) yüzeyinin süperiletkenlik özellikleri

Fonon durum yoğunluğu

$$F(\omega) = \sum_{qj} \delta(\omega - \omega_{qj})$$

ile verilir. Burada ω_{qj} atomik yerdeğişmeler ile ilgili qj 'inci fonon modudur. Elektron-fonon etkileşimleri için matris elemanları (MCMILLAN, 1968, ALLEN, 1972, ALLEN, 1975)

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

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

$$\gamma_{qj} = 2\pi\omega_{qj} \sum_{knm} \left| g_{(\mathbf{k}+\mathbf{q}),m;kn}^{qj} \right|^2 \delta(\epsilon_{kn} - \epsilon_F) \delta(\epsilon_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})m} - \epsilon_F)$$

Daha yoğun bir $32 \times 32 \times 32$ \mathbf{k} ağı bu hesaplamada, sıfır genişlik limitine yaklaşan fonon çizgi genişliği hesaplamasında, 0.02 Ryd Gaussian genişliği içinde k noktası örnekleme yakınsamasını elde etmek için seçildi. Bazen, λ_{qj} fonon bağımlı elektron-fonon çiftlenimini belirlemek yararlıdır

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

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

$$\lambda = \sum_{qj} \lambda_{qj},$$

formülüyle bulunabilir. Toplam elektron-fonon etkileşim parametresinin hesaplanması ile süperiletkenlik sıcaklığı (MCMILLAN, 1968)

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

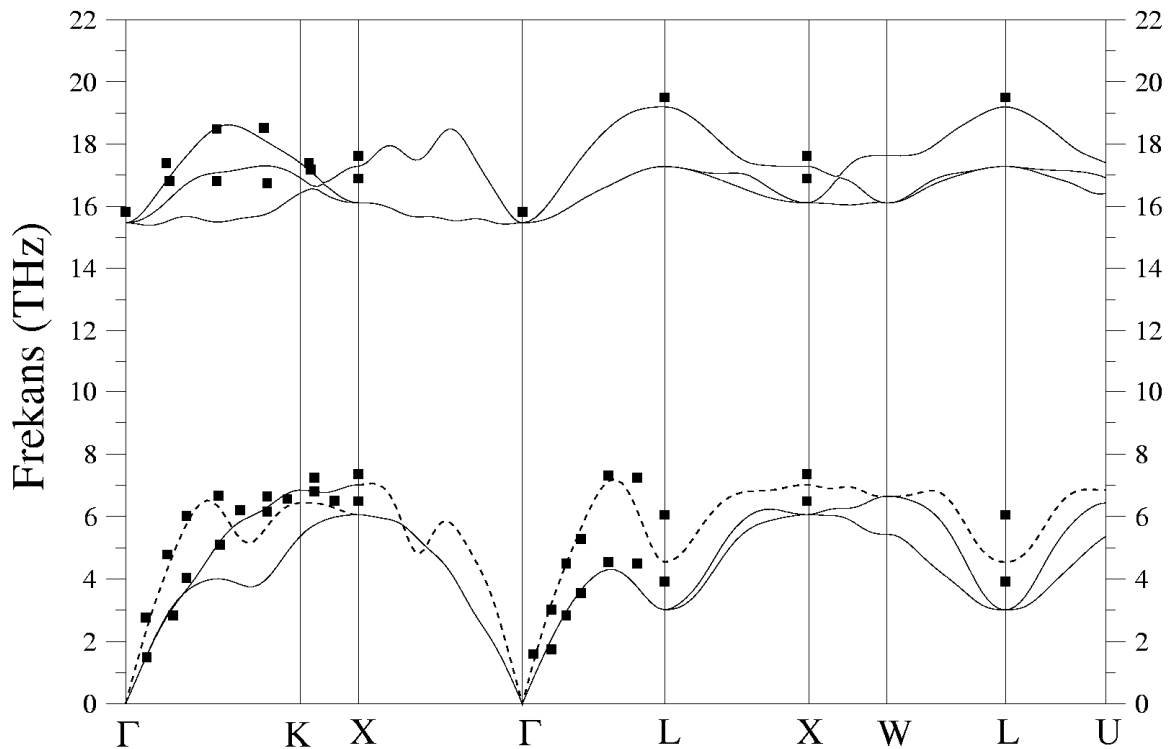
şeklinde elde edilebilir. Bu formülde μ^* değeri 0.10 ile 0.16 arasında değişen Coulomb potansiyeli, ω_{ln} ise logaritmik ortalama fonon frekansıdır. ω_{ln} elektron-fonon etkileşimi parametreleri ve fonon frekansları kullanılarak aşağıdaki formülden hesaplanabilir.

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

Bir maddenin süperiletkenlik özellik gösterip göstermediği onun fonon spektrumundan anlaşılabilir. Şekil 4.22.'de NbC için hacim fonon spektrumu görülmektedir. Şekilde dolu kareler deneysel sonuçları (SMITH, 1971) göstermektedir. Özellikle akustik fononlarda olan ani frekans değişimleri süperiletkenlik sinyalleri olarak algılanabilir. Bu tür akustik fononlar için elektron-fonon etkileşimi parametreleri diğer fononlara göre oldukça büyüktür. BCS teorisinden bildiğimiz gibi Cooper çiftleri fonon değiş-tokuşundan meydana gelirler. Dolayısıyla akustik fononlardaki enerji düşüşleri Cooper çiftlerinin oluşma sinyalleri olarak algılanabilir. NbC'nin fonon spektrumunda kesikli çizgiyle gösterilen boyuna akustik fonon kolu tüm ana simetri yönlerinde ([100], [110], [111]) düşüşler göstermektedir. Aynı özellik enine akustik fonon kolunda [110] ve [111] yönlerinde tespit edilmiştir. Sonuç olarak bu fonon spektrumu güçlü elektron-fonon etkileşiminin sinyallerini vermektedir. Yapılan hesaplamalarda bu materyal için ortalama elektron-fonon etkileşim parametresi 0.88 olarak bulunmuştur. Daha önce yapılan çalışmalarda bu değer 0.72 ile 0.66 arasında belirtilmiştir (WEBER, 1973). λ parametresi akustik ve optik fononlar için ayrı ayrı da hesaplanabilir. Akustik fononlar için $\lambda=0.68$ olarak bulunurken, optik fononlar için $\lambda=0.20$ olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi λ parametresine akustik fononlardan

gelen katkı % 77 civarındadır. Bu sonuç akustik fononlardaki beklenmedik düşüşlerin yüksek elektron-fonon etkileşimi getirdiğini doğrulamaktadır. T_c 'yi hesaplamak için logaritmik ortalama frekans 316 K olarak bulunmuştur. Coulomb etkileşimi 0.16 olarak alındığında kritik sıcaklık formülünden süperiletkenlik sıcaklığı 11.9 K olarak tayin edilmiştir. Bu sıcaklığın deneysel değeri 11.1 K civarındadır (WEBER, 1973). Görüldüğü gibi deneysel değerle uyum oldukça iyidir. Bunun sebebi hesaplanan fonon spektrumunun deneysel fonon spektrumu ile iyi bir uyum içinde olmasıdır.

Hacim NbC'de bulunan yüksek λ parametresi, benzer sonucun (001) yüzeyi için bulunup bulunamayacağı sorusunu gündeme getirir. Şekil 4.19'da görüldüğü gibi yüzey fonon spektrumunda akustik fononlar için ani düşüşler yoktur. Bu da bu yüzeydeki elektron-fonon etkileşiminin zayıf olduğunun bir sinyalidir. Bu yüzey için yapılan hesaplamalarda ortalama elektron-fonon etkileşimi parametresi 0.125 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, hacim için bulunan değerden yaklaşık 7 kat küçüktür. Bu da bu yüzeyin süperiletkenlik özelliği göstermediğinin bir kanıtıdır. Bu sonuç yüzeyde kırılan simetriden kaynaklanabilir. Çünkü hacim yapısında her bir atomun 6 komşusu var iken, yüzeydeki atomların (Nb ve ya C) 5'er komşuları vardır. Bu durum yüzeydeki atomik kuvvet sabitlerini hacimdeki kuvvet sabitlerinden farklı yapacak, bu da elektron-fonon etkileşimini etkileyecektir.

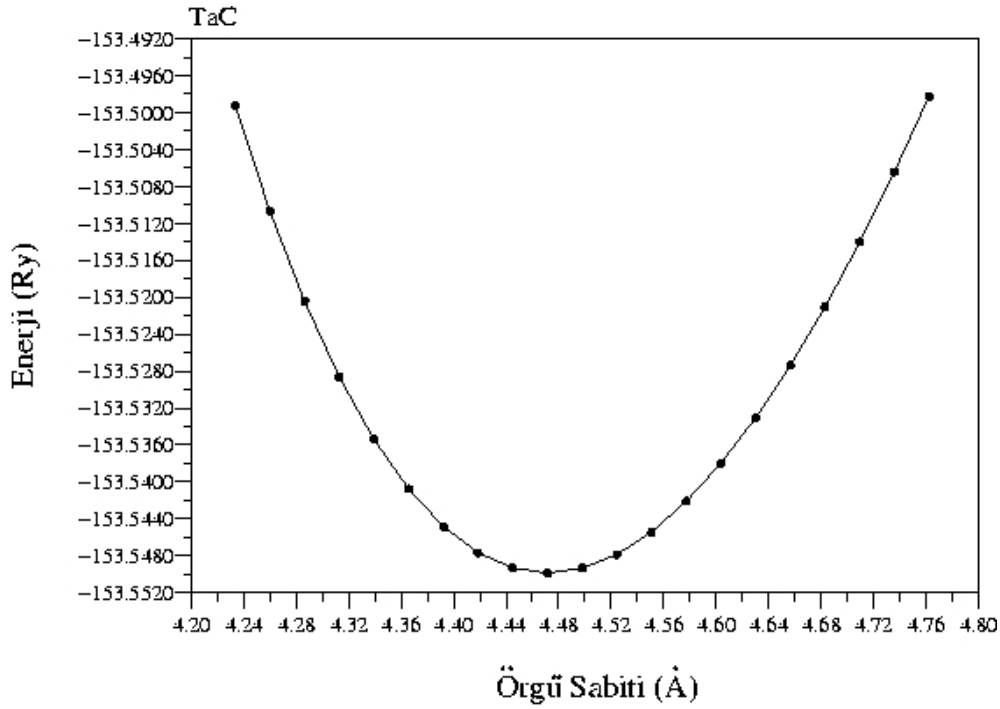


Şekil 4.22. NbC için hesaplanan fonon dispersiyon grafiği. Dolu kareler deneysel sonuçları (SMITH, 1971) göstermektedir. Frekansında ani düşüşler görülen ve tüm ana simetri yönlerinde minimum bir değere sahip olan boyuna akustik (LA) fonon modu kesikli çizgilerle belirtilmiştir.

4.7. TaC'nin Yapısal, Elektronik ve Fonon Özelliklerinin İncelenmesi

4.7.1. TaC'nin yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesi

TaC'nin enerji-örgü sabiti grafiği Şekil 4.23'de görülmektedir. Şekilde enerjinin minimum olduğu nokta denge örgü sabiti olarak tespit edilmiştir. Bu değer 4.464 Å'dur.



Şekil 4.23. TaC kristalinin enerji-örgü sabiti grafiği.

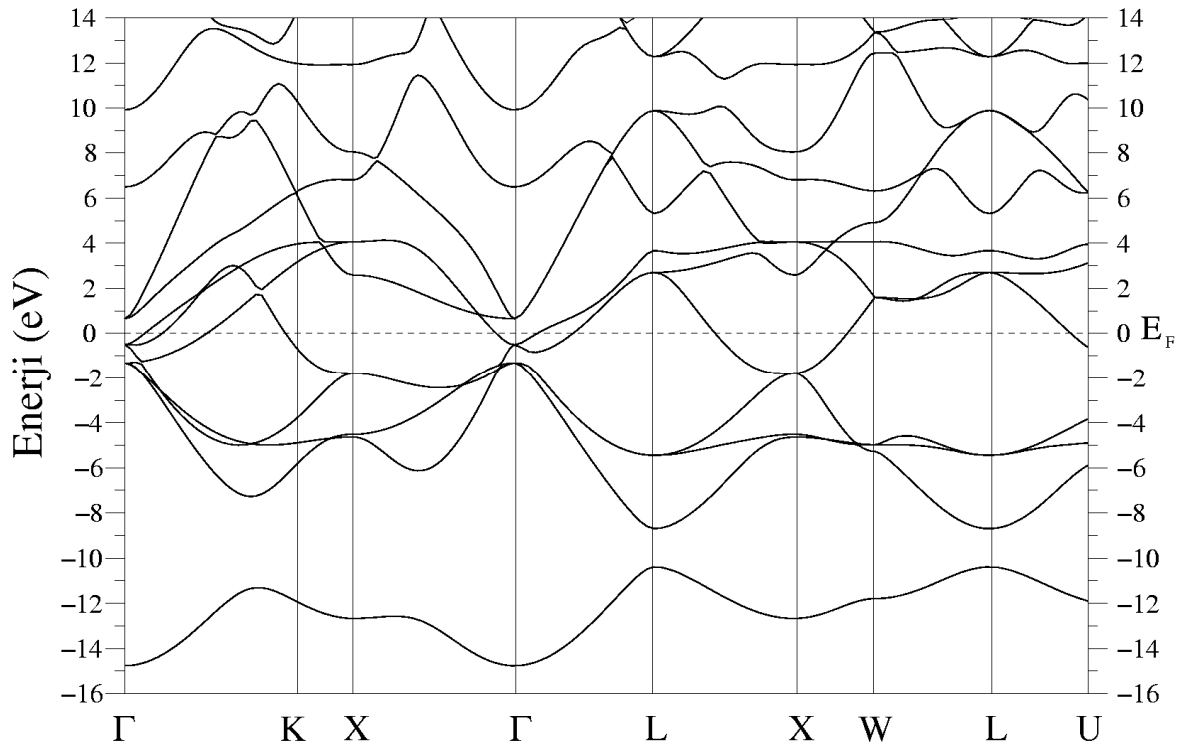
Hesaplanan hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre türevi Murnaghan eşitliklerinden (MURNAGHAN, 1944) yararlanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.11. TaC için hesaplanan örgü sabiti (α), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B') değerlerinin, daha önce elde edilen teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması

TaC	α (Å)	B (Mbar)	B'
Bu çalışma	4.464	3.201	4.140
Teorik (WU, 2005)	4.47	3.24	-
Teorik (VINES, 2005)	4.46	3.42	-
Teorik (ISAEV, 2007)	4.48	3.18	4.34
Deneysel (ZAOUI, 2005)	4.46	-	-
Deneysel (NARTOWSKI, 1999)	-	3.17	-

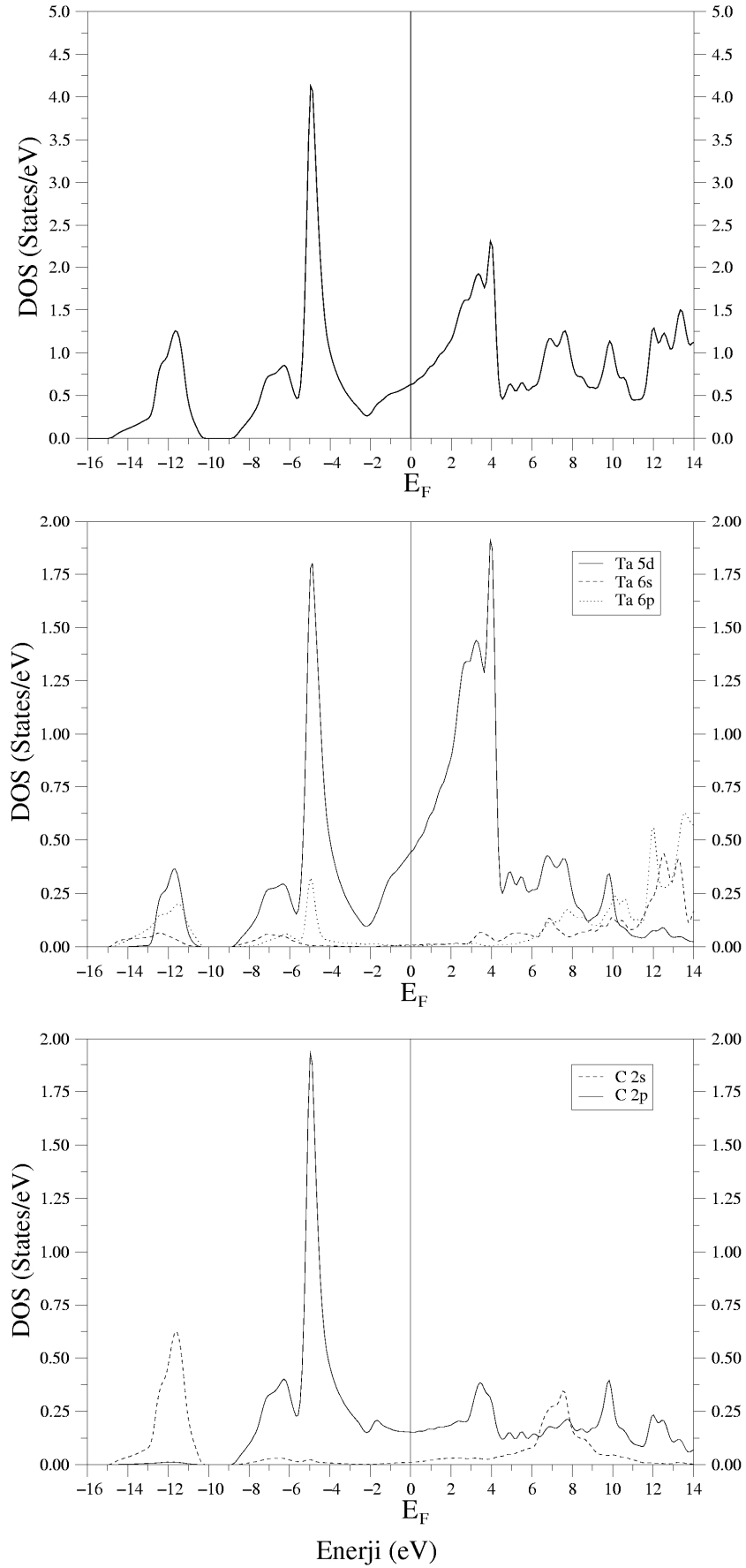
Elde edilen sonuçlar daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla birlikte Tablo 4.11'da görülmektedir. Hesaplanan örgü sabiti deneysel örgü sabitiyle son derece uyumludur. Elde edilen diğer yapısal parametreler de daha önceki teorik (WU, 2005, VINES, 2005, ISAEV, 2007) ve deneysel (ZAOUI, 2005, NARTOWSKI, 1999) sonuçlarla iyi bir uyum göstermektedir.

TaC için hesaplanan elektronik bant yapısı grafiği Şekil 4.24'de görülmektedir. Grafikte Fermi enerji düzeyi sıfır noktası olarak seçilmiştir. Şekilden açıkça görüldüğü gibi değerlik ve iletkenlik bantları Fermi seviyesini W-L hariç tüm simetri kesmektedir. Bu durum Γ -L ve L-X simetri yönlerinde oldukça belirgindir. Enerji bantlarının fermi düzeyini kesmesi incelenen materyalin metalik yapıda olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 4.24. TaC için elektronik bant yapısı grafiği

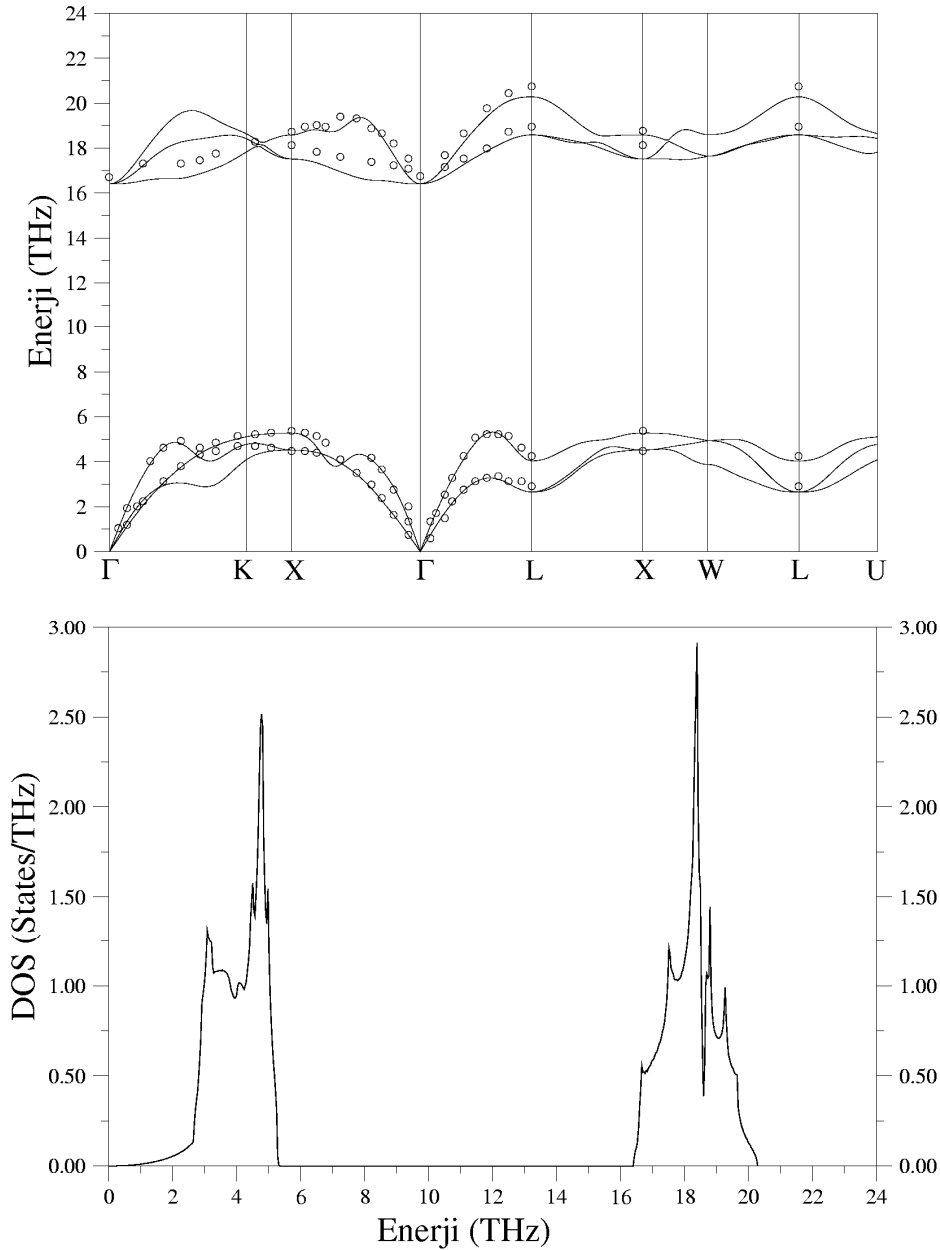
TaC'nin elektronik bant yapısına karşılık gelen toplam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.25'de gösterilmiştir. Üstteki grafik toplam durum yoğunluğunu gösterirken diğer grafikler Ta ve C için ayrı ayrı hesaplanan parçalı durum yoğunluğu grafikleridir. Toplam durum yoğunluğu grafiğinde Fermi seviyesinin yaklaşık -11.5 eV altında oluşan pik C 2s elektronlarından kaynaklanmaktadır. Bunun yanı sıra Ta 5d ve 6p durumlarının da bu pikin oluşumuna katkı yaptıkları görülmektedir. -5 eV civarındaki pik ise açıkça X-W-L simetri yönlerinde bulunan bandın düz olmasından kaynaklanmaktadır. Bu pikin nedeni parçalı durum yoğunluğu grafiklerinden görülebileceği gibi Ta 5d ve C 2p elektronlarıdır. Son olarak Fermi seviyesinin üstünde yaklaşık +4eV civarındaki pikte ise Ta'nın 5d durumlarının baskın olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 4.25. TaC için toplam ve parçalı elektronik durum yoğunluğu grafikleri

4.7.2. TaC'nin hacim fonon özelliklerinin incelenmesi

TaC kristali için hesaplanan hacim fonon spektrumu ve durum yoğunluğu grafikleri Şekil 4.26'da verilmiştir.



Şekil 4.26. TaC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği. Boş daireler deneysel sonuçları (SAVRASOV, 1996) göstermektedir.

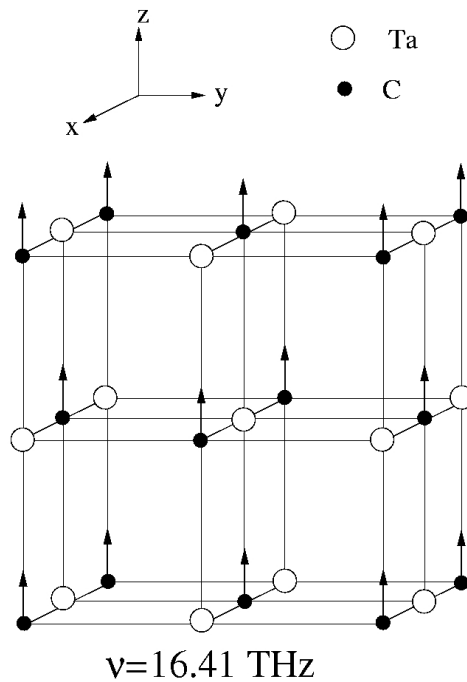
Şekilden de görüldüğü gibi hesaplanan fonon sonuçlarının deneysel verilerle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu uyum Γ -L yönü boyunca boyuna akustik fononlarda daha net olarak görülmektedir. Γ , X ve L yüksek simetri noktalarında hesaplanmış fonon frekansları ile daha önceki deneysel (SAVRASOV, 1996) ve teorik (ISAEV, 2007) sonuçlar Tablo 4.12'de listelenmiştir. Γ noktasında Şekil

4.26'da yer alan fonon disperiyon grafiğinde görüldüğü gibi enine ve boyuna optik modlar dejenere olmuşlardır. Bu da malzemenin metalik özellik gösterdiğinin bir belirtisidir. Diğer simetri noktalarında böyle bir durum görülmemektedir. Hesaplanan frekansların deneysel ve teorik sonuçlarla son derece iyi bir uyum içinde olduğu göze çarpmaktadır.

Tablo 4.12. TaC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında deneysel sonuçlarla karşılaştırılması. Birimler THz olarak alınmıştır

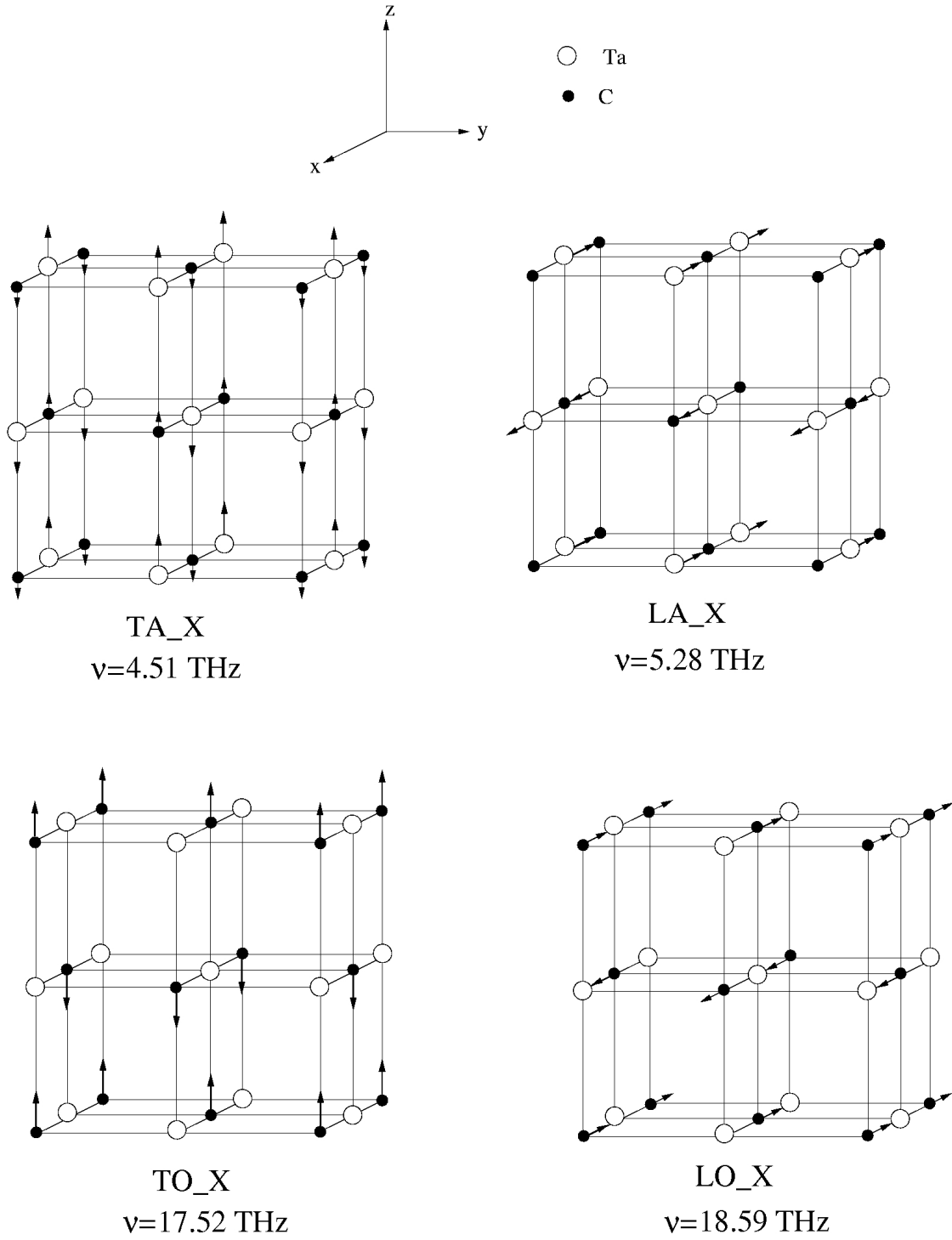
TaC	Γ_{TO}	Γ_{LO}	X_{TA}	X_{LA}	X_{TO}	X_{LO}	L_{TA}	L_{LA}	L_{TO}	L_{LO}
Bu Çalışma	16.41	16.41	4.51	5.28	17.52	18.59	2.65	4.04	18.60	20.29
Teorik (ISAEV, 2007)	16.78	16.78	4.45	5.13	17.92	19.06	2.77	4.45	19.06	20.57
Deneysel (SAVRASOV, 1996)	17.08	17.08	4.48	5.37	18.13	18.73	2.91	4.25	18.95	20.75

Şekil 4.26'da görülen durum yoğunluğu grafiği incelendiğinde, akustik ve optik fononların oluşturduğu pikler sırasıyla, 2.5–5.5 THz ve 16.0–20.5 THz frekans değerleri aralığındadır. 5 THz değerinde meydana gelen pikin nedeni L–X–W boyunca neredeyse düz bir çizgi şeklinde yer alan boyuna akustik fonon modudur. Bu grafikte göze çarpan diğer pik ise 18.5 THz değerinde, optik fononların oluşturduğu piktir. Ta ve C atomlarının kütle farkının çok büyük olması fonon dispersiyon grafiğinde büyük bir akustik-optik boşluk bölgesi oluşturmuştur. Bu boşluk bölgesi fonon durum yoğunluğu grafiğinden de açıkça görülmektedir ve büyüklüğü yaklaşık 11.2 THz civarındadır.



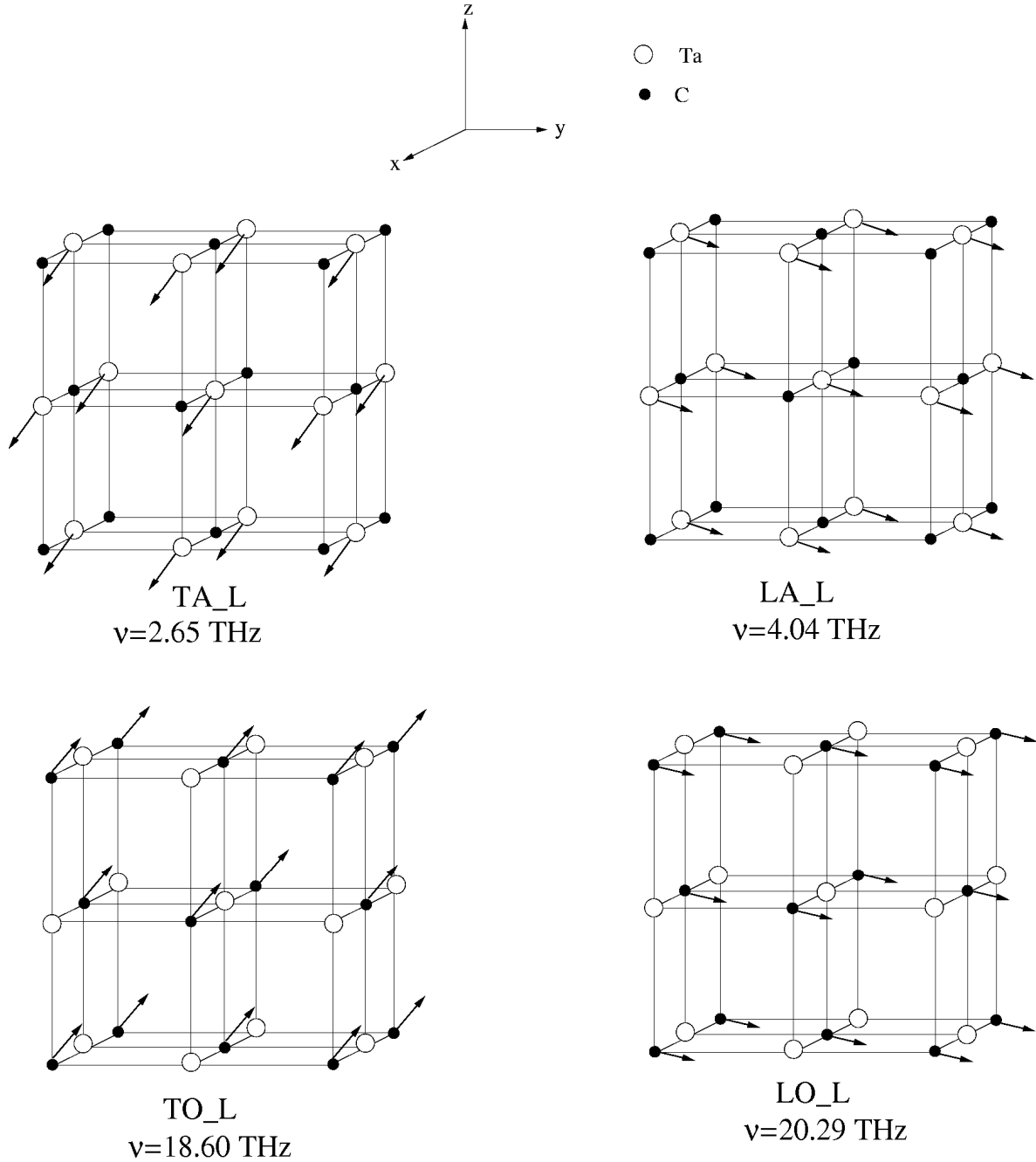
Şekil 4.27. TaC'nin Γ noktasında hesaplanan fonon modunun atomik titreşimi.

Şekil 4.27'de TaC için Γ noktasında hesaplanan fonon modunun atomik titreşimi görülmektedir. Bu modun oluşumunda tamamen C atomunun [001] yönündeki titreşiminin etkili olduğu göze çarpmaktadır.



Şekil 4.28. TaC'nin X noktası fononlarının atomik titreşimleri

TaC için X simetri noktasında hesaplanan fonon modlarının atomik titreşimleri Şekil 4.28'de görülmektedir. Frekansı 4.51 THz olan fonon modunda Ta ve C atomlarının [001] yönünde ve dalga vektörüne dik bir şekilde titreştikleri bulunmuştur. Bu durum modun enine akustik (TA) olduğunun göstergesidir. X noktasında frekansı 5.28 THz olarak hesaplanan fonon modu için sadece Ta atomlarının dalga vektörüne paralel titreştikleri açıkça görülmektedir. Bu paralel titreşim modun boyuna akustik (LA) olduğunu gösterir. 17.52 THz frekanslı modda C atomları [001] yönünde titreşmektedirler. Son olarak C atomlarının titreşimiyle oluşan 18.59 THz frekansında LO fonon modu elde edilmiştir.



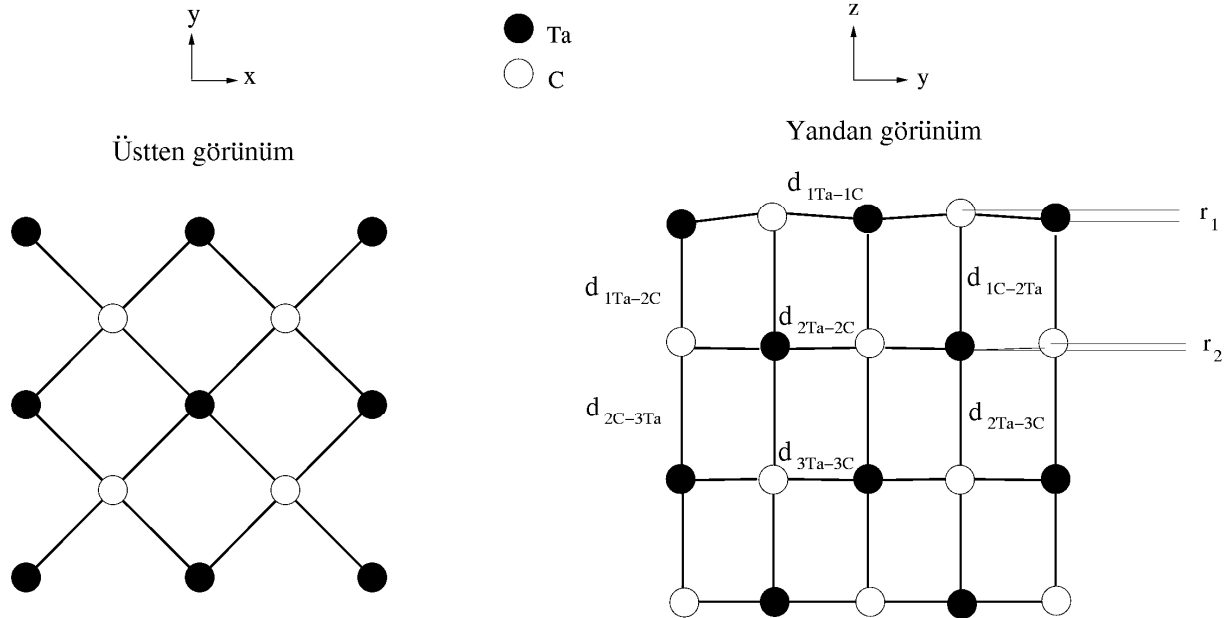
Şekil 4.29. TaC'nin L noktası fononlarının atomik titreşimleri

Şekil 4.29'da L simetri noktası fonon titreşimleri görülmektedir. Şekilde akustik fononların titreşimlerinin kütlesi daha büyük olan Ta atomundan, optik fononların titreşimlerinin ise küçük kütleli C atomunun titreşimlerinden kaynaklandığı açıkça görülmektedir.

4.8. TaC(001) Yüzeyinin Yapısal, Elektronik Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi

4.8.1. TaC(001) yüzeyinin atomik geometrisi ve elektronik yapısı

TaC(001) (1x1) yüzeyinin denge geometrisi Şekil 4.30'da verilmiştir. Yapıda her katmandaki karbon atomları ve geçiş metali atomlarının eşit sayıda olmasından dolayı, bu yüzey kutuplu değildir. Denge geometrisinde metal atomları içeri doğru hareket ederken, C atomları da yüzeyin yukarısına doğru kayarlar.



Şekil 4.30. TaC(001)(1x1) yüzeyi denge geometrisinin yandan ve üstten şematik görünüşü.

Şekil 4.30'dan görüldüğü gibi üst iki katman için hesaplanan r_1 ve r_2 değerleri LEED deneyi ile ölçülen 0.20 \AA ve 0.04 \AA (GRUZALSKI, 1989) sonuçları ile uyum içindedir. Yüzeyin dalgalanma miktarının bir ölçüsü olan Ta ve C atomlarının dik koordinatları arasındaki fark, önceki teorik (TAN, 1996, KOBAYASHI, 2000) ve deneysel (GRUZALSKI, 1989) değerlerle karşılaştırmalı olarak Tablo 4.13'te verilmiştir. Tabloda TaC(001) için hesaplanmış r_1 ve r_2 değerlerinin, daha önce elde edilen deneysel (GRUZALSKI, 1989) ve teorik (TAN, 1996, KOBAYASHI, 2000) sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir. Tabloda $d_{1\text{Ta}-1\text{C}}$, yüzey atomlarının birbirinden uzaklığı 2.2411 \AA olarak verilmiştir. Bu değer hacimdeki atomlar arası en yakın mesafe olan 2.232 \AA değerinden daha büyüktür. Bu durumda yüzeydeki atomik bağlanmanın hacimdeki bağlanmaya göre daha zayıf olduğu söylenebilir.

Tablo 4.13. TaC(001) yüzeyi için hesaplanmış bağ uzunlukları (d_{Ta-C}) ve üst iki katmanın dikey bükülmeleri. Birimler Å cinsindedir.

Parametreler	Bu çalışma	Deneysel (GRUZALSKI, 1989)	Teorik (TAN, 1996)	Teorik (KOBAYASHI, 2000)
r_1	0.2009	0.20	0.12	0.21
r_2	0.076	0.04	0.09	-
d_{1Ta-1C}	2.2411	-	-	-
d_{2Ta-2C}	2.2334	-	-	-
d_{3Ta-3C}	2.2327	-	-	-
d_{1Ta-2C}	2.0731	-	-	-
d_{1C-2Ta}	2.3504	-	-	-
d_{2Ta-3C}	2.2097	-	-	-
d_{2C-3Ta}	2.2339	-	-	-

Burada yüzey dengelenmesi (relaxation) ϵ ve buruşukluğu (rumpling) $\Delta\epsilon$,

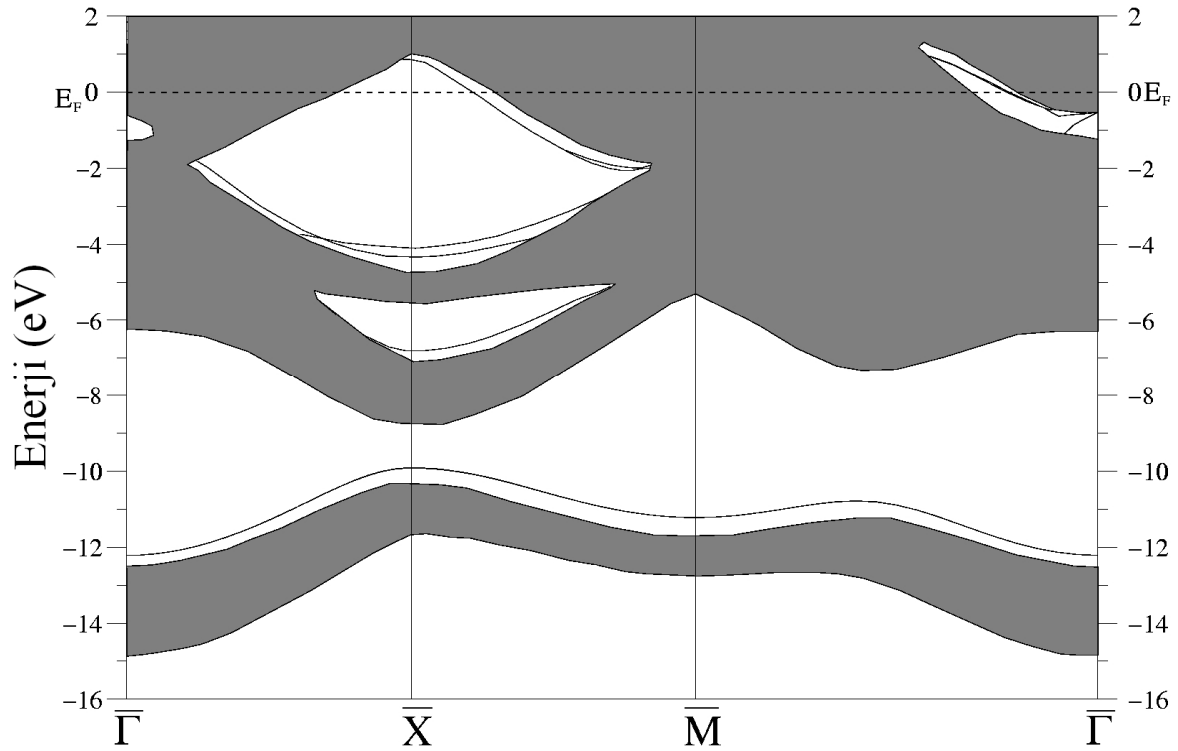
$$\epsilon = (\delta_C + \delta_M) / 2d \times 100(\%)$$

$$\Delta\epsilon = (\delta_C - \delta_M) / d \times 100(\%)$$

olarak belirlenir. Burada d hacim düzlemleri arası mesafe ve δ_C ve δ_M , üst katmandaki C ve geçiş metali atomlarının vakum tarafına doğru sırasıyla yerdeğiştirmeleridir (KIDO, 2000). TaC için hesaplanan düzlemler arası mesafe (2.22 Å), daha önceki deneysel ölçümle elde edilen 2.23 Å (KIDO, 2000) değeri ile oldukça uyumludur. Tablo 4.14'te hesaplanan yüzey dengelenmesi ve buruşukluğu parametreleri teorik (KOBAYASHI, 2000, PRICE, 1993, KOBAYASHI, 2001) ve deneysel (GRUZALSKI, 1989, KIDO, 2000) sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.14. TaC(001) yüzeyi için hesaplanan yüzey dengelenmesi ve buruşukluğu parametrelerinin teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması

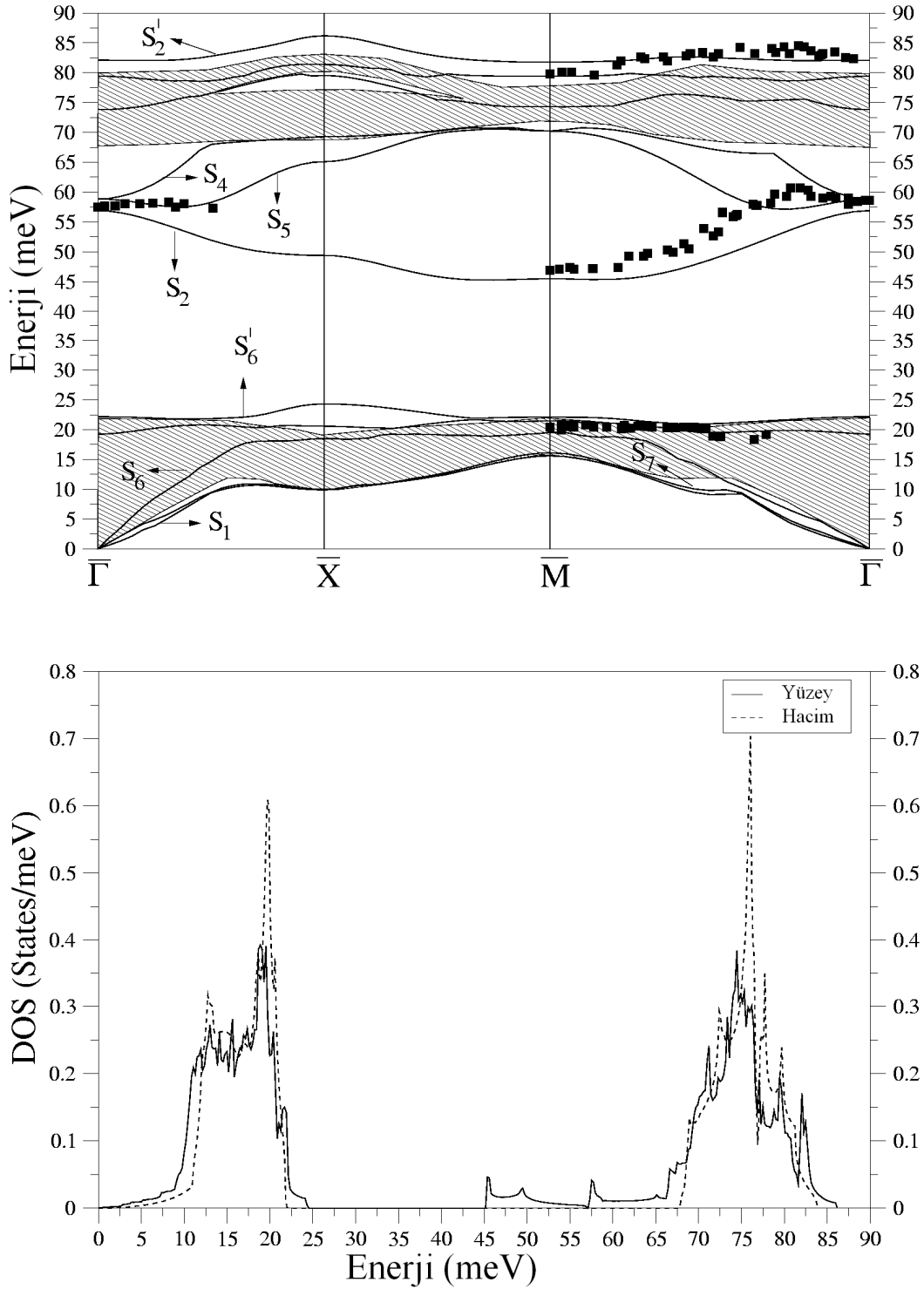
TaC	ϵ	$\Delta\epsilon$
Bu çalışma	-0.5	9.0
Teorik (KOBAYASHI, 2000)	-0.6	10.6
Teorik (PRICE, 1993)	1.1	9.4
Teorik (KOBAYASHI, 2001)	-0.8	10.3
Deneysel (GRUZALSKI, 1989)	-0.7	9.0
Deneysel (KIDO, 2000)	1.4 ± 0.3	4.9 ± 0.5



Şekil 4.31. TaC(001)(1x1) yüzeyinin elektronik bant yapısı. Hacim spektrumu taralı alanla gösterilmiştir.

TaC(001) yüzeyi için elde edilen elektronik bant yapısı grafiği Şekil 4.31'de verilmiştir. Şekilde taralı alan hacim bant yapısını göstermektedir. Yapılan hesaplamalarda $\bar{\Gamma}$ - \bar{X} ve \bar{X} - \bar{M} simetri yönleri boyunca Fermi seviyesi civarında büyük bir boşluk bölgesi belirlenmiştir. Ayrıca $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} simetri yönünde de bir boşluk bölgesi görülmektedir. Tam olarak yerleşen yüzey seviyelerinin bu boşluk bölgelerinde olduğu dikkate alınır, yüzey elektronik enerji seviyelerinin \bar{X} - \bar{M} ve $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} yönlerinde Fermi seviyesini kestiği şekilden açıkça görülebilir. Bu durum TaC(001) yüzeyinin de hacim yapısı gibi metalik bir özellik gösterdiği sonucuna ulaşılmasını sağlar.

4.8.2. TaC(001) yüzeyinin dinamik özelliklerinin incelenmesi



Şekil 4.32. TaC(001) yüzeyi için hesaplanan yüzey fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu grafikleri. Deneysel sonuçlar (OSHIMA, 1986, SOUDA, 1986) dolu karelerle gösterilmiştir.

TaC(001)(1x1) yüzeyinin denge geometrisi için hesaplanan fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.32'de verilmiştir. Grafikte taralı alanlar hacim fonon modlarını gösterirken kalın çizgiler

ise yüzey fonon modlarını göstermektedir. EELS (Electron energy-loss spectroscopy) deneysel sonuçları dolu karelerle gösterilmiştir (OSHIMA, 1986, SOUDA, 1986). Görüldüğü gibi TaC(001) yüzeyi için hem $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ hem de $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ yönünde deneysel ölçüm yapılmıştır. Hesaplanan fonon modlarının deneysel ölçümlerle iyi bir uyum gösterdiği grafikten açıkça görülmektedir.

Ta ve C arasında kütle farkının bir sonucu olarak fonon dispersiyon grafiğinde hacim akustik ve optik fonon modları arasında önemli bir boşluk vardır. Hesaplanan en yüksek yüzey optik fonon modu deneysel sonuçlarla çok uyumludur. Bu mod önceki çift kabuk model (double shell model) hesaplamalarıyla elde edilememiştir (ISHIDA, 1986). Bu fonon modu $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ yönünde neredeyse düzken, $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ ve $\bar{X}-\bar{M}$ simetri yönleri boyunca sırasıyla yukarı ve aşağı dispersiyon gösterir. Bu daldaki $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ yönündeki düzlük, Şekil 4.32'deki fonon durum yoğunluğunda 82 meV'de bir yüzey pikine neden olur. TaC(001) yüzeyinin fonon dispersiyon grafiğindeki akustik-optik boşluk bölgesinde üç yüzey fonon modu (S_2 , S_4 ve S_5) belirlenmiştir. Bulunan bu modların daha önce hesaplanan deneysel sonuçlarla (OSHIMA, 1986, SOUDA, 1986) oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Elde edilen bu uyum ab initio hesaplamalarında etkin yük ve yüzey kuvvet sabitlerinin son derece iyi bir şekilde belirlenmesiyle ilişkilendirilebilir. Daha önce yapılan çift kabuk model hesaplamalarında (ISHIDA, 1986) deneysel verilerle bu kadar iyi bir uyum tespit edilememiştir.

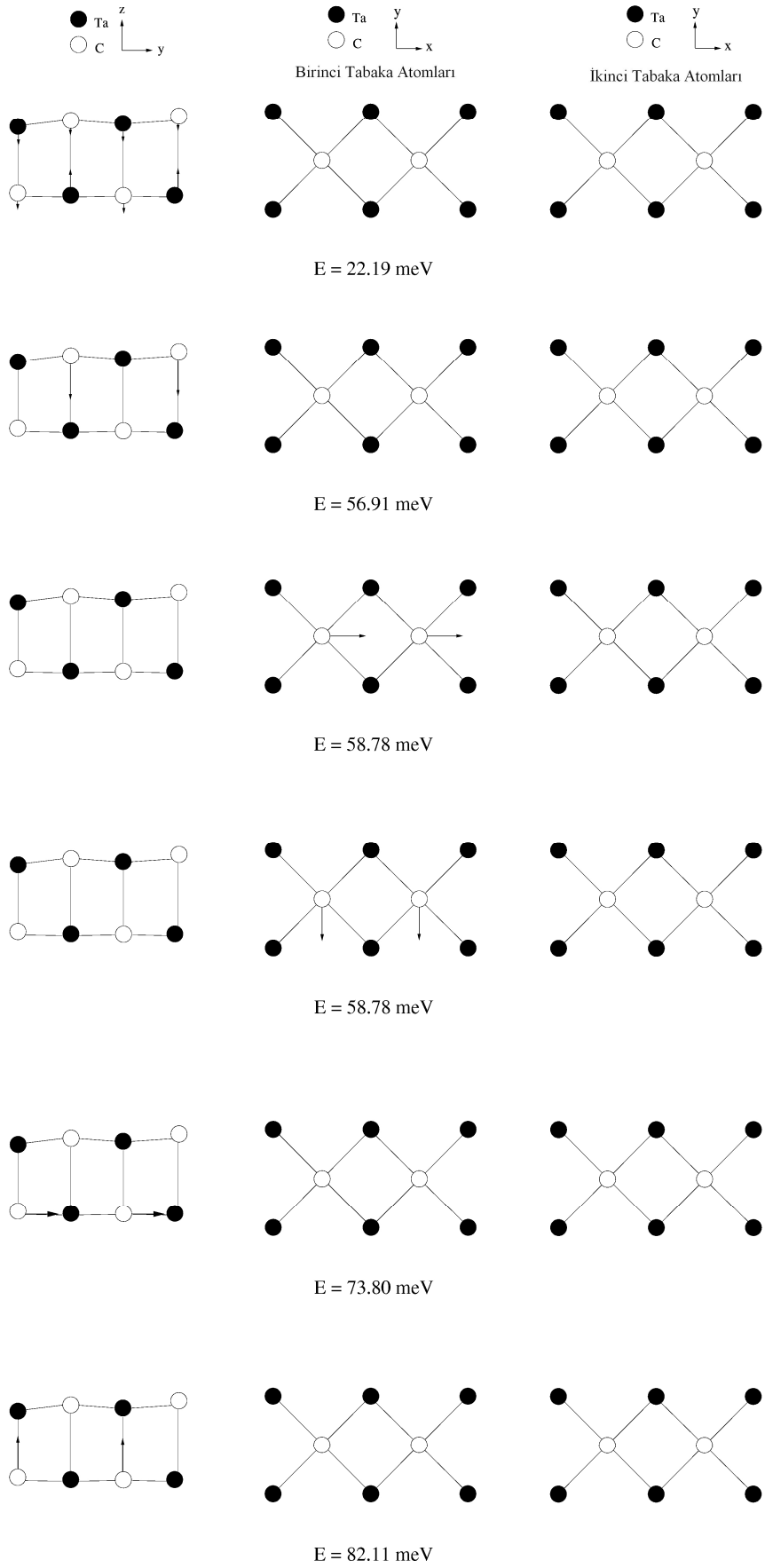
Şekil 4.32 incelendiğinde $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ ve $\bar{X}-\bar{M}$ simetri yönleri boyunca S_2 dalında aşağı yönde bir dispersiyon gözlemlenirken, bu yönler boyunca S_4 ve S_5 'in yerleşmiş fonon dalları yukarı yönde bir dispersiyon gösterir. Bu dispersiyon karakterlerinden dolayı, bu dallar fonon durum yoğunluğunda 45, 49 ve 57 meV enerjilerinde üç küçük pik oluşturmuştur. Fonon dispersiyon spektrumunun en çarpıcı özelliği herhangi bir simetri yönü boyunca boyuna akustik ($LA-S_6$) dalı fonon anomali göstermez, bu ise materyalin hacim fonon dispersiyon eğrilerinden çok farklıdır (SMITH, 1970). Bu farklılık yüzeydeki hacim simetrisinin kırılmasından dolayı olabilir. Yüzey fonon dispersiyon grafiğinde bu akustik dala ilaveten S_1 ve S_7 olarak isimlendirilen iki tane daha akustik dal elde edilmiştir. Bu dalların her ikisi de hacim akustik fonon spektrumu altında uzanmaktadır ve böylece saf yüzey modlarına dönüşürler.

4.8.2.1. TaC (001) yüzey fonon modlarının polarizasyonu ve yerleşimi

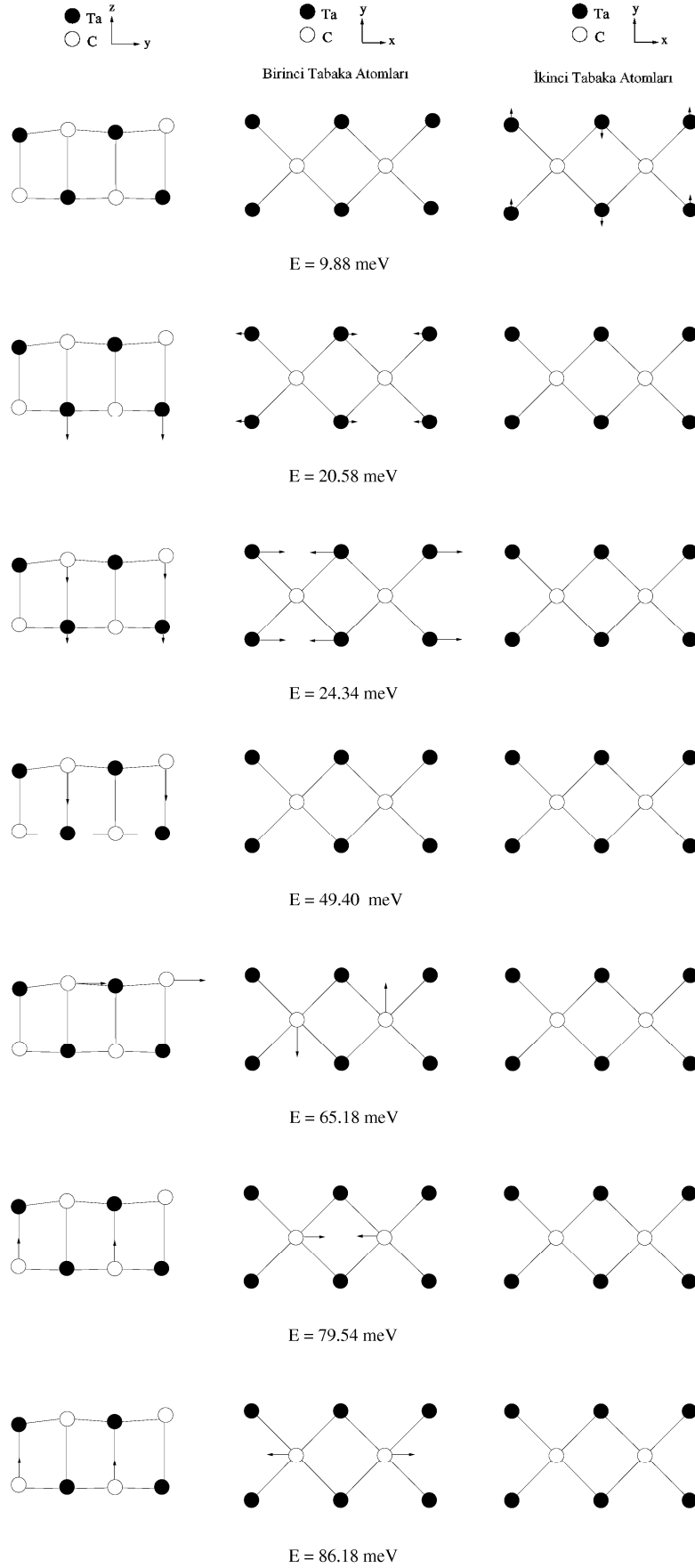
TaC(001) yüzeyi için hesaplanan yüzey Brillouin bölge merkezi fonon modlarının atomik yerdeğiştirme şekilleri Şekil 4.33'de görülmektedir.

Yüzey modlarının polarizasyonunu tartışmak için süper hücredeki atomik tabakanın nokta grup simetrisinde (C_{4v}) indirgenemeyen temsillerine göre isimlendirmek yardımcı olur, $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ ve $\bar{X}-\bar{M}$ simetri yönleri boyunca yüzey fonon modları ya yüzey normal yönünde sagittal plane (SP) ya da dalga vektörü ile yüzey normaline dik vektörün oluşturdukları düzlem üzerinde shear horizontal (SH)

polarizasyonuna sahiptir. Şekil 3'de yüzey Brillouin bölge merkezinde elde edilen bazı önemli yüzey fonon modlarının atomik yerdeğiştirme şekilleri gösterilmiştir. TaC'nin hacim fononlarının oluşturduğu LO modu, TaC(001) yüzeyinde SP polarizasyonuna sahip bir (S_2') moduna neden olur. Bu mod literatürde Fuchs Kliewer fonon modu olarak bilinir. 82.11 meV enerjili bu fonon modunun yüzey normali yönünde 2.tabaka C atomlarının titreşimleriyle oluştuğu Şekil 3'den görülebilir. Bu fonon modu ayrıca TiC ve HfC(001) yüzeylerinden (BAGCI, 2009, KAMIŞ, 2011) farklı olarak tüm simetri yönleri boyunca hacim fonon modlarının üstünde yer almaktadır. 73.80 meV enerjili fonon modu 2.tabaka C atomlarının yüzeye paralel titreşimleri ile oluşmaktadır. $\bar{\Gamma}$ noktasında, S_4 ve S_5 fonon modları dejenere olmuşlardır. Yüksek simetri yönleri boyunca, S_4 modunun polarizasyonu SP ve S_5 modunki ise SH'dir. Bu nedenle Şekil 3'de aynı enerjiye sahip iki fonon modu görülmektedir. Bunlardan ilki SP karakterine sahip olup S_4 moduna karşılık gelirken diğeri S_5 modunun atomik yerdeğiştirme şeklidir. Şekil 4.33'de 56.91 meV enerjili S_2 (Wallis) modu $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ boyunca S_4 ve S_5 modunun daha altında devam eder. Bu fonon modunun oluşumunda en üst tabaka karbon atomlarının yüzey normali yönünde titreşimleri etkili olmaktadır. 22.19 meV enerjili S_6' fonon modu ise ilk iki seviye Ta ve C atomlarının yine yüzey normali yönündeki titreşimleri ile oluşmuştur. S_6 yarı boyuna rezonans modudur ve genellikle metal atomlarının dalga vektörüne paralel titreşimlerinden meydana gelir. Bu mod SP polarizasyon karakterine sahiptir. $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ ve $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ simetri yönleri boyunca, ağır atomların yüzeye paralel titreştiği, S_7 Love dalgasıdır ve bu bir SH modudur. Son olarak S_1 enine akustik hacim bandının en alt kısmından gelen Rayleigh yüzey fonon modudur. Bu fonon modu için ağır atomlar yüzeye dik titreşir ve polarizasyon karakteri SP'dir.

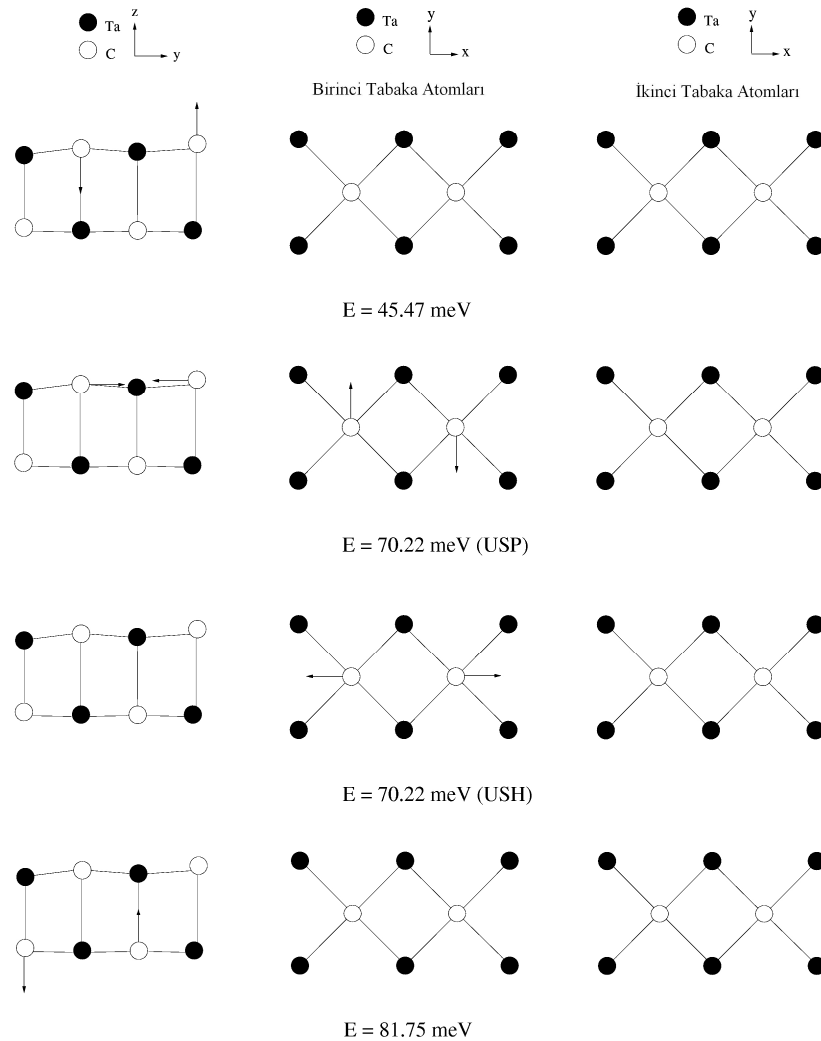


Şekil 4.33. TaC(001) yüzeyi için bölge merkezindeki ($\bar{\Gamma}$ noktası) fonon modlarının titreşimleri.



Şekil 4.34. TaC(001) yüzeyi için \bar{X} noktasındaki fonon modlarının atomik titreşimleri.

TaC(001) için \bar{X} noktasında elde edilen önemli yüzey fonon modları Şekil 4.34'de sunulmuştur. 9.88 meV enerjili ilk mod en düşük enerjili yüzey akustik fonon modu olup ikinci tabaka Ta atomlarının yüzeye paralel titreşimleriyle oluşmuştur. Enerjisi 20.58 meV olan mod ise \bar{X} noktasında akustik – optik boşluk bölgesinde yer alan ilk fonon modudur ve ilk iki seviye Ta atomlarının sırasıyla yüzeye paralel ve dik titreşimleriyle meydana gelmiştir. Bu simetri noktasında S'_6 fonon modunun enerjisi 24.34 meV olarak tespit edilmiştir ve bu modun oluşumunda ilk iki seviye Ta atomlarının baskın bir şekilde rol oynadıkları görülmektedir. Bu moda ayrıca ilk seviye C atomlarının yüzey normali yönünde titreşimleri de katkı yapmaktadır. Akustik–optik boşluk bölgesinde yer alan diğer iki modun enerjileri sırasıyla 49.40 ve 65.18 meV olarak bulunmuştur. Bu modların oluşumunda açık bir şekilde birinci tabaka C atomlarının etkili olduğu Şekil 4'den görülebilir. Enerjisi 79.54 meV olan yüzey fonon modu, hacim optik fonon modları arasındaki boşluk bölgesinde yer almaktadır. Bu mod ilk iki seviye C atomlarının sırasıyla yüzeye paralel ve yüzey normali yönlerindeki titreşimlerinden oluşmuştur. \bar{X} noktasında elde edilen en yüksek enerjili fonon modunun titreşimi de, enerjisi 79.54 meV olan yüzey fonon modununkine benzerdir.



Şekil 4.35. TaC(001) yüzeyi için \bar{M} noktasındaki fonon modlarının atomik titreşimleri.

Son olarak TaC(001) yüzeyi için \bar{M} noktasında seçilen bazı yüzey fonon modlarının atomik titreşimleri Şekil 4.35'de sunulmuştur. Şekildeki ilk yüzey fonon modu akustik-optik boşluk bölgesinde yer almaktadır ve birinci seviye C atomlarının yüzey normali yönündeki titreşimlerinden oluşmaktadır. Şekilde enerjisi 70.22 meV olan iki ayrı yüzey fonon modu görülmektedir. Bunlardan ilki SP polarizasyonuna sahip S_4 modu olup, ikincisi ise SH polarizasyonuna sahip S_5 moduna karşılık gelir. Şekil 5'de görülen ve enerjisi 81.75 meV olan son fonon modu, \bar{M} noktasında en yüksek enerjiye sahip yüzey fonon modudur. Bu mod şekilden de görüleceği gibi ikinci seviye C atomlarının yüzey normali yönünde titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

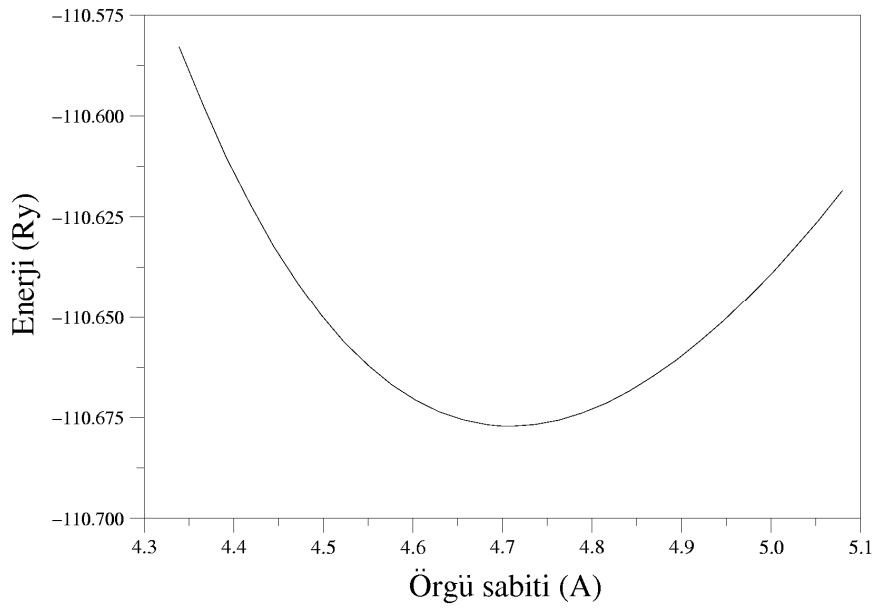
4.8.3. TaC(001) yüzeyinin süperiletkenlik özellikleri

Sodyum klorür yapıdaki TaC materyalinin hacim durumu için yukarıdaki bağıntılar kullanılarak elektron-fonon etkileşim parametresi $\lambda=0.75$ olarak bulunmuştur. Hacim TaC'de bulunan yüksek λ parametresi, benzer sonucun (001) yüzeyi için bulunup bulunamayacağı sorusunu gündeme getirir. Ancak Şekil 4.32 incelendiğinde, akustik fononlar için herhangi bir fonon anomali görülmemektedir. Bu da yüzey için süperiletkenlik özelliğinin olamayacağı yönünde bir işarettir. Bu yüzey için yapılan hesaplamalarda ortalama elektron-fonon etkileşimi parametresi 0.11 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, hacim için bulunan değerden yaklaşık 7 kat küçüktür. Bu da bu yüzeyin süperiletkenlik özelliği göstermediğinin bir kanıtıdır. Bu sonuç yüzeyde kırılan simetriden kaynaklanabilir. Çünkü hacim yapısında her bir atomun 6 komşusu var iken, yüzeydeki atomların (Ta veya C) 5'er komşuları vardır. Bu durum yüzeydeki atomik kuvvet sabitlerini hacimdeki kuvvet sabitlerinden farklı yapacak, bu da elektron-fonon etkileşimini etkileyecektir.

4.9. ZrC'nin Yapısal, Elektronik ve Fonon Özelliklerinin İncelenmesi

4.9.1. ZrC'nin yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesi

ZrC'nin enerji-örgü sabiti grafiği Şekil 4.36'da görülmektedir. Şekilde enerjinin minimum olduğu nokta denge örgü sabiti olarak tespit edilmiştir. Bu değer 4.710 Å'dur. Bu değere karşılık gelen deneysel sonuç 4.698 Å'dur. ZrC için hesaplanan örgü sabiti değeri, deneysel değerden yaklaşık % 0.25 kadar farklıdır.



Şekil 4.36. ZrC kristalinin enerji-örgü sabiti grafiği.

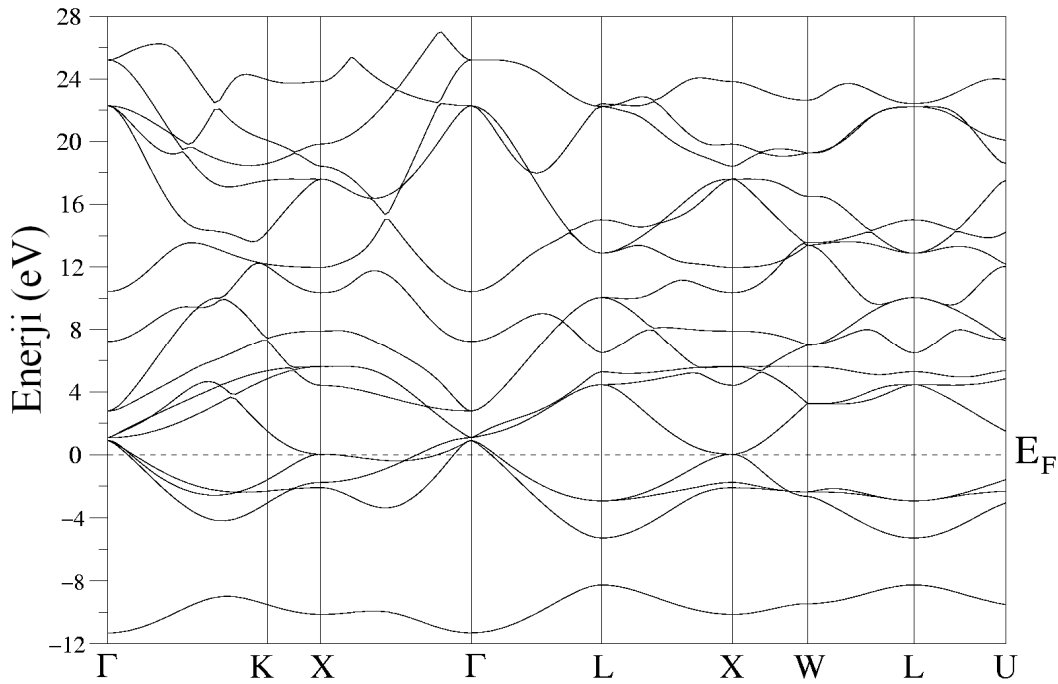
Hesaplanan hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre türevi Murnaghan eşitliklerinden (MURNAGHAN, 1944) yararlanılarak hesaplanmıştır. Bu değerler Tablo 4.15'de daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.15. ZrC için hesaplanan örgü sabiti (α), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B') ile kübik elastik sabitlerinin (Mbar), daha önce elde edilen teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.

ZrC	α (Å)	B (Mbar)	B'	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Bu çalışma	4.710	2.173	3.960	4.541	0.989	1.524
Teorik (CHENG, 2004)	4.689	2.320	-	2.720	1.340	4.290
Teorik (ZAOUI, 2005)	4.660	2.390	-	6.43	0.95	1.28
Teorik (ZAOUI, 2010)	4.645	2.475	4.029	5.57	0.95	1.55
Teorik (WU, 2005)	-	-	-	5.22	1.10	1.60
Teorik (JOCHYM, 2000)	-	2.270	-	4.716	1.047	1.348
Teorik (LI, 2003)	-	-	-	3.811	1.210	1.777
Deneysel (KEMPTER, 1960)	4.698	-	-	-	-	-
Deneysel (WEBER, 1973)	-	-	-	4.700	1.000	1.600
Deneysel (SMITH, 1972)	-	2.231	-	4.720	0.987	1.593

Hesaplanan hacim modülü değeri 2.173 Mbar 'dır. Bu değer deneysel sonuç olan 2.231 Mbar değeri ile uyum içindedir. Hacim modülünün basınca göre türevi (B') 3.960 olarak bulunmuştur. Yaptığımız araştırmalarda hacim modülünün basınca göre türevinin teorik sonuçla uyumlu olduğu gözlenmiştir. Tablo 4.15'te ayrıca ZrC için hesaplanan elastik sabitler de daha önceki teorik ve deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. ZrC için kübik elastik sabitleri $C_{11}=4.541$ Mbar, özellikle $C_{12}=0.989$ Mbar ve $C_{44}=1.524$ Mbar olarak hesaplanmıştır. Tablodan görüldüğü gibi özellikle C_{12} ve C_{44} için elde edilen değerlerin deneysel sonuçlarla uyumu son derece iyidir. C_{11} ise deneysel değer olan 4.700 Mbar değerinden sadece % 3.5 kadar farklıdır. Bu da deneysel hata mertebesinde bir sonuçtur.

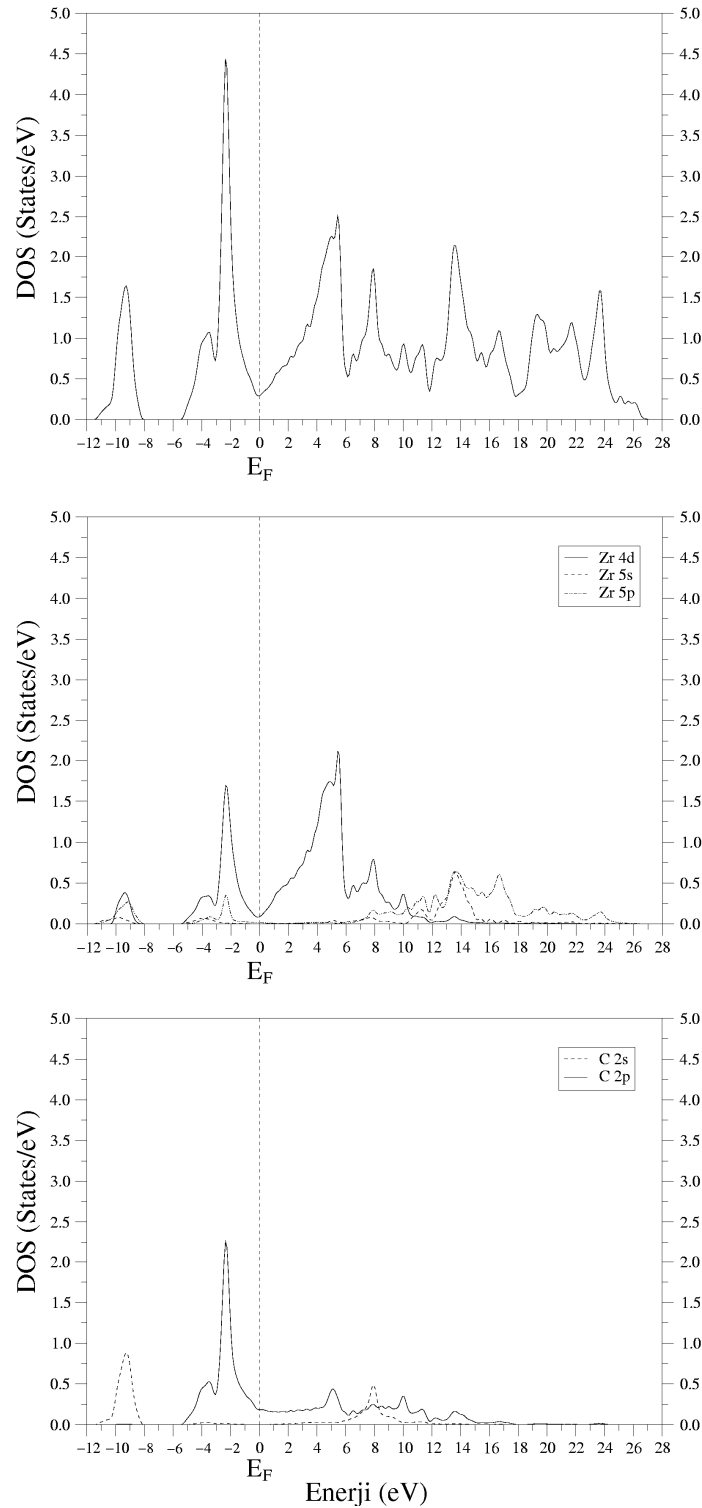
ZrC için hesaplanan elektronik bant yapısı grafiği Şekil 4.37'de görülmektedir. Grafikte Fermi enerji düzeyi sıfır noktası olarak seçilmiştir. Şekilden açıkça görüldüğü gibi değerlik ve iletkenlik bantları Fermi seviyesini W-L ve L-U hariç tüm simetri yönlerinde kesmektedir. Enerji bantlarının fermi düzeyini kesmesi incelenen materyalin metalik yapıda olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 4.37. ZrC için elektronik bant yapısı grafiği

ZrC'nin elektronik bant yapısına karşılık gelen toplam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.38'de gösterilmiştir. Üstteki grafik toplam durum yoğunluğunu gösterirken diğer grafikler Zr ve C için ayrı ayrı hesaplanan parçalı durum yoğunluğu grafikleridir. Toplam durum yoğunluğu grafiğinde yaklaşık -9 eV civarında oluşan pik, C 2s elektronlarından kaynaklanmaktadır. Bunun yanı sıra Zr 4d ve 5p durumlarının da bu pikin oluşumuna katkı yaptıkları görülmektedir. -2 eV civarındaki pik ise açıkça W-L ve L-U simetri yönlerinde bulunan bandın düz olmasından kaynaklanmaktadır. Bu pikin nedeni parçalı durum yoğunluğu grafiklerinden görülebileceği gibi Zr 4d ve C 2p elektronlarıdır. Son

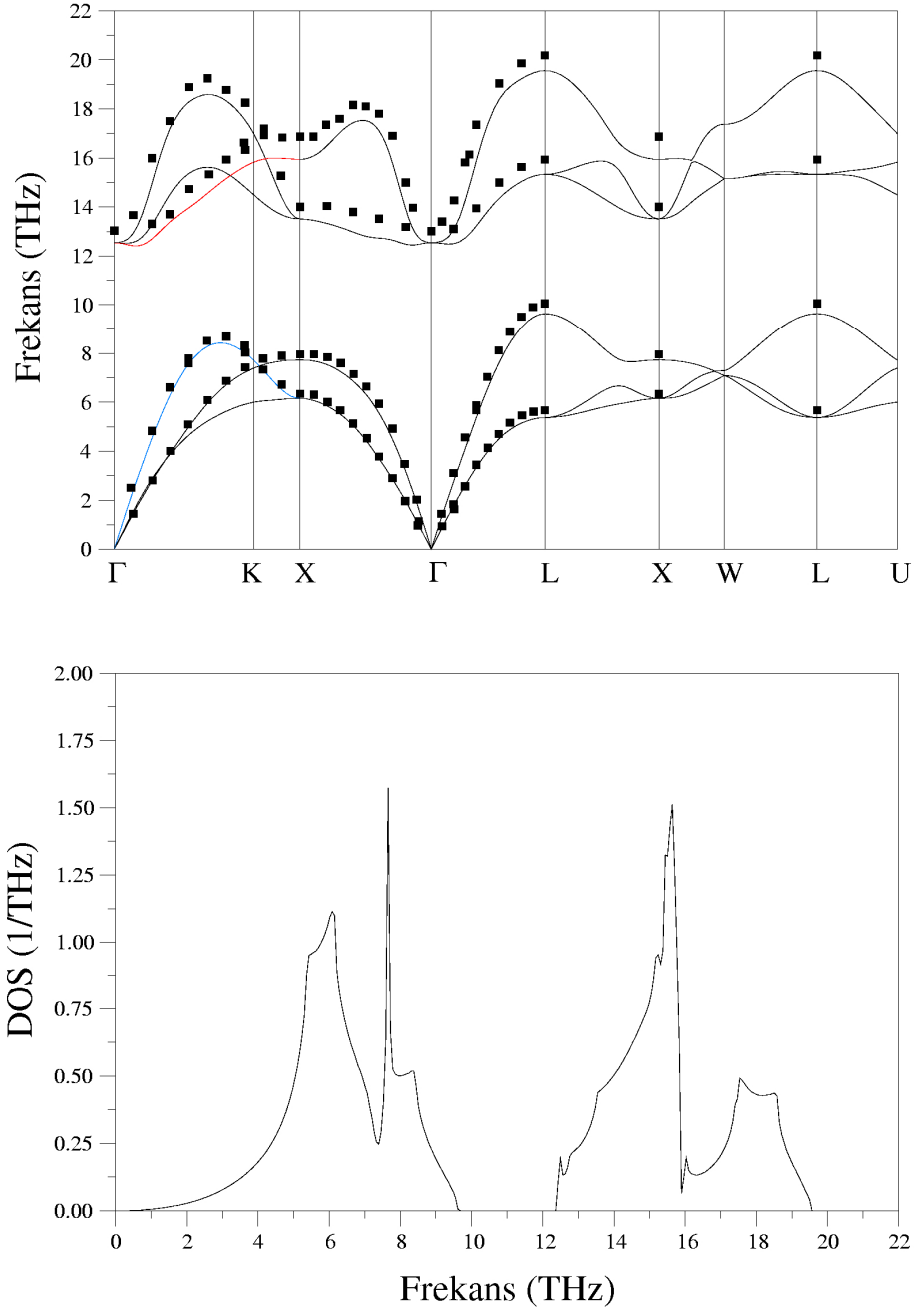
olarak Fermi seviyesinin üstünde yaklaşık +5eV civarındaki pikte ise Zr'nin 4d durumlarının baskın olduğu açıkça görülmektedir. Bunun yanı sıra bu pikin oluşumuna C 2p elektronları da katkı yapmaktadır. Parçalı durum yoğunluğu grafikleri incelendiğinde ZrC'nin iletkenlik bantlarından kaynaklanan piklerin oluşumunda Zr atomunun enerji seviyelerinin açık bir şekilde baskın olduğu görülmektedir.



Şekil 4.38. ZrC için toplam ve parçalı elektronik durum yoğunluğu grafikleri

4.9.2. ZrC'nin titreşim özellikleri

ZrC kristali için hesaplanan hacim fonon spektrumu ve durum yoğunluğu grafikleri Şekil 4.39'da verilmiştir.



Şekil 4.39. ZrC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği. Şekildeki dolu kareler deneysel sonuçları (SMITH, 1976) göstermektedir.

Şekil 4.39 incelendiğinde hesaplanan fonon dispersiyon eğrilerinin deneysel sonuçlarla son derece uyumlu olduğu görülmektedir. [110] ve [100] ve [111] yönleri boyunca Şekil 4.39'da dolu karelerle

gösterilen deneysel sonuçların özellikle akustik fononlarla uyumu son derece iyidir. Γ , X ve L yüksek simetri noktalarında hesaplanmış fonon frekansları ile daha önceki deneysel (SMITH, 1976) ve teorik (SMITH, 1976) sonuçlar Tablo 4.16'da listelenmiştir. Γ noktasında Şekil 4.39'da yer alan fonon dispersiyon grafiğinde görüldüğü gibi enine ve boyuna optik modlar dejenere olmuşlardır. Bu da malzemenin metalik özellik gösterdiğinin bir belirtisidir. Diğer simetri noktalarında böyle bir durum görülmemektedir. Hesaplanan frekansların deneysel ve teorik sonuçlarla son derece iyi bir uyum içinde olduğu göze çarpmaktadır.

Tablo 4.16. ZrC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında deneysel sonuçlarla karşılaştırılması. Birimler THz olarak alınmıştır

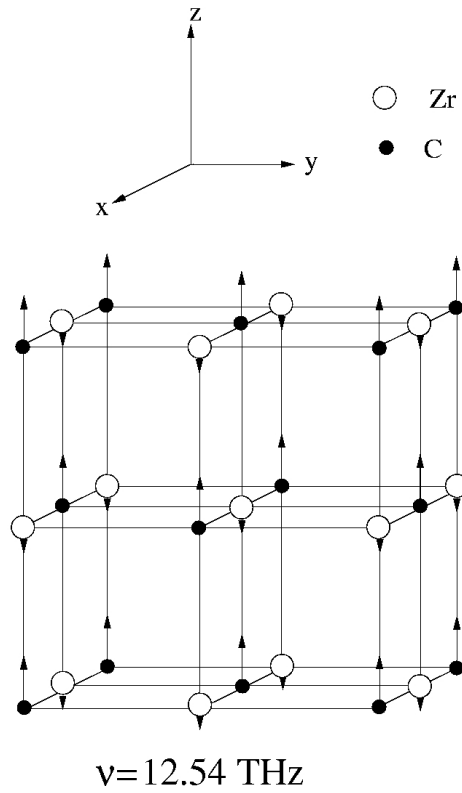
ZrC	Γ_{TO}	Γ_{LO}	X_{TA}	X_{LA}	X_{TO}	X_{LO}	L_{TA}	L_{LA}	L_{TO}	L_{LO}
Bu Çalışma	12.54	12.54	6.16	7.73	13.51	15.94	5.37	9.63	15.33	19.56
Teori (SMITH, 1976)	16.78	16.78	4.45	5.13	17.92	19.06	2.77	4.45	19.06	20.57
Deneysel (SMITH, 1976)	13.04	13.04	6.34	7.97	14.00	16.87	5.67	10.05	15.93	20.19

Şekil 4.39'daki fonon dispersiyon grafiğine bakıldığında akustik ve optik modlar arasında bir akustik-optik boşluk bölgesi görülmektedir. Bu bölge Zr ve C atomlarının kütle farkının çok büyük olması nedeniyle oluşmuştur. Bu şekilde ayrıca fonon durum yoğunluğu grafiği de yer almaktadır. Fonon durum yoğunluğu grafiğindeki ilk pik 6 THz civarında yer almaktadır ve enine akustik fonon modlarından kaynaklanmaktadır. 8 THz civarındaki keskin pike ise [110] yönündeki enine akustik mod ile [100] yönündeki boyuna akustik mod neden olmaktadır. Optik fonon modlarının oluşturduğu en belirgin pik ise 15.5 THz civarında bulunmuştur ve enine optik modların W-L ve L-U yönlerinde neredeyse hiç dispersiyon göstermemesiyle oluşmuştur.

Γ noktasında hesaplanan fonon modunun frekans değeri 12.54 THz'dir. Grafiğin ilk 7.73 THz'e kadarki frekans bölgesinde akustik modlar yer alırken, 12.54 THz'den yukarı bölgede ise optik modlar bulunmaktadır. Böylece, akustik ve optik fonon modları arasında 4.81 THz'lik bir boşluk vardır. ZrC için hesaplanan fonon dispersiyon grafiğine bakıldığında LO fonon dalının TO'ya göre daha büyük bir dispersiyon gösterdiği görülmektedir. Şekil 4.39'daki fonon dispersiyon grafiği için yapılan hesaplamalar sonucunda akustik ve optik fonon modlarının [110] ve [100] yönlerinde bazı noktalarda birbirini kestikleri ve yer değiştirdikleri ortaya çıkmıştır. Bu nedenle bu yönlerde akustik ve optik modların daha ayrıntılı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir. [110] yönünde görülen üç akustik fonon modundan ikisi enine akustik (TA) ve diğeri de boyuna akustiktir (LA). Boyuna akustik mod LA mavi renkle gösterilmiştir. Şekilde ilk geçiş $q=0.275$, 0.275 , 0.00 noktasında TA1 modunun TA2'nin üzerine geçmesiyle gerçekleşmiştir. Γ -K-X yönünde akustik fonon modları için diğeri bir geçiş ise, TA2 modunun $q=0.80$, 0.80 , 0.00 noktasında LA modunun üzerine çıkmasıyla meydana gelmiştir. Optik modların geçişlerini incelersek, [110] yönünde görülen üç optik fonon modundan ikisi enine optik (TO) ve diğeri ise boyuna optiktir (LO). 1. enine optik mod olan TO1 kırmızı renkle gösterilmiştir. Şekil

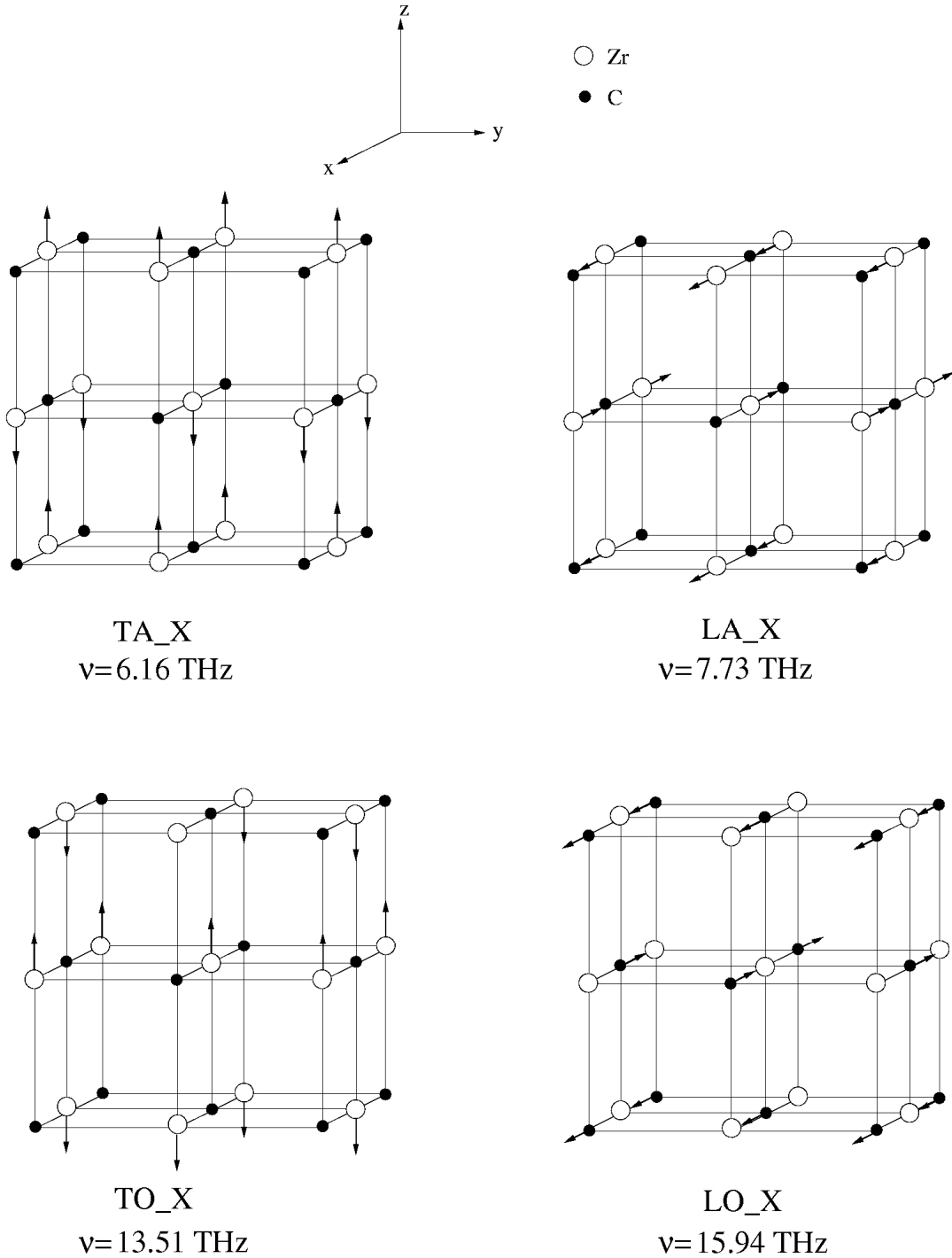
4.39'dan 1. enine optik modun $[110]$ yönünde enerji olarak en alt değerden başlayarak sırasıyla diğer iki optik modun üzerine çıktığı görülmektedir. Bu geçişlerden birincisi $q=0.625, 0.625, 0.00$ noktasında 1. enine optik mod $TO1$ 'in, 2. enine optik modun ($TO2$) üzerine çıkmasıyla gerçekleşmiştir. Diğer geçiş ise, $q=0.825, 0.825, 0.00$ noktasında $TO1$ fonon modunun LO fonon modunun üzerine çıkmasıyla oluşmuştur.

ZrC için hesaplanan fonon dispersiyon grafiği incelendiğinde herhangi bir fonon anomaliye rastlanmamıştır. Bu da daha önceki dönemlerde incelenen NbC ve TaC geçiş metali karbürlerinden farklı olarak bu materyalin süperiletkenlik özelliği göstermediğine bir işarettir.



Şekil 4.40. ZrC'nin Γ noktasında hesaplanan fonon modunun atomik titreşimi.

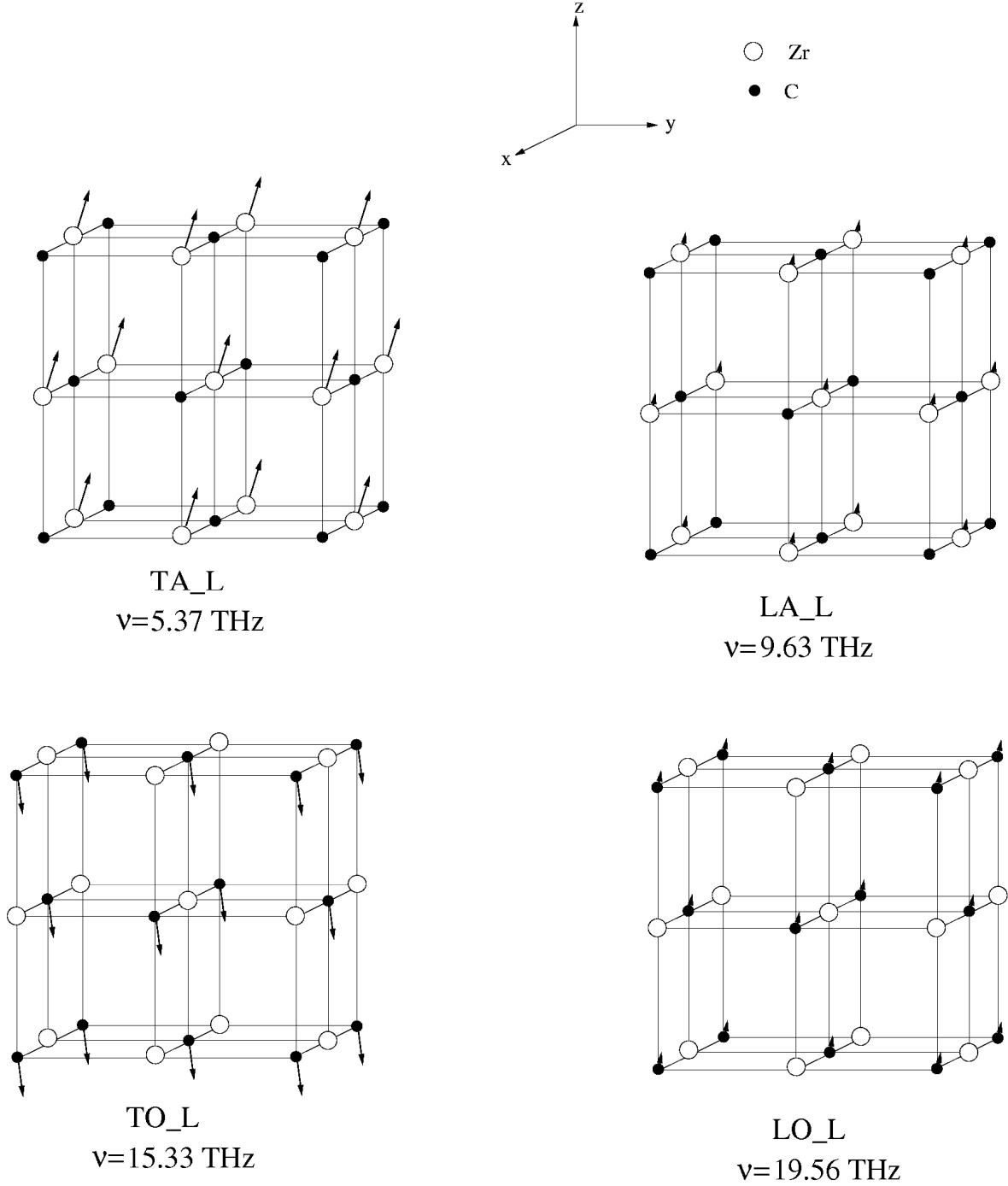
Şekil 4.40'da ZrC için Γ noktasında hesaplanan fonon modunun atomik titreşimi görülmektedir. Bu modun oluşumunda tamamen C atomunun $[001]$ yönündeki titreşiminin etkili olduğu göze çarpmaktadır. Bunun yanında Zr atomunun yine aynı doğrultuda ancak zıt yönde yaptığı titreşimler de bu modun oluşumuna katkı yapmaktadır.



Şekil 4.41. ZrC'nin X noktası fononlarının atomik titreşimleri

ZrC için X simetri noktasında hesaplanan fonon modlarının atomik titreşimleri Şekil 4.41'de görülmektedir. Frekansı 6.16 THz olan fonon modunda Zr ve C atomlarının [001] yönünde ve dalga vektörüne dik bir şekilde titreştikleri bulunmuştur. Bu durum modun enine akustik (TA) olduğunun göstergesidir. X noktasında frekansı 7.73 THz olarak hesaplanan fonon modu için sadece Zr atomlarının dalga vektörüne paralel titreştikleri açıkça görülmektedir. Bu paralel titreşim modun boyuna akustik (LA) olduğunu gösterir. 13.51 THz frekanslı modda C atomları [001] yönünde

titreşmektedirler. Son olarak C atomlarının titreşimiyle oluşan 15.94 THz frekansında LO fonon modu elde edilmiştir.



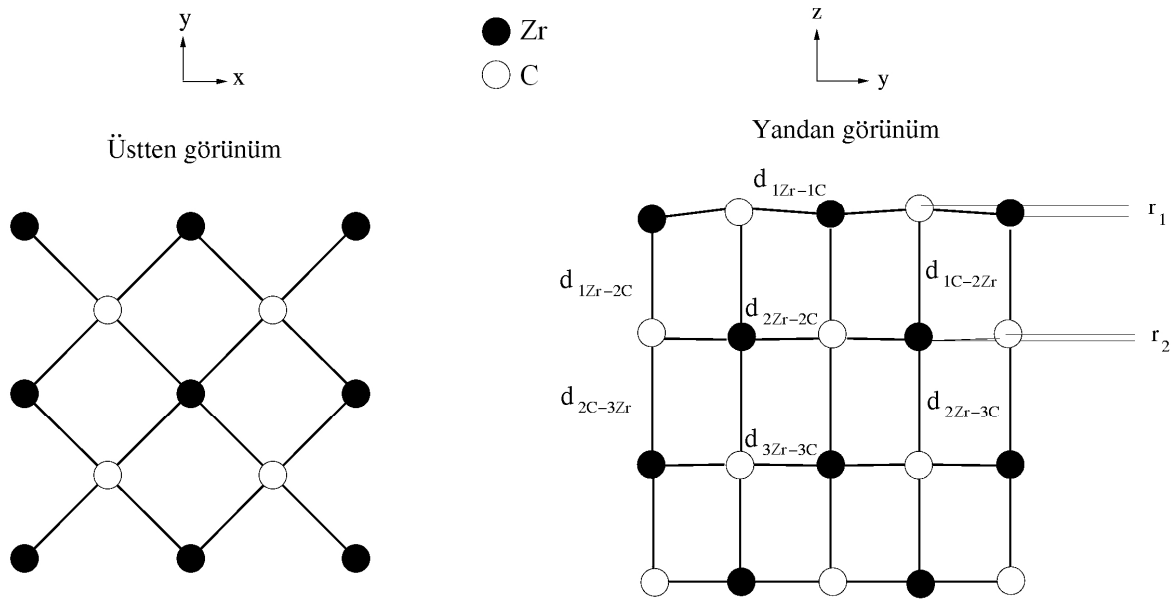
Şekil 4.42. ZrC'nin L noktası fononlarının atomik titreşimleri

Şekil 4.42'de L simetri noktası fonon titreşimleri görülmektedir. Şekilde akustik fononların titreşimlerinin kütlesi daha büyük olan Zr atomundan, optik fononların titreşimlerinin ise küçük kütleli C atomunun titreşimlerinden kaynaklandığı açıkça görülmektedir.

4.10. ZrC(001) Yüzeyinin Yapısal, Elektronik Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi

4.10.1. ZrC(001) yüzeyinin atomik geometrisi ve elektronik yapısı

ZrC(001) (1x1) yüzeyinin denge geometrisi Şekil 4.43'te verilmiştir. Yapıda her katmandaki karbon atomları ve geçiş metali atomlarının eşit sayıda olmasından dolayı, bu yüzey kutuplu değildir. Denge geometrisinde metal atomları içeri doğru hareket ederken, C atomları da yüzeyin yukarısına doğru kayarlar.



Şekil 4.43. ZrC(001)(1x1) yüzeyi denge geometrisinin yandan ve üstten şematik görünüşü.

Şekil 4.43'den görüldüğü gibi üst iki katman için hesaplanan r_1 ve r_2 değerleri LEED deneyi ile ölçülen 0.13 \AA ve 0.11 \AA (TAGAWA, 2002) sonuçları ile uyum içindedir. Yüzeyin dalgalanma miktarının bir ölçüsü olan Zr ve C atomlarının dik koordinatları arasındaki fark, önceki teorik (VINES, 2005) ve deneysel (TAGAWA, 2002) değerlerle karşılaştırmalı olarak Tablo 4.17'de verilmiştir. ZrC(001) için hesaplanmış r_1 ve r_2 değerlerinin, daha önce elde edilen deneysel (TAGAWA, 2002) ve teorik (VINES, 2005) sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir. Tabloda d_{1Zr-1C} , yüzey atomlarının birbirinden uzaklığı 2.3564 \AA olarak verilmiştir. Bu değer hacimdeki atomlar arası en yakın mesafe olan 2.355 \AA değerinden daha büyüktür. Bu durumda yüzeydeki atomik bağlanmanın hacimdeki bağlanmaya göre daha zayıf olduğu söylenebilir.

Tablo 4.17. ZrC(001) yüzeyi için hesaplanmış bağ uzunlukları (d_{Zr-C}) ve üst iki katmanın dikey bükülmeleri. Birimler Å cinsindedir.

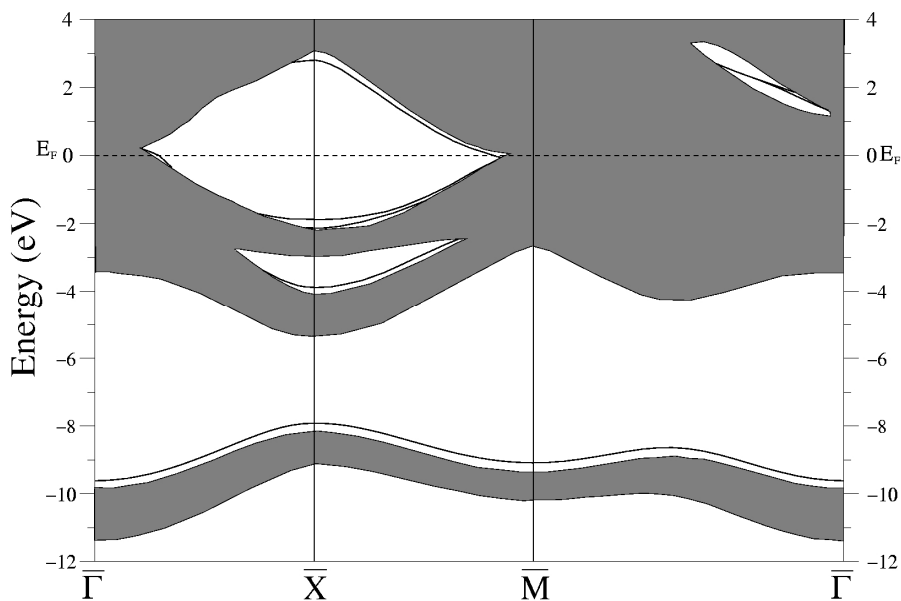
Parametreler	Bu çalışma	Teorik (VINES, 2005)	Deneysel (TAGAWA, 2002)
r_1	0.0805	0.09	0.13 ± 0.07
r_2	0.0424	0.05	0.11 ± 0.07
d_{1Zr-1C}	2.3564	-	-
d_{2Zr-2C}	2.3554	-	-
d_{3Zr-3C}	2.3551	-	-
d_{1Zr-2C}	2.2425	2.26	2.20
d_{1C-2Zr}	2.3654	2.39	2.43
d_{2Zr-3C}	2.3229	2.34	2.28
d_{2C-3Zr}	2.3823	2.40	2.39

Yüzey dengelenmesi (relaxation) ϵ ve buruşukluğu (rumpling) $\Delta\epsilon$,

$$\epsilon = (\delta_C + \delta_M) / 2d \times 100(\%)$$

$$\Delta\epsilon = (\delta_C - \delta_M) / d \times 100(\%)$$

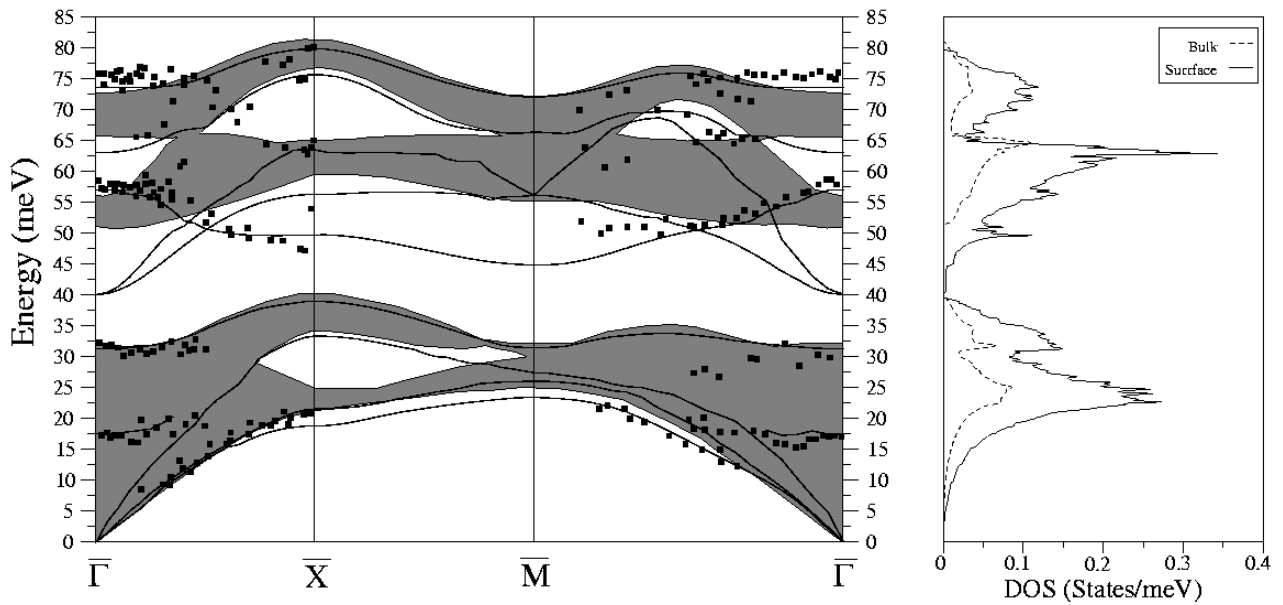
olarak belirlenir. Burada d hacim düzlemleri arası mesafe ve δ_C ve δ_M , üst katmandaki C ve geçiş metali atomlarının vakum tarafına doğru sırasıyla yerdeğiştirmeleridir (KIDO, 2000). ZrC için hesaplanan düzlemler arası mesafe (2.355 \AA), daha önceki deneysel ölçümle elde edilen 2.349 \AA (TAGAWA, 2002) değeri ile oldukça uyumludur. Bu değerden yararlanarak ϵ ve $\Delta\epsilon$ değerleri sırasıyla -1.64 ve 1.63 olarak bulunmuştur. $\Delta\epsilon$ değeri daha önce Vines ve arkadaşlarının bulduğu 1.91 değeriyle uyumlu bir şekilde bulunmuştur (VINES, 2005).



Şekil 4.44. ZrC(001)(1x1) yüzeyinin elektronik bant yapısı. Hacim spektrumu taralı alanla gösterilmiştir.

ZrC(001) yüzeyi için elde edilen elektronik bant yapısı grafiği Şekil 4.44'de verilmiştir. Şekilde taralı alan hacim bant yapısını göstermektedir. Yapılan hesaplamalarda $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ ve $\bar{X} - \bar{M}$ simetri yönleri boyunca Fermi seviyesi civarında büyük bir boşluk bölgesi belirlenmiştir. Bununla birlikte $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ simetri yönünde Fermi seviyesinin üstünde bir boşluk bölgesi görülmektedir. Tam olarak yerleşen yüzey elektronik enerji seviyelerinin bu boşluk bölgelerinde olduğu dikkate alınır, bu enerji seviyelerinin $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ ve $\bar{X} - \bar{M}$ yönlerinde Fermi seviyesini kestiği şekilden açıkça görülebilir. Bu durumda ZrC(001) yüzeyinin hacim yapısında olduğu gibi metalik özellik gösterdiği söylenebilir. $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ yönünde elde edilen boşluk bölgesinde görülen yüzey elektronik enerji seviyeleri daha önce incelenen NbC(001) ve TaC(001) yüzeyi ile benzerlik göstermektedir.

4.10.2. ZrC(001) yüzeyinin dinamik özelliklerinin incelenmesi



Şekil 4.45. ZrC(001) yüzeyi için hesaplanan yüzey fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu grafiği. Deneysel sonuçlar (FRANCHY, 1987) dolu karelerle gösterilmiştir

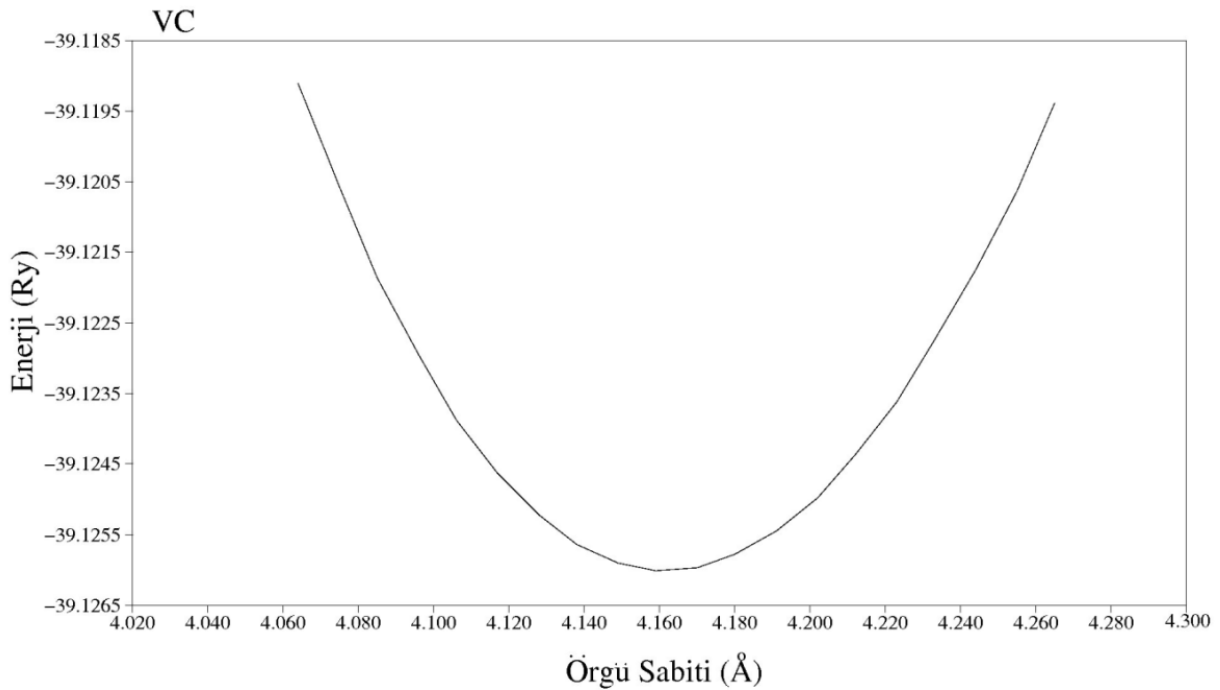
ZrC(001)(1x1) yüzeyinin denge geometrisi için hesaplanan fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu grafiği Şekil 4.45'de verilmiştir. Grafikte taralı alanlar hacim fonon modlarını gösterirken kalın çizgiler ise yüzey fonon modlarını göstermektedir. Deneysel sonuçlar ise dolu karelerle gösterilmiştir (FRANCHY, 1987). Grafiğe bakıldığında ilk göze çarpan akustik ve optik hacim fononları arasında yer alan akustik-optik boşluk bölgesidir. Bu boşluk bölgesi Zr ve C atomları arasındaki kütle farkından kaynaklanmaktadır. Bu boşluk bölgesine ek olarak HfC(001)(1x1) yüzeyine benzer şekilde taralı bölgedeki fonon band yapısında birkaç boşluk bölgesi daha vardır. Bunlardan ilki hacim akustik fonon bölgesinde bulunur. Bu boşluk ZrC'nin hacim fonon spektrumunda LA ve TA fonon modları arasındaki enerji farkından dolayıdır. Diğer üç boşluk LO ve TO fonon enerjileri arasındaki enerji farkından meydana gelir. Hacim fononları bu boşluk bölgelerde bulunmaz.

Fonon dispersiyon grafiğinde görüldüğü gibi $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ ve $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ simetri yönlerinde deneysel ölçümler yapılmıştır. Hesaplanan yüzey fonon modlarının deneysel ölçümlerle uyum içerisinde olduğu açıkça görülmektedir. En düşük enerjili yüzey fonon modu, $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ yönü boyunca hacim fononlarının altında yer aldığından yüzey atomlarından kaynaklandığı söylenebilir. Bu mod NbC(001) yüzeyinde farklı olarak tüm simetri yönleri boyunca hacim fononlarının altında yer almaktadır. Burada HfC(001) yüzey fononlarına benzer şekilde hacim fononlarının arasında yer alan akustik-optik boşluk bölgesinde tüm simetri yönleri boyunca yer alan iki yüzey fonon modu bulunmaktadır. Bu fonon modları şekilden görüldüğü gibi $\bar{\Gamma}$ noktasında 51.55 meV enerji değerinde dejenere olmuşlardır. Modların diğer simetri noktalarında ise açık bir şekilde birbirlerinden ayrıldıkları görülmektedir. Fonon dispersiyonu grafiğinde optik boşluk bölgesinde TiC(001) ve HfC(001) yüzeylerinde görüldüğü gibi \bar{X} simetri noktasında bir fonon bulunmuştur. En yüksek enerjili yüzey optik fonon modu NbC(001) yüzeyinden farklı olarak yalnızca yüzey Brillouin bölge sınırlarına yaklaştıkça yine hacim fononlarının üzerine çıkmaktadır. Bu durum, daha önce hesaplanan TiC(001) ve HfC(001) yüzeylerinde de gözlenmemiştir.

4.11. VC'nin Yapısal, Elektronik ve Fonon Özelliklerinin İncelenmesi

4.11.1. VC'nin yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesi

VC'nin enerji-örgü sabiti grafiği Şekil 4.46'da görülmektedir. Şekilde enerjinin minimum olduğu nokta denge örgü sabiti olarak tespit edilmiştir. Bu değer 4.162 Å'dur. VC için hesaplanan örgü sabiti değeri, deneysel değerden yaklaşık % 0.05 kadar farklıdır.



Şekil 4.46. VC kristalinin enerji-örgü sabiti grafiği

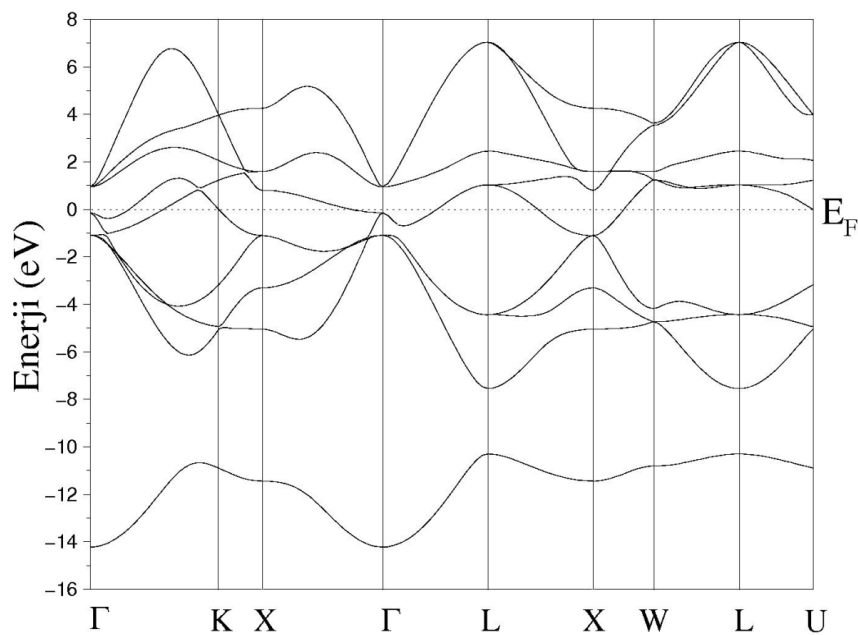
Hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre türevi Murnaghan eşitliklerinden (MURNAGHAN, 1944) yararlanılarak hesaplanmıştır. Bu değerler Tablo 4.18'de daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.18. VC için hesaplanan örgü sabiti (α), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B') ile elastik sabitlerinin (Mbar), daha önce elde edilen teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.

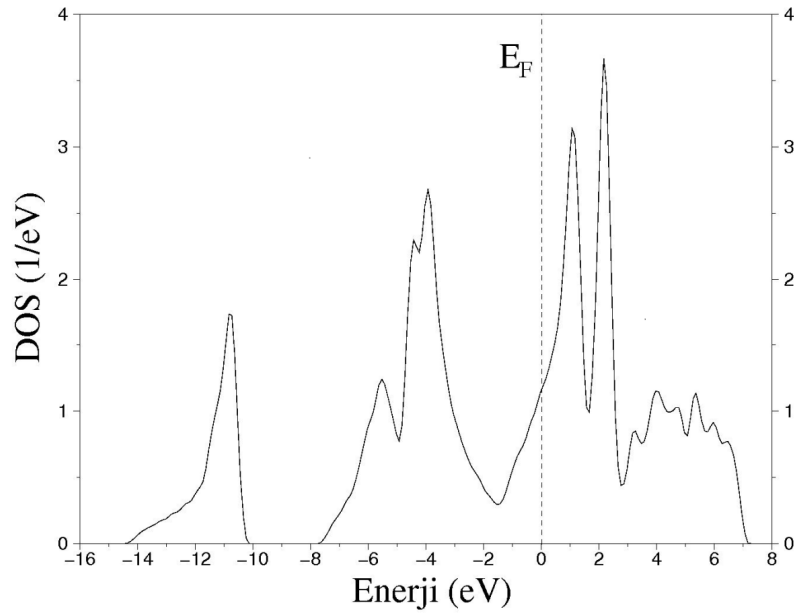
VC	α (Å)	B (Mbar)	B'	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Bu çalışma	4.162	3.115	4.29	6.57	1.38	1.88
Teorik (ISAEV, 2007)	4.154	3.04	-	-	-	-
Teorik (GROSSMAN, 1999)	4.220	3.210	-	-	-	-
Teorik (LIU, 2008)	-	-	-	5.78	1.47	1.76
Teorik (KIEFFER, 1971)	-	-	-	6.15	1.54	1.78
Deneysel (ZHUKOV, 1988)	4.17	3.77	-	-	-	-
Deneysel (SUN, 2010)	-	-	-	5.00	-	-

Hesaplanan hacim modülü değeri 3.115 Mbar'dır. Bu değer deneysel sonuç olan 3.77 Mbar değeri ile uyum içindedir. Hacim modülünün basınca göre türevi ise 4.29 olarak bulunmuştur. Tablo 4.18'da ayrıca VC için hesaplanan elastik sabitler de daha önceki teorik ve deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Görüldüğü gibi elde edilen elastik sabitler deneysel ve teorik sonuçlarla uyum içerisindedir.

VC için hesaplanan elektronik bant yapısı grafiği Şekil 4.47'de görülmektedir. Grafikte Fermi enerji düzeyi sıfır noktası olarak seçilmiştir. Şekilden açıkça görüldüğü gibi değerlik ve iletkenlik bantları Fermi seviyesini W-L ve L-U simetri yönleri dışında her yönde kesmektedir. Bu durum VC'nin metalik yapıda olduğunun bir göstergesidir.

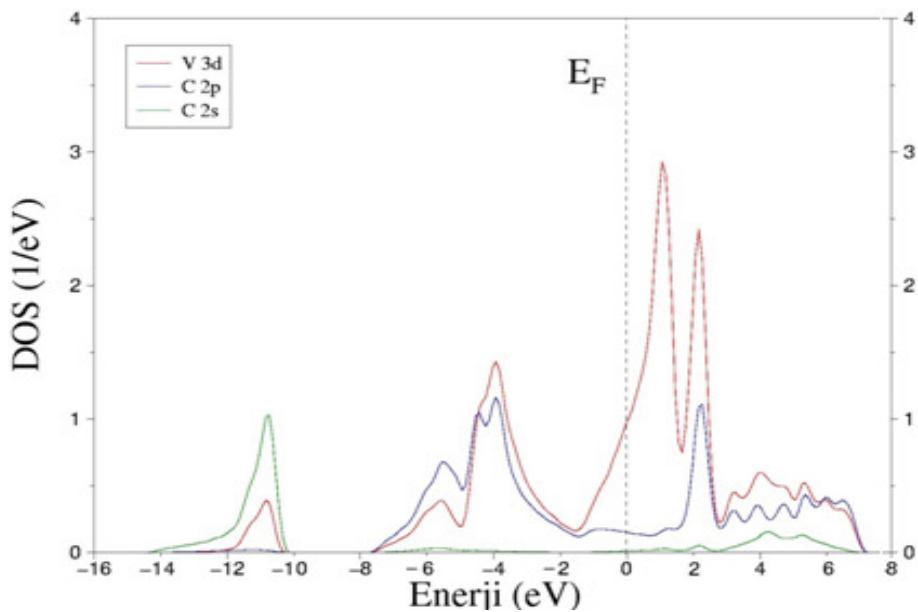


Şekil 4.47. VC için elektronik bant yapısı grafiği



Şekil 4.48. VC için toplam elektronik durum yoğunluğu grafiği.

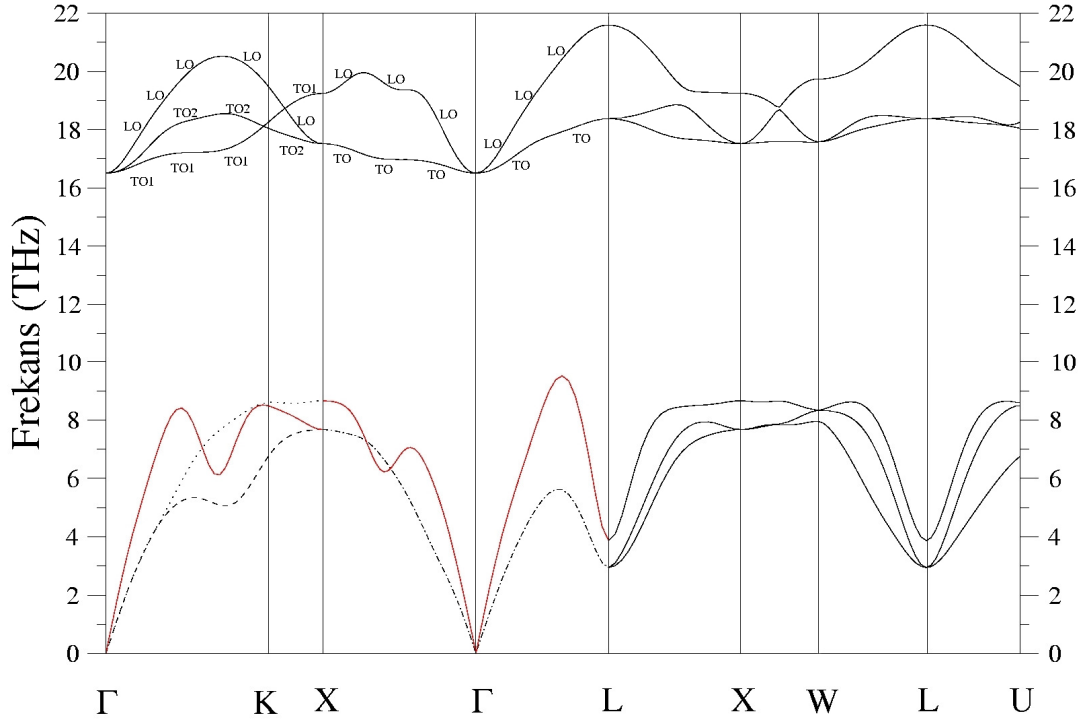
VC'nin elektronik bant yapısına karşılık gelen toplam durum yoğunluğu eğrisi Şekil 5'de, parçalı durum yoğunluğu eğrisi ise Şekil 4.48'de gösterilmiştir. Toplam durum yoğunluğu grafiğinde Fermi seviyesinin altında yaklaşık -4 eV civarında oluşan V'nin 3d ve C'nin 2p durumlarından ortaya çıkan pik W-L ve L-U simetri yönlerinde bulunan bandın düz olmasından kaynaklanmıştır. -11 eV civarındaki pik ise C 2s durumlarından ortaya çıkmıştır. Fermi seviyesinin üstünde yaklaşık +1eV civarındaki V'nin 3d durumundan ortaya çıkan pik ise W-L ve L-U simetri yönlerinde bulunan bandın düz olmasından kaynaklanmakta olup, yaklaşık +2eV civarındaki pikte ise V'nin 3d durumlarının baskın olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 4.49. VC için parçalı elektronik durum yoğunluğu grafiği.

4.11.2. VC'nin titreşim özellikleri

VC kristalinin hesaplanan hacim fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrisi Şekil 4.50'de verilmiştir.



Şekil 4.50. VC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrisi.

Fonon dispersiyonunda LO ve TO fonon modlarının Brillouin bölge merkezinde aynı frekans değerinde olduğu görülür. Bu durum metalik bir kristalin önemli bir özelliğidir. Bölge merkezinde hesaplanan frekans değeri 16.50 THz'dir. Fonon spektrumunda görülen akustik-optik boşluk bölgesi, V ile C atomları arasındaki kütle farkından kaynaklanmaktadır. Grafiğin ilk 8.66 THz'e kadarki frekans bölgesinde akustik modlar yer alırken, 16.50 THz'den yukarı bölgede ise optik modlar bulunmaktadır. Böylece, akustik ve optik fonon modları arasında 7.84 THz'lik bir boşluk vardır. VC için hesaplanan fonon dispersiyon grafiğine bakıldığında LO fonon dalının TO'ya göre daha büyük bir dispersiyon gösterdiği görülmektedir.

Şekil 4.50'deki fonon dispersiyon grafiği için yapılan hesaplamalar sonucunda akustik ve optik fonon modlarının [110] ve [100] yönlerinde bazı noktalarda birbirini kestikleri ve yer değiştirdikleri ortaya çıkmıştır. Bu nedenle bu yönlerde akustik ve optik modlarının daha ayrıntılı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir. [110] yönünde görülen üç akustik fonon modundan ikisi enine akustik (TA) ve diğeri de boyuna akustiktir(LA). Şekilde 1. TA mod (TA1) kesikli çizgilerle, 2. TA mod (TA2) noktalı çizgilerle, LA mod ise düz bir çizgi şeklinde gösterilmiştir. Şekilde ilk geçiş $q=0.125, 0.125, 0.000$ noktasında TA1 modunun TA2'nin üzerine geçmesiyle gerçekleşmiştir. $q=0.250, 0.250, 0.000$ 'da TA2'nin tekrar eski haline yani TA1'in üzerine geçtiği bulunmuştur. $\Gamma-K-X$ yönünde akustik fonon modları için son geçiş, TA2 modunun $q=0.450, 0.450, 0.000$ 'da LA modunun üzerine geçmesiyle meydana gelmiştir. Şekil

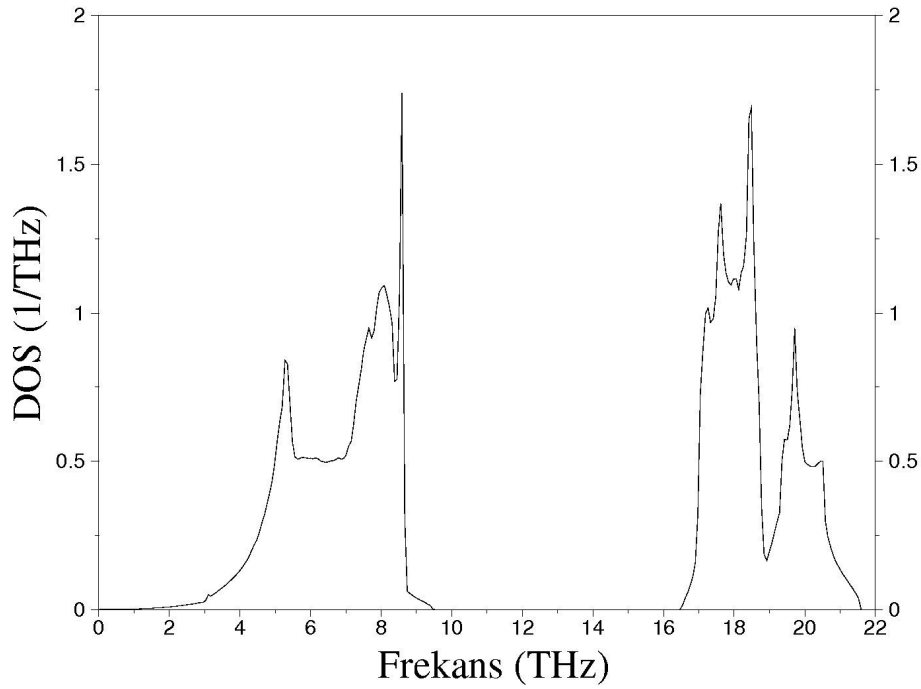
7'den açıkça görüldüğü gibi LA fonon modu $q=0.525, 0.525, 0.000$ noktasında beklenmeyen bir dip yapmıştır. Aynı zamanda TA1 modunun da hemen hemen aynı nokta civarında bir dip yaptığı da görülmektedir. TA1 ve LA modlarının bu beklenmeyen davranışları, elektron–fonon etkileşiminin bir işareti olup VC'nin süperiletkenlik özelliklerinin incelenmesini gerektirir.

X noktasına [110] yönünde gidildiğinde TA2 modu en üstte yer alırken, [100] yönünden bakıldığında LA modu üstte bulunmaktadır. Bunun nedeni, [110] yönünden ilerlendiğinde ulaşılan X noktasının indirgenmiş Brillouin Bölgesinin dışında yer almasıdır. Bu yönde bölge sınırı K noktasıdır. Bu nedenle X noktasına, $\Gamma-X$ yönünden bakıldığında belirlenen fonon modları doğru sonucu vermektedir. Yani X noktasında LA modunun frekansı Tablo 4.17'de görüldüğü gibi 8.65 THz iken, dejenere olan TA modlarının frekansları 7.67 THz'dir.

[100] yönünde görülen iki TA mod dejenere olduğundan, bu yönde sadece 1 TA ve 1 LA mod bulunmaktadır. Şekil 7' den görüldüğü gibi LA fonon modu $q=0.700, 0.000, 0.000$ ve $q=0.550, 0.000, 0.000$ noktalarında TA'yı keserek, $q=0.650, 0.000, 0.000$ noktasında bir dip yapmıştır. LA fonon modunun bu davranışı [110] yönüne benzer şekilde yine elektron-fonon etkileşiminin bir işaretidir.

Optik modların geçişlerini incelersek, [110] yönünde görülen üç optik fonon modundan ikisi enine optik (TO) ve diğeri ise boyuna optiktir(LO). Şekil 4.50'den de açıkça görüldüğü gibi $K-X$ yönündeki optik fonon modları arasında geçişler görülmektedir. Bu geçişlerden birincisi $q=0.750, 0.750, 0.000$ noktasında 1. enine optik mod TO1'in, 2. enine optik modun (TO2) üzerine çıkmasıyla gerçekleşmiştir. Diğer bir geçiş ise, $q=0.850, 0.850, 0.000$ noktasında TO1 fonon modunun LO fonon modunun üzerine çıkmasıyla oluşmuştur.

X noktasına [110] yönünde gidildiğinde TO1 modu en üstte yer alırken, [100] yönünden bakıldığında LO modu üstte bulunmaktadır. Bunun nedeni, akustik fonon modlarında da söylediğimiz gibi [110] yönünden ilerlendiğinde ulaşılan X noktasının indirgenmiş Brillouin Bölgesinin dışında yer almasıdır. Bu nedenle X noktasına, $\Gamma-X$ yönünden bakıldığında belirlenen fonon modları doğru sonucu vermektedir. Yani X noktasında LO modunun frekansı 19.25 THz iken, dejenere olan TO fonon modlarının frekansları 17.30 THz'dir. [100] yönünde görülen iki TO mod dejenere olduğundan, bu yönde sadece 1 TO ve 1 LO mod bulunmaktadır.



Şekil 4.51.VC için hesaplanan fonon durum yoğunluğu grafiği

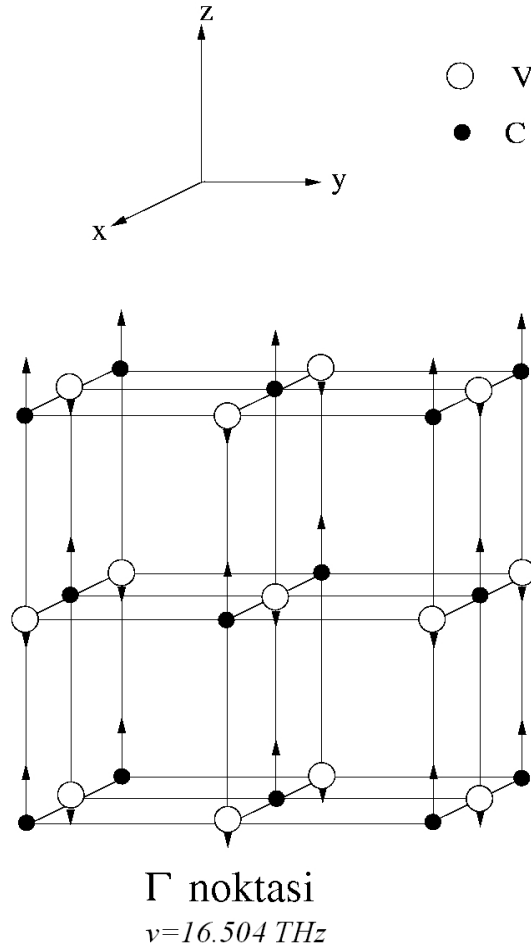
Şekil 4.51'de görülen durum yoğunluğu grafiği incelendiğinde, akustik bölgede 8.7 THz civarında keskin bir pik oluştuğu görülmektedir. Bu durum LA fonon modlarının L-X ve X-W yönlerindeki dispersiyonundan kaynaklanmaktadır. Optik bölgede ise fonon modlarının dispersiyonunun az olması dolayısıyla daha fazla sayıda pik görülmektedir. 17.5 THz ve 18.4 THz değerlerindeki pikler TO fonon modlarından kaynaklanırken 19.6 THz değerindeki pik ise LO fononların L-X yönündeki dispersiyonundan oluşmaktadır.

VC kristali için Γ , X ve L yüksek simetri noktalarında elde edilen fonon frekansları ile daha önceki teorik (WEBER, 1973) sonuçlarla birlikte Tablo 4.19'da listelenmiştir. Γ noktasında Şekil 4.50'de yer alan fonon dispersiyon grafiğinde görüldüğü gibi enine ve boyuna optik modlar dejenere olmuşlardır. Bu durum diğer simetri noktalarında görülmemektedir. Tablodan hesaplanan frekansların teorik sonuçlarla son derece iyi bir uyum içinde olduğu göze çarpmaktadır.

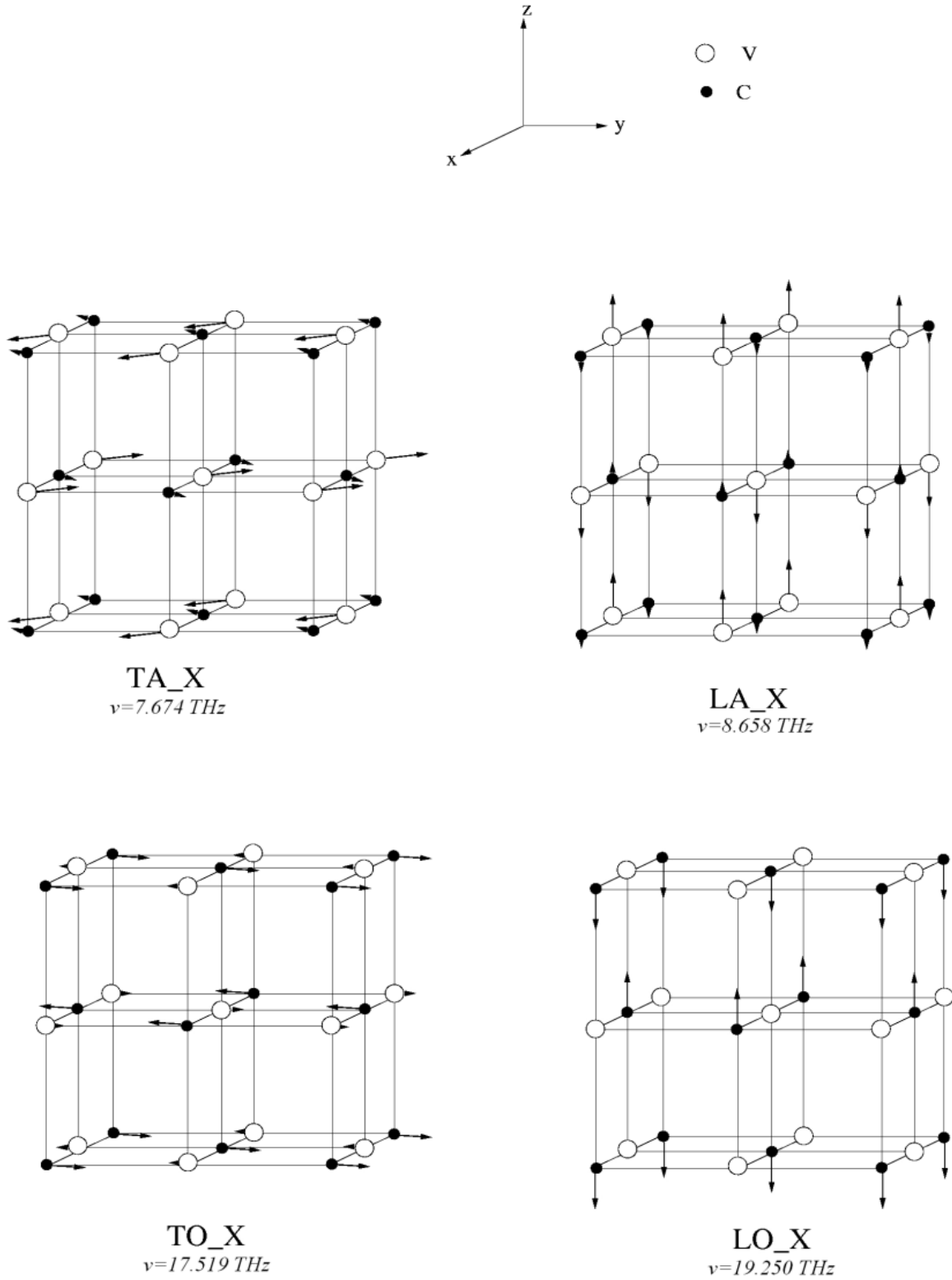
Tablo 4.19. VC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarındaki değerleri. Birimler THz olarak verilmiştir.

VC	Γ_{TO}	Γ_{LO}	X_{TA}	X_{LA}	X_{TO}	X_{LO}	L_{TA}	L_{LA}	L_{TO}	L_{LO}
Bu çalışma	16.50	16.50	7.67	8.65	17.52	19.25	2.95	3.87	18.37	21.59
Teorik (WEBER, 1973)	16.31	16.31	7.74	8.61	17.30	19.12	3.08	5.05	18.21	21.52

Şekil 4.52'de VC için Γ noktasında hesaplanan fonon modunun atomik titreşimi görülmektedir. Bu modun oluşumunda tamamen C atomunun [001] yönündeki titreşiminin etkili olduğu göze çarpmaktadır. Bunun yanında V atomunun yine aynı doğrultuda ancak zıt yönde yaptığı titreşimler de bu modun oluşumuna katkı yapmaktadır.



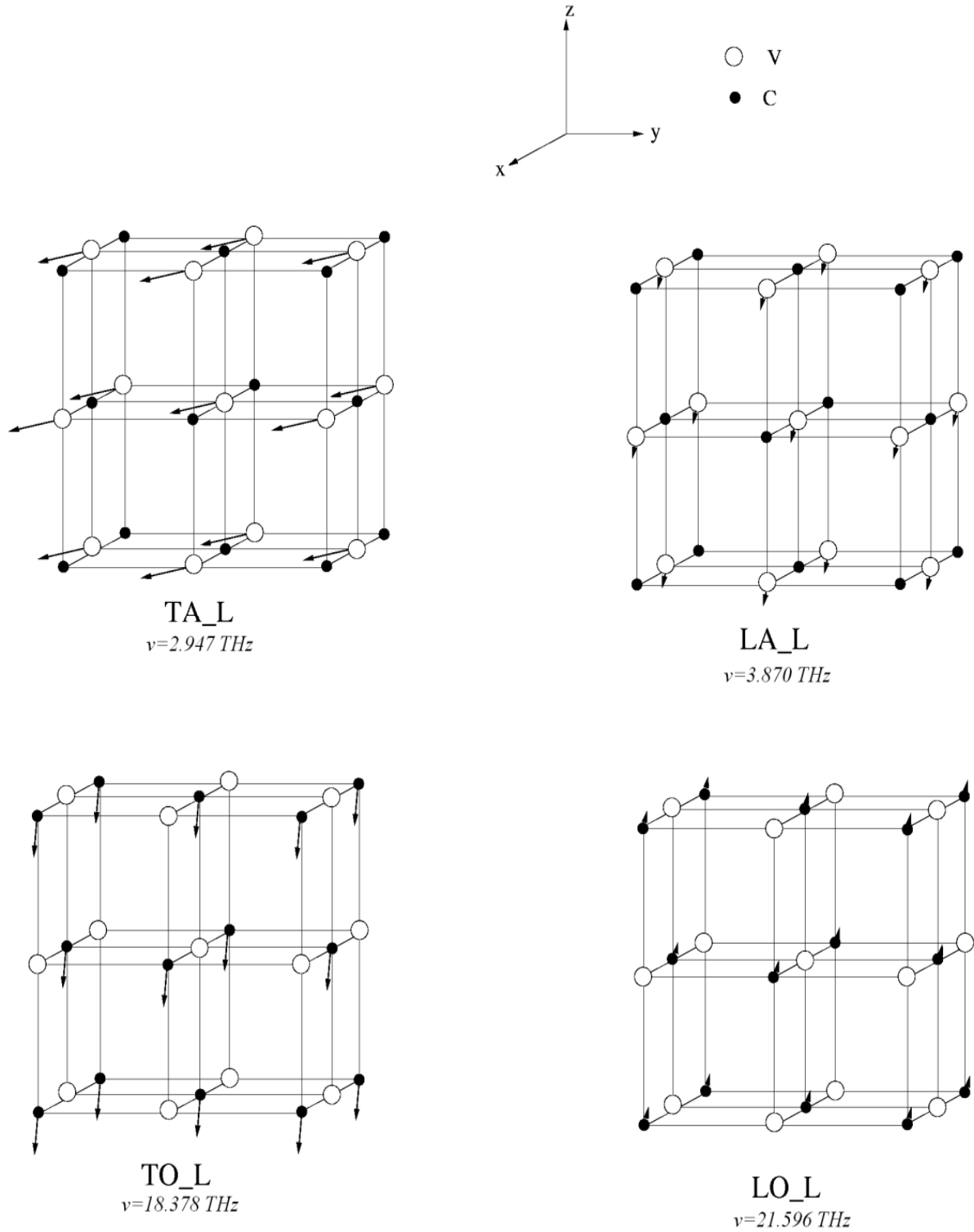
Şekil 4.52. VC için Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri



Şekil 4.53. VC'nin X noktası fononlarının atomik titreşimleri

VC materyalinin X simetri noktası fononlarının atomik titreşimleri Şekil 4.53'de verilmiştir. Burada görüldüğü gibi iki adet akustik ve iki adet de 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° lik bir faz farkı bulunmasıdır. İncelenen materyal için optik fonon modlarının oluşmasında açık bir şekilde C atomu etkili olurken, V metalinin etkisi çok azdır. LA ve TA fonon modunun oluşumu hem geçiş metali hem de karbon atomu tarafından sağlanmaktadır.



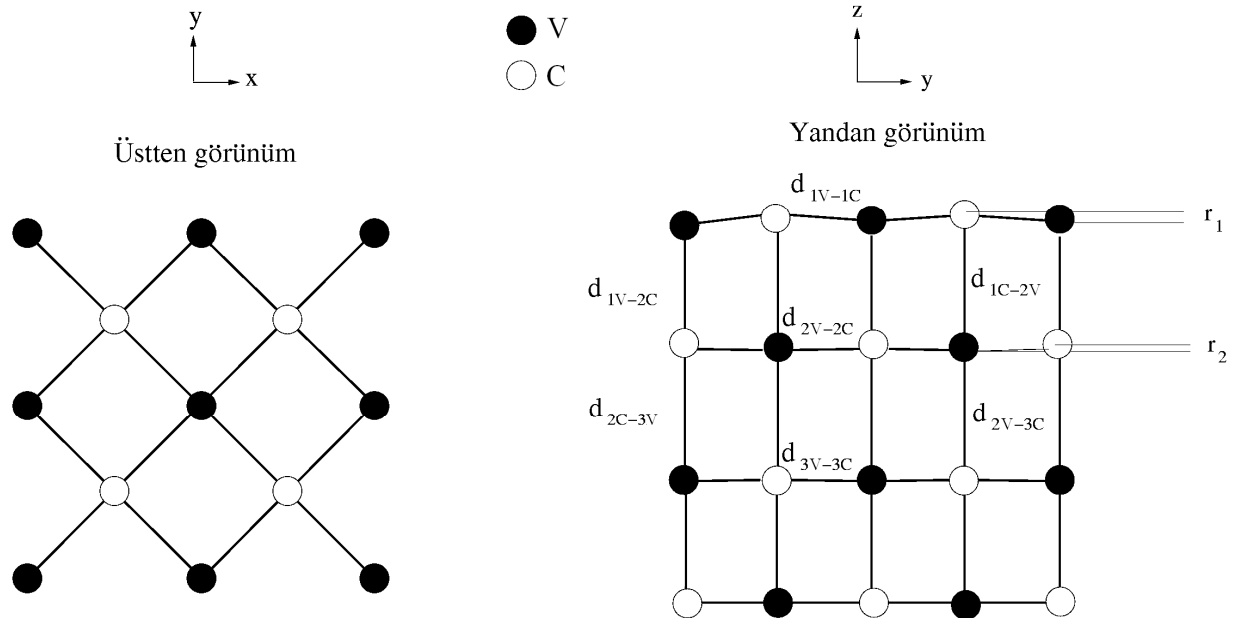
Şekil 4.54. VC'nin L noktası fononlarının atomik titreşimleri

Şekil 4.54'de L simetri noktası fonon titreşimleri görülmektedir. Şekilde akustik fononların titreşimlerinin kütlesi daha büyük olan V atomundan, optik fononların titreşimlerinin ise küçük kütleli C atomunun titreşimlerinden kaynaklandığı açıkça görülmektedir.

4.12. VC(001) Yüzeyinin Yapısal, Elektronik Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi

4.12.1. VC(001) yüzeyinin atomik geometrisi ve elektronik yapısı

VC(001)(1x1) yüzeyinin denge geometrisi Şekil 4.55'te verilmiştir. Yapıda her katmandaki karbon atomları ve geçiş metali atomlarının eşit sayıda olmasından dolayı, bu yüzey kutuplu değildir. Denge geometrisinde metal atomları içeri doğru hareket ederken, C atomları da yüzeyin yukarısına doğru kayarlar.



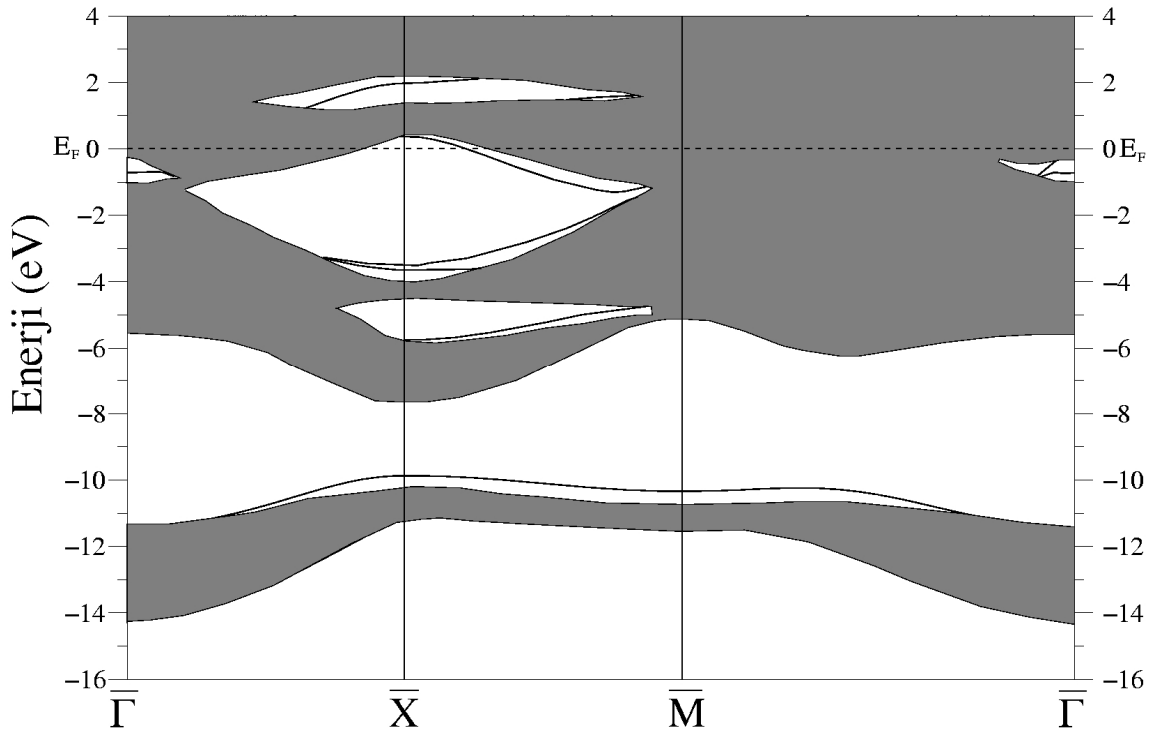
Şekil 4.55. VC(001)(1x1) yüzeyi denge geometrisinin yandan ve üstten şematik görünüşü.

Şekil 4.55'ten görüldüğü gibi üst iki katman için hesaplanan r_1 ve r_2 değerleri teorik 0.18 Å ve 0.07 Å (VINES, 2005) sonuçları ile uyum içindedir. Yüzeyin dalgalanma miktarının bir ölçüsü olan V ve C atomlarının dik koordinatları arasındaki fark, önceki teorik (VINES, 2005, RODRIGUEZ, 2005) değerlerle karşılaştırmalı olarak Tablo 4.20'te verilmiştir. Tablo 4.20'den VC(001) için hesaplanmış r_1 ve r_2 değerlerinin, daha önce elde edilen teorik (VINES, 2005, RODRIGUEZ, 2005) sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir. Tabloda d_{1V-1C} , yüzey atomlarının birbirinden uzaklığı 2.0875 Å olarak verilmiştir. Bu değer hacimdeki atomlar arası en yakın mesafe olan 2.0795 Å değerinden daha büyüktür. Bu durumda yüzeydeki atomik bağlanmanın hacimdeki bağlanmaya göre daha zayıf olduğu söylenebilir.

Tablo 4.20. VC(001) yüzeyi için hesaplanmış bağ uzunlukları (d_{V-C}) ve üst iki katmanın dikey bükülmeleri. Birimler Å cinsindedir.

Parametreler	Bu çalışma	Teorik (VINES, 2005)	Teorik (RODRIGUEZ, 2005)
r_1	0.181	0.180	0.19
r_2	0.06	0.07	-
d_{1V-1C}	2.0875	-	-
d_{2V-2C}	2.0804	-	-
d_{3V-3C}	2.0798	-	-
d_{1V-2C}	1.9372	1.9300	-
d_{1C-V}	2.1775	2.1900	-
d_{2V-3C}	2.0530	2.0500	-
d_{2C-3V}	2.0812	2.1000	-

VC için hesaplanan düzlemler arası mesafe olan 2.0795 Å değerinden yararlanarak ϵ ve $\Delta\epsilon$ değerleri sırasıyla 8.7 ve -0.93 olarak bulunmuştur.

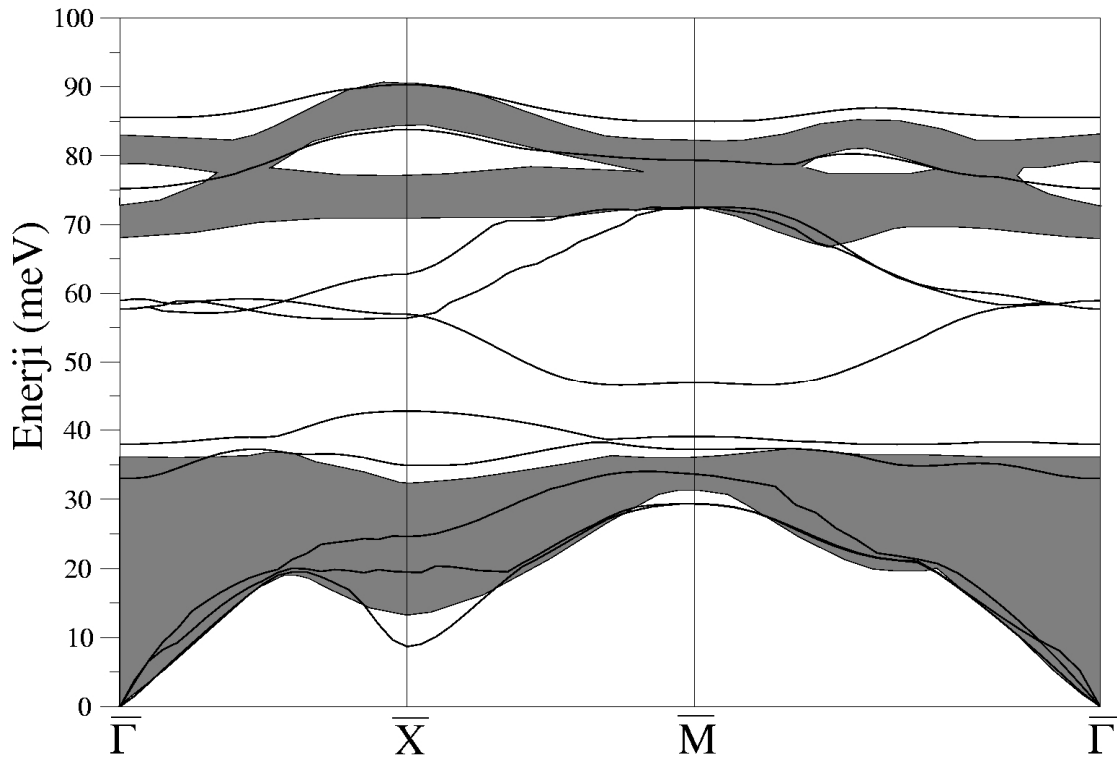


Şekil 4.56. VC(001)(1x1) yüzeyi elektronik bant yapısı

VC(001) yüzeyi için elde edilen elektronik bant yapısı grafiği Şekil 4.56'da verilmiştir. Şekilde taralı alan hacim bant yapısını göstermektedir. Yapılan hesaplamalarda ZrC ile benzer şekilde $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ ve $\bar{X} - \bar{M}$ simetri yönleri boyunca Fermi seviyesi civarında büyük bir boşluk bölgesi belirlenmiştir. Bununla

birlikte yine ZrC'de olduğu gibi $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} simetri yönünde Fermi seviyesinin üstünde bir boşluk bölgesi görülmektedir. Tam olarak yerleşen yüzey elektronik enerji seviyelerinin bu boşluk bölgelerinde olduğu dikkate alınır, bu enerji seviyelerinin $\bar{\Gamma}$ - \bar{X} ve \bar{X} - \bar{M} yönlerinde Fermi seviyesini kestiği şekilden açıkça görülebilir. Bu durumda VC(001) yüzeyinin de ZrC(001) yüzeyinde olduğu gibi metalik özellik gösterdiği söylenebilir.

4.12.2. VC(001) yüzeyinin dinamik ve süperiletkenlik özelliklerinin incelenmesi



Şekil 4.57. VC(001) yüzeyi için hesaplanan yüzey fonon dispersiyonu grafiği.

VC(001)(1x1) yüzeyinin denge geometrisi için hesaplanan fonon dispersiyonu grafiği Şekil 4.57'de verilmiştir. Grafikte taralı alanlar hacim fonon modlarını gösterirken kalın çizgiler ise yüzey fonon modlarını göstermektedir. Grafiğe bakıldığında ilk göze çarpan akustik ve optik hacim fononları arasında yer alan akustik-optik boşluk bölgesidir. Bu boşluk bölgesi V ve C atomları arasındaki kütle farkından kaynaklanmaktadır. Grafikteki akustik bölge NbC ve TaC yüzeylerine benzerlik gösterirken, optik bölge HfC ve ZrC yüzeylerine benzemektedir.

Şekil 4.57'den görüldüğü gibi en yüksek enerjili fonon modu Brillouin bölge merkezinde 86 meV bulunmuştur. Bu fonon modu tüm simetri yönleri boyunca SP karakteri göstermektedir. $\bar{\Gamma}$ noktasında akustik-optik boşluk bölgesinde dört yüzey fonon modu belirlenmiştir. Bu modlardan dejenere olan ikisinin (S_4 ve S_5) enerjisi 57.7 meV değerindedir.

VC(001) yüzeyi için elde edilen fonon dispersiyon grafiğinde X simetri noktasında büyük bir fonon anomali görülmektedir. Aynı durum NbC ve TaC yüzeyleri için de bu büyüklükte olmasa da elde edilmiştir. Bu durum VC(001) yüzeyi için daha büyük bir süperiletkenlik parametresi ($\lambda=0.18$) belirlenmesine neden olmaktadır. Bilindiği gibi bu parametre NbC(001) ve TaC(001) yüzeyleri için sırasıyla 0.12 ve 0.11 olarak bulunmuştur.

BÖLÜM 5 TARTIŞMA/SONUÇ

Bu proje kapsamında öncelikle geçiş metali karbürleri (TiC, HfC, NbC, TaC, ZrC ve VC) materyallerinin her birinin hacim yapısal, elektronik ve fonon özellikleri ele alınmıştır. Bu çerçevede yapısal özellikler için örgü sabitleri ve hacim modülleri elde edilmiştir. Buna göre örgü sabitleri için elde edilen değerler daha önceki teorik ve deneysel değerlerle son derece uyumludur. Materyallerin hacim modülleri karşılaştırıldığında en büyük değer TaC'de olduğu görülür. Bu da TaC'nin sertliğinin diğerlerinden daha fazla olduğunu gösterir. Herbir malzemenin elektronik bant yapıları incelendiğinde her birinde bantların Fermi enerji düzeyini kestiği dolayısıyla metalik özellik gösterdikleri belirlenmiştir.

Geçiş metali karbürlerinin hesaplanan fonon enerjileri deneysel sonuçlarla karşılaştırıldığında son derece iyi bir uyum bulunmuştur. Fonon dispersiyon grafikleri sonuçları karşılaştırıldığında en yüksek titreşim frekansının TiC'de olduğu görülmektedir. Bu durum atomlararası mesafenin bu materyalde daha kısa olması dolayısıyladır. Dispersiyon grafiklerinde optik akustik boşluk bölgelerinin büyüklüğü katyon/anyon kütle oranı ile ilişkilidir. Bu nedenle bu oran TaC için en büyüktür. Gerçekten de fonon dispersiyon grafiklerine bakıldığında TaC için optik akustik boşluk bölgesinin en büyük değerinde olduğu görülür. Ayrıca tüm fonon dispersiyon grafiklerinde Brillouin bölge merkezinde optik fononların dejenere olduğu görülür. Bu da materyallerin metalik olmalarının bir sonucudur. Geçiş metali karbürlerinden NbC, TaC ve VC süperiletken özellik göstermektedir. Bu durum malzemede elektron-fonon etkileşimi sonucu ortaya çıktığından bu materyallerin fonon dispersiyonlarını ele almak gerekir. Dispersiyon grafiklerinden de açıkça görüldüğü gibi her bir malzemenin akustik fononlarında bir anomali belirlenmiştir. Bu fononların enerjilerindeki azalma elektronlarla etkileştiklerini göstermektedir.

Malzemelerin yüzey özellikleri incelenirken ilk olarak denge geometrileri belirlenmiştir. Denge geometrisinde C atomları yüzeyin yukarısına doğru kayarken, geçiş metali atomları yüzeyin içine doğru hareket etmektedirler. Ayrıca her katmandaki karbon atomları ve geçiş metali atomlarının eşit sayıda olmasından dolayı, bu yüzeyler kutuplu değildirler. Bunun yanı sıra her bir yüzey için dalgalanma parametreleri hesaplanmış ve önceki verilerle uyumlu bulunmuştur.

Geçiş metali karbürlerinin yüzey elektronik yapı grafikleri incelendiğinde tümünde yüzey elektronik bantların Fermi enerji düzeyini kestiği göze çarpmaktadır. Bu durum da yüzeyin metalik özellik göstermesinin bir sonucudur. Herbir yüzey bant yapısı garfiğinde $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ ve $\bar{X} - \bar{M}$ simetri yönleri boyunca Fermi seviyesi civarında büyük bir boşluk bölgesi belirlenmiştir. NbC(001) yüzeyin elektronik yapı garfiğinde $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ yönünde elde edilen boşluk bölgesinde görülen yüzey elektronik enerji seviyeleri daha önce incelenen TiC(001) ve HfC(001) yüzeylerinin elektronik bant yapısı grafiklerinde bulunmamaktadır. Dolayısıyla NbC(001) yüzeyinin elektronik özelliklerinin diğer geçiş metali karbürlerinden daha farklı olması beklenebilir.

Projede incelenen geçiş metali karbürlerinin (001) yüzeylerinin fonon dispersiyon grafikleri karşılaştırıldığında optik akustik boşluk bölgelerinin katyon/anyon kütle oranı ile ters orantılı olduğu görülmektedir. Bu bölgenin genişliği TaC'de en büyük olup sırasıyla HfC, NbC, ZrC, VC ve TiC yüzeylerinde giderek azalmaktadır. Yüzey Brillouin bölge merkezindeki en yüksek enerjili fonon modu VC(001) yüzeyinde elde edilmiştir. İncelenen tüm yüzeylerde, yüzeylerin karakteristik özelliği olan S_2 , S_4 ve S_5 modları akustik-optik boşluk bölgesinde yer almaktadır. S_6 modu ise en yüksek enerjili akustik yüzey fonon modu olup X noktasında hacim fonon modlarının içinde yer almaktadır.

VC(001) yüzeyi dışındaki geçiş metali karbür yüzeyleri için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri deneysel sonuçlarla iyi bir uyum göstermektedir. TiC, HfC ve ZrC yüzeylerinde fonon anomali görülmezken TaC, NbC ve VC yüzeylerinde fonon anomali gözlenmiştir. VC(001) yüzeyi için elde edilen fonon dispersiyon grafiğinde X simetri noktasında büyük bir fonon anomali görülmektedir. Aynı durum NbC ve TaC yüzeyleri için de bu büyüklükte olmasa da elde edilmiştir. Bu durum VC(001) yüzeyi için daha büyük bir süperiletkenlik parametresi ($\lambda=0.18$) belirlenmesine neden olmaktadır. Bilindiği gibi bu parametre NbC(001) ve TaC(001) yüzeyleri için sırasıyla 0.12 ve 0.11 olarak bulunmuştur.

KAYNAKLAR

ALLEN P. B., Dynes R. C., Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed, Phys. Rev. B, 12, 905, (1975).

ALLEN P. B., Neutron Spectroscopy of Superconductors, Phys. Rev. B, 6, 2577, (1972).

BAGCI S., Kamis T., Tutuncu H. M. and Srivastava G. P., *Ab initio* calculation of phonons for bulk TiC and TiC(001)(1×1), Phys. Rev. B 80, 035405, (2009).

BARONI S., de Gironcoli S., Dal Corso A., Giannozzi P., Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, Rev. Mod. Phys., 73, 515, (2001).

BORN M. and Huang K., Dynamical Theory of Crystal Lattices, (Clarendon, Oxford, 1956).

CHEN T., Aldrege G. P., deWette F. W., and Allen R. E., Surface and Pseudosurface Modes in Ionic Crystals, Phys.Rev. Lett. 26, 1543, (1971).

CHENG D., Wang S., Ye H., First-principles calculations of the elastic properties of ZrC and ZrN, Journal of Alloys and Compounds, 377, 221, (2004).

DRIDI Z., Bouhafs B., Ruterana P., Aourag H., First-principles calculations of vacancy effects on structural and electronic properties of TiCx and TiNx, J. Phys.: Condens. Matter 14, 10237, (2002).

FEYNMAN R. P., Forces in Molecules, Phys. Rev., 56, 340, (1939).

FRANCHY R., Oshima C., Aizawa T., Souda S., Otani S., Ishizawa Y., Surface phonon-dispersion of ZrC(100), Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 44, 289, (1987).

FUCHS R. and Kliever K. L., Optical Properties of an Electron Gas: Further Studies of a Nonlocal Description, Phys. Rev. 185, 905, (1969).

GROSSMAN J. C., Mizel A., Cote M., Cohen M. L., Louie S. G., Transition metals and their carbides and nitrides: Trends in electronic and structural properties, Phys. Rev. B, 60, 6343, (1999).

GRUZALSKI G. R., Zehner D. M., Noonan J. R., Davis H. L., DiDio R. A., (1X1) Rippled Relaxation of (100) Transition-metal Carbide Surfaces, J. Vac. Sci. Technol. A, 7, 2054, (1989).

ISAEV E. I., Simak S. I., Abrikosov I. A., Ahuja R., Vekilov Yu. Kh., Katsnelson M. I., Lichtenstein A. I., Johansson B., Phonon related properties of transition metals, their carbides, and nitrides: A first-principles study, J. Appl. Phys., 101, 123519, (2007).

ISHIDA H. and Terakura K., Surface-phonon dispersion of the NbC(001) and TaC(001) surfaces: Double-shell-model analysis, Phys. Rev. B, 34, 5719, (1986).

JOCHYM P. T., Parlinski K., Ab initio lattice dynamics and elastic constants of ZrC, Eur. Phys. J. B, 15, 265, (2000).

KAMIŞ T., Bağcı S., Tütüncü H. M., Duman S., Srivastava G. P., Ab initio calculation of phonons in bulk HfC and the HfC(001)(1 x 1) surface, Phil. Mag., 91, 946 (2011).

KEMPTER C. P., Fries R. J., Zirconium carbide, *Anal. Chem.*, 32, 570, (1960).

KIDO Y., Nishimura T., and Hoshio Y., Ruffled relaxation of TiC(001) and TaC(001) determined by high-resolution medium-energy ion scattering spectroscopy, *Phys. Rev. B*, 61, 1748, (2000).

KIEFFER R., Benesovsky Hartstoffe F., (Springer, Wien, 1963); Toth L. E., *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic, New York, (1971).

KLIEWER K. L. and Fuchs R., Anomalous Skin Effect for Specular Electron Scattering and Optical Experiments at Non-Normal Angles of Incidence, *Phys. Rev.* 172, 607, (1968).

KOBAYASHI K., First-principles study of the electronic properties of transition metal nitride surfaces, *Surf. Sci.* 493, 665, (2001).

KOBAYASHI K., First-principles study of the surface electronic structures of transition metal Carbides, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 39, 4311, (2000).

KOHN W., Sham L. J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, 140, A1133, (1965).

LI J., Liao D., Yip S., Najafabadi R., Ecker L., Force-based many-body interatomic potential for ZrC, *Journal of Applied Physics*, 93, 9072, (2003).

LIU H., Zhu J., Liu Y., Lai Z., First-principles study on the mechanical properties of vanadium carbides VC and V₄C₃, *Mater. Letters*, 62, 3084, (2008).

LUCAS A. A., Phonon Modes of an Ionic Crystal Slab, *J. Chem. Phys.* 48, 3156, (1968).

MCMILLAN W. L., Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors, *Phys. Rev.*, 167, 331, (1968).

MURNAGHAN F. D., The Compressibility of Media under Extreme Pressures, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 30, 244, (1944).

NARTOWSKI A. M., Parkin I. P., MacKenzie M., Craven A. J., MacLeod I., Solid state metathesis routes to transition metal Carbides, *J. Mater. Chem.*, 9, 1275, (1999).

OSHIMA C., Aizawa T., Wuttig M., Souda R., Otani S., Ishizawa Y., Ishida H., and Terakura K., Surface-phonon dispersion curves of TiC(100), *Phys. Rev. B*, 36, 7510, (1987).

OSHIMA C., Souda R., Aono M., Otani S., Ishizawa Y., Surface phonons of the superconducting materials NbC(100) and TaC(100), *Phys. Rev. Lett.* 56, 240, (1986).

PERDEW J., Zunger A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B*, 23, 5048, (1981).

PINTSCHOVIVUS L., Reichardt W., Scheerer B., *J. Phys. C*, 11, 1557 (1978).

PRICE D. L., Wills J. M. and Cooper B. R., Linear-muffin-tin-orbital calculation of TaC(001) surface relaxation, *Phys. Rev. B*, 48, 15301, (1993).

RODRIGUEZ J. A., Liu P., Gomes J., Nakamura K., Vines F., Sousa C., Illas F., Interaction of oxygen with ZrC(001) and VC(001): Photoemission and first-principles studies, *Phys. Rev. B*, 72, 075427, (2005).

SAVRASOV S. Y, Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach, *Phys. Rev. B*, 54, 16470, (1996).

SMITH H. G. and Glaser W., in *Proceedings of the International Conference on Phonons*, Rennes, France, 1971, edited by M. Nusimovici (Flammarion, Paris, 1971).

SMITH H. G., Glaser W., In *phonons*: ed. By M. A. Nusimovici, (Flammarion, Paris 1971).

SMITH H. G., Gläser W., Phonon Spectra in TaC and HfC, *Phys. Rev. Lett.*, 25, 1611, (1970).

SMITH H. G., Wakabayashi N., and Mostoller M., in *Phonon Anomalies in Transition Metals, Alloys and Compounds, Superconductivity in d- and f-Band Metals, Second Rochester Conference*, edited by D. H. Douglas, Plenum, New York, 1976, p. 223.

SMITH H.G., Glaser W., Phonon Spectra in TaC and HfC, *Phys. Rev. Lett.*, 25, 1611, (1970).

SMITH H.G., in *Superconductivity in d- and f-Band Metals*, edited by D.H. Douglass (AIP, New York, 1972).

SOUDA C., Aono R., Otani M., Ishizawa S., Y., Dispersion-relation of surface phonon of TaC (100) studied by high-resolution electron-energy loss spectroscopy, *Solid State Commun.*, 57, 283, (1986).

STUMPF R., Gonze X., Scheffer M., A List of Seperable, Norm-conserving, Ab initio Pseudopotentials, Fritz- Haber-Istitut, Berlin, (1990).

SUN Z., Ahuja R., Lowther J. E., Mechanical properties of vanadium carbide and a ternary vanadium tungsten carbide, *Solid State Commun.*, 150, 697, (2010).

TAGAWA M., Kawasaki T., Oshima C., Otani S., Edamoto K., Nagashima A., TMC(100) surface relaxation studied with low-energy-electron-diffraction intensity analysis, *Surf. Sci.*, 517, 59, (2002).

TAN K. E., Horsfield A. P., Nyugen Manh D., Pettifor D. G., and Sutton A. P., Theory for the (1×1) rumbled relaxations at TiC(001) and TaC(001) Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 76, 90, (1996).

TUTUNCU H. M. and Srivastava G. P., Theoretical studies of electronic states and phonon modes on the TiC(001)(1×1) surface, *Surf. Sci.* 601, 4025, (2007).

UPADHYAYA K. S., Singh A. K., Pandey A., Pathak S. N., Singh A. K., Lattice vibrational properties of transition metal carbides (TiC, ZrC and HfC), *Pramana J. Phys.* 64, 299, (2005).

VERMA M. P., Gupta B. R. K., Three-body-force shell-model study of phonon dispersion in the transition-metal carbides TaC and HfC, *Phys. Rev. B*, 12, 1314, (1975).

VINES F., Sousa C., Liu P., Rodriguez J. A., Illas F., A systematic density functional theory study of the electronic structure of bulk and (001) surface of transition-metals Carbides, *J. of Chem. Phys.*, 122, 174709, (2005).

WALLIS R. F., Effect of Free Ends on the Vibration Frequencies of One-Dimensional Lattices, *Phys. Rev.* 105, 540, (1957).

WALLIS R. F., Mills D. L., and Maradudin A. A., in *Localized Excitation in Solids*, edited by R. F. Wallis (Plenum, New York, 1968), p. 403.

WEBER W., Phonon Anomalies in Strongly Coupled Superconductors, *Phys. Rev. B*, 8, 5093, (1973).

WEBER W., Lattice Dynamics of Transition-Metal Carbides, *Phys. Rev. B*, 8, 5082, (1973).

WELLS M., Pickus M., Kennedy K., Zackay V., *Phy. Rev. Lett.*, 12, 536, (1964).

WU Z., Chen X., Struzhkin V. V., Cohen R. E., Trends in elasticity and electronic structure of transition-metal nitrides and carbides from first principles, *Phys. Rev. B*, 71, 214103, (2005).

WUTTIG M., Oshima C., Aizawa T., Souda R., Otani S., Ishizawa Y., Surface phonon-dispersion of HfC(100), *Surf. Sci. Lett.* 192, 573, (1987).

ZAOUI A., Bouhafs B., Ruterana P., First-principles calculations on the electronic structure of $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$, $\text{Zr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{C}$ and $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$ alloys, *Mater. Chem. and Phys.*, 91, 108, (2005).

ZAOUI A., Kacimi S., Boukourt A., Bouhafs B., Ab initio studies of structural, elastic and electronic properties of $\text{Zr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{C}$ and $\text{Zr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{N}$ alloys, *Physica B*, 405, 153, (2010).

ZHUKOV V. P., Gubanov V. A., Jepsen O., Christensen N. E., Andersen O. K., Calculated energy-band structures and chemical bonding in titanium and vanadium carbides, nitrides and oxides, *J. Phys. Chem. Solids*, 49, 841, (1988).

EK-1

TÜBİTAK 108T542 NUMARALI PROJE KAPSAMINDA YAYINLANAN MAKALELER

- 1) "First-principles study of structural, electronic and dynamical properties of the ZrC(001)" T. Kaniş, S. Bağı, H. M. Tütüncü, S. Duman, G. P. Srivastava, Appl. Surf. Sci. (gönderildi).
- 2) "Surface phonons on the NbC(001) and TaC(001) surfaces", S. Bağı, H. M. Tütüncü, S. Duman, G. P. Srivastava, Phys. Rev. B, 85, 085437, 2012.
- 3) "First-principles study of electronic and dynamical properties of the TaC(001) surface", H. M. Tütüncü, S. Bağı, S. Duman, E. Küçükerođan, G. P. Srivastava Diamond and Relat. Mat., 25, 19, 2012.
- 4) "Ab initio calculation of phonons in bulk HfC and the HfC(001)(1×1) surface", S. Bağı, T. Kaniş, H. M. Tütüncü, G. P. Srivastava, Phil. Mag., 91, 946, 2011.
- 5) "Ab initio calculation of phonons for bulk TiC and TiC(001)(1×1)", T. Kaniş, S. Bağı, H. M. Tütüncü, S. Duman, G. P. Srivastava, Phys. Rev. B, 80, 035405, 2009

EK-2

**TÜBİTAK 105T087 NUMARALI PROJE KAPSAMINDA
ULUSLARARASI KONFERANSLARDA SUNULAN BİLDİRİLER**

1) The 7th International Conference on Advanced Materials, ROCAM 2012 August 28-31, (2012), Brasov, Romania. 'First-principles study of structural, electronic and dynamical properties of the ZrC(001) surface', T. Kaniş, S. Bağcı, H. M. Tütüncü, S. Duman, and G. P. Srivastava.

2) 22th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides (DIAMOND 2011), September 4-8, (2011), Garmish-Partenkirchen, Germany, 'First-principles study of electronic and dynamical properties of the TaC(001) surface', H. M. Tütüncü, S. Bağcı, S. Duman, E. Küçükerođan, and G. P. Srivastava.

3) The 1st International Symposium on Colloids and Materials, May 8-11, (2011), Amsterdam, The Netherlands, 'Theoretical investigations of surface phonon modes on the (001) surfaces of TiC and NbC', S. Bağcı, T. Kaniş, S. Duman, H. M. Tütüncü and G. P. Srivastava.

4) 27th European Conference on Surface Science (ECOSS 27), August 29 - September 3, (2010), Groningen, The Netherlands, 'Structural, electronic and phonon properties of (001) surfaces of HfC and NbC', S. Duman, T. Kaniş, S. Bağcı, H. M. Tütüncü, and G. P. Srivastava.

5) 26th European Conference on Surface Science (ECOSS 26), August 30 - September 4, (2009), Parma, Italy, 'Electronic structure and surface phonon modes of superconducting material NbC(001)', T. Kaniş, S. Bağcı, H. M. Tütüncü, S. Duman, G. P. Srivastava.

EK-3

**TÜBİTAK 108T542 NUMARALI PROJE KAPSAMINDA
TAMAMLANAN YÜKSEKLİSANS TEZLERİ**

- 1) E. Küçükdoğan, "TaC ve (001) Yüzeyinin Yapısal, Elektronik ve Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi", Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aralık 2011.
- 2) M. Kuru, "Vanadyum Karbür Kristalinin Titreşim ve Süperiletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi", Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs 2011.
- 3) G. Kurt, "Geçiş Metali Karbürlerinin Elastik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile İncelenmesi", Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran 2010.
- 4) B. G. Yalçın, "Geçiş Metali Karbürlerinin Yapısal, Elektronik ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile İncelenmesi", Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs 2010.

EK-4

**TÜBİTAK 108T542 NUMARALI PROJE KAPSAMINDA
DEVAM EDEN DOKTORA TEZLERİ**

1) T. Kamlş, "Geçiş Metali Karbürlerinin (001) Yüzeylerinin Atomik, Elektronik ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile İncelenmesi", Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Devam Ediyor.

**TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje No: 108T542
Proje Başlığı: Geçiş Metali Karbürlerinin ve (001) Yüzeylerinin Elektronik, Titreşim ve Elektron-Fonon Etkileşimi Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile Araştırılması
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Doç. Dr. Sadık BAĞCI (Yürütücü), Doç. Dr. Sıtkı DUMAN (Araştırmacı), Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ (Danışman)
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Esentepe Kampüsü, 54187 Serdivan / SAKARYA
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.09.2009 – 01.09.2012
Projede geçiş metali karbürlerinin (TiC, HfC, NbC, TaC, ZrC ve VC) hacim ve (001) yüzey özellikleri yoğunluk fonksiyon teorisi ile incelenmiştir. Öncelikle malzemelerin hacim özellikleri araştırılmıştır. Bunun yanı sıra NbC, TaC ve VC için süperiletkenlik özellikleri de incelenmiştir. Sonrasında malzemelerin yüzeyleri atomik, elektronik ve titreşim özellikleri başlıkları altında ayrı ayrı ele alınmıştır. NbC, TaC ve VC materyallerinin yüzey süperiletkenlik özellikleri de ilk olarak bu proje kapsamında araştırılmış ve tartışılmıştır.
Anahtar Kelimeler: Yoğunluk fonksiyon teorisi, geçiş metali karbürleri, yüzey fiziği, elektronik özellikler, dinamik özellikler, elektron-fonon etkileşimi
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> <small>Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.</small>
Projeden Yapılan Yayınlar: <ol style="list-style-type: none">“First-principles study of structural, electronic and dynamical properties of the ZrC(001)” T. Kamaş, S. Bağcı, H. M. Tütüncü, S. Duman, G. P. Srivastava, Appl. Surf. Sci. (gönderildi).“Surface phonons on the NbC(001) and TaC(001) surfaces”, S. Bağcı, H. M. Tütüncü, S. Duman, G. P. Srivastava, Phys. Rev. B, 85, 085437, 2012.“First-principles study of electronic and dynamical properties of the TaC(001)

surface”, H. M. Tütüncü, S. Bağcı, S. Duman, E. Küçükerođan, G. P. Srivastava
Diamond and Relat. Mat., 25, 19, 2012.

4. “Ab initio calculation of phonons in bulk HfC and the HfC(001)(1 x 1) surface”, S. Bağcı, T. Kamyş, H. M. Tütüncü, G. P. Srivastava, Phil. Mag., 91, 946, 2011.
5. “Ab initio calculation of phonons for bulk TiC and TiC(001)(1X1)”, T. Kamyş, S. Bağcı, H. M. Tütüncü, S. Duman, G. P. Srivastava, Phys. Rev. B, 80, 035405, 2009.

Proje Kapsamında uluslar arası Konferanslarda Sunulan Bildiriler:

1. The 7th International Conference on Advanced Materials, ROCAM 2012 August 28-31, 2012, Brasov, Romania.

'First-principles study of structural, electronic and dynamical properties of the ZrC(001) surface', T. Kamyş, S. Bağcı, H. M. Tütüncü, S. Duman, and G. P. Srivastava.

2. 22th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides (DIAMOND 2011), September 4-8, 2011, Garmish-Partenkirchen, Germany.

'First-principles study of electronic and dynamical properties of the TaC(001) surface', H. M. Tütüncü, S. Bağcı, S. Duman, E. Küçükerođan, and G. P. Srivastava.

3. The 1st International Symposium on Colloids and Materials, May 8-11, 2011, Amsterdam, The Netherlands.

'Theoretical investigations of surface phonon modes on the (001) surfaces of TiC and NbC', S. Bağcı, T. Kamyş, S. Duman, H. M. Tütüncü and G. P. Srivastava.

4. 27th European Conference on Surface Science (ECOSS 27), August 29 - September 3, 2010, Groningen, The Netherlands.

'Structural, electronic and phonon properties of (001) surfaces of HfC and NbC', S. Duman, T. Kamyş, S. Bağcı, H. M. Tütüncü, and G. P. Srivastava.

5. 26th European Conference on Surface Science (ECOSS 26), August 30 - September 4, 2009, Parma, Italy.

'Electronic structure and surface phonon modes of superconducting material NbC(001)', T. Kamyş, S. Bağcı, H. M. Tütüncü, S. Duman, G. P. Srivastava.

Ekte Bulunan “ARDEB Başarı Öyküsü Formu”, “Kazanımlar” Bölümünde Belirtilen Kriterlere Göre Proje Çıktılarının Başarı Öyküsü Niteliđi Taşıdığını Düşünüyorsanız “ARDEB Başarı Öyküsü Formu”nu doldurunuz.