



T.C.
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI M_2AX FAZİ BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL,
ELEKTRONİK, ANİZOTROPİK, ELASTİK VE ÖRGÜ
DİNAMİĞİ ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK
FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

İNANÇ YILMAZ

BURDUR, 2018

T.C.
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI M_2AX FAZİ BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL,
ELEKTRONİK, ANİZOTROPİK, ELASTİK VE ÖRGÜ
DİNAMİĞİ ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK
FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

İNANÇ YILMAZ

Danışman: Doç. Dr. Ülkü BAYHAN

BURDUR, 2018

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

İnanç YILMAZ tarafından Doç. Dr. Ülkü BAYHAN yönetiminde hazırlanan “**Bazı M₂AX Fazı Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik, Anizotropik, Elastik ve Örgü Dinamiği Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile İncelenmesi**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 02/11/2018

Prof. Dr. Yasemin ÖZTEKİN ÇİFTÇİ (Başkan)

Gazi Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı.....(İmza)

Doç. Dr. Ülkü BAYHAN (Jüri Üyesi)

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı(İmza)

Prof. Dr. Fatma GÖDE (Jüri Üyesi)

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı(İmza)

ONAY

Bu Tez, Enstitü Yönetim Kurulu'nun _____ Tarih ve _____ Sayılı Kararı ile Kabul Edilmiştir.

(İmza)

Doç. Dr. Ayşe Gül MUTLU GÜLMEMİŞ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum **“Bazı M_2AX Fazı Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik, Anizotropik, Elastik ve Örgü Dinamiği Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile İncelenmesi”** başlıklı bu tezin;

- Kendi çalışmam olduğunu,
 - Sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi,
 - Bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi,
 - Kullandığım verilerde değişiklik yapmadığımı,
 - Tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarımı ihlal edici bir davranışımın olmadığını,
 - Bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı,
 - Bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı,
- bildirir, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

02 / 11 / 2018

İnanç YILMAZ

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasını gerçekleştirmemi sağlayan ve tez çalışmalarım sırasında gösterdiği büyük ilgi, kıymetli bilgi birikimi ve tecrübeleri ile yol gösterici ve destek olan değerli Danışman Hocam Doç. Dr. Ülkü BAYHAN'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Araştırmalarım süresince aralıklı olarak misafir olduğum Orta Doğu Teknik Üniversitesi'ne, tez çalışmalarım süresince her konuda yardımcı ve çalışmalarına destek olan Dr. Öğr. Üyesi Gökhan SÜRÜCÜ'ye, Arş. Gör. Dr. Özge BAYRAKLI SÜRÜCÜ'ye ve Arş. Gör. Ayşenur GENCER'e,

Akademik gelişmemde katkısı olan Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fizik Bölümü'ne, Prof. Dr. Fatma GÖDE'ye, Prof. Dr. Serdar ÜNLÜ'ye, Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne, Enstitü Müdürü Doç. Dr. Ayşe Gül MUTLU GÜLMEMİŞ'e

Kıymetli bilgi birikimi ve ilgisi ile çalışmalarım sırasında destek olan Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Yasemin ÖZTEKİN ÇİFTÇİ'ye,

Üniversite hayatım boyunca bana her alanda destek olan Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi Matematik Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Sadık BAYHAN'a, Özgür Emrah ŞAHİN'e, Nazlı Tuğçe BAYTAROĞLU'na, Tugay ÇETİNKAYA'ya, Serhat DEMİRÖRS'e ve Erdoğan KAYNAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Eğitim hayatım boyunca maddi manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme de sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi' nin 0147-NAP12 ve 0362-NAP16 projeleriyle desteklenen bilgisayar ve yazılımla yapılmıştır.

Ab-initio hesaplamaları için destek alınan Ahi Evran Üniversitesi Ahilab HPC bilgisayar kümesine şükranlarımızı sunarız.

Yasemin ve Mehmet YILMAZ'a

Kasım, 2018

İnanç YILMAZ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGE DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL TEORİK BİLGİ.....	4
2.1. Kristal Yapı.....	4
2.2. Kristal Yapı Türleri.....	9
2.2.1. Sodyum Klorür (NaCl, B1)Yapı.....	9
2.2.2. Sezyum Klorür (CsCl, B2) Yapı.....	9
2.2.3. Çinko Sülfür (ZnS, B3) Yapı.....	10
2.2.4. Hekzagonal (Hexagonal Close Packed-HCP) Yapı.....	10
2.2.5. Paketleme Faktörü (ADF).....	11
2.3. Ters Örgü ve Brillouin Bölgesi (BZ).....	12
2.4. Yüksek Simetri Noktaları.....	15
3. TEMEL ÖZELLİKLER.....	19
3.1. Bulk Modülü(B).....	19
3.2. Elastik Sabitler(C_{ij}).....	21
3.3. Poisson Oranı(ν).....	25
3.4. Young Modülü(E).....	25
3.5. Kayma Modülü (Shear Modülü G).....	26
3.6. Zener Anizotropik Faktörü(A).....	26
3.7. Debye Sıcaklığı(θ_D).....	26
3.8. Oluşum Entalpisinin Hesaplanması(ΔH_f).....	28
3.9. Titreşimsel Özellikler.....	28
3.10. Fonon Durum Yoğunluğu.....	30
3.11 Termodinamik Özelliklerin Hesaplanması.....	31
3.12 VASP Paket Yazılımı.....	31
3.13 CASTEP Paket yazılımı.....	32
3.14 Quantum Espresso Yazılımı(PWscf).....	33
4. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ.....	35
4.1. Çok Cisim Problemi.....	35
4.2. Dalga Fonksiyonu Metotları.....	36
4.2.1. Hartree Metodu.....	36
4.2.2. Hartree-Fock (HF) Metodu.....	37
4.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları.....	39
4.3.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA).....	39
4.3.2. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA).....	39
4.3.3. Düzlem Dalgalar.....	40
4.3.4. Perdew-Burke-Ernzerhof Yaklaşımı (PBE).....	42
4.3.5. Pseudopotansiyel Metodu.....	43

4.4. VASP (Vienna Ab initio Simulation Package)	44
4.4.1. PAW Metodu (Projector-augmented wave method)	45
5. ARAŞTIRMA BULGULARI	49
5.1. Hesaplama Ayrıntıları.....	49
5.2. Yapısal Özellikler.....	50
5.3. Elektronik Özellikler	53
5.4. Elastik Özellikler.....	58
5.5. Anizotropik Özellikler.....	61
5.6. Titreşimsel Özellikler	75
5.6.1. Fonon Dispersiyon Eğrileri ve Durum Yoğunluğu	76
5.7. Termodinamik Özellikler.....	85
6. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	91
KAYNAKLAR.....	95
EKLER.....	102
ÖZGEÇMİŞ	104



ŞEKİL DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. MAX Fazlarının Elementleri	2
Şekil 2.1. Wigner – Seitz ilkel hücresi gösterimi a) Örgü noktaları gösterimi b) Merkez olarak seçilen örgü noktasından en yakın olan örgü noktalarına bir çizgi çizilir ve orta noktaları belirlenir. c) Orta noktala uzatılarak belirlenir. d) Oluşan en küçük paralelkenar Wigner – Seitz ilke hücresini tanımlar.	7
Şekil 2.2. Üç boyutta Wigner – Seitz hücresi gösterimi a) Cisim merkezli kübik yapı (bcc) b) Cisim merkezli kübik yapıya ait olan Wigner – Seitz hücresi c) Yüzey merkezli kübik yapı (fcc) d) Yüzey merkezli kübik yapıya ait olan Wigner – Seitz hücresi	8
Şekil 2.3. Sodyum klorür (NaCl, B1) yapı	9
Şekil 2.4. Sezyum Klorür (CsCl, B2) Yapı	10
Şekil 2.5. Çinko Sülfür (ZnS, B3) Yapı	10
Şekil 2.6. Hekzagonal (HCP) Yapı	11
Şekil 2.7. Ters uzaydaki iki boyutlu kare örgünün Brillouin Bölgesi	15
Şekil 2.8. Basit Kübik(SC) Yapı	15
Şekil 2.9. Yüzey Merkezli Kübik(FCC) Yapı	16
Şekil 2.10. Cisim Merkezli Kübik(BCC) Yapı	16
Şekil 2.11. Tetragonal Yapı	17
Şekil 2.12. Ortrombik Yapı	17
Şekil 2.13. Hekzagonal Yapı.....	18
Şekil 3.1. Bulk Modülü a) sıkıştırılan malzeme b) malzeme tepkisi	19
Şekil 4.1. Pseudopotansiyel ve dalga fonksiyonu	44
Şekil 5.1. MAX Faz bileşiklerinin yapısı	50
Şekil 5.2. Cr ₂ AlB'un Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu.....	53
Şekil 5.3. Cr ₂ PB'un Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu	54
Şekil 5.4. Cr ₂ SiB'un Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu	54
Şekil 5.5. Mo ₂ AlB'un Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu	55
Şekil 5.6. Mo ₂ PB'un Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu.....	55
Şekil 5.7. Mo ₂ SiB'un Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu.....	56
Şekil 5.8. W ₂ AlB'un Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu.....	56

Şekil 5.9. W_2PB 'un Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu.....	57
Şekil 5.10. W_2SiB 'un Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu.....	57
Şekil 5.11. Young Modülü, Lineer Sıkıştırılabilirlik, Kayma Modülü ve Poisson Oranı grafiksel gösterimi.....	62
Şekil 5.12. Cr_2AlB 'un lineer sıkıştırılabilirliği	63
Şekil 5.13. Cr_2AlB 'un Poisson Oranı	63
Şekil 5.14. Cr_2AlB 'un Kayma Modülü	63
Şekil 5.15. Cr_2AlB 'un Young Modülü	64
Şekil 5.16. Cr_2PB 'un lineer sıkıştırılabilirliği.....	64
Şekil 5.17. Cr_2PB 'un Poisson Oranı.....	64
Şekil 5.18. Cr_2PB 'un Kayma Modülü	65
Şekil 5.19. Cr_2PB 'un Young Modülü.....	65
Şekil 5.20. Cr_2SiB 'un lineer sıkıştırılabilirliği.....	65
Şekil 5.21. Cr_2SiB 'un Poisson Oranı.....	66
Şekil 5.22. Cr_2SiB 'un Kayma Modülü	66
Şekil 5.23. Cr_2SiB 'un Young Modülü.....	66
Şekil 5.24. Mo_2AlB 'un lineer sıkıştırılabilirliği.....	67
Şekil 5.25. Mo_2AlB 'un Poisson Oranı.....	67
Şekil 5.26. Mo_2AlB 'un Kayma Modülü.....	67
Şekil 5.27. Mo_2AlB 'un Young Modülü.....	68
Şekil 5.28. Mo_2PB 'un lineer sıkıştırılabilirliği	68
Şekil 5.29. Mo_2PB 'un Poisson Oranı	68
Şekil 5.30. Mo_2PB 'un Kayma Modülü.....	69
Şekil 5.31. Mo_2PB 'un Young Modülü	69
Şekil 5.32. Mo_2SiB 'un lineer sıkıştırılabilirliği	69
Şekil 5.33. Mo_2SiB 'un Poisson Oranı	70
Şekil 5.34. Mo_2SiB 'un Kayma Modülü.....	70
Şekil 5.35. Mo_2SiB 'un Young Modülü	70
Şekil 5.36. W_2AlB 'un lineer sıkıştırılabilirliği	71
Şekil 5.37. W_2AlB 'un Poisson Oranı	71
Şekil 5.38. W_2AlB 'un Kayma Modülü.....	71
Şekil 5.39. W_2AlB 'un Young Modülü	72
Şekil 5.40. W_2PB 'un lineer sıkıştırılabilirliği.....	72

Şekil 5.41. W_2PB 'un Poisson Oranı.....	72
Şekil 5.42. W_2PB 'un Kayma Modülü	73
Şekil 5.43. W_2PB 'un Young Modülü	73
Şekil 5.44. W_2SiB 'un lineer sıkıştırılabilirliği.....	73
Şekil 5.45 W_2SiB 'un Poisson Oranı.....	74
Şekil 5.46. W_2SiB 'un Kayma Modülü	74
Şekil 5.47. W_2SiB 'un Young Modülü.....	74
Şekil 5.48. Cr_2AlB 'un Fonon Dispersiyon Eğrileri ve Fonon Durum Yoğunluğu	76
Şekil 5.49. Cr_2PB 'un Fonon Dispersiyon Eğrileri ve Fonon Durum Yoğunluğu.....	77
Şekil 5.50. Cr_2SiB 'un Fonon Dispersiyon Eğrileri ve Fonon Durum Yoğunluğu.....	78
Şekil 5.51. Mo_2AlB 'un Fonon Dispersiyon Eğrileri ve Fonon Durum Yoğunluğu.....	79
Şekil 5.52. Mo_2PB 'un Fonon Dispersiyon Eğrileri ve Fonon Durum Yoğunluğu	80
Şekil 5.53. Mo_2SiB 'un Fonon Dispersiyon Eğrileri ve Fonon Durum Yoğunluğu	81
Şekil 5.54. W_2AlB 'un Fonon Dispersiyon Eğrileri ve Fonon Durum Yoğunluğu	82
Şekil 5.55. W_2PB 'un Fonon Dispersiyon Eğrileri ve Fonon Durum Yoğunluğu	83
Şekil 5.56. W_2SiB 'un Fonon Dispersiyon Eğrileri ve Fonon Durum Yoğunluğu.....	84
Şekil 5.57. Cr_2AlB 'un termodinamik özellikleri.....	85
Şekil 5.58. Cr_2SiB 'un termodinamik özellikleri	86
Şekil 5.59. Mo_2AlB 'un termodinamik özellikleri	86
Şekil 5.60. Mo_2PB 'un termodinamik özellikleri.....	87
Şekil 5.61. Mo_2SiB 'un termodinamik özellikleri.....	87
Şekil 5.62. W_2AlB 'un termodinamik özellikleri.....	88
Şekil 5.63. W_2SiB 'un termodinamik özellikleri	88
Şekil 5.64. Hesaplanan X-Işını kırınım spektrumları.....	89

ÇİZELGE DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüleri	5
Tablo 2.2. Kristal Sistemleri Hacim Formülleri	6
Tablo 2.3. Bazı Kristal sistemlerin atomik dolgu faktörleri (ADF).....	12
Tablo 3.1. Kristal Simetrilerine göre Born kararlılık koşulları	22
Tablo 5.1. M_2AB ($M = Cr, Mo, W; A = Al, P, Si$) MAX faz bileşikleri için hesaplanan örgü sabitleri (a ve c , Å) ve oluşum entalpisi (ΔH_f , eV/f. u.)	51
Tablo 5.2. M_2AB ($M = Cr, Mo, W; A = Al, P, Si$) MAX faz bileşikleri için hesaplanan örgü sabitleri (a ve c , Å), yoğunluk(ρ , g/cm ³), Wyckoff pozisyonu (z) ve oluşum entalpisi (ΔH_f , eV/f. u.)	52
Tablo 5.3. Hesaplanan Elastik Sabitleri (C_{ij} , GPa)	58
Tablo 5.4. Elastik Sabitlerden Hesaplanan Bulk modülü (B , GPa), Kayma modülü (G , GPa), Young modülü (E , GPa), Poisson oranı (ν) ve Sertlik (H_v , GPa)	59
Tablo 5.5 Young Modülü'nün (E_{max} ve E_{min} GPa), Lineer Sıkıştırılabilirliğin'in (β_{max} ve β_{min} TPa ⁻¹), Kayma Modülü'nün (G_{max} ve G_{min} GPa) ve Poisson Oranı'nın (ν_{max} ve ν_{min}) maksimum ve minimum değerleri	62
Tablo 5.6. Hesaplanan X-Işını kırınımı spektrumları için [002] yönelimindeki saçılma açıları	90
EK 1 – Tablo 5.4. Hesaplanan tüm bileşikler için Bulk (B_v, B_R , GPa) ve Kayma (G_v, G_R , GPa) modülünün Voight ve Reuss Değerleri	102
EK 2 – Tablo 5.5. Hesaplanan bütün bileşikler için kayma anizotropik faktörleri (A_1, A_2 ve A_3), sıkıştırma ve kayma işleminde anizotropi yüzdesi (A_B, A_G , %) ve evrensel anizotropi dizini (A^U)	103

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

a	:Örgü sabiti
A	:Zener Anizotropi Faktörü
ADF	:Atomik Dolgu Faktörü (Paketleme Faktörü)
a_{ij}	:kare matris
Al	:Alüminyum
As	:Arsenik
Au	:Altın
B	:Boron
B	:Bulk modülü
B'	:Bulk modülünün birinci türevi
bcc	:Cisim merkezli kübik yapı
b_{ij}	:Ters örgü birim vektörler
B_R	:Bulk modülünün alt limiti
B_V	:Bulk modülünün üst limiti
BZ	:Brillouin Bölgesi
C	:Karbon
Ce	:Seryum
C_{ij}	:Elastik sabit
Cl	:Klorür
Co	:Kobalt
Cr	:Krom
Cs	:Sezyum
Cu	:Bakır
DFT	:Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
E	:Young Modülü
fcc	:Yüzey merkezli kübik yapı
G	:Kayma (Shear) modülü
Ga	:Galyum
GGA	:Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (Generalized Gradient
Approximation)	
G_R	:Kayma (Shear) modülünün alt limiti

G_V	:Kayma (Shear) modülünün üst limiti
h	:Planck Sabiti
HCP	:Sıkı paketlenmiş altıgen yapı (Hexagonal Close Packed)
k_B	:Boltzmann sabiti
LDA	:Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation)
m	:Atomik kütle
Mn	:Mangan
Mo	:Molibden
N	:Nitrür
N	:Parçacık sayısı
Ni	:Nikel
P	:Basınç
P	:Fosfor
SC	:Basit kübik
Si	:Silikon
Sn	:Kalay
T	:Sıcaklık
Ti	:Titanyum
V	:Hacim
VASP	:Vienna Ab – inito Simulation Package
W	:İş
W	:Tungsten
Zn	:Çinko
θ_D	:Debye Sıcaklığı
σ_{ij}	:Zor tensörü
ν	:Poisson Oranı
ϕ	:Entropi
Ω	:İlkel birim hücre hacmi
Ω_{cell}	:Herhangi bir d boyutundaki hücrenin hacmi

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI M_2AX FAZI BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ANİZOTROPİK, ELASTİK VE ÖRGÜ DİNAMİĞİ ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

İnanç Yılmaz

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ülkü BAYHAN

Kasım, 2018

Bu tez çalışmasında M_2AB ($M = Cr, Mo, W; A = Al, P, Si$) MAX Faz Boron bileşiklerinin yapısal, elektronik, anizotropik elastik, örgü dinamiği ve termodinamik özellikleri Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) esas alınarak Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)'nın kullanıldığı VASP kaynak kodu ile araştırıldı. M_2AB ($M = Cr, Mo, W; A = Al, P, Si$) bileşiklerinin negatif oluşum entalpileri hesaplanarak bu bileşiklerin kararlı ve sentezlenebilir olduğu gösterildi. Örgü sabitleri (a), elastik sabitleri (C_{ij}), kayma modülü (G), Young modülü (E), Bulk modülü (B) ve Poisson oranı (ν) gibi temel fiziksel parametreler hesaplandı. Cr_2AlB ve Mo_2AlB kırılğan karakter göstermektedir ve bunun dışındaki tüm bileşikler sünek karakter göstermektedir. Bu özelliklere ek olarak M_2AB ($M = Cr, Mo, W; A = Al, P, Si$) bileşiklerinin, lineer sıkıştırılabilirliği, Poisson oranı, Young ve Shear modüllerinin anizotropik özellik gösterdiği belirlendi ve yön bağımlılığı grafikleri çizilerek iki ve üç boyutlu olarak görselleştirildi. Elde edilen elektronik bant yapıları ve durum yoğunlukları eğrileri incelendi ve bileşiklerin metalik karaktere sahip olduğu görüldü. M_2AB ($M = Cr, Mo, W; A = Al, P, Si$) bileşiklerinin fonon dispersiyon eğrileri ve ilgili eğrilerin durum yoğunlukları çizildi. Fonon dispersiyon eğrilerinden W_2PB ve Cr_2PB dışında diğer bileşiklerin dinamik olarak kararlı olduğu görüldü. Kullanılan yöntemin bu bileşiklerin özelliklerini başarılı biçimde tahmin ettiği görüldü. M_2AB ($M = Cr, Mo, W; A = Al, P, Si$) MAX Faz Bor bileşiklerinden olmayan W ve B katkılı bileşiklerin muhtemelen ilk çalışmasıdır ve gelecekteki çalışmalara yön verebilir. Hesaplamalar sonucu elde edilen verilerin deneysel çalışan araştırmacılar için güvenilir bir kaynak olarak dikkate alınacağı umulmaktadır.

Anahtar Kelimeler: MAX Fazları, elektronik özellikler, fononlar, mekanik özellikler, elastik özellikler, Boronlar

SUMMARY

M. Sc. Thesis

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRONIC, ANISOTROPIC, ELASTIC AND LATTICE DYNAMICS PROPERTIES OF SOME M_2AX PHASE COMPOUNDS BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY

İnanç YILMAZ

Burdur Mehmet Akif Ersoy University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Ülkü BAYHAN

November, 2018

In this study M_2AB ($M=Cr, Mo, W; A=Al, P, Si$) MAX Phase borides compounds structural, electronic, elastic, anisotropic elastic, lattice dynamical and thermodynamical properties have been using the first principles calculations. This calculation has been using the generalized gradient approximation (GGA) based on Density Functional Theory (DFT) with VASP licensed code. Basic physical parameters such as elastic constants (C_{ij}), Shear modulus (G), Young's Modulus (E), Bulk Modulus (B) and Poisson's Ratio (ν) were calculated by VASP. The negative formation enthalpy (ΔH_f) calculated for all compounds shown that the compounds were stable and synthesizable. As a result of the calculations, M_2AB ($M=Cr, Mo, W; A=Al, P, Si$) compounds have ionic bonding character. In addition Cr_2AlB and Mo_2AlB shown brittle characters but other compounds shown ductile character. Anisotropic properties for M_2AB ($M=Cr, Mo, W; A=Al, P, Si$) compounds were calculated and visualized. Linear compressibility was found to be spherical in xy plane but the other planes it was observed anisotropic behaviour. The other anisotropic properties such as Young's modulus, shear modulus and Poisson's Ratio were observed related to direction. M_2AB compounds for the obtained electronic band structures and density of states have metallic character. The phonon dispersion curves and the density of states were plotted for M_2AB ($M=Cr, Mo, W; A=Al, P, Si$) compounds. It is probably the first study of compounds with W and B additives that are not boron compounds and may guide future studies. It is hoped that the data obtained as a result of the calculations will be considered as a reliable source for experimental researchers.

Keywords: MAX Phases, electronic properties, phonons, mechanic properties, elastic properties, Borides

1. GİRİŞ

MAX Fazı bileşikler altmışlı yıllarda yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan, kristal yapı özelliklerinin katmanlı yapıda olması nedeniyle incelenmesi gereken öncelikli öneme sahip yüksek sıcaklık bileşikler ailesidir. Bu bileşikler yüksek ergime sıcaklığına sahip, yüksek termal şok direnci, sürtünme ömrü, üstün termal yorulma dayanımı ve oksitlenmeye direnci ile seramik benzeri sertlik davranışı sergileyen malzeme olarak bu gruba öne çıkaran ilgi çekici yapıları nedeni ile önem kazanmıştır. Bu bileşikler uzay ve havacılık sektöründe, kesici takım tezgahları üretimi ve ısı elemanları sektöründe yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. MAX Fazı alaşımları endüstriyel uygulamalarda katı blok halinde, toz, köpük ve kaplama malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Bu alaşımlar nano katmanlı kompozit olarak ta bilinmektedir. Yüksek sıcaklık malzemesi olan bu bileşikler katmanlı yapı sergilediğinden metal-seramik özelliklerini birlikte içeren üstün özellikli nadir bileşikler sınıfındadır ve ticari uygulamalarda patentli yüksek maliyetli malzeme olarak sunulmaktadır.

Teknolojik gelişmelerden dolayı araştırmacıların malzeme ihtiyacı günden güne artan bir ivme kazanmaktadır. Bu sayede artan malzeme ihtiyacını karşılamak için mevcut araştırma alanı malzeme bilgisi yetersizliklerinin giderilmesi için, hem de yüksek sıcaklık malzeme kararlılıklarının saptanması nedeni ile teorik hesaplamalar oldukça önem kazanmaktadır. Yükselen bilgisayar teknolojisinin de desteğiyle eskiye nazaran teorik çalışmalarda bir artış görülmektedir. Araştırmacıların ilgisini çeken bu artış sayesinde yeni ve güçlü hesaplama teknikleri geliştirildi. Ab – initio metot bu tekniklerden biridir ve hiçbir veriye ihtiyaç duymadan malzemelerin özelliklerini deneysel sonuçlarla uyumlu bir şekilde doğru olarak hesaplar.

Bu tez çalışmasında M_2AB ($M = Cr, Mo, W; A = Al, P, Si$) bileşiklerinin çeşitli fiziksel özellikleri ab – initio metoduyla hesaplandı.

1960'lı yılların sonlarına doğru yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda kullanılmaya başlamıştır. Katmanlı bileşikler olarak da bilinen bu bileşiklerin gücü kristal yapılarından gelmektedir.

$M_{n+1}AX_n$ ($n=1, 2, 3$) formülüne sahip olan MAX Faz bileşikler iyonik kovalent ve metalik bağlara sahiptir. Bu durum onlara yeni benzersiz özellikler katar (Sürücü vd., 2016; Barsoum ve El-Raghy, 2001) MAX Faz bileşikler hekzagonal kristal yapıya sahiptir.

Burada *M* bir geçiş metalidir. (Titanyum, Molibden, Tungsten, Zirkonyum gibi) *A* *A* grubu elementidir (Alüminyum, Silisyum, Galyum gibi). *X* ise karbon veya nitrojendir (Barsoum ve El-Raghy, 2001). Şekil 1.1’de MAX Faz elementleri periyodik tabloda gösterilmiştir. Yıldızlı (*) olan elementler MAX Faz ailesine katılabilecek bileşik oluşturma potansiyeli araştırılan elementlerdir.

hydrogen 1 H																	helium 2 He 4.0026
lithium 3 Li	beryllium 4 Be											boron 5 B *	carbon 6 C	nitrogen 7 N	oxygen 8 O	fluorine 9 F	neon 10 Ne
sodium 11 Na	magnesium 12 Mg											aluminium 13 Al	silicon 14 Si	phosphorus 15 P	sulfur 16 S	chlorine 17 Cl	argon 18 Ar
potassium 19 K	calcium 20 Ca	scandium 21 Sc	titanium 22 Ti	vanadium 23 V	chromium 24 Cr	manganese 25 Mn	iron 26 Fe	cobalt 27 Co	nickel 28 Ni	copper 29 Cu	zinc 30 Zn	gallium 31 Ga	germanium 32 Ge	arsenic 33 As	selenium 34 Se 32.065	bromine 35 Br	krypton 36 Kr
rubidium 37 Rb	strontium 38 Sr	yttrium 39 Y	zirconium 40 Zr	niobium 41 Nb	molybdenum 42 Mo	technetium 43 Tc	ruthenium 44 Ru	rhodium 45 Rh	palladium 46 Pd	silver 47 Ag	cadmium 48 Cd	indium 49 In	tin 50 Sn	antimony 51 Sb	tellurium 52 Te	iodine 53 I	xenon 54 Xe
caesium 55 Cs	barium 56 Ba	57 - 71 La - Lu	hafnium 72 Hf	tantalum 73 Ta	tungsten 74 W *	rhenium 75 Re	osmium 76 Os	iridium 77 Ir	platinum 78 Pt	gold 79 Au	mercury 80 Hg	thallium 81 Tl	lead 82 Pb	bismuth 83 Bi	polonium 84 Po	astatine 85 At	radon 86 Rn
francium 87 Fr	radium 88 Ra	89 - 103 Ac - Lr	rutherfordium 104 Rf	dubnium 105 Db	seaborgium 106 Sg	bohrium 107 Bh	hassium 108 Hs	meitnerium 109 Mt	darmstadtium 110 Ds	roentgenium 111 Rg							

Şekil 1.1. MAX Fazlarının Elementleri

MAX Faz bileşikleri yüksek işlenebilirliğe, iyi elektriksel ve elektronik iletkenliğe termal şoklara karşı dirençli, oldukça düşük ağırlığa, kimyasal stabiliteye ve yüksek ısı direncine sahip olan hem metalik hem de seramik özelliklere sahiptir. Bu özellikler nedeniyle endüstriyel uygulamalarda çok kullanılırlar. MAX Fazları aşınma ve korozyona dirençli kaplamalar (Lange vd., 2007), süperiletken malzemeler (Shein ve Ivanovskii, 2011) ve nükleer sanayi (Gence ve Sürücü, 2018) gibi yüksek teknoloji gerektiren uygulama alanlarında kullanılmaktadır.

MAX Fazları bileşiklerinin üç farklı atomu vardır. Bu atomların kombinasyonu çok sayıda olasılığa yol açar. Bu zamana kadar yaklaşık 60 faz sentezlendi. (Sun vd., 2005) MAX Fazları için sentezlenen fazlar çoğunlukla $n = 1$ olan 211 fazıdır. Ayrıca Ti_2AlC ve Ti_3SiC_2 bileşikleri en çok çalışılan ve en iyi bilinen materyallerdir (Liao vd., 2009; Ghebouli vd., 2015; Wu vd., 2007; Wang ve Zhou, 2004; Ghebouli vd., 2011). Son zamanlarda MAX Faz ailesinden yeni materyaller ve yeni kombinasyonlar literatürde ele alınmıştır. En ilginç ve ilgi çekici değişikliklerden bir tanesi *X* atomunda *Nitrür* ve *Karbür* yerine *Boron* 'un kullanılmasıdır (Aydın, 2015; Khazaei vd., 2014; Sürücü, 2018). Bu şekilde MAX Fazlarının

boritleri araştırmacılar tarafından ilgi çeken ilginç bir konu haline geldi. Ancak literatürdeki *Boron* içeren çalışmalar *nitritür* ve *karbitürün* aksine fazla değildir. Bu nedenle bu tez çalışmasında M_2AB ($M = Cr, Mo, W; A = Al, P, Si$) bileşiklerinin kullanıldığı M_2AB araştırılmıştır. Literatürde *Boron* içeren çalışmaların eksikliğinden dolayı bazı bileşikler *nitritür* ve *karbitür* içeren bileşiklerle kıyaslandı (Barsoum ve Radovic, 2011; Sun vd., 2005; Liao vd., 2009; Ghebouli vd., 2015; Wang ve Zhou, 2004; Ghebouli vd., 2011; Aydın, 2015; Khazaei vd., 2014; Sun, 2011; Cui vd., 2012).

Bu alışmada MAX Fazlarının M_2AB ($M = Cr, Mo, W; A = Al, P, Si$) bileşiklerinin boritleri için üç M ve üç A kombinasyonu ab – initio hesaplamaları ile araştırılmıştır. M_2AB ($M = Cr, Mo, W; A = Al, P, Si$) bileşiklerinin yapısal özellikleri, elektronik özellikleri, elastik özellikleri, titreşimsel özellikleri ve termodinamik özellikleri ayrıntılı olarak Bölüm 5’te sunuldu. Endüstriyel uygulamalar açısından çok önemli olan sertlik ve stabilite gibi bileşiklerin mekanik özelliklerini göstermek için bu bölümde açıklandı. Hesaplama ayrıntıları Bölüm 5.1’de sunuldu. Daha sonra fonon dispersiyon eğrileri ve ilgili fazların termal özellikleri analiz edildi. Bölüm 6’da ise Sonuç ve Öneriler tartışıldı.

2. TEMEL TEORİK BİLGİ

2.1. Kristal Yapı

Üç boyutta belirli bir düzen oluşturarak bir araya gelen homojen yapıların oluşturduğu sisteme kristal yapı denir. Kristal yapı içinde bulunan atomları noktasal olarak işaretleyecek olursak, üç boyutlu kristal bir kafes oluşturur. Bu üç boyutlu kafese *örgü* (Durlu, 1992) adı verilir. Örgüdeki birbirinin aynısı olan atom veya molekül gruplarına *baz* denir. Üç boyutta oluşan bu homojen sistemin her bir noktasına baz yerleştirilerek kristal yapı oluşturulabilir.

Kristal yapı = Örgü + Baz

şeklinde tanımlanabilir.

Temel öteleme vektörleri $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ile tarif edilen örgü üzerinde atomların veya molekül gruplarının düzenlenmesiyle üç boyutlu bir kristal oluşturulur. Bu düzenleme ile kristal yapı tüm bakış açısına göre aynı olması beklenir. Yani α gibi bir noktanın matematiksel konumu,

$$\alpha = N_1 \vec{a}_1 + N_2 \vec{a}_2 + N_3 \vec{a}_3 \quad (2.1)$$

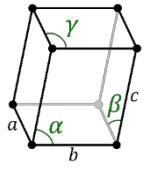
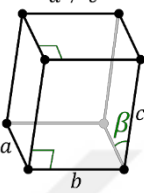
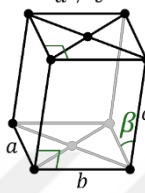
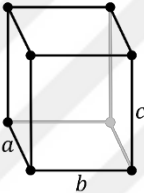
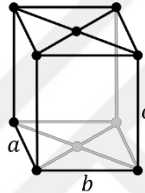
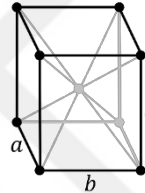
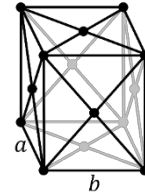
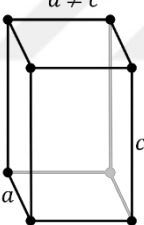
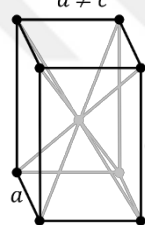
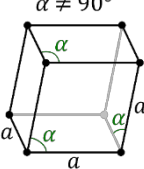
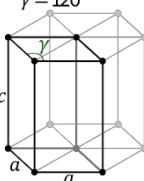
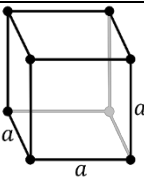
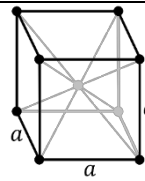
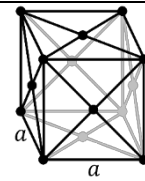
olmalıdır. α' noktasının matematiksel konumu da α noktasıyla aynı olmalıdır.

$$\alpha' = \alpha + (N_1 \vec{a}_1 + N_2 \vec{a}_2 + N_3 \vec{a}_3) \quad (2.2)$$

Burada N_1, N_2 ve N_3 her değeri alabilen üç tam sayı $(N_1 \vec{a}_1 + N_2 \vec{a}_2 + N_3 \vec{a}_3)$ ise öteleme vektörüdür (Kittel, 1996).

Kristalin bütün özelliklerini taşıyan en küçük yapıtaşına *birim hücre* denir. Söz konusu hücre üç boyutta \vec{a}_1, \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 eksenlerinin tanımladığı paralelkenar prizmayla belirlenir. Birim hücre boyutları $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ ve arasındaki açılar (α, β, γ) ortaya konulduğunda kristalleri yedi ana grupta temsili mümkündür. Bu yedi birim hücrenin farklı pozisyonlarında ve açılardaki diğer noktaların bulunmasıyla oluşturulan bu on dört çeşit örgüye Bravais örgüsü adı verilir (Durlu, 1992; Kittel, 1996). Aşağıdaki Tablo 2.1'de bu yedi kristal sistemi ve bunların Bravais örgüleri görülmektedir.

Tablo 2.1. Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüleri (Kittel, 1996)

Sistem		Basit	Taban Merkezli	Cisim Merkezli	Yüzey Merkezli
Triklinik					
Monoklinik		$\beta \neq 90^\circ$ $a \neq c$ 	$\beta \neq 90^\circ$ $a \neq c$ 		
Ortorombik		$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 
Tetragonal		$a \neq c$ 		$a \neq c$ 	
Hekzagonal	Rombohedral	$\alpha \neq 90^\circ$ 			
	Hekzagonal	$\gamma = 120^\circ$ 			
Kübik					

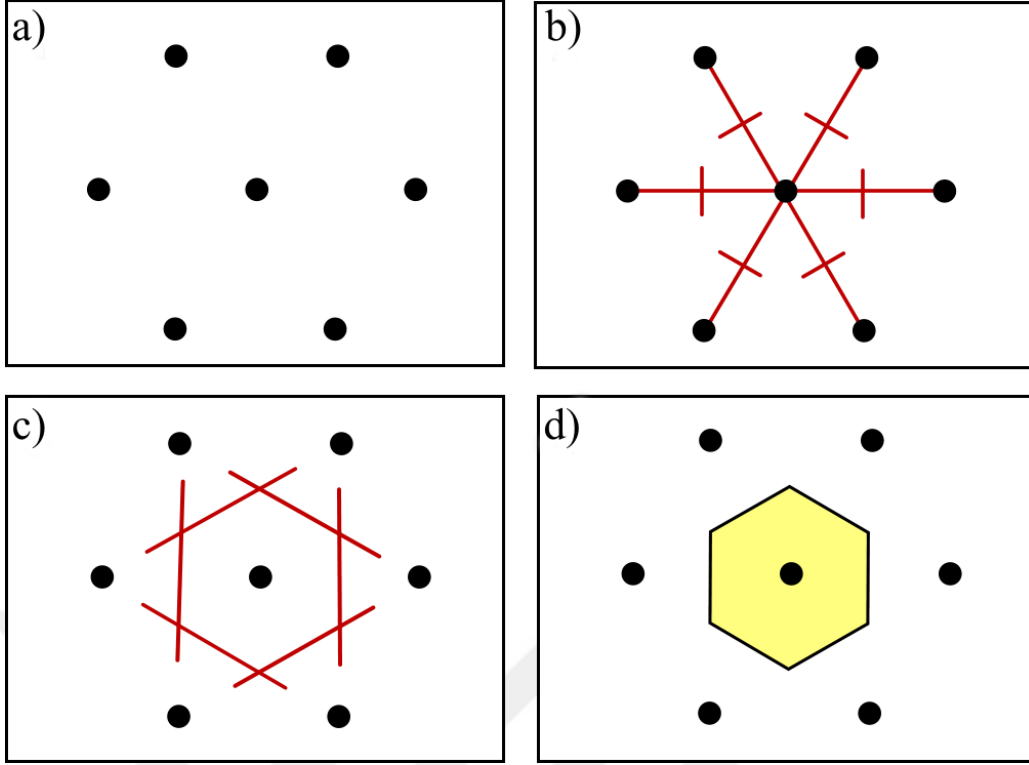
İlkel hücre, aynı zamanda hacmi en küçük sahip olan hücredir ve aşağıdaki denklem ile ifade edilebilir. Kristal öteleme vektörü sayesinde tüm uzay doldurulur. Bütün kristal sistemleri ve Bravais örgülerinin hacimleri aşağıdaki Tablo 2.2’de verilmiştir.

$$\Omega = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (2.3)$$

Tablo 2.2. Kristal Sistemleri Hacim Formülleri (Kittel, 1996)

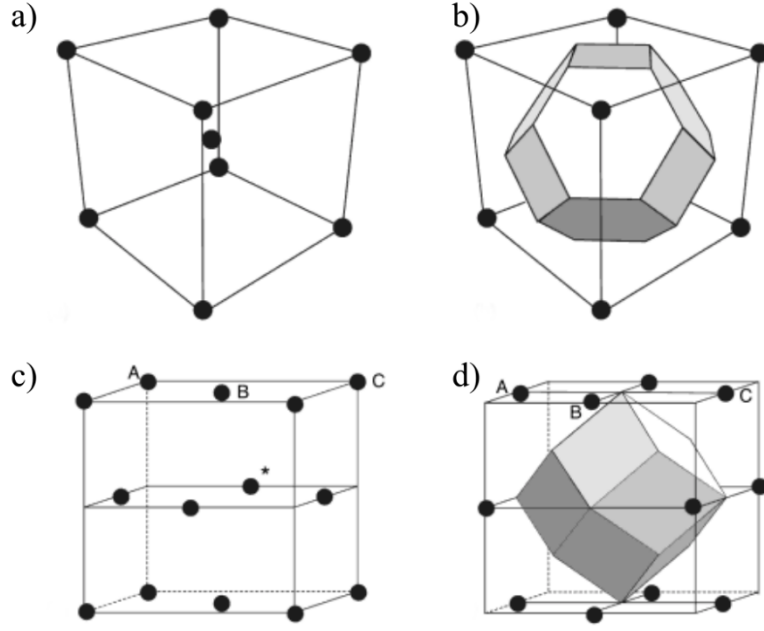
Sistem	Hacim	
Kübik	$V = a^3$	
Tetragonal	$V = a^2c$	
Hekzagonal	Rombohedral	$V = a^3\sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha}$
	Hekzagonal	$V = a^2c \sin 60$
Trigonal	$V = a^2c \sin 60$	
Ortorombik	$V = abc$	
Monoklinik	$V = abc \sin \beta$	
Triklinik	$V = abc\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$	

İlkel hücre türleri içinde en sık kullanılan Wigner – Seitz ilkel hücrelidir. Genel olarak Wigner – Seitz ilkel hücresi, merkez seçilen nokta ile diğer örgü noktalarını birleştiren vektörlerin orta noktasından inilen dikmelerle sınırlanan en küçük çok yüzlü alan olarak tanımlanmaktadır (Hook ve Hall, 1999). Wigner – Seitz hücresinin 2 boyuttaki gösterimi Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Wigner – Seitz ilkel hücresi gösterimi a) Örgü noktaları gösterimi b) Merkez olarak seçilen örgü noktası ile en yakın diğer örgü noktalarını birleştiren çizgilerin orta dikmelerin kapattığı alan olarak seçilir. c) Orta noktala uzatılarak belirlenir. d) Oluşan en küçük paralelkenar Wigner – Seitz ilkel hücresini tanımlar.

Üç boyutta Wigner – Seitz hücresi merkez seçilen noktadan itibaren öteleme vektörlerinden inilen orta dikme düzlemleri ile sınırlı bölge olarak tanımlanmaktadır. Bazı üç boyutta kübik yapılar için Wigner – Seitz hücre gösterimleri Şekil 2.2’de verilmiştir. Üç boyutta seçilen bu hücrenin özelliği, hesaplamalarda seçilen merkez örgü noktası ile en yakın örgü noktalarından oluşan tek hücre olmasıdır. Buna ek olarak Wigner – Seitz hücresi ilkel ötelemelerden bağımsız olup Bravais örgüsünün tüm özelliklerine sahip olması nedeniyle teorik çalışan araştırmacılar tarafından çok kullanışlı bulunur.



Şekil 2.2. Üç boyutta Wigner – Seitz hücresi gösterimi a) Kübik yapıda cisim merkezli (bcc) b) Kübik yapıya ait cisim merkezli Wigner – Seitz hücresi c) Kübik yüzey merkezli yapı (fcc) d) Kübik yüzey merkezli yapıya ait olan Wigner – Seitz hücresi(Kittel, 1996)

İlkel vektörlerin bir kare matris seti ile tanımlanması, düzenli denklem setleri türetmek için gereklidir. Bu durum $a_{ij} = (a_i)_j$ şeklinde tanımlanan kare matris ile ifade edilebilir; burada i ilkel vektörü ve j Kartezyen bileşeni göstermektedir.

Bu ilkel hücrelerin ötelenmesiyle tüm boşlukların doldurulması nedeni ile tüm ilkel hücrelerin hacmi aynı olmalıdır. Eğer Ω_{cell} d uzunluk boyutunda olmak üzere, herhangi bir d boyutundaki hacim olarak tanımlanırsa $\Omega_{cell} = |a_1|(d = 1); |a_1 \times a_2|, (d = 2);$ ve $|a_1 \cdot (a_2 \times a_3)|, (d = 3)$ olarak alınabilir (Martin, 2004). Herhangi bir boyut için a matrisinin determinantı bu denklemler genelleştirilerek oluşturulabilir.

$$\Omega_{cell} = \det(a) = |a| \quad (2.4)$$

2.2. Kristal Yapı Türleri

Atomların dizilim geometrisine göre değişen pek çok kristal tipi mevcuttur. Bu dizilimlere bağlı olarak kristalin ve de katının fiziksel özellikleri değişebilir. Bundan dolayı bu yapılar hakkında bilgi sahibi olmak çok önemlidir (Dikici, 1993). Bu kısımda tez çalışmasında kullanılan ve en çok bilinen kristallerin yapıları tanıtılmıştır.

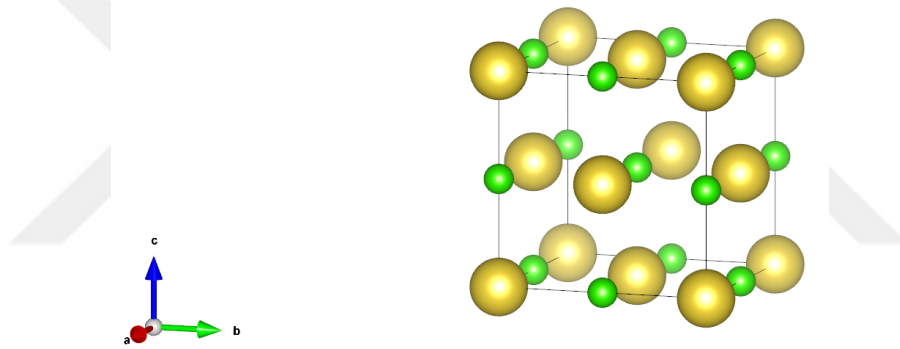
2.2.1. Sodyum Klorür (NaCl, B1) Yapı

Uzay grubu $Fm\bar{3}m$ (Space Group = 225) olan sodyum klorür yapı örgüsü nedeniyle yüzey merkezli kübik yapıda olup her bir atomun öteki cinsten 6 tane en yakın komşusu vardır. Bu yapının koordinatları aşağıdaki biçimde gösterilebilir.

0.00 0.00 0.00

0.50 0.50 0.50

Aşağıdaki Şekil 2.3.'de sodyum klorür yapı gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Sodyum klorür yapı (Sürücü, G., <http://lattice.gokhansurucu.info/>)

En çok bilinen örnekleri AgCl, CsCl MgO, NaBr NaCl KBr, PbS, ZnS bileşikleridir.

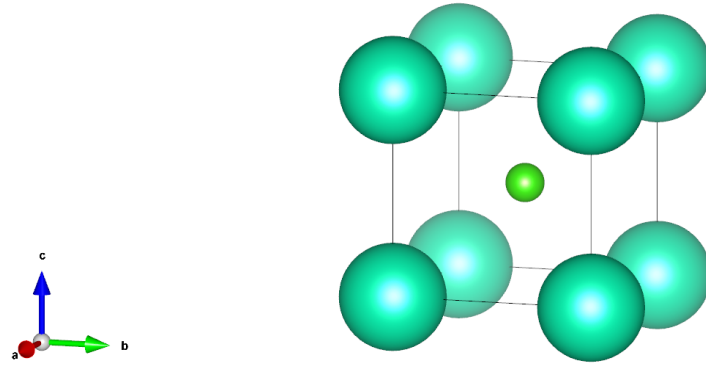
2.2.2. Sezyum Klorür (CsCl, B2) Yapı

Uzay grubu $Pm\bar{3}m$ (Space Group = 221) olan sezyum klorür yapı örgüsü nedeniyle basit kübik yapıda olup her bir atomun öteki cinsten 8 tane en yakın komşusu vardır. Bu yapının koordinatları aşağıdaki biçimde gösterilebilir.

0.00 0.00 0.00

0.50 0.50 0.50

Aşağıdaki Şekil 2.4.'de sodyum klorür yapı gösterilmiştir. Bu yapının çok bilinen örnekleri CsCl, CsBr, AlCo, AgZn, GaCe₃ ve AlCe₃ bileşikleridir.



Şekil 2.4. Sezyum Klorür Yapı (Sürücü, G., <http://lattice.gokhansurucu.info/>)

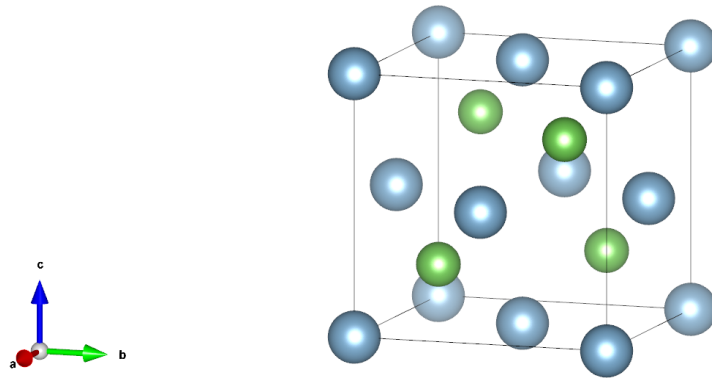
2.2.3. Çinko Sülfür (ZnS, B3) Yapı

Uzay grubu $Pm\bar{3}m$ (Space Group = 216) olan sezyum klorür yapı örgüsü nedeniyle yüzey merkezli kübik yapıda olup her bir atomun öteki cinsten 4 tane en yakın komşusu vardır. Bu yapının koordinatları aşağıdaki biçimde gösterilebilir.

0.00 0.00 0.00

0.25 0.25 0.25

Aşağıdaki Şekil 2.5.'de sodyum klorür yapı gösterilmiştir. Bu yapının çok bilinen AlAs, BN, GaAs ve GaP bileşikleridir.



Şekil 2.5. Çinko Sülfür Yapı (Sürücü, G., <http://lattice.gokhansurucu.info/>)

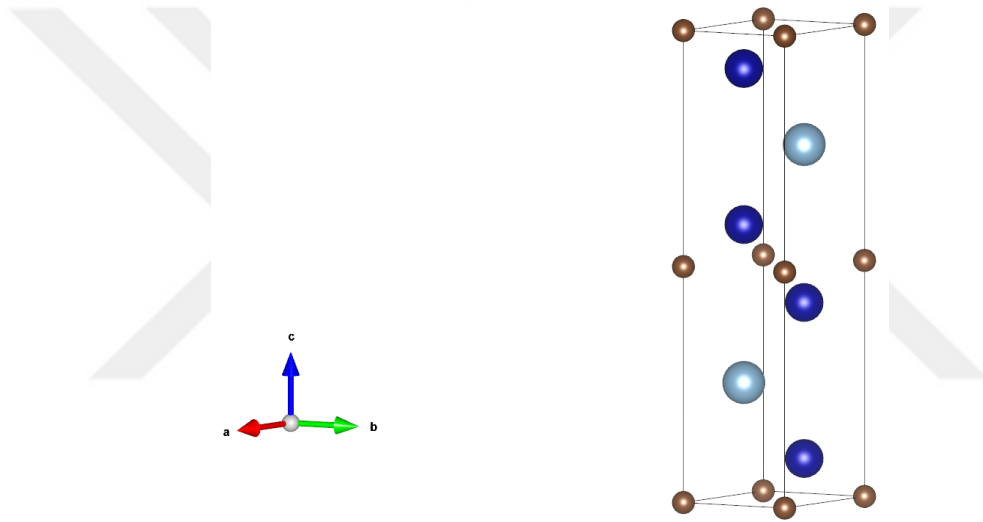
2.2.4. Hekzagonal (Hexagonal Close Packed – HCP) Yapı

Uzay grubu $P6_3/mmc$ (Space Group = 194) olan hekzagonal yapı paralelkenarların köşelerine bulunan atomlar bu kristalin örgüsünün hekzagonal olduğunu göstermektedir. Örgüsü sebebiyle ilkel birim hücresinden 4 tane atom vardır. Bu kristal yapısının diğer yapılardan farkı adından anlaşılacağı üzere paketleme faktörünün yüksekliğinden

gelmektedir. Eşit büyüklüğe sahip kürelerle oluşturulan üç boyutlu olarak paketlenen en yüksek yoğunluktaki birim hacmi ifade etmek için paketleme faktörü gündeme gelir. Şekil 2.6.'da kristal yapısı gösterilmiştir. Bu atomların koordinatları aşağıdaki biçimde gösterilebilir

0.00 0.00 0.00
0.25 0.25 0.50
0.33 0.67 0.25
0.67 0.33 0.75

Kaya tuzunun kristal yapısına yakındır. Bu tez çalışmasına konu olan materyaller de bu uzay grubundandır. AuSn, CuSn, NiSn, MnAs, M₂AB (M=Cr, Mo, W) ve (A=Al, P, Si) bu kristal yapısına örnek verilebilecek bileşiklerdir.



Şekil 2.6. Hekzagonal (HCP) Yapı (Sürücü, G., <http://lattice.gokhansurucu.info/>)

2.2.5 Paketleme Faktörü (ADF)

Kristalografide atomik paketleme faktörü ya da atomik dolgu faktörü (ADF) bir kristalde atomların dizilişinin sıklığını ifade eder. Boyutsuz bir orandır her zaman 1'den küçüktür. Atomik sistemlerde, kural gereği atomların sert küreler olduğu varsayılarak belirlenir. Kürelerin yarıçapı atomların üst üste gelmemesi için maksimum değer olarak alınır. Denklem 2.5.'deki formülle hesaplanır.

$$ADF = \frac{N_{atom} V_{atom}}{V_{unit\ cell}} \quad (2.5)$$

Denklem 2.5’de N_{atom} atom sayısını, V_{atom} atomların hacmini ve $V_{unit\ cell}$ ifadesi ilkel birim hücrenin hacmini ifade eder. Tablo 2.3’de bazı kristal yapılarının atomik dolgu faktörü verilmiştir.

Tablo 2.3. Bazı Kristal sistemlerin atomik dolgu faktörleri

Sistem	Atomik Dolgu Faktörü (ADF)
Hekzagonal (HCP)	0.74
Yüzey merkezli kübik (fcc)	0.74
Cisim merkezli kübik (bcc)	0.68
Basit Kübik	0.52
Elmas Yapı	0.34

2.3. Ters Örgü ve Brillouin Bölgesi (BZ)

Kristalde bulunan her bir atom için elektron yoğunluğu, atom başına düşen elektron sayısına, bağlanma türüne ve örgü yapısına bağlıdır. Üç boyutlu uzayda her bir ilkel birim hücredeki aynı elektron yoğunluklu bir kristal için bir $f(r)$ fonksiyonu ile alınarak;

$$f(r) = f(r + T(n_1 + n_2 + n_3)) \quad (2.6)$$

denklem 2.6.’da verilen T bir ötelemeyi gösterir ve öteleme denklemi

$$T(n) = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.7)$$

şeklindedir. Ters uzayda tanımlanan q dalga vektörü içeren periyodik fonksiyon, Fourier bileşenlerinin kullanıldığı Fourier dönüşümü ile tanımlanabilir. Fourier dönüşümü denklem 2.8’de gibi gösterilmiştir.

$$f(q) = \frac{1}{\Omega_{kristal}} \int_{\Omega_{kristal}} dr f(r) \exp(iq \cdot r) \quad (2.8)$$

Fourier bileşenleri, periyodik $\Omega_{kristal}$ kristali $N_{hücre} = N_1 \times N_2 \times N_3$ şeklinde sınırlandırılırsa işlemler oldukça kolaylaşır. Her bir bileşenin Born – Von Karmen (Ashcroft vd., 1976; Leighton, 1948) periyodik sınır şartlarını sağlamak zorundadır.

$$\exp(iq \cdot N_1 a_1) = \exp(iq \cdot N_2 a_2) = \exp(iq \cdot N_3 a_3) = 1 \quad (2.9)$$

Her bir ilkel a_i vektörü için q , n tam sayı olmak üzere $q \cdot a_i = 2\pi \frac{n}{N_i}$ 'i denklemi yazılabilir. Bu denklemi sağlayan vektörler seti sınırlanmış hale gelir. Hacim ($\Omega_{kristal}$) çok büyürse son ifade sınır şartlarının seçiminden bağımsız olur. Sonuçlar sınırlandırılmış durumların seçiminden bağımsız olacağı için periyodik fonksiyon şu şekilde yazılmalıdır:

$$\begin{aligned} f(q) &= \frac{1}{\Omega_{kristal}} \sum_{n_1, n_2, n_3} \int_{\Omega_{hücre}} dr f(r) e^{iq \cdot (r + T(n_1, n_2, n_3))} \\ &= \frac{1}{N_{hücre}} \sum_{n_1, n_2, n_3} e^{iq \cdot T(n_1, n_2, n_3)} \frac{1}{\Omega_{hücre}} \times \int_{\Omega_{hücre}} dr f(r) e^{iq \cdot r} \\ &= \frac{1}{N_{hücre}} \prod_i \sum_{n_i} e^{iq \cdot (n_i \times a_i)} \frac{1}{\Omega_{hücre}} \times \int_{\Omega_{hücre}} dr f(r) e^{iq \cdot r} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Bütün örgü noktaları üzerinden alınan toplam, tüm T öteleme vektörleri için $q \cdot T(n_1, n_2, n_3, \dots) = 2\pi n$ dışında kalan bütün q 'lar için sıfır olur. $T(n_1, n_2, n_3), a_i$ ilkel ötelemelerinin tam katları olduğuna göre $q \cdot a_i = 2\pi n$ yazılabilir. Bu şartı gerçekleyen q bileşenler seti kullanılırsa *ters örgü* oluşur. b_i ($i = 1, \dots, d$), ilkel öteleme vektörlerinin ters vektörleri olarak alınır

$$b_i \cdot a_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.11)$$

$f(r)$ 'nin sıfırdan farklı Fourier bileşeni şartı ($q=G$) sağlanmış olur. Ters örgü uzayının örgü vektörü G ile gösterilmiştir.

$$G(m_1, m_2, m_3) = m_1 b_1 + m_2 b_2 + m_3 b_3 \quad (2.12)$$

G ters örgü vektörleri için periyodik Fourier dönüşümü,

$$f(G) = \frac{1}{\Omega_{kristal}} \int_{\Omega_{kristal}} dr f(r) \exp(iG \cdot r) \quad (2.13)$$

olarak yazılabilir. Burada ilkel birim vektörlerde olduğu gibi $b_{ij} = (b_i)_j$ bir kare matris tanımlanır ilkel vektörler Denklem 2.14'deki gibi birbirlerine bağlı olur.

$$b^T a = 2\pi \mathbf{1} \rightarrow b = 2\pi(a^T)^{-1} \quad \text{veya} \quad a = 2\pi(b^T)^{-1} \quad (2.14)$$

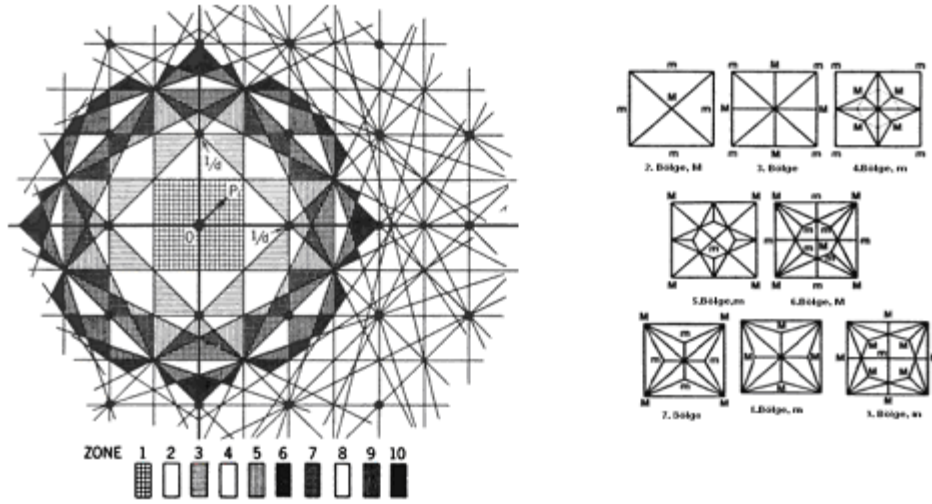
a_i ve b_i vektörlerinin birbirleri arasında daha yaygın olarak kullanılan denklemler de mevcuttur. b_1 , b_2 ve b_3 için denklem 2.15'de verilen bağıntılarda kullanılabilir.

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{|a_1 \cdot (a_2 \times a_3)|}, \quad b_2 = 2\pi \frac{a_1 \times a_3}{|a_1 \cdot (a_2 \times a_3)|}, \quad b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{|a_1 \cdot (a_2 \times a_3)|} \quad (2.15)$$

Ters örgüdeki herhangi bir ilkel hücrede Bravais örgüsü için kullanılan metotla hesaplanır. Bu hacim birinci Brillouin bölgesinin hacmidir. Herhangi bir d boyutu için hacim bağıntısı Denklem 2.4'e benzer biçimde denklem 2.16'da verilmiştir.

$$\Omega_{BZ} = \det(\mathbf{b}) = |\mathbf{b}| = \frac{(2\pi)^d}{\Omega_{cell}} \quad (2.16)$$

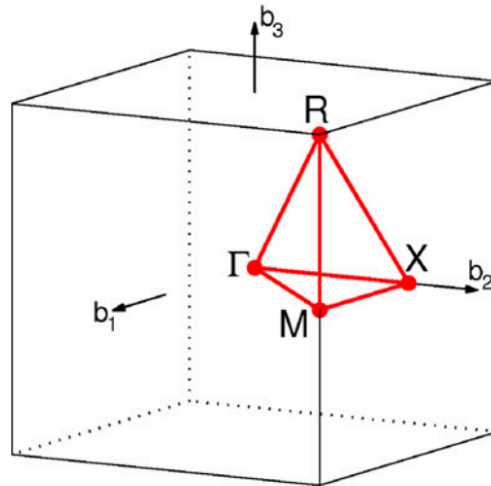
olarak verilir. Denklem 2.16'daki eşitlikte Ω_{BZ} ve Ω_{cell} arasındaki ilişkiyi de ortaya çıkarır. Brillouin bölgeleri ters örgüdeki ilkel birim hücre veya Wigner – Seitz hücresi olarak tanımlanabilir. Birinci Brillouin bölgesi ters uzaydaki ters örgü noktasını merkez alan ve düzlemlerle sınırlandırılmış olan bir hacim olarak düşünülebilir. Sözü geçen düzlemler aynı ilkel birim hücresinde olduğu gibi ters uzaydaki ters örgü noktalarını komşularıyla birleştiren vektörlerden inilen orta dikmelerdir. Şekil 2.7.'de gösterilmiştir. Merkez kabul edilen hücre ters uzaydaki ters örgünün ilkel birim hücresidir ve aynı zamanda Wigner – Seitz tipi bir hücredir. (Durlu, 1992)



Şekil 2.7. Ters uzaydaki iki boyutlu kare örgünün Brillouin Bölgesi (Blakemore, 1985)

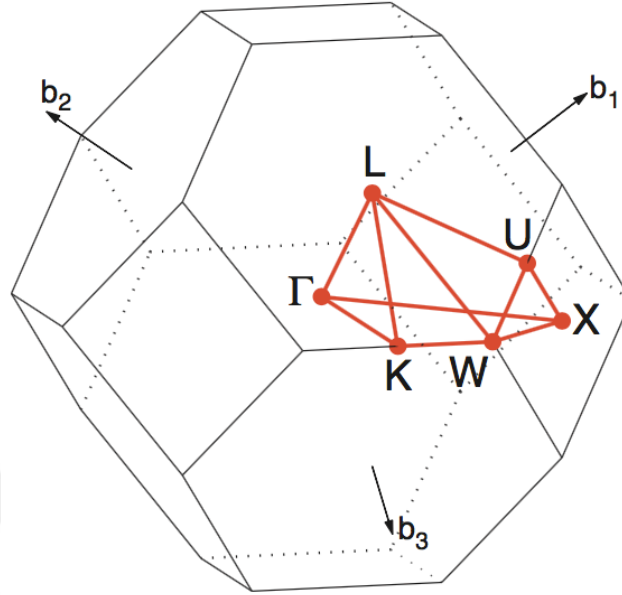
2.4. Yüksek Simetri Noktaları

Ters örgünün ilkel birim hücresi birinci Brillouin bölgesidir. Γ noktası bütün yapılarda Brillouin bölgesinin merkezinde bulunur ve bant yapılarında dönüm noktalarında belirleyici özelliğe sahiptir. Aşağıdaki Şekil 2.8 – 2.13’de bazı kristal yapılara ait üç boyutlu Brillouin bölgeleri ve simetri noktalarının koordinatları verilmiştir (Setyawan ve Curtarolo, 2010).



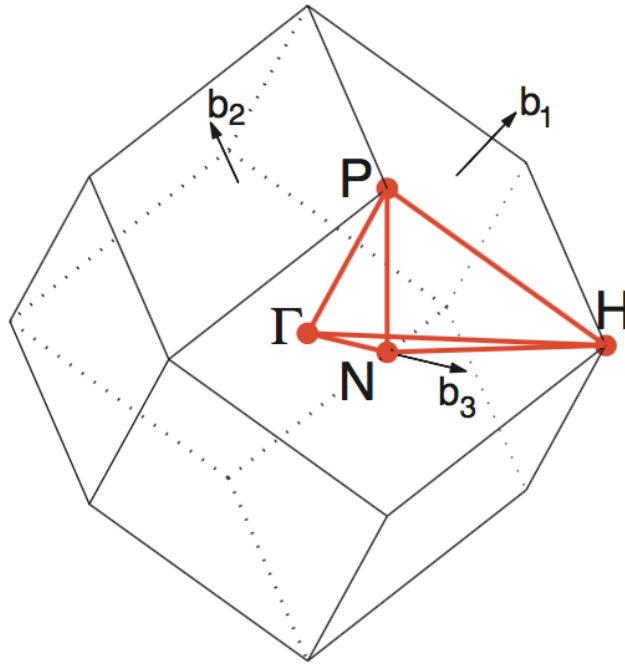
Şekil 2.8. Basit Kübik(SC) Yapı (Setyawan ve Curtarolo, 2010)

Γ	M	R	X
0 0 0	1/2 1/2 0	1/2 1/2 1/2	0 1/2 0



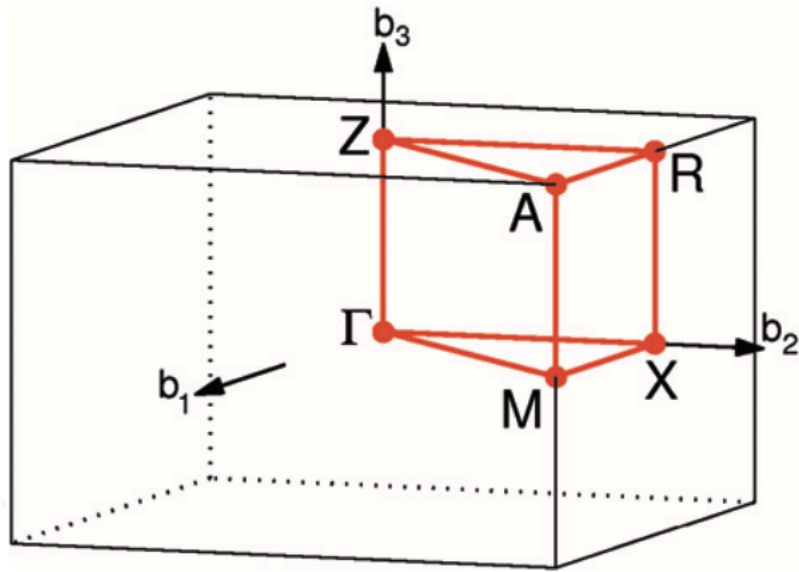
Şekil 2.9. Yüzey Merkezli Kübik(FCC) Yapı (Setyawan ve Curtarolo, 2010)

Γ	K	L	U	W	X
0 0 0	3/8 3/8 3/4	1/2 1/2 1/2	5/8 1/4 5/8	1/2 1/4 3/4	1/2 0 1/2



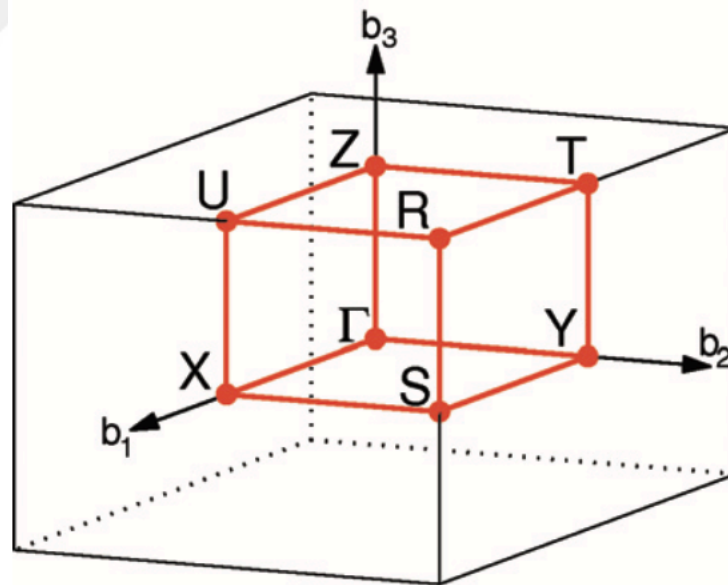
Şekil 2.10. Cisim Merkezli Kübik(BCC) Yapı (Setyawan ve Curtarolo, 2010)

Γ	H	P	N
0 0 0	1/2 -1/2 1/2	1/4 1/4 1/4	0 0 1/2



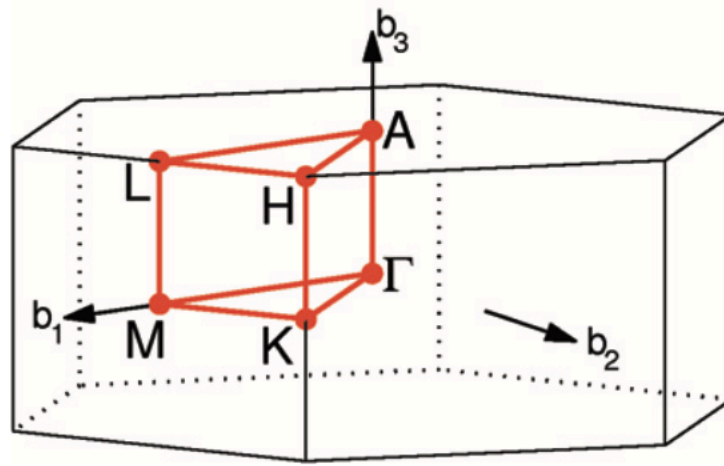
Şekil 2.11. Tetragonal Yapı (Setyawan ve Curtarolo, 2010)

Γ	A	M	R	X	Z
0 0 0	1/2 1/2 1/2	1/2 1/2 0	0 1/2 1/2	0 1/2 0	0 0 1/2



Şekil 2.12. Ortrombik Yapı (Setyawan ve Curtarolo, 2010)

Γ	R	S	T	U	X	Y	Z
0 0 0	1/2 1/2 1/2	1/2 1/2 0	0 1/2 1/2	1/2 0 1/2	1/2 0 0	0 1/2 0	0 0 1/2



Şekil 2.13. Hekzagonal Yapı (Setyawan ve Curtarolo, 2010)

Γ	A	H	K	L	M
0 0 0	0 0 1/2	1/3 1/3 1/2	1/3 1/3 0	1/2 0 1/2	1/2 0 0

3. TEMEL ÖZELLİKLER

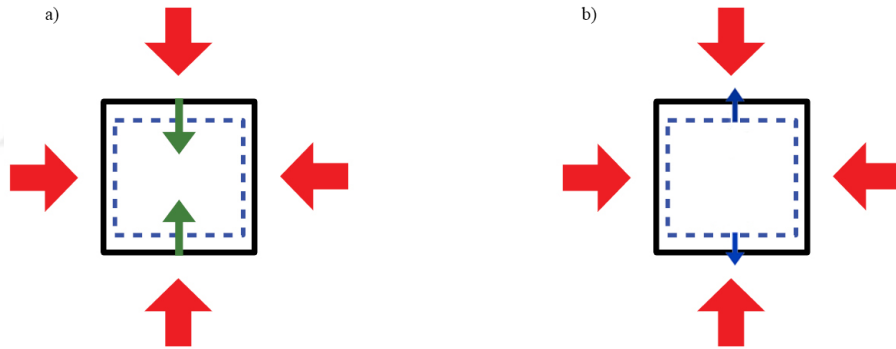
İncelenen malzemeyi karakterize eden özellikler aşağıdaki biçimde sıralabilir.

3.1. Bulk Modülü(B)

Bulk Modülü, sıkıştırılan malzemenin hidrostatik basınç altında hacminsel farklılığa karşı direnci olarak tanımlanabilir ve malzemeyi kalıcı şekil değişikliği oluşturmada gerekli olan enerjinin bir ölçüsüdür. Özellikle yapısı kübik olan kristaller için teorik ve deneysel çalışmalarda malzemenin sertliğinin ölçüsü olarak kabul edilir. Bir katının Bulk modülü,

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{X} \quad (3.1)$$

denklemleriyle hesaplanabilir. Burada X malzemenin sıkıştırılabilirliğinin ifadesidir. Kristal yapının sertliği ile ilişkili olması sebebiyle Bulk modülünün basınç ile değişimi de incelenmelidir.



Şekil 3.1. Bulk Modülü a) sıkıştırılan malzemeyi b) malzemenin gösterdiği direnci
(Sürücü, G., <http://lattice.gokhansurucu.info/>)

Mutlak sıfırda entropi sabit olduğuna göre

$$d\phi = -P\partial V \quad (3.2)$$

termodinamik eşitliğinden yararlanarak

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{\partial^2 \phi}{\partial V^2} \quad (3.3)$$

$$B = V \frac{\partial^2 \phi}{\partial V^2} \quad (3.4)$$

bulunur. Bulk modülünün basınç değişimi, hacim (V) değişimi gösterimi,

$$\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial V}{\partial P} \frac{\partial B}{\partial V} \quad (3.5)$$

şeklinde yazılabilir.

Katıların hal denklemi için Bulk modülünün hesaplanması çok önemlidir. İlk olarak incelenek yapının optimizasyon işlemi gerçekleştirilir ve sonra da farklı hacimlere karşılık gelen toplam enerjiler hesaplanır. Toplam enerji ve hacim değerleri hesaplandıktan sonra Murnaghan hal denklemine eğri uydurma (fit) (Murnaghan, 1944) işlemi gerçekleştirilir. Hacim – enerji ilişkisine bakıldığında belirlenen minimum, örgü sabitinin teorik değerini verir. Bir de Bulk modülünün birinci türevinin hesaplanması gereklidir. Murnaghan hal denklemi eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$P = \frac{3B(1-X)}{X^2} \exp \left[\left(\frac{3}{2} B' - 1 \right) (1 - X) \right] \quad (3.6)$$

Denklem 3.6’de B Bulk modülüdür. $X = (V/V_0)^{\frac{1}{3}}$ ve Bulk modülü’nün birinci türevi B' şeklindedir. Literatürde farklı şekilde gösterilen Murnaghan hal denklemleri de bulunmaktadır. Murnaghan hal denklemi

$$P = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (3.7)$$

şeklindedir.

3.2. Elastik Sabitler(C_{ij})

Esneklik, uygulanan bir dış zorlanmaya karşı kristalin tepkisini temsil eder. Bunun yanında esneklik kristaldeki atomların arasındaki bağ şiddeti hakkında çok önemli bilgiler sunar. Bu sebeple esneklik (elastik) sabitlerinin ayrıntılı bir şekilde hesaplanması çok önemlidir. Bu hesaplamalardan elde edilen bilgiler ışığında katıların makroskopik mekanik özelliklerin anlaşılmasında ve malzemenin tasarımında sertlik düzeyi hakkında bilgi edinilmesinde önemli rol oynar. Katıların makroskopik davranışlarının anlaşılmasında, zorlanma sonrasında oluşan küçük atomik yer değiştirmeler atom içi kuvvetlerin etkisinin anlaşılmasını yardımcı olur.

Esneklik sınırlarında dahilinde bir katının sıkışması veya gerilmesi, katının yüzeyine uygulanan kuvvetle doğru orantılı değişir. Zor (stress) birim alan başına uygulanan kuvvet zor (stres) tensörü ile, zorlanma (strain) tensörü katının şeklinde oluşan değişim olarak tanımlanır. Bu iki matrisin oranına esneklik sabiti denir. Katının mekanik kararlılığı, sertliğe ve esneklik sabitlerine bağlıdır.

Uygulanan zorun yaptığı iş, tersinir deformasyon durumunda, iç enerji artışına eşit olmalıdır. Bu ifade Einstein'ın "toplam kuralı" na göre aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$dW = \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} = dU \equiv \frac{\partial U}{\partial \epsilon_{ij}} d\epsilon_{ij} \quad (3.8)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \epsilon_{ij}} \quad (3.9)$$

Zor tensörü σ ile zorlanma tensörü ϵ arasındaki ilişki, eğer esneklik doğrusal (linear) ise

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (3.10)$$

olacaktır.

Zor tensörü σ_{ij} 'deki ilk indis kuvvetin yönünü, ikincisi ise uygulandığı yüzeyi gösterir. "Zor"un şiddeti uygulanan kuvvetin yüzey alanına oranı olarak tanımlanır. "Zor tensörü"nü köşegen elemanları kristali germe yönündeyse zor pozitif, sıkıştırma yönündeyse zor negatif olur ve negatif bir köşegen eleman basıncının varlığının kanıtıdır.

Bir kristal zorlandığında $r' = r + u$ kadar yer değiştirir ve yeni oluşan yer değiştirmelerden kaynaklanan deformasyon zorlanma matrisi ile gösterilir.

Denklem 3.10'un ϵ_{kl} göre diferansiyeli alınarak Denklem 3.9'da bulunan σ_{ij} yerine konulursa

$$C_{ijkl} = \frac{\partial^2 u}{\partial \epsilon_{kl} \partial \epsilon_{ij}} \quad (3.11)$$

elde edilir. Kullanılan zor – zorlanma metodunda, denge konumundaki kristale, zor (stress) uygulandığında meydana gelen zorlanma (strain) matematiksel olarak aşağıdaki denklem ile gösterilir.

$$\sigma_i = \sum_{j=1,6} C_{ij} \quad (3.12)$$

Malzemelerin elastik sabitleri dikkate alındığında “Born kararlılık koşulları” ile malzemelerin kararlılık durumları belirlenebilir (Tablo 3.1).

Çalışmamızda zor-zorlanma metodu kullanılarak kararlı durumları belirlenen malzemelerin elastik sabitleri (C_{ij}) hesaplandı.

Tablo 3.1. Born kararlılık koşulları (Kristal simetri gruplarına göre)

Kristal Simetri	Born kararlılık koşulları
Ortorombik	$C_{ii} > 0$ ($i=1-6$), $(C_{11}+C_{12}-2C_{12}) > 0$, $(C_{11}+C_{33}-2C_{13}) > 0$, $(C_{22}+C_{33}-2C_{23}) > 0$
Hekzagonal	$C_{11} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$, ve $(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{12}^2 > 0$
Kübik	$C_{11} > 0$, $C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{12} > C_{44}$, $C_{11}+2C_{12} > 0$, $C_{11}-C_{12} > 0$
Trigonal	$C_{11}- C_{12} > 0$, $(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{12}^2 > 0$, $(C_{11}-C_{12})C_{44}-2C_{12}^2 > 0$.
Tetragonal	$C_{ii} > 0$ ($i=1, 3, 4, 6$), $C_{11}-C_{12} > 0$, $C_{11}-2C_{13}+C_{33} > 0$, $2C_{11}+2C_{12}+4C_{13}+C_{33} > 0$
Monoklinik	$C_{ii} > 0$ ($i=1-6$), $[C_{11}+C_{22}+C_{33}+2(C_{12}+C_{13}+C_{23})] > 0$, $(C_{33}C_{55}-C_{35}^2) > 0$, $(C_{44}C_{66}-C_{46}^2) > 0$, $(C_{22}+C_{33}-2C_{23}) > 0$.

Adyabatik Bulk modülü ve kayma modülü, mekanik olarak kararlı malzemeler için aşağıda verilen denklemler ile hesaplanabilir. Bu denklemlerde bulunan V ve R alt indislerinin sırasıyla Voight ve Reuss'un belirlediği alt ve üst sınır değerlerini göstermektedir. (Wu vd., 2007; Hill, 1952). Bu sınır değerleri etkin elastik modüllerin alt ve üst limitlerini belirtir. Voight ve Reuss sınır değerleri bir kristalin düzgün bir zorlama altında ortalama kristal modüllerini ifade eder (Chrisman, 1988).

Ortorombik yapı için ($C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{23}$);

$$B_V = \frac{C_{11}+C_{22}+C_{33}+2C_{12}+C_{13}+C_{23}}{9} \quad (3.13)$$

$$G_V = \frac{C_{11}+C_{22}+C_{33}+3C_{44}+C_{55}+C_{66}-C_{12}+C_{13}+C_{23}}{15} \quad (3.14)$$

$$a = C_{11}C_{22} + C_{33} - 2C_{23} + C_{22}C_{33} - 2C_{13} - 2C_{33}C_{12} \quad (3.15)$$

$$b = C_{12}2C_{23} - C_{12} + C_{13}2C_{12} - C_{13} + C_{23}2C_{13} - C_{23} \quad (3.16)$$

$$c = C_{11}C_{22} + C_{33} + C_{23} + C_{22}C_{33} + C_{13} + C_{33}C_{12} \quad (3.17)$$

$$d = C_{12}C_{23} + C_{12} - C_{13}C_{12} + C_{13} - C_{23}C_{13} + C_{23} \quad (3.18)$$

$$\Delta = C_{13}C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22} + C_{23}C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11} + C_{11}C_{33}C_{22}C_{12}^2 \quad (3.19)$$

$$B_R = \frac{\Delta}{a+b} \quad (3.20)$$

$$G_R = 15 \left\{ 4 \frac{c-d}{\Delta} + 3 \left[\frac{1}{C_{44}} + \frac{1}{C_{55}} + \frac{1}{C_{66}} \right] \right\}^{-1} \quad (3.21)$$

Tetragonal yapılar için;

$$B_V = \frac{2C_{11}+C_{12}+C_{33}+4C_{13}}{9} \quad (3.22)$$

$$B_R = \frac{C_{11}+C_{12}C_{33}-2C_{13}^2}{C_{11}+C_{12}+C_{33}+4C_{13}} \quad (3.23)$$

$$G_V = \frac{4C_{11}-2C_{12}+2C_{33}-4C_{13}+12C_{44}+12C_{66}}{30} \quad (3.24)$$

$$G_R = \frac{15}{\frac{18B_V}{C_{11}+C_{12}C_{33}-2C_{13}^2} + \frac{6}{C_{11}-C_{13}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}}} \quad (3.25)$$

Hekzagonal yapılar için;

$$B_V = \frac{2C_{11}+C_{12}+4C_{13}+C_{33}}{9} \quad (3.26)$$

$$G_V = \frac{C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}+12C_{44}+12C_{66}}{30} \quad (3.27)$$

$$B_R = \frac{C_{11}+C_{12}C_{33}-C_{13}^2}{C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}} \quad (3.28)$$

$$G_V = \frac{5[C_{11}+C_{12}C_{33}-2C_{13}^2C_{44}C_{66}]}{6B_VC_{44}C_{66}+2C_{11}+C_{12}C_{33}-2C_{13}^2C_{44}+C_{66}} \quad (3.29)$$

Kübik yapılar için (C_{11}, C_{44} ve C_{12});

$$B_V = B_R = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad (3.30)$$

$$G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \quad (3.31)$$

$$G_R = \frac{5C_{11}-C_{12}C_{44}}{4C_{44}+3C_{11}-C_{12}} \quad (3.32)$$

Kristallerin elastik modüllerinin tahmininde Voigt ve Reuss sınır değerlerinin aritmetik ortalaması alınarak belirlenmektedir. Bulunan elastik sabitleri kullanılarak Voigt-Reuss-Hill (Hill, 1952) yaklaşımı dikkate alındığında hesaplanan kristal kayma (Shear) modülü, Young Modülü, Poisson oranı, ortamdaki ses hızları ve Debye (θ_D) sıcaklığı hesaplanabilir. Bu tez çalışmasında yukarıda sözü edilen kristal modülleri V – R – H yaklaşımına göre yukarıdaki denklemler yardımıyla hesaplandı.

3.3. Poisson Oranı(ν)

Bir malzemenin serbest yanal yüzeyinde tek eksenli zor (stress) altındayken kesit çapındaki azalma olarak tanımlanan özelliğe Poisson oranı denir. Rijitlik modülü hacim modülünden çok küçük olursa Poisson oranı 0,5 değerine yaklaşır ve malzemenin sıkıştırılması zorlaşırken, bu oran -1 değerine yaklaşır malzeme sıkıştırılabilir bir hal alır. Bu durumda kesme gerilmeleri altında şekil değişikliğine olan direnç aşırı derecede artar. Poisson oranı,

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{\left(B - \frac{2}{3}G\right)}{\left(B + \frac{1}{3}G\right)} \right] \quad (3.33)$$

veya

$$\nu = \frac{c_{11}}{c_{11} + c_{12}} \quad (3.34)$$

denklemleri ile hesaplanabilir. B Bulk modülü G ise Denklem 3.33'de kayma (Shear) modülüdür. Poisson oranı malzemenin bağ yapısı hakkında araştırmacılara birçok bilgi sunar (Pugh, 1954). Poisson oranının değeri 0.1 civarındaysa malzeme kovalent bağlı, bu değer 0.25 civarındaysa malzeme iyonik bağlı yorumları yapılabilir. Minimum değerde merkezi kuvvetler söz konusu olduğunda 0.25, maksimum oran ise 0,5'tir.

3.4. Young Modülü(E)

Gerilme kuvveti uygulanan malzemede oluşan *zor/zorlanma*(stress/strain) oranına Young Modülü (E) denir. Young Modülü aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanabilir.

$$E = 3B(1 - 2\nu) \quad (3.35)$$

burada B Bulk modülünü ν Poisson oranını ifade eder. Diğer denklem ise

$$E = \frac{9GB}{G+3B} \quad (3.36)$$

Burada B Bulk Modülü, G ise kayma (Shear) modülüdür. Young modülü katıların sertliğinin bir ölçüsü olarak da bilinir. Malzemenin sertliği Young Modülü'nün büyüklüğüne bağlıdır. Young Modülü fazla olan malzemeler diğerlerinden daha serttir.

3.5. Kayma Modülü (Shear Modülü G)

Kayma modülü (Shear Modülü, G) daha genel bir ifade ile makaslama zorlamasına karşı malzemenin tepkisi olarak tanımlanır ve malzemenin tersinir deformasyonlara karşı gösterdiği direncin değeridir. İzotropik kayma modülü Bulk modülüne nazaran sertlik hakkında daha kaliteli bilgi içerir. Voight(G_V) maksimum ve Reuss(G_R) minimum değerlerinin ortalaması Kayma Modülü G değeri bulunur.

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (3.37)$$

3.6. Zener Anizotropi Faktörü(A)

Elastik anizotropluğun derecesi olarak tanımlanan Zener Anizotropi Faktörü(A), eğer malzeme izotrop elastik ise Zener Anizotropi Faktörünün değeri 1, diğer durumlarda 1'den farklı olacaktır. Yapısı kübik olan kristaller için elastik sabitler cinsinden Zener Anizotropi Faktörünün ifadesi aşağıdaki gibidir.

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (3.38)$$

3.7. Debye Sıcaklığı(θ_D)

Temel bir fiziksel nicelik olan Debye sıcaklığı; öz ısı, elastik sabitler ve erime sıcaklığı bilindiğinde katılardaki düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinin sınırlarını belirlemek için kullanılır. Eğer $T < \theta_D$ ise yüksek frekans modlarının donmuş olduğu kabul edilirken, $T > \theta_D$ için bütün modların $k_B T$ enerjisinde olduğu konusunda katılardaki durum bilgisini içerir (Schreiber vd., 1973). Debye sıcaklığının altında fononların büyük dalga boyları, üzerinde ise küçük dalgaboyları sahip olduğu gözlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda sadece titreşimsel uyarılmalar oluşur. Debye sıcaklığı elastik sabitlere göre aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanabilir (Kittel, 1996).

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \frac{N_A \rho}{M} \right]^{1/3} v_m \quad (3.39)$$

denklem 3.39’da h (Planck sabiti), k (Boltzmann sabiti), N_A (Avogadro sayısı), M (moleküler ağırlık), ρ (yoğunluk), n (moleküldeki atom sayısı) ve v_m ise (ortalama ses hızı) değişkenlerdir. Ortalama ses hızı aşağıdaki denklem ile tanımlanır.

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (3.40)$$

burada V_t (transversal) enine ve V_l (longitudinal) boyuna dalga hızlarıdır ve Navier denklemlerinden (Hamann vd., 1979) bulunabilir.

$$V_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad (3.41)$$

ve

$$V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (3.42)$$

buradaki B Bulk modülü ve G kayma modülüdür. Denklem 3.41 ve 3.42’deki kayma modülleri

$$G = \frac{1}{2} \left[\frac{(C_{11}-C_{12})+C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \right] \quad (3.43)$$

ya da

$$G = \frac{G_V+G_R}{2}$$

şeklinde de tanımlanabilir. kayma modülündeki (Shear modülü) denklem 3.37’nin aynısıdır. Buradaki G_V Voight maksimum değeri G_R Reuss minimum değeridir. Aşağıdaki denklemler yardımıyla bulunabilir.

$$G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \quad (3.44)$$

$$\frac{5}{G_R} = \frac{4}{C_{11}-C_{12}} + \frac{3}{C_{44}} \quad (3.45)$$

3.8. Oluşum Entalpisinin Hesaplanması(ΔH_f)

Bir malzemenin kararlılığını tespit etmek için oluşum entalpisi (enerjisi) kullanılabilir (Fermi, 1927). $X_a Y_b Z_c$ şeklinde gösterilen bir katı bileşik veya alaşım için oluşum entalpisi aşağıdaki denklem yardımı ile bulunur (Thomas, 1927).

$$\Delta H_f = E_{total} - (aE_{bulk}^X + bE_{bulk}^Y + cE_{bulk}^Z) \quad (3.46)$$

Denklem 3.46'da $E_{bulk}^X, E_{bulk}^Y, E_{bulk}^Z$ ve E_{total} sırasıyla X, Y ve Z atomlarının kristal yapılarındaki taban durum enerjilerini, E_{total} birim hücrenin toplam enerjisini ifade eder. Oluşum entalpisi malzemenin sentezlenmesi hakkında bilgiler verir. $\Delta H_f < 0$ malzeme "kararlı ve sentezlenebilir" anlamına gelir.

3.9. Titreşimsel Özellikler

Bir malzemede örgü titreşimlerinde parçacık özelliği olan dalga – parçacık karakterinde olan kuantumlanmış en küçük yapı taşına *fonon* denir. Fononlar bir malzemedeki titreşimleri ısı yolla uyarırlar. Enerjileri $\hbar\omega$ 'nın katları şeklinde değişir (Baroni vd., 2001). Bose – Einstein istatistiğine uydukları için fononların aynı enerji seviyesinde sonsuz sayıda bulunma olasılığına sahiptirler. Fononların karakteristik özelliklerin belirlenebildiği mutlak sıcaklıkta ($T=0$ K) mekanik, dinamik ve termodinamik özellikleri belirlenebilir (Baroni vd., 1987). Örgüdeki atom hareketlerinin kuantize olması olarak tanımlanan fononların enerji ve momentumları arasında bir dağılım (dispersiyon) ilişkisi vardır. Fononlar, nötron, x-ışınları ve ışığın inelastik saçılması ile ölçülür. X-ışınlarında da olduğu gibi nötron dalga boyu atomlar arası boşluk ile karşılaştırılabilir ve x-ışınlarının aksine ~ 10 meV mertebesindeki fonon enerjileri ile termal nötron enerjisinin mertebesi aynı olduğundan, termal nötronlar özellikle fonon eğrilerinin ölçülmesinde daha kullanışlıdır (Shapiro, 2010).

Bu tezde incelenen bileşikler ab – inito metodu kullanılarak, deneysel veriye ihtiyaç duymadan katıların titreşim özelliklerini inceler. Ab – inito metodu, katıların titreşim özelliklerini diğer metodların aksine kuantum mekaniksel yaklaşımları kullanarak hesaplar. Fonon frekanslarının hesaplandıktan sonra belirli bir enerji modeli ve bir hesaplama metodu

kullanılarak bu kuvvet matrisini elde etmek mümkündür. Literatürde ve araştırmacılar tarafından genellikle kullanılan Doğrusal Tepki (Linear Response) ve Direkt metot (literatürde süper hücre, sonlu yer değiştirme metodu, frozen phonon vb.) isimlendirilir (Giannozzi vd., 1991; Gonze ve Lee, 1997; Gonze, 1997; Quong ve Klein, 1992; Gonze vd., 1992; Wei ve Chou, 1992; Wei ve Chou, 1994; Walle ve Ceder, 2002; Kunc ve Martin, 1982; Isaev vd., 2004; Karki vd., 2000; Drummond ve Ackland, 2002; Page ve Saxe, 2002; Wu, 2002). Bu tezde hesaplanan fonon dispersiyon (dağınım) eğrileri *PHONOPY* paket yazılımı ve *Doğrusal Tepki* (Linear Response) kullanılarak hesaplanmıştır.

Doğrusal tepki (Linear Response) kristal enerjisindeki ani değişimleri (türevleri) optimize edilmiş bir kristal yapıyı pertürbe (tedirginlik) ederek hesaplar. Pertürbasyonlar elektrik alana, atomik yer değiştirmelere uygulanabilir. Dalga fonksiyonu, yük yoğunluğu ve dalga fonksiyonunun birinci dereceden türevleri hesaplandığında Doğrusal terim içerir. Pertürbasyonlar fonon titreşimleri durumundaki atomik yer değiştirmelerdir ve ikinci dereceden pertürbasyon (dinamik matris) terimleri doğrudan q momentum uzayında hesaplanır.

Enerji modeli içinde dinamik matrisin çözümü tüm kuvvet sabitlerini içeren Doğrusal Tepki metodu kullanılarak açıklanabilir. Doğrusal Tepki metodunda dinamik matrisler genellikle ters örgü uzayında q noktalarının sayısı için çözülür. Brillouin bölgesi sınırlarında s fonon durum yoğunlukları hesaplanır (Gonze ve Vigneron, 1989) ve Fourier dönüşümü (Gonze, 1997) kullanılarak farklı q noktaları için fonon frekansları ve bu frekanslara karşılık gelen özvektörler elde edilir. Kuvvet sabitleri, Hellmann-Feynman kuvvet teoremi esaslarına dayalı olarak belirlenir.

Direkt metot kullanılırken ilk başta yapılması gereken süper hücreyi oluşturmaktır. İlgili pertürbasyonlar ve denklemler kullanılarak bu işlem gerçekleştirilebilir. Hesaplamaları en aza indirmek için uygun pertürbasyonların seçilmesi gerekir. Bu işlemler sonucunda kristal yapıda bulunan merkez atomun küçük miktarda yer değiştirmesiyle birlikte bütün yönelimler ve kristal yapıyı oluşturan her bir atom üzerindeki kuvvetler hesaplanır. Oluşturulan süper hücrenin kuvvet sabitleri, süper hücrenin sınır koşullarını da hesaba kattığı için klasik hesaplanan kuvvet sabitlerinden farklı sonuçlar verir. Herhangi bir enerji modeli için Direkt metot kullanılabilir.

Doğrusal Tepki (Linear Response) ve Direkt metot yöntemlerinin birbirlerine ve kullanıcılara karşı avantajları olduğu gibi dezavantajları da mevcuttur. Fonon dispersiyon eğrilerini nokta – nokta hesaplayan Doğrusal Tepki (Linear Response) metodu Direkt metot yönteminden daha güvenilir kabul edilir. Linear Response yönteminde hesaplamalar nokta-

nokta gerçekleşirken dinamik matris, kuvvet sabitlerinde bir eksilme olmadan doğrudan hesaplanır. Direkt metot yönteminde ise kuvvet sabitlerinde bir “yuvarlama” işlemi gerçekleştirilir. Bu işlem sayesinde eksik kuvvet sabitleri bulunabilir ve kendi sınırlamalarına rağmen makul sonuçlar verir. Doğrusal Tepki (Linear Response) ve Direkt metot yöntemleri kullanılarak yapılan fonon hesaplarında sonuçlar tutarlı olup birbirlerine çok yakındır (Wei ve Chou, 1992). Direkt metot yönteminde anharmonik terimler fit edilerek bulunabilirken, Doğrusal Tepki (Linear Response) yönteminde anharmonik terimlere yer verilmez. Dalga fonksiyonları için Doğrusal Tepki (Linear Response) yöntemiyle elde edilen sonuçlar daha kesin (exact) sonuçlardır. Direkt metot yönteminde kuvvet sabitleri fit edildiği için bu kadar kesin sonuçlar elde edilemez. Direkt metot yöntemi Doğrusal Tepki (Linear Response) yöntemine göre daha kolay bir yöntemdir. Yarı iletken ve oksit materyaller için yapılan fonon hesaplarında Doğrusal Tepki (Linear Response) yöntemi intermetalik materyaller için Direkt metot yönteminin daha uygun olduğu kabul edilir.

Çalışmamızda titreşim özellikleri VASP 5.4.4 paket yazılımı kullanılarak hesapları gerçekleştirilen M_2AB ($M=Cr, Mo, W$; $A=Al, P, Si$) bileşikleri için DFPT (Gonze ve Lee, 1997; Wei ve Chou, 1992; Togo vd., 2008; Zhao ve Wu, 2008) kullanılarak *PHONOPY* (Togo vd., 2008) paket yazılımı ile hesaplanmıştır.

3.10 Fonon Durum Yoğunluğu

Katılarda, \vec{q} dalga vektörleri ile çevrili ilk Brillouin bölgesinde belli frekanstaki \vec{q} dalga vektörlerinin sayısı durum yoğunluğu eğrisi (DOS) ile anlatılır. Durum yoğunluğu

$$g(\omega) = \frac{1}{nd\Delta\omega} \sum_{kj} \delta_{\Delta\omega}(\omega - \omega(q, j)) \quad (3.47)$$

denkleminde elde edilir. Burada

$$\delta_{\Delta\omega}(x) = \begin{cases} 1, & \text{eğer } -\frac{\Delta\omega}{2} < x \leq \frac{\Delta\omega}{2} \\ 0, & \text{diğer durumlarda} \end{cases} \quad (3.48)$$

ifadesiyle verilir. q dalga vektörlerinin fonon frekanları $\omega(q, j)$ fonon modu j , dinamik matrisin boyutu d ve dalga vektörlerinin sayısı n ise, bu terimlerin toplamı olarak ifade edilir. Tüm q dalga vektörleri üzerinden toplam alınır ve frekans farkının sabit kaldığı noktalarda

pikler gözlenir. Oluşan piklerde tüm frekanslarda birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir.

3.11 Termodinamik Özelliklerin Hesaplanması

Bilindiği üzere ab – initio fonon hesaplamaları yapılırken $T=0 K$ olduğu kabul edilir. Fonon hesaplamaları sayesinde kristallerin termodinamik özellikleri hakkında detaylı bilgiye sahip olunabilir. $F(T,V)$ kristallerin serbest enerjisini gösterir. $E(V)$ temel durum enerjisi ile $F_{fonon}(T,V)$ fonon serbest enerjilerinin toplamı $G(T,P) = F(T,V) + PV$ Gibbs serbest enerjisi denklemini verir. Burada T sıcaklık olmak üzere fonon hesaplamalarında kullanılan *quasi harmonik yaklaşım* her bir ilkel birim hücre için serbest enerji, sıcaklığa bağlı iç enerji, entropi ve ısı kapasitesi bilgilerini içerir. Bu ifadeler aşağıdaki denklemler yoluyla hesaplanabilir (Feng vd., 2009).

$$E = \frac{1}{2} r \int_0^{w_{max}} \left[g(w) \hbar w \coth \left(\frac{\hbar w}{2k_B T} \right) \right] dw \quad (3.49)$$

$$F = r k_B \int_0^{w_{max}} g(w) \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar w}{2k_B T} \right) \right] dw \quad (3.50)$$

$$S = r k_B \int_0^{w_{max}} g(w) \left\{ \left(\frac{\hbar w}{2k_B T} \right) \left[\coth \left(\frac{\hbar w}{2k_B T} \right) - 1 \right] - \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar w}{2k_B T} \right) \right] \right\} dw \quad (3.51)$$

$$C_v = r k_B \int_0^{w_{max}} g(w) \left(\frac{\hbar w}{2k_B T} \right)^2 \frac{\exp \left(-\frac{\hbar w}{2k_B T} \right)}{\left[\exp \left(-\frac{\hbar w}{2k_B T} \right) - 1 \right]} dw \quad (3.52)$$

Yukarıdaki denklemlerde Planck sabiti \hbar , Boltzmann sabiti k_B , birim hücrenin serbestlik derecesi r ve T sıcaklığı göstermektedir. M_2AB ($M=Cr, Mo, W$; $A=Al, P, Si$) bileşikleri için termodinamik özellikler *PHONOPY* paket yazılımı kullanılarak hesaplandı.

3.12 VASP Kaynak Kodu

VASP kaynak kodu yoğunluk fonksiyoneli teorisi çatısı altında pseudopotansiyeller (sözdepotansiyel) düzlem dalga baz setleri ve izdüşümsel birleştirilmiş dalga (Projector Augmented – Wave, PAW) kullanarak ab –initio kuantum mekaniksel ve moleküler dinamik simülasyonları yapabilen lisanslı farklı hesapların yapılabildiği bir kaynak kodudur (Vasp “Vasp Manual” URL: <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp.pdf>). Temel olarak Mike

Payne'in programladığı bir kaynak koduna dayanır. Mike Payne VASP gibi birçok yazılımın ortaya çıkmasında önemli rol oynamıştır. Bundan dolayı CASTEP yazılımının kodlarıyla benzer köklere sahiptir. Ancak daha geliştirme aşamasında yolları ayrılmıştır.

VASP paket yazılımında yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımını mevcuttur ve elektron – iyon etkileşimini tanımlamak için ultrasoft Vanderbilt pseudopotansiyeli (US – PP) veya PAW metodunu kullanarak yapılan hesaplamalarda atom başına düşen elektron sayısında ciddi bir azalma görülür. Bu sayede hesaplamalar kolaylaşmış olur

Bir kristal yapının temel elektronik durumlarını VASP programında hesaplarken geleneksel öz uyumlu alan teorisi (SCF) ve geometrik optimizasyon için de en hızlı algoritma kabul edilen RMM – DIIS (Pulay, 1980; Wood ve Zunger, 1985) ve Blocked Davidson (Davidson, 1983; Liu, 1978) algoritmalarını kullanılır. VASP kaynak kodu tarafından kullanıcıların tasarladığı kristal yapıların simetri özellikleri otomatik olarak tanınır. VASP paket yazılımı birçok temel fiziksel özelliği hesaplayabilir. Bu kaynak kodu ile bir kristalin geometrik optimizasyonu, toplam enerjisi, elastik sabitler ve mekanik özellikler, elektronik bant yapısı, kısmi ve toplam durum yoğunluğu, atomik kuvvetler, yük yoğunluğu, manyetik moment, fonon dispersiyon eğrileri, fonon kısmi ve toplam durum yoğunluğu gibi kristallerin temel özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi elde edilebilir. Temel fiziksel özellikleri rahatlıkla ve başarılı bir şekilde hesaplanabilir. Bilgisayarın özelliklerine bağlı olarak hızlı bir yazılımdır. Bundan dolayı VASP, ab –initio simülasyon paket yazılımları içinde oldukça popülerdir.

3.13 CASTEP Paket yazılımı

CASTEP paket yazılımı deneysel veya kuramsal veriler yardımıyla oluşturulan kristal yapılar için “toplam enerji, geometrik optimizasyon, elastik sabitler ve mekanik özellikler, elektronik bant yapısı, kısmi ve toplam durum yoğunlukları, atomik kuvvetler, yük yoğunluğu gibi birçok temel fiziksel özelliklerin hesaplanmasında kullanılan VASP gibi lisanslı bir paket yazılımdır.

CASTEP yazılımı deneysel veya tasarlanan verilerin hesabını ters uzayda yapabileceği gibi bu hesaplamalar için reel uzayı da kullanabilir. Bu seçim genellikle kullanıcılar tarafından belirlenir. CASTEP yazılımı elektron-iyon etkileşimi için Vanderbilt (Vanderbilt, 1990) tipi ultrasoft veya Troullier – Martins (Troullier ve Martins, 1991) tipi norm – conserving pseudopotansiyel (sözdepotansiyel) kullanır. CASTEP pseudopotansiyeli belirledikten sonra süper hücre yaklaşımını kullanarak sınır koşullarını

belirlenir. Program öz uyumlu elektronik minimizasyon için yinelemeli bir yol izler ve düzlem dalga baz seti ile Hamiltonyen terimlerinin gelişimi içerisinde çoğunlukla hızlı Fourier dönüşümlerini kullanır. Değiş – tokuş fonksiyonelleri seçilirken en çok kullanılan DFT yaklaşımlarının uygulamalarını seçilimine izin verir.

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda CASTEP de VASP paket yazılımında da kullanıldığı gibi yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımlarının (GGA) uygulamalarını kullanır. Bu özellik kullanıcı tarafından belirlenebilir. VASP yazılımı gibi CASTEP yazılımı da Öz Uyumlu Alan Teorisi (SCF) kullanır. CASTEP yazılımı tasarlanan veya deneysel verilerden yararlanarak oluşturulan bir kristalin simetri özelliklerini otomatik olarak tanır. CASTEP yazılımının VASP yazılımından farkı CASTEP yazılımıyla bir kristalin geometrik optimizasyon hesabı yapılırken BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfarb and Shannon) metodundan (Segall vd., 2002) yararlanır. BFGS minimizasyonunun RMM – DISS algoritması göre avantajı sabit dış streslerdeki optimizasyonu kapsayacak şekilde geometrik optimizasyon işlemini gerçekleştirmesidir.

3.14 Quantum Espresso Yazılımı

Quantum Espresso yazılımı CASTEP ve VASP'a benzer bir simülasyon paketidir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi çatısı altında kristal özelliğine sahip olan metaller, yarı metaller ve yalıtkanlar için düzlem dalga setlerini ve pseudopotansiyelleri (sözdepotansiyel) kullanarak bir çok malzeme özelliğini hesaplayan bir program olup açık kaynak kodlu bir yazılımdır. Yayımlanan her stabil sürümde geliştiriciler için “development” sürüm de yayımlanır. Yazılım Baroni ve arkadaşları kodlanmış olup bu grup tarafından geliştirilmektedir (Baroni vd., 1987). Baroni ve arkadaşları tarafından yapılan iyileştirmeler “development” sürümde alınan geri bildirimlerde göz önüne alınmaktadır. Söz konusu yazılım da taban durum enerjisi atomik kuvvetleri, zorlanmaları, yapısal kararlı durumları belirlemedeki hesaplarda ve taban durumu için Born-Oppenheimer yaklaşımı moleküler dinamik çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (İyigör, 2011; Candan, 2011). Bu yazılımın kararsız hücre moleküler dinamik çalışmalarında, fonon frekansları ve herhangi bir genel dalga vektöründeki özvektörleri hesaplamada, metallerde elektron-fonon katsayısı hesaplamalarında, gerçek uzayda atomlar arası kuvvet sabitleri hesaplamalarında ve üçüncü derecede harmonik olmayan fonon örgü hesaplamalarında iyi sonuç vermesi nedeniyle tercih edilmektedir (İyigör, 2011; Candan, 2011). Söz konusu program, pseudopotansiyel olarak Hamann – Schlüter – Chiang ve Vanderbilt tipi ultrasoft pseudopotansiyellerini

kullanmaktadır. Quantum Espresso (Giannozzi vd., 2009) yazılımı elektron – iyon etkileşimi hem VASP hem de CASTEP yazılımında olduğu gibi yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve geliştirilmiş gradyent yaklaşımını (GGA) kullanmaktadır.



4. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

1920’li yılların başlarında Thomas ve Fermi’nin (Fermi, 1928; Hohenberg ve Kohn, 1964; Kohn ve Sham, 1965; Perdew vd., 1996) yaptığı çalışmalar temel alınarak önce Hohenberg ve Kohn (Perdew vd., 1993) teoremleri ve sonrasında Kohn-Sham teoremleri, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)’nin temeli atılmıştır (Perdew vd., 1993). DFT, elektron yük yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ olarak gösterilir ve $\rho(\vec{r})$, taban durum özelliklerini bulmak için çok elektronlu sistemlerde temel değişkendir.

Schrödinger denkleminin çözülmesi ile bir sistemin elektron yoğunluğunu bulmak mümkündür. Dış potansiyele bakıldığında, bu denklemin çözümü ancak çok elektronlu sistemlerde serbestlik derecesinin yüksek olması engeliyle karşılaşılır. Çok elektronlu sistemlerde söz konusu denklemin çözümü arandığında bu çözümün kolay olmadığı anlaşılır. Temel durum özelliklerini açıklamak için Schrödinger denkleminin yanı sıra Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinde (DFT) kullanılabileceği ortaya çıkmıştır. DFT ile yoğun madde fiziğinin ortak problemlerinden biri olan çok cisim probleminin çözüm yolu ve dalga fonksiyonu yaklaşımları ile yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımları Born – Openheimer yaklaşımı ile bu problemin çözülebileceği açıklığa kavuştu.

4.1. Çok Cisim Problemi

Schrödinger Denklemi atom, molekül ve katıların temel fiziksel özelliklerini iyi tanımlar. Schrödinger Denklemi (zamandan bağımsız),

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (4.1)$$

biçimindedir. Bir çekirdek ve bir elektrona sahip sistemlerin çözümü kolaydır fakat kolay olmasına rağmen katı bir sistemin çok elektronlu yapısı nedeniyle dalga fonksiyonu $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ olarak tarif edilebilir. Bulk yapı için Hamiltoniyen denklemi;

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \frac{\nabla^2}{2Mk} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla^2 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{Z^2 e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \quad (4.2)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \frac{\nabla^2}{2Mk} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla^2 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} \frac{Z^2 e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} - \sum_k \sum_i \frac{Z e^2}{\vec{r}_i - \vec{R}_k} \quad (4.3)$$

şeklindedir. Bu ifade incelendiğinde, çekirdek ve elektronların kinetik enerji operatörü ilk iki terim, çekirdek-çekirdek etkileşmesi (V_{NN}) üçüncü terim, elektron-elektron etkileşmesi

(V_{ee}), son terimdir ve bu şekilde elektron-çekirdek etkileşmesi tanımlanmış olur. Ama Hamiltonyen denklemini bu tanım dahilinde çözmek mümkün olmayabilir. Bu denklemi çözmek için Born – Openheimer yaklaşımı kullanılır. Bu yaklaşıma göre çekirdek durgun ve kinetik enerjisi sıfır(0) olarak kabul edilir. Çekirdeğin durgun halinde elektronları üzerinde etkin bir dış potansiyel (V_{ext}) oluşturduğu varsayılır. Bu durumda Hamiltonyen

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (4.4)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} \frac{Z^2 e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_k \sum_i \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (4.5)$$

şeklinde yeniden yazılabilir.

4.2. Dalga Fonksiyonu Metotları

4.2.1. Hartree Metodu

Hartree metodu esas alınarak oluşturulan Hartree-Fock ve Kohn-Sham metodları, denklem çözümü için önerilen metodlar olarak ortaya çıkmıştır. Hartree metodu basit hesaplamalarda kullanılmazken Hartree enerjisinin (E_H) değeri elektronik etkileşme enerji hesabı yapılırken etkileşmeyen elektron gazının Coulomb enerji dikkate alınarak hesaplanır.

$$E_H = \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) v_H(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (4.6)$$

Dalga fonksiyonu, bağımsız parçacık yaklaşımı aşağıda verildiği gibidir:

$$\Psi = \phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_n = \prod \phi_i \quad (4.7)$$

ϕ_i 'ler, dalga fonksiyonundaki bir-elektronun orbitalleridir. Elektronik kinetik enerjisi, bir-elektron terimlerinin toplamıyla elde edilir.

$$T_s = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (4.8)$$

O halde Schrödinger denklemi bir-elektron denklemi setine dönüşür:

$$\varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{e-n}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \right] \phi_i(\vec{r}) \quad (4.9)$$

Pauli dışarlama ilkesine Denklem 4.7'deki dalga fonksiyonu uymaz. Ancak yaklaşık sonuçlar Hartree metodu uygulandığında elde edilir. Hartree metodu yarı nicel olarak atomik elektron yoğunluklarını doğru bir şekilde hesaplanmasının yanı sıra, atomların kabuk yapısını yeniden üretebilir. Böylelikle (Denklem 4.8)'deki kinetik enerji için verilen bağımsız-parçacık yaklaşımından dolayı atomların kabuk yapısını üretme başarısı elde edilir. Thomas-Fermi, metodunun başarısız olmasının sebebi; kinetik enerji değeri için elektron-gazı ifadesi kullanılmasına rağmen atomların kabuk modelini üretmemesidir.

Hartree yaklaşımı elektronları genellikle birbirlerinden bağımsız olarak tanımlar. İle \vec{r}_1 ve \vec{r}_2 konumlarında aynı anda her iki elektronun da bulunma olasılığı aşağıda verildiği gibidir;

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = |\phi_1(\vec{r}_1)|^2 |\phi_2(\vec{r}_2)|^2 \quad (4.10)$$

Bu ifadeye bakıldığında iki elektronun aynı anda aynı konumda bulunmasının sonlu bir olasılığa sahip olduğu görülür. Fakat bu ifadenin doğru olmadığı hemen anlaşılır. Elektrostatik itme kuvvetinin elektronları uzaklaştıracak olmasından dolayı bu kuvvet farklı elektron hareketleri arasında bir korelasyon yaratacaktır. Hartree enerjisi (Denklem 4.6), elektronlar arası etkileşim enerjisini azaltıcı şekilde bir etkiye sahiptir. Değiş – tokuş ve korelasyon adı verilen kuantum etkileri Hartree yaklaşımı ile ifade edilemez. Hartree yaklaşımında, elektronların birbiri ile etkileşmesi, elektrostatik olarak ortalama toplam elektron dağılımı ile etkileşmesi de enerjiye pozitif katkı sağlar (self-interaction error).

4.2.2. Hartree-Fock (HF) Metodu

Bazı temel fiziksel özellikler olarak dalga fonksiyonunun anti-simetrisi (Pauli ilkesi) ve elektronun değiş-tokuş (exchange) enerjisini dahil edilerek Hartree metodu Fock tarafından gelişmesine katkı sağlandı. Hartree-Fock denklemleri:

$$\hat{f} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (4.11)$$

şeklinde yazılır.

Denklem 4.11 de verilen ε_i ifadesi Hartree-Fock özdeğerlerini temsil eder. Ayrıca Koopman teoremi ε_i değerlerini negatif orbital iyonizasyon enerjisine eşit olduğunu ifade eder. Burada \hat{f} operatörüne Fock operatörü denir. Denklem 4.9 yeniden yazılırsa;

$$\varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{e-n}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \right] \phi_i(\vec{r}) - \sum_j \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}) \quad (4.12)$$

şeklinde yazılır. Böylece denklem 4.12, değiş-tokuş potansiyeli ile (exchange, son terim) Hartree potansiyeli şeklinde bulunur. Deneyle olan uyumu güçlendiren bu değiş-tokuş (exchange) potansiyelinin katkısıdır. Değiş – tokuş (exchange) potansiyeli sadece bir bölgede geçerli değildir bütün uzayda dalga fonksiyonu aracılığıyla taşınabileceğinden tüm uzayda geçerlidir. Böylelikle HF metodunda hesaplama oldukça güç olduğu anlaşılır.

HF dalga fonksiyonu N sayıda elektrona sahip bir sistemde tek elektronlu dalga-fonksiyonlarının oluşturduğu tek determinannda şeklinde gösterilir.

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} Q_1(\vec{r}_1, \sigma_1) & Q_1(\vec{r}_2, \sigma_2) & \dots & Q_1(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ Q_2(\vec{r}_1, \sigma_1) & Q_2(\vec{r}_2, \sigma_2) & \dots & Q_2(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ Q_N(\vec{r}_1, \sigma_1) & Q_N(\vec{r}_2, \sigma_2) & \dots & Q_N(\vec{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (4.13)$$

HF metoduna göre oluşturulan antisimetrik dalga fonksiyonu için en düşük enerjiyi üreten, basit şekilde yazılabilen tek determinant HF teoremiyle yazılan determinanttır.

Pozisyonları birbirine yakın ve spinleri benzer olan elektronların, denklem 4.10 aynı anda aynı pozisyonda bulunma ihtimalini düşürür. Aynı spine sahip elektronlar arasında oluşan değiş – tokuş boşluğu (Exchange hole) sayesinde daha az olasılıkla bulunur. HF yaklaşımında korelasyon boşluğu, korelasyon etkileri ihmal edildiği halde yine de vardır; ama bu etkiler ihmal edilir.

HF metodu sayesinde elektron yoğunlukları ve toplam enerji doğru biçimde tahmin edilebilir. Fakat moleküller ve katıların bağlanma enerjileri gerçek değerlerinden %20-40 daha düşük hesaplanmasının sebebi korelasyon hatasıdır. Elektron çiftlerinin kırılmasını kapsayan bir süreçte enerji farklarını hesaplarken, korelasyon hatası tamamen ortadan kaldırılması mümkün değildir. Deneysel olarak iyonizasyon potansiyelleri, atom ve iyonların elektron ilgileri için HF özdeğerleri tutarlı sonuçlar verir. Fakat HF özdeğerleri özdeğerler, katılardaki yasak bant aralıkları ve uyarma spektrumlarını modelleme

konusunda başarısızdır. HF enerjisi ile tam relativistik – olmayan enerji arasındaki farka korelasyon enerjisi denir. Van der Waals kuvvetleri korelasyon enerjisi nedeniyle HF yaklaşımında ihmal edilir. HF yaklaşımında, korelasyon enerjisi nedeniyle ihmal edilen Van der Waals kuvvetleri metaller için oldukça önemlidir. Korelasyon etkisi pertürbasyon teorisi ve konfigürasyon etkisileşmesi metotları yardımıyla potansiyel fonksiyonuna dahil edilebilir ama bu metotların katılara uygulanmasında sorunlar yaşandığından dolayı pratik değildir.

4.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları

4.3.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Malzemedeki molekül veya her bir nokta elektronun çevresinde bulunan aynı yoğunluğa sahip, diğer elektronlarla aynı çok – cisim etkileşmesine maruz bırakıldığı düşünülen yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımıdır (LDA). Bütün hacim elemanlarının toplam katkısı incelendiğinde tüm moleküllerin veya başka bir deyişle bir katı maddenin toplam değiş -tokuş korelasyon enerjisi elde edilmiş olur. LDA’da değiş – tokuş korelasyon enerji değeri;

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int n(r)\epsilon_{XC}[n] dr \quad (4.14)$$

şeklindedir. Denklem 4.14’te düzgün η yoğunluklu elektron gazındaki parçacık başına düşen değiş – tokuş korelasyon enerjisi ϵ_{XC} ile gösterilir. LDA uzaysal olarak yavaş yavaş değişen yoğunluklar için iyi bir yaklaşım olmalıdır. Bu şart, gerçek elektronik sistemlerle hiçbir zaman tıpatıp uyuşmamasına rağmen, LDA’nın pek çok sistemler için dikkate değer derecede doğru sonuçlar verdiği görülmüştür.

4.3.2. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)

Yerel yaklaşımların yanında çok sayıda yerel olmaya yaklaşımlar, yoğunluk gradiyentinin bazı malzemelerde büyük değer almasından dolayı önerilmiştir. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) önerilen yaklaşımlardan birisidir ve bu yaklaşım yoğunluğun uzaysal değişimi dikkate alan ve homojen olmayan elektron gazını hesaba katan bir yaklaşımdır.

Değiş – tokuş korelasyon enerjisi spin polarize olmayan sistemler için GGA yaklaşımında:

$$E_{XC}^{GGA}[n] \int f(n(r), \nabla n(r)) dr \quad (4.15)$$

şeklindedir. ϵ_{XC} başlangıç değeri LDA'da biricik olduğu durumda, f fonksiyonu GGA'da "tek" değildir ve değişik pek çok form öneri olarak sunulabilir. GGA fonksiyonelleri arasında VASP'ta en fazla denenmiş ve başarılı olduğu araştırma makalelerinde görülmüş olan önerilenler; PBE (Hammer vd., 1999), PW91 (Armiento ve Mattson, 2005; Perdew vd., 2008), RPBE (Blöchl, 1994), AM05 (Milman vd., 1994) ve PBEsol (Francis ve Payne, 1990) fonksiyonelleridir. PW91 fonksiyoneli, QMC (Quantum-Monte-Carlo) verileri kullanılarak, elektron gazı ve değiş-tokuş korelasyon holünün homojen tüm özellikleri için oluşturulur. Değiş-tokuş korelasyon enerjisinin kesin olan tüm özellikleri kullanılarak PBE, fonksiyoneli daha iyi tanımlar bir duruma getirilebilir. PBE fonksiyonelinin biraz değiştirilen (revize edilen) bir prototipi RPBE, daha gerçekçi adsorpsiyon (soğurma) ve bağlanma enerjileri elde etmek için geliştirilmiştir. Yüzey etkilerini içermek üzere tasarlanan bir GGA fonksiyoneli (AM05) Armiento ve Mattson tarafından geliştirildi. PBE yoğunluk fonksiyoneli üretilen PBEsol fonksiyoneli Perdew ve arkadaşları tarafından önerilmiştir ve bu fonksiyonelin katıların denge özelliklerinin tahmininde daha başarılı olduğu görülmüştür. PBEsol ve AM05 fonksiyonellerinin performanslarının birbirine yakın olduğu yapılan çalışmalar dikkate alındığında görülebilir..

4.3.3. Düzlem Dalgalar

İyonlar, mükemmel bir kristal içinde bulunur. Bu iyonlar periyodik olarak düzenlendiğinden elektronlara etkiyen dış potansiyel de periyodik olacaktır. Bloch teoremi (Perdew vd., 1996); kristalin periyodikliğini, sonsuz sayıdaki tek elektron dalga fonksiyonlarını azaltmak amacıyla kullanır. Böylece, dalga fonksiyonu,

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (4.16)$$

şeklinde yazılabilir. Burada periyodik sistemin dalga fonksiyonu, $\Psi_{n,k}$; periyodik sistemin enerji seviyesiyle ve kristal ile aynı periyodisiteye sahip ilgili olan periyodik bir fonksiyon, $\phi_{n,k}$; kristal içindeki konum, \vec{r} ; kristal ters uzayının bir dalga vektörü; n bant indisi \vec{k} 'dir. Birinci Brillouin bölgesindeki sonlu sayıda elektron için sonsuz sayıda ters örgü vektörleri cinsinden (\vec{k}), dalga fonksiyonunu ifade edilir. Bunun için farklı metotlarla hesaplanan özel

k-noktalar seti seçilir. Aynı bir düzlem dalga temel seti cinsinden, her bir k-noktasındaki toplam dalga fonksiyonu ifade edilebilir. Buradaki periyodik fonksiyon terimi sonlu sayıda düzlem dalga serilerine açılarak,

$$\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k},\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (4.17)$$

şekilde ifade edilir. Bu şekildeki bir açılımın olması için sonsuz sayıda düzlem dalga gerekmektedir. Ancak $C_{n,k,G}$, $|\vec{G} + \vec{k}|^2$ katsayıları küçük kinetik enerjiye sahip olan düzlem dalgalar için büyük katsayılı kinetik enerjiye sahip dalgalarından daha önemlidir. Böylece düzlem dalga baz seti, belirli bir kesilim enerjisinden (cutoff energy) daha küçük kinetik enerjilere sahip düzlem dalgaları, $\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{G} + \vec{k}|^2 \leq E_{kesilim}$ olacak şekilde azaltılabilir.

Hesaplanan toplam enerji ve onun türevlerinde, baz setinin sonlu bir kesilim enerjisinde sonlandırılması bir hataya sebep olabilir ve bu hatanın büyüklüğünü azaltmak için kesilim enerjisinin değerini artırarak sistematik bir yol izlenebilir. Prensipite, hesaplanan toplam enerji istenen değerlerde yakınsayana kadar kesilim enerjisi artırılmalıdır. Tam olarak yakınsamayan bir baz setiyle hücre optimizasyonu yapıldığında, sonlu baz seti düzeltmesi önemli hale gelir ve bu toplam enerjiye eklendiğinde, sabit sayıda baz setiyle hesaplama yapmak ve sonuçları interpolate etmek mümkündür (Haas vd., 2009).

Düzlem dalga baz setleri kullanımında zorluklardan birisi de; baz setinde bulunan durum sayısının, kesilim enerjisiyle süreksiz olarak değişmesidir. Genellikle bir k-nokta seti içindeki farklı k-noktaları, farklı kesilim enerjilerinde baz setine dahil olur. Ayrıca düzlem dalga baz setinde birim hücrenin şekli veya boyutundaki bir değişim, sabit bir kesilim enerjisinde süreksizlikler gösterir. Bu problem, daha yoğun bir k-nokta seti kullanılarak çözülebilir. Bu problemin üstesinden gelebilmek için, hesaplamada kullanılan durum sayısı ve çok sayıda k-noktasına sahip bir baz setindeki durum sayısı arasındaki farkı temsil eden bir düzeltme çarpanı kullanılabilir (Payne vd., 1992). Bu düzeltme teriminin tespit edilmesi için gereken parametre, $dE_{toplam}/d(\ln E_{kesilim})$ şeklindedir.

Düzlem dalga metodlarının bazı kullanımın yararları şunlardır:

- i. Gerçek uzay gösteriminden (burada potansiyel enerji diyagonal olarak gösterilir) momentum uzayına (burada kinetik enerji diyagonal olarak gösterilir) Fourier dönüşümü ile değiştirmek daha kolaydır.
- ii. Kesilim enerjisinin fonksiyonu olarak toplam enerjilere ve özdeğerlere bakmak yeterlidir. Çünkü temel setlerin yakınsaması neredeyse önemsiz olmaktadır.
- iii. Birim hücreye etki eden zorlanma (stresler) ve atomlar üzerine etkiyen Hellmann-Feynman kuvvetleri, Hamiltonyenin beklenen değeri açısından iyonik koordinatlara göre doğrudan hesaplanabilir.
- iv. Temel set süperpozisyon (üst üste binme) hataları, yerel temel setlere dayalı hesaplamalarda dikkatlice kontrol edilip önlenebilir. Yani Coulomb potansiyelinin $1/r$ tekilliğinin analitik integrasyonunu Yerel Gaussian temel fonksiyonları seti sağlar. Bu, hızlı bir tam değiş-tokuş (Hartree-Fock) hesaplaması yapar ve tam değiş-tokuş işlemi düzlem dalga ile daha zordur. Çok önemli bir nokta ise düzlem dalga açılımının uygun bir yakınsamasının elde edilebilmesi için; valans orbitallerinin düğüm karakteri ihmal edilirse iyon-elektron etkileşimi pseudopotansiyel tarafından tanımlanabilir. Bu, valans-kor değiş-tokuş korelasyon etkileşimlerini doğrusallaştırmak (linearize) gerekliliğini, pseudopotansiyel doğruluğunu ve aktarabilirlik sorununu ortaya çıkarır. Ortaya çıkan sorunlar izdüşümsel birleştirilmiş dalga yöntemi (projector-augmented wave) ile çözülebilir.

4.3.4. Perdew-Burke-Ernzerhof Yaklaşımı (PBE)

GGA'nın yeni bir uyarlaması PBE yaklaşımıdır ve değiş-tokuş enerjisini;

$$E_X^{PBE} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_X^{PBE}[\rho(\vec{r}), s(\vec{r})] \quad (4.18)$$

integrali ile düzenler (Milman vd., 2000). $s = |\nabla|/2k_F\rho$ indirgenmiş gradyenttir ve burada $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$ Fermi yarıçapını ifade eder. LDA değiş-tokuş enerjisi ise ε_X^{PBE} terimini ve F_X^{PBE} iyileştirme çarpanı cinsinden

$$\varepsilon_X^{PBE}[\rho(\vec{r}), s(\vec{r})] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] \cdot F_X^{PBE}[s(\vec{r})] \quad (4.19)$$

ile tanımlanır. PBE fonksiyonelinde F_X^{PBE} ifadesi açık bir şekilde yazılabilen $s(\vec{r})$ 'ye bağlı olarak

$$F_X^{PBE}[s] = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu}{\kappa} s^2} \quad (4.20)$$

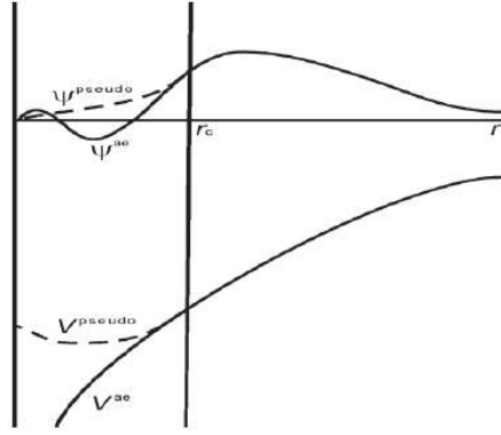
şeklinde yazılır. Eşitlikteki $\kappa = 0,804$ ve $\mu = 0,21951$ 'dir. Korelasyon fonksiyoneli β parametresi ile belirlenir ve μ ile β ifadeleri birbirine $\mu = \beta\pi^2/3$ şeklinde bağlıdır.

PBEsol fonksiyoneli katılar için yeniden düzenlenmiş ve PBE ile aynı analitik biçime sahiptir. Ancak farklı olarak iki parametresinin değeri değiştirilmiştir. β düzgün dağılımlı elektron gazı için belirlenirken, ikinci mertebeden açılımda yavaş değişen elektron yoğunluğu sınırında $\mu = 10/81$ olarak ayarlanmıştır. Bu işlem sonucunda PBE'ye göre LDA'ya daha yakın bir F_X^{PBEsol} fonksiyonelinin ortaya çıkmasına sebep olur ve hesaplanan E_{XC} 'nin kesinliğinin artmasını sağlar (Holzwarth vd., 1997).

4.3.5. Pseudopotansiyel Metodu

Pseudopotansiyel yaklaşımındaki ana fikirlerden birisi kimyasal olarak aktif olmayan elektronları sürecin dışında tutmak olmuştur. Bir diğer fikir ise; kor sebebiyle meydana gelen gerçek Coulombic potansiyel yerine, valans elektronlarına etkileyen daha (düzleştirici (smoother) bir etkin potansiyel kullanmaktadır. Bu yaklaşımda kor orbitallerinin serbest atom orbitalleri ile aynı olduğu varsayımına (frozen core approximation) dayanır. Bunun doğruluğunu artırmak için, "small core" pseudopotansiyelleri olarak bilinen kor orbitallerinin bir kısmını valans orbitalleri olarak kullanabilir. Tüm bu düzlem dalga pseudopotansiyel metodunu, Payne (Oganov vd., 2002) ayrıntılı bir şekilde makale olarak yayınlamıştır.

Potansiyel ve dalga fonksiyonu R_c "kor yarıçapı"nın dışında kalır. Dalga fonksiyonu kor bölgesinin içinde gerçeğinden farklı özellikler gösterir. Örneğin; oldukça düz bir hal alır ve radyal düğümü yoktur (Şekil 4.1). Dahası elektron sayısı konusunda da doğru sonuçlar verir. Kor bölgesinde gerçek valans fonksiyonlarının osilasyonları ve düğümleri, kor orbitalleri ile ortogonal olmayı gerektirir. Tüm-elektron özdeğerleri sağlandığı zaman, pseudopotansiyeller çok çeşitli atomik konfigürasyonlara uygun şekilde kurulurlar. Böylece kimyasal olarak farklı sistemlere de uygulanması sağlanmış olur.



Şekil 4.1. Pseudopotansiyel ve dalga fonksiyonun (Kittel, 1996)

Yapısı gereği pseudopotansiyellerin elde edilmesi tek bir yolla olmaz. r_c ve diğer teknik ayrıntılara bağlı olarak elde etme şekli gerçekleşir. Daha büyük bir r_c değeri daha düzleşmiş (smoother) potansiyellerin oluşmasına yol açar ve bu durumda daha az sayıda düzlem dalga gerektiği gibi doğruluk da daha az olur.

Pseudopotansiyel hesaplamalarla Milman (Kresse ve Hafner, 1994), neredeyse element bileşiklerinin tümünün performansını denemişlerdir. Örneğin Holzwarth tarafından (Vasp “Vasp Manual” URL: <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp.pdf>), pseudopotansiyel ve tüm elektron metotları arasındaki kıyaslamaları yapılmıştır. Pseudopotansiyel hesaplamalar genel olarak, kor polarizasyon etkilerinin az olduğu özel durumlar dikkate alınmazsa oldukça doğru sonuçlar verir ve düzlem dalga setleri de pseudopotansiyeller ile ilgili olarak son derece memnuniyet verici sonuçlar vermektedir. Atom başına yaklaşık olarak 100 tane düzlem dalga düşen katılar için, *ultrasoft* pseudopotansiyeller kullanılarak yapılan hesaplamalarda gerçek özellikler ile uyumlu sonuçlar elde edecek şekilde modellenebilir (Hafner, 2018).

4.4. VASP (Vienna Ab initio Simulation Package)

Hesaplamalarda kullanılan VASP kaynak kodu ile ilgili kısa bilgiler tezin bu bölümünde verilmiştir.

VASP pseudopotansiyel (sözdepotansiyel), izdüşümsel birleştirilmiş dalga (Projector augmented-wave, PAW) ve düzlem dalga temel setleri kullanarak, ab-initio kuantum mekaniksel ve moleküler dinamik simülasyonları yapabilen lisanslı kaynak kodudur (Perdew vd., 1992). Bu kaynak kodu kuantum mekaniksel hesaplamalarda, yerel yoğunluk yaklaşımını (LDA) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımını (GGA) kullanır.

Ayrıca Pulay/Broyden(Johnson, 1988; Pulay, 1980; Blügel, 1988) uygulanan yük karışımının (mixing) kullanıldığı ve etkin bir matris köşegenleştirme metodu da olan VASP; ultrasoft Vanderbilt pseudopotansiyeli (US-PP) veya PAW metodunu elektron-iyon etkileşmelerini açıklamak için kullanır. Bu iki metod atom başına düşen düzlem dalga sayısında büyük oranda bir azalma sağlar. VASP ile hesaplanabilen kuvvet ve zor (stress) tensör nicelikleri taban durumu atomik denge konumları hesaplamada kullanılır. Daha çok geleneksel öz uyumlu alan (SCF) metodu, elektronik temel durumlar bulunurken kullanılır. RMM-DIIS ve “Blocked Davidson” algoritmaları bilinen en hızlı algoritma olarak kabul edilir ve VASP’da bu algoritmalar mevcuttur. VASP, simetri özelliklerini otomatik olarak tanımlar. Aynı zamanda bulk sistemlerde simetri, etkili örnekleme (grid) metodu olan Monkhorst-Pack (Monkhorst ve Pack, 1976) için incelenebilir. Süper ölçeklenmiş küme bilgisayar, vektör bilgisayar ve paralel bilgisayar sistemlerinde de VASP çalışabilir.

Özellikle “çok cisimli pertürbasyon teorisi”, karma (hibrit) fonksiyonların ve tam yerel olmayan değiş-tokuş çözümlerinde VASP’ın 5.4.4 şeklinde birçok yenilik bulundurmaktadır. Yeni PAW kütüphanesindeki GGA-PBE pseudopotansiyelleri, yeni düzeltilmiş genelleştirilmiş gradyent fonksiyonelleri (AM05, PBEsol, PBE0, HSE06, ...) ile kullanılabilir. Sonlu farklar (finite difference) metodu kullanılarak atomlar arası kuvvet sabitleri, elastik sabitleri ve fononlar, iyonik pozisyonlar ve örgü vektörleri de hesaplanabilir. Yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisi (DFPT) ve linear response (linear tepki) metodu ile kuvvet sabitleri (fononlar), Born etkin yük tensörü, durgun dielektrik tensörü, iç zorlanma tensörü ve piezoelektrik tensör değerleri gibi karakteristik özellikler hesaplanabilir.

4.4.1. PAW Metodu (Projector-augmented wave method)

PAW (projector-augmented wave) yöntemi uygulamada ilk olarak Blöchl tarafından öne sürülen ve hem sıklıkla katılar üzerindeki DFT hesaplamaları için kriter olarak kabul edilen Full-Potansiyel Lineer Genişletilmiş Düzlem Dalga (FLAPW) yöntemi ile, hem de pseudopotansiyel yönteminin hesaplama verimliliği kullanılarak kesinliğe ulaşabilmeyi amaçlamaktadır. PAW yöntemi valans ve kor dalga fonksiyonları arasındaki dikliği valans yörüngelerininin düğümsel özelliklerini göz önüne alarak, pseudopotansiyel yaklaşımının tersine çözer. Tüm-elektron (TE) valans dalga fonksiyonları PAW yaklaşımında ψ_n^{TE} pseudo (PS) dalga fonksiyonlarından, bir lineer dönüşüm yapılarak yeniden yazılabilir:

$$|\psi_n^{TE}\rangle = |\psi_n^{PS}\rangle + \sum_i (|\phi_i^{TE}\rangle - |\phi_i^{PS}\rangle)(|p_i^{TE}\rangle - |\psi_n^{PS}\rangle) \quad (3.21)$$

Pseudodalga fonksiyonları olan ψ_n^{PS} (n bant indisidir) varyasyona dayalı olan büyüklüklerdir ve düzlem-dalgalarda genişletilmektedir. ψ_n^{PS} TE dalga fonksiyonları ψ_n^{TE} ile atomları saran PAW küreleri arasındaki bölgelerde eşdeğer iken küreler içerisinde ise ψ_n^{PS} sadece gerçek dalga fonksiyonlarına yönelik kötü bir yakınsamadır. Bu sadece bir hesaplama aracı olarak kullanılırlar. Valans bandında referans enerjisi ε_i ve açılal momentum l_i içerisinde bir spin polarize olmayan atom için TE kısmi dalgaları ϕ_i^{PS} küresel skaler rölativistlik Schrödinger denkleminin çözümlerini atomik birimlerle vermektedir.

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + v_{eff}^{TE}\right) |\phi_i^{TE}\rangle = \varepsilon_i |\phi_i^{TE}\rangle \quad (4.22)$$

Formüldeki v_{eff}^{TE} değeri, TE potansiyelinin küresel bir bileşenidir. “i” ifadesi indisi, ε_i referans enerjisini, açılal momentum kuantum sayıları (l_i, m_i) ve atomik koordinatlar \vec{R}_i için kullanılır. PS kısmi dalgaları ϕ_i^{PS} ise düğümsüzdür ve TE kısmi dalgaları ile eşdeğerde olması için bir çekirdek yarıçapı r_c dışarısında (yaklaşık olarak en yakın komşu uzaklığının yarısına eşit) olmalıdır ve küre içerisinde ϕ_i^{PS} ile sürekli biçimde eşlenmektedir.

Projektör fonksiyonları olan p_i^{PS} , kısmi dalgalarla çift olmak üzere sınırlanır. Bunlar iki aşamada yeniden yazılır ve öncelikle χ_i ara fonksiyonları aşağıdaki denklem aracılığı ile hesaplanır:

$$|\chi_i\rangle = \left(\varepsilon_i + \frac{1}{2}\Delta - v_{eff}^{TE}\right) |\phi_i^{PS}\rangle \quad (4.23)$$

v_{eff}^{PS} ifadesi etkin pseudopotansiyelin küresel bileşenidir; r_c yarıçapı içerisinde rastgele seçilebilir fakat $r \geq r_c$ için v_{eff}^{TE} ile eşleşmesi gerekir. χ_i 'in projektör fonksiyonları aşağıdaki şekilde lineer fonksiyonlardır:

$$|p_i^{PS}\rangle = \sum (B_{ji}^{-1}) |\chi_j\rangle \quad B_{ij} = \langle \phi_i^{PS} | \chi_j \rangle \quad (4.24)$$

Burada ϕ_i^{PS} ile p_i^{PS} çifttir; $r \geq r_c$ için $\langle p_i^{PS} | \phi_i^{PS} \rangle = \delta_{ij}$ ve $\langle r | p_i^{PS} \rangle = 0$ 'dir. Kohn-Sham denklemi PS kısmi dalgalarının genelleştirilmiş gerçek çözümleri olduğu gösterilebilir,

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + v_{eff}^{TE} + \sum_{ij} |p_i^{PS}\rangle D_{ij} |p_j^{PS}\rangle\right) |\phi_k^{PS}\rangle = \varepsilon_i (1 + \sum_{ij} |p_i^{PS}\rangle Q_{ij} |p_j^{PS}\rangle) |\phi_k^{PS}\rangle \quad (4.25)$$

Tek-merkezli güç parametreleri olan D_{ij} ve integre edilmiş telafi yükleri olan Q_{ij} aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$D_{ij} = \langle \phi_i^{TE} | \phi_j^{TE} \rangle - \langle \phi_i^{PS} | \phi_j^{PS} \rangle \quad (4.26)$$

$$Q_{ij} = \left\langle \phi_i^{TE} \left| -\frac{1}{2}\Delta + v_{eff}^{TE} \right| \phi_j^{TE} \right\rangle - \left\langle \phi_i^{PS} \left| -\frac{1}{2}\Delta + v_{eff}^{TE} \right| \phi_j^{PS} \right\rangle \quad (4.27)$$

Tüm-elektron bir öz durumu ψ_n^{TE} , $n(\vec{r}) = \langle \psi_n^{TE} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \psi_n^{TE} \rangle$ karşılık gelen yük yoğunluğu PAW yöntemi içerisinde üç katkıyla elde edilir.

$$n(\vec{r}) = n^{PS}(\vec{r}) - n^{PS,1}(\vec{r}) + n^{TE,1}(\vec{r}) \quad (4.28)$$

Burada;

$$n^{PS}(\vec{r}) = \langle \psi_n^{PS} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \psi_n^{PS} \rangle \quad (4.29)$$

Bu ifade, bir düzlem dalga bazda genişletilmiş bir pseudo yük yoğunluğu değeridir;

$$n^{PS,1}(\vec{r}) = \sum_{i,j} \langle \phi_i^{PS} | r \rangle \langle r | \phi_i^{PS} \rangle \langle \psi_n^{PS} | p_i^{PS} \rangle \langle p_i^{PS} | \psi_n^{PS} \rangle \quad (4.30)$$

$$n^{TE,1}(\vec{r}) = \sum_{i,j} \langle \phi_i^{TE} | r \rangle \langle r | \phi_i^{TE} \rangle \langle \psi_n^{PS} | p_i^{PS} \rangle \langle p_i^{PS} | \psi_n^{PS} \rangle \quad (4.31)$$

ise atom-merkezli radyal şebekelerde pseudo yük yoğunlukları genişletilen pseudo ve tüm-elektrondur. PAW yönteminin ilkesini, dalga fonksiyonlarının ve yük yoğunluğunun ayrışmasını ortaya koymaktadır. Bu ilkeye göre genelleştirilmiş bir Kohn-Sham denklemini düzlem dalga bazından çözerek düğümsüz bir pseudodalga fonksiyonu ve buna bağlı pseudo yük yoğunluğu elde edilir. Bir radyal destek örgüsü üzerinde genişletilen pseudo terimlerin çıkartılması ve tam terimlerin eklenmesiyle tam tüm-elektron dalga fonksiyonu ve tam düğümsel karakteri gösteren yük yoğunluğu, her iki değer için de yeniden ifade edilir. Kuantum mekaniksel operatörlerin tüm beklenen değerleri için Pseudo ve düzlem dalga terimlerinin arasında hiç ara terim olmaksızın gerçekleşen bir analog ayrıştırma, özellikle de elektronların toplam enerjisi için, geçerlidir; yani:

$$E = E^{PS} - E^{PS,1} + E^{TE,1} \quad (4.32)$$

Bu üç terimin her biri Hartree, kinetik ve değiş-tokuş etkileşimlerden gelen katılardan oluşmaktadır.



5. ARAŞTIRMA BULGULARI

Araştırma bulguları aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

5.1. Hesaplama Ayrıntıları

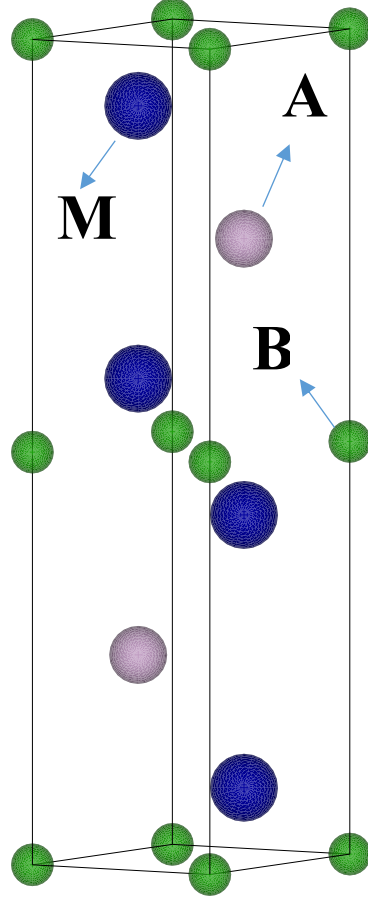
VASP (Vienna Ab – initio Package) (Kresse ve Furthmüller, 1996) kullanılarak yapılan DFT hesaplamalarında Elektron-iyon etkileşimi için kesilim enerjisi 550 eV (Kresse ve Joubert, 1999; Blöchl, 1994) izdüşümsel birleştirilmiş dalga (Protector Augmented-Wave, PAW) metodu kullanıldı. Elektron-elektron etkileşimindeki değişim ve korelasyon terimleri için metallerde iyi sonuç verdiği bilinen genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) ile Perdew-Burke-Enzerhof (Perdew vd., 1996) fonksiyoneli kullanıldı. Yakınsama testleri Brillouin bölgesi örneklemesine göre yapıldı. Yakınsama, Gamma(Γ) merkezli 16 x 16 x 4 K – noktaları dikkate alındı.

M_2AB ($M = Cr, Mo, W$; $A = Al, P, Si$) MAX faz bileşiklerinin temel durum geometrilerinin belirlenmesi için 10^{-8} eV \AA^{-1} 'den daha düşük kuvvet yakınsaması olan konjuge gradiyent (Teter vd., 1989; Bylander vd., 1990) algoritması gerilme ve Hellman-Feynman kuvvetlerini en aza indirildi. Enerji toleransı Kohn-Sham denklemlerinin iteratif çözümünde 10^{-9} eV'dan daha az olacak şekilde seçildi. Tüm yakınsama planları Methfessel-Paxton (Methfessel ve Paxton, 1989) yöntemi kullanıldı. Enerji değerlerini daha doğru hesaplamak için Blöchl düzeltmeleri (Blöchl vd., 1994) ile tetrahedron yöntemi kullanıldı.

Elastik sabitleri hesaplamak için Vienna ab – initio Package (VASP) programı ile uygulanan zor-zorlanma metodu kullanıldı (Kresse ve Furthmüller, 1996; Kresse ve Joubert, 1999; Blöchl, 1994; Perdew vd., 1996; Monkhorst ve Pack, 1976; Methfessel ve Paxton, 1989; Blöchl vd., 1994; Page and Saxe, 2002). Anizotropik elastik özellikler hesaplanan elastik sabitlerin kullanıldığı ELATE programıyla çizildi. ELATE (Gaillac vd., 2016) EIAM kodundan derlenen açık kaynak kodlu bir elastik tensör yazılımıdır (Marmier vd., 2010). Ek olarak fonon bant yapısı ve fonon durum yoğunluğu (DOS) *PHONOPY* (Togo vd., 2008) kullanılarak elde edildi. Kuvvet sabitleri matrisi yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi (DFPT) uygulanmasıyla elde edildi. Kullanılan birim hücre 2 x 2 x 1 genişletilerek 32 atomlu süper hücre oluşturuldu.

5.2. Yapısal Özellikler

Bu tez çalışmasında M_2AB ($M = Cr, Mo, W$; $A = Al, P, Si$) MAX faz bileşikleri incelendi. MAX Faz bileşikleri M_2AB hekzagonal ($P6_3/mmc$: *Space Group*: 194) yapıda kristalleşir. Burada M atomu $4f'$ de $(1/3, 2/3, z)$, A atomu $2d'$ de $(1/3, 2/3, 3/4)$ ve $2a'$ da $(0, 0, 0)$ B atomu aşağıdaki şekilde gösterilen Wyckoff pozisyonlarında bulunur.



Şekil 5.1. MAX Faz bileşiklerinin yapısı mavi atomlar ($M = Cr, Mo, W$), pembe atomlar ($A=Al, P, Si$) yeşil atomları (B) Bor atomlarını göstermektedir.

Hekzagonal yapıda optimize edilen M_2AB ($M = Cr, Mo, W$; $A = Al, P, Si$) MAX faz bileşikleri başlangıç verileri Tablo 5.1’de verilmiştir. Atomik konumlar(Wyckoff Positions), örgü parametreleri ve oluşum entalpileri diğer teorik veriler ve teorik sonuçlar ile karşılaştırılması Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.1. M_2AB ($M = Cr, Mo, W; A = Al, P, Si$) MAX faz bileşikleri için hesaplanan örgü sabitleri (a ve c , Å) ve oluşum entalpisi (ΔH_f , eV/f. u.)

Bileşik	a	c	Atomik konumlar	ΔH_f
Cr ₂ AlB	2,885	12,710	Cr 4f (1/3, 2/3, 0,0892) Al 2d (1/3, 2/3, 3/4) B 2a (0, 0, 0)	-0,108
Cr ₂ PB	3,092	10,343	Cr 4f (1/3, 2/3, 0,1054) P 2d (1/3, 2/3, 3/4) B 2a (0, 0, 0)	-0,268
Cr ₂ SiB	2,917	11,741	Cr 4f (1/3, 2/3, 0,0981) Si 2d (1/3, 2/3, 3/4) B 2a (0, 0, 0)	-0,263
Mo ₂ AlB	3,086	13,285	Mo 4f (1/3, 2/3, 0,0922) Al 2d (1/3, 2/3, 3/4) B 2a (0, 0, 0)	-0,023
Mo ₂ PB	3,254	11,274	Mo 4f (1/3, 2/3, 0,105) P 2d (1/3, 2/3, 3/4) B 2a (0, 0, 0)	-0,401
Mo ₂ SiB	3,219	11,709	Mo 4f (1/3, 2/3, 0,101) Si 2d (1/3, 2/3, 3/4) B 2a (0, 0, 0)	-0,314
W ₂ AlB	3,070	13,453	W 4f (1/3, 2/3, 0,0919) Al 2d (1/3, 2/3, 3/4) B 2a (0, 0, 0)	-0,135
W ₂ PB	3,292	11,130	W 4f (1/3, 2/3, 0,101) P 2d (1/3, 2/3, 3/4) B 2a (0, 0, 0)	-0,234
W ₂ SiB	3,236	11,675	W 4f (1/3, 2/3, 0,1005) Si 2d (1/3, 2/3, 3/4) B 2a (0, 0, 0)	-0,161

Tablo 5.2. M_2AB ($M = Cr, Mo, W$; $A = Al, P, Si$) MAX faz bileşikleri için hesaplanan örgü sabitleri (a ve c , Å), yoğunluk(ρ , g/cm³), Wyckoff pozisyonu (z) ve oluşum entalpisi (ΔH_f , eV/f. u.)

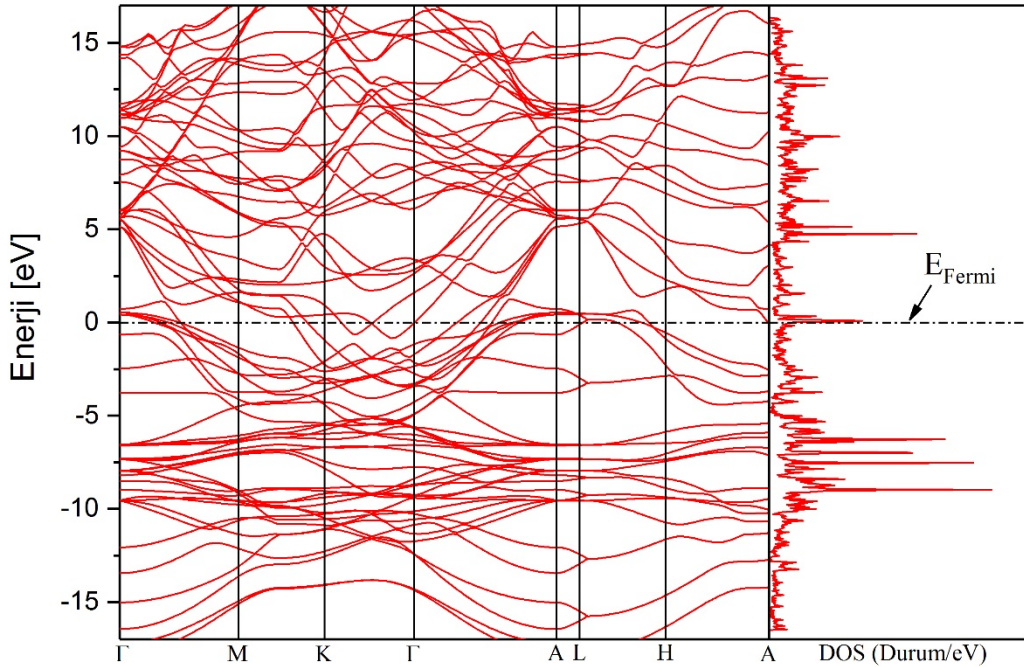
Bileşikler	Ref	a	c	ρ	Z	ΔH_f (eV/atom)
Cr ₂ AlB	Bu Çalışma	2,885	12,710	5,140	0,0892	-0,108
	Aydın, 2015	2,884	12,733	-	-	-
	Khazaei vd., 2014	2,884	12,729	5,136	-	-
Cr ₂ AlC	Aydın, 2015	2,841	12,709	-	-	-
Cr ₂ AlN	Aydın, 2015	2,841	12,694	-	-	-
Cr ₂ PB	Bu Çalışma	3,092	10,343	5,653	0,1054	-0,268
Cr ₂ PC	Liao vd., 2009	2,947	10,948	-	-	-
Cr ₂ SiB	Bu Çalışma	2,917	11,741	5,567	0,0981	-0,263
Cr ₂ SiC	Ghebouli vd., 2011	2,845	11,8494	-	-	-
	Ghebouli vd., 2015	2,841	11,861	5,742	-	-
Mo ₂ AlB	Bu Çalışma	3,086	13,285	4,304	0,0922	-0,023
	Khazaei vd., 2014	3,088	13,262	6,963	-	-
Mo ₂ AlC	Khazaei vd., 2014	3,029	13,448	-	-	-
Mo ₂ PB	Bu Çalışma	3,254	11,274	3,464	0,105	-0,401
Mo ₂ PC	Khazaei vd., 2014	3,185	11,603	-	-	-
Mo ₂ SiB	Bu Çalışma	3,219	11,709	3,637	0,101	-0,314
Mo ₂ SiC	Khazaei vd., 2014	3,103	12,401	-	-	-

W_2AlB	Bu Çalışma	3,070	13,453	12,2624	0,0919	-0,135
W_2PB	Bu Çalışma	3,292	11,130	13,0172	0,101	-0,234
W_2SiB	Bu Çalışma	3,236	11,675	12,7491	0,1005	-0,161

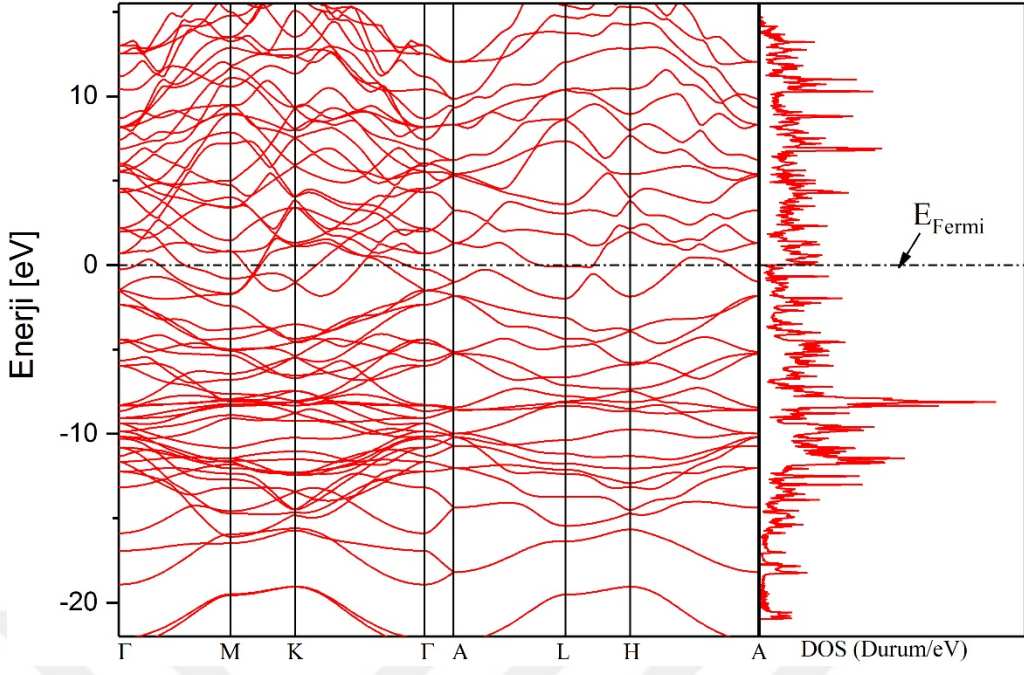
İncelen bileşikler hakkında literatürde az sayıda çalışma mevcuttur. Bundan dolayı Bor yerine MAX faz ailesinden olan X=C, N içeren çalışmalarla karşılaştırıldı. Her bir bileşik için hesaplanan oluşum entalpileri Tablo 5.2’de listelendi. İncelenen bütün bileşikler için oluşum entalpilerinin negatif değerlere sahip olduğu görüldü. Negatif oluşum entalpisi bu bileşiklerin laboratuvarında sentezlenebileceğini gösteren bir ölçüttür. En düşük oluşum entalpisi Mo_2PB (-0,401 ev/f. u.) bileşiğine sahip olduğundan bu bileşiğin en kararlı bileşik olduğu görülmektedir.

5.3. Elektronik Özellikler

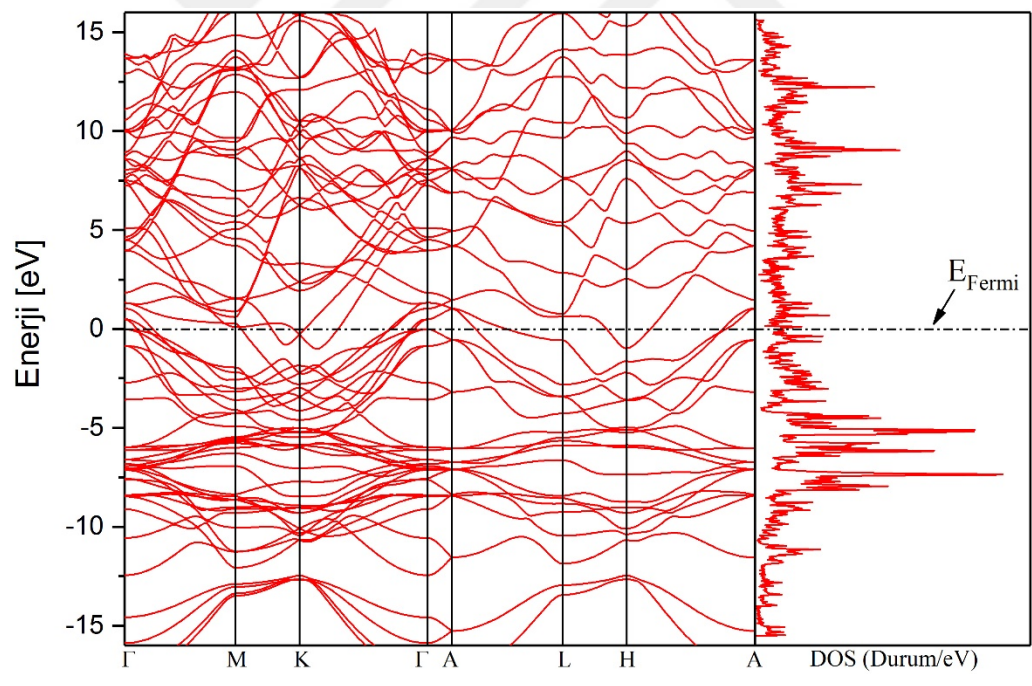
Bu tez çalışmasındaki M_2AB ($M = Cr, Mo, W; A = Al, P, Si$) MAX Faz bileşikleri için yüksek simetri yönlerine karşılık gelen bant yapıları denge konumunda hesaplanan örgü sabitleri kullanılarak elde edildi. Tüm bileşikler için Fermi seviyesi sıfır alındı. M_2AB ($M = Cr, Mo, W; A = Al, P, Si$) bileşikleri için hesaplanan elektronik bant yapıları Şekil 5.2 – 5.10 arasında verilmiştir.



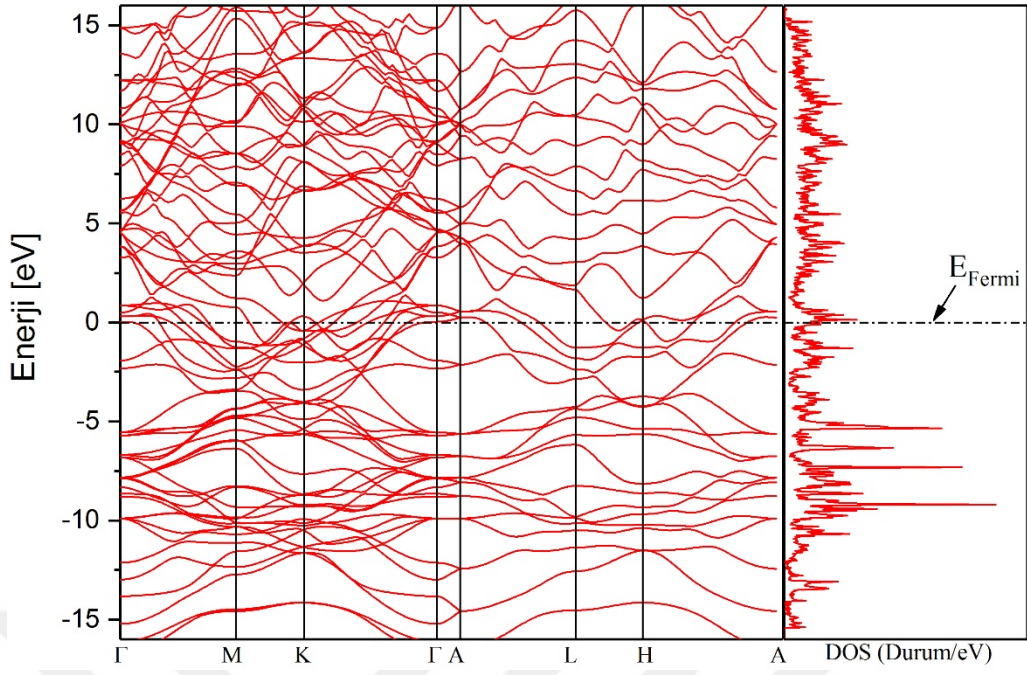
Şekil 5.2. Cr₂AlB Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu



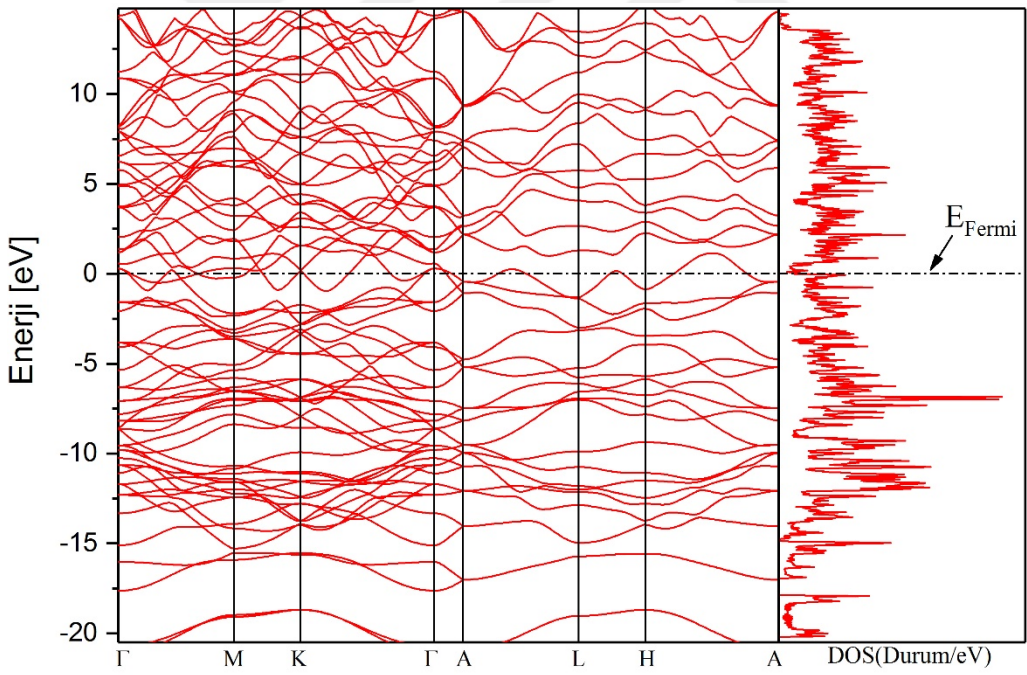
Şekil 5.3. Cr₂PB Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu



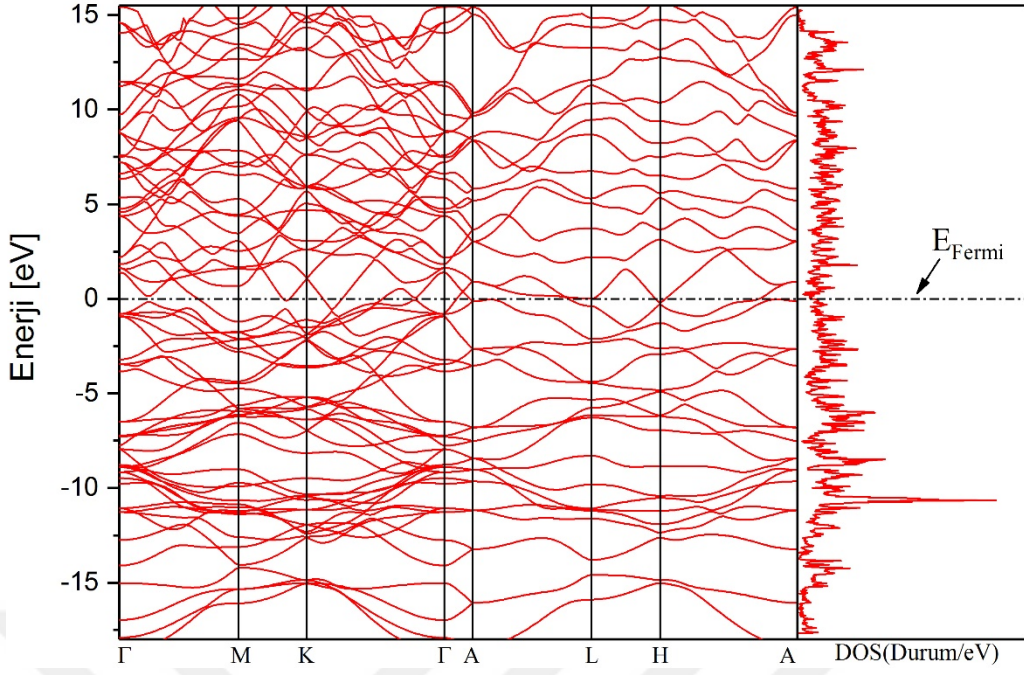
Şekil 5.4. Cr₂SiB Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu



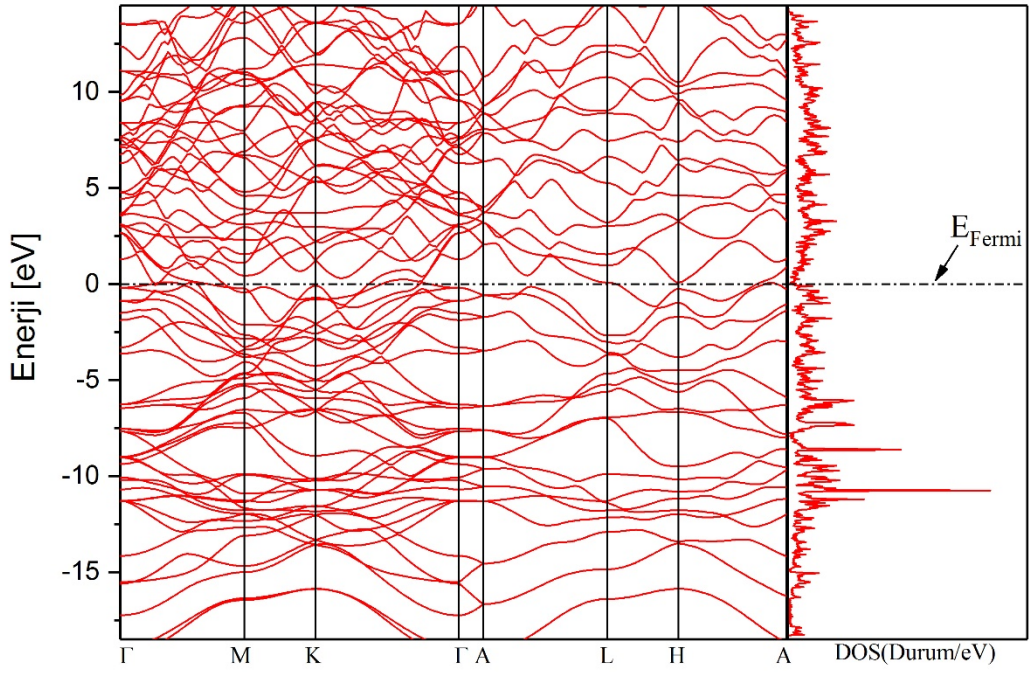
Şekil 5.5. Mo₂AlB Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu



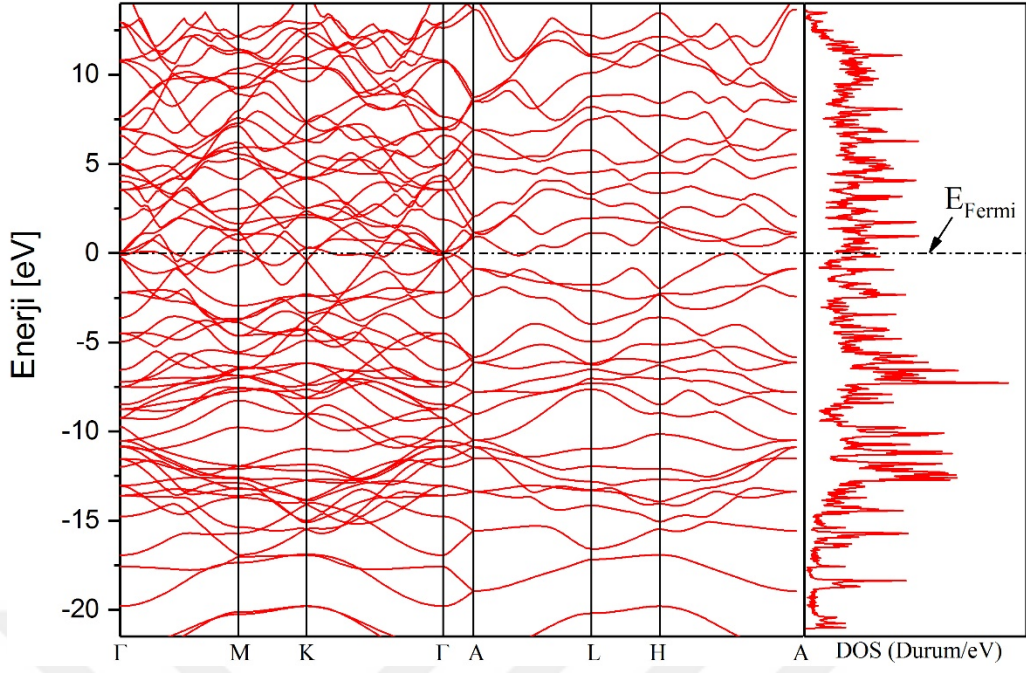
Şekil 5.6. Mo₂PB Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu



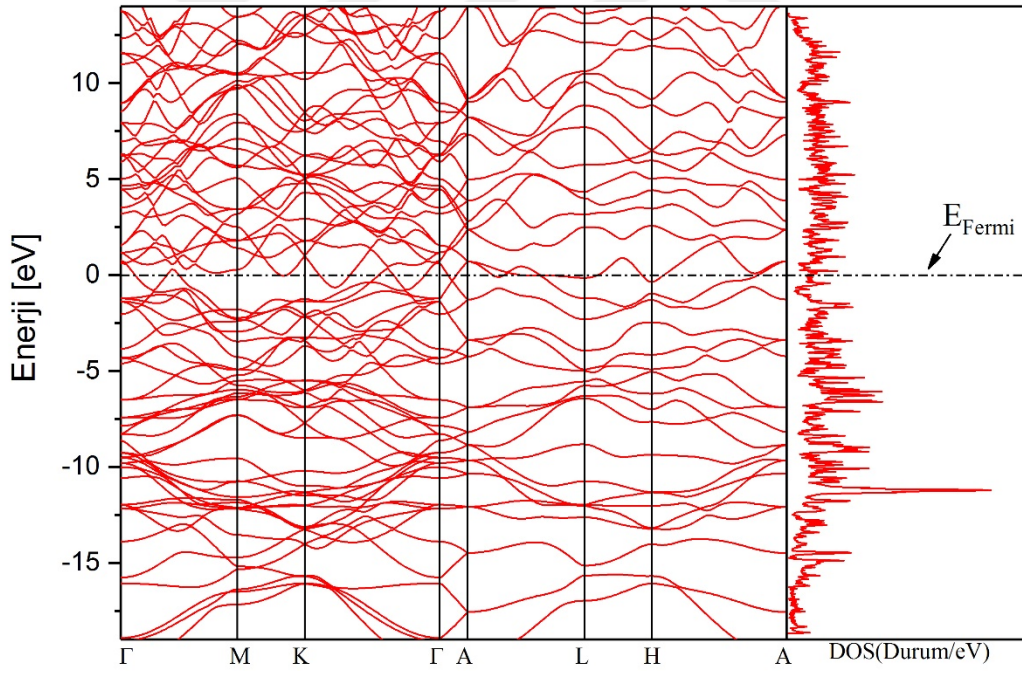
Şekil 5.7. Mo₂SiB Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu



Şekil 5.8. W₂AlB Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu



Şekil 5.9. W_2PB Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu



Şekil 5.10. W_2SiB Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu

M_2AB ($M = Cr, Mo, W$; $A = Al, P, Si$) MAX Faz bileşikleri için bant yapısı hesaplanan denge örgü parametrelerinden ilk Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları boyunca hesaplandı. Bant yapıları ve karşılık gelen kısmi ve toplam durum yoğunluklarından (DOS) bileşiklerin metalik karaktere sahip olduğu görüldü.

5.4. Elastik Özellikler

Elastik sabitleri (C_{ij}) bir malzemenin mekanik ve dinamik davranışı belirleyen temel taşlarıdır. Malzemenin sertliğini ve kararlılığını hakkında bilgi sahibi olabilmek ve teknolojik uygulama alanını ihtiyaca göre belirlemek açısından elastik sabitleri hesaplamak çok önemlidir. Elastik sabitleri C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} ve C_{44} olan hekzagonal yapının elastik sabitleri zor – zorlanma metoduyla elde edildi. Sonuçlar aşağıda Tablo 5.3’de verilmiştir. Kristallerin mekanik kararlılığı olarak da adlandırılan bu kuvvetler teknolojik uygulamalardaki kullanım ve sürdürülebilirliği takip etmek için oldukça önemlidir. Born – Huang kriterleri dikkate alındığında malzemenin mekanik olarak kararlılığı kontrol edilir (Wu vd., 2007).

Bu tez çalışmasında hesaplamalardan elde edilen sonuçlara bakıldığında Born – Huang kararlılık koşullarına uyduğu görülmektedir.

Tablo 5.3. Hesaplanan Elastik Sabitleri (C_{ij} , GPa)

Bileşikler	Ref	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
Cr_2AlB	Bu Çalışma	296,845	83,926	127,326	295,816	106,459
	Aydın, 2015	323	94,1	141,8	311,5	162,3
	Khazaei vd., 2014	298,779	81,863	129,780	289,621	157,368
Cr_2AlC	Aydın, 2015	394,3	103,9	109,1	352,1	138
Cr_2AlN	Aydın, 2015	253,4	50	90,9	320,5	76
Cr_2PB	Bu Çalışma	327,216	146,468	192,320	351,568	90,374
Cr_2PC	Liao vd., 2009	325	152	191	365	123
Cr_2SiB	Bu Çalışma	313,516	126,011	179,306	348,801	93,753
	Ghebouli vd., 2011	305	132	172	385	64
Mo_2AlB	Bu Çalışma	312,251	96,457	158,245	281,035	107,897
	Khazaei vd., 2014	316,560	105,436	151,713	268,716	161,082
Mo_2AlC	Khazaei vd., 2014	354,4	98,0	146,7	358,9	144,4

Mo ₂ PB	Bu Çalışma	353,266	137,306	218,524	354,404	107,978
Mo ₂ PC	Khazaei vd., 2014	266,4	139,2	228,9	331,0	106,4
Mo ₂ SiB	Bu Çalışma	325,610	147,620	208,990	312,245	88,995
Mo ₂ SiC	Khazaei vd., 2014	326,2	151,4	197,9	359,1	130,3
W ₂ AlB	Bu Çalışma	335,704	112,586	171,451	294,503	111,556
W ₂ PB	Bu Çalışma	322,180	163,710	239,367	366,151	79,235
W ₂ SiB	Bu Çalışma	363,889	151,096	218,814	389,492	106,396

Bölüm 3 de ayrıntılı olarak anlatılan kristallerin temel özelliklerinden yararlanılarak elde edilen diğer polikristal elastik özellikler hesaplandı. Sonuçlar aşağıda Tablo 5.4’de verildi.

Tablo 5.4. Elastik Sabitlerden Hesaplanan Bulk modülü (B , GPa), Kayma modülü (G , GPa), Young modülü (E , GPa), Poisson oranı (ν) ve Sertlik (H_v , GPa)

Bileşikler	Ref	B	E	G	ν	B/G	G/B	H_v
Cr ₂ AlB	Bu Çalışma	173,64	287,44	117,41	0,224	1,479	0,677	18.240
	Aydın, 2015	190	122	301,5	-	-	-	-
	Khazaei vd., 2014	174,069	116,288	285,326	0,227	-	-	-
Cr ₂ AlC	Aydın, 2015	198,1	337,2	138,6	-	-	-	-
Cr ₂ AlN	Aydın, 2015	141,2	221,3	89,3	-	-	-	-
Cr ₂ PB	Bu Çalışma	228,46	308,38	120,93	0,276	1,890	0,529	19.701
Cr ₂ PC	Liao vd., 2009	228	-	99	-	-	-	-

Cr ₂ SiB	Bu Çalışma	214,04	306,4	121,45	0,261	1,762	0,567	25.923
Cr ₂ SiC	Ghebouli vd., 2011	213,2	204,9	76,4	0,33	-	-	-
	Ghebouli vd., 2015	179,5	225	84,5	0,33	-	-	-
Mo ₂ AlB	Bu Çalışma	192,07	278,71	110,76	0,25816	1,730	0,577	17.859
	Khazaei vd., 2014	191,061	278,721	110,879	0,257	-	-	-
Mo ₂ PB	Bu Çalışma	243,2	308,33	119,63	0,2887	2,033	0,492	21.578
Mo ₂ SiB	Bu Çalışma	231,76	287,51	111,16	0,29324	2,085	0,480	12.820
W ₂ AlB	Bu Çalışma	208,44	286,95	112,92	0,27057	1,846	0,542	9.113
W ₂ PB	Bu Çalışma	248,95	265,32	100,32	0,32237	2,482	0,403	8.519
W ₂ SiB	Bu Çalışma	252,66	344,25	135,22	0,27291	1,869	0,535	4.597

Bulk modülü ve izotropik kayma modülü katılarda sertliğin bir ölçüsüdür. Bulk modülü (B) bir malzemenin hidrostatik basınç altında hacim değişimine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Kayma (Shear) modülü makaslama zorlamasına karşı malzemenin tepkisi olarak tanımlanır ve tersinir deformasyonlara karşı malzemenin direncini gösterir. Bu yüzden izotropik kayma modülü, Bulk modülüne göre sertlik hakkında daha çok bilgi verir. Tablo 5.4’de hesaplanan en yüksek Bulk modülü değeri W₂SiB (252.66 GPa) bileşiğine ait olup, en düşük Bulk modülü değeri Cr₂AlB (173,64 GPa) bileşiği sahiptir. Bulk modülü 100 GPa’dan büyük malzemeler sert malzemeler olduğundan düşük sıkıştırılabilirliğe sahiptirler.

Young modülü (E) gerilme zoruna (stress) karşılık gerilme zorlanmasının (strain) oranı olarak tanımlanır. Malzeme sert ise Young modülü yüksektir. Bu tez çalışmasında en

yüksek Young modülü değeri W_2SiB (344,25 GPa) bileşiğine ait olup, en küçük Young modülü değeri W_2PB (265,32 GPa) bileşiği sahiptir.

Poisson oranı atom içi bağlar hakkında bilgi verir ve genellikle kovalent bağlı malzemeler için 0.1 civarında ve iyonik bağlı malzemeler için 0.25 civarındadır. Tablo 5.4'de verilen Poisson oranı değerleri 0.25 civarındadır. Bütün bileşiklerin iyonik bağlı olduğu görülmektedir.

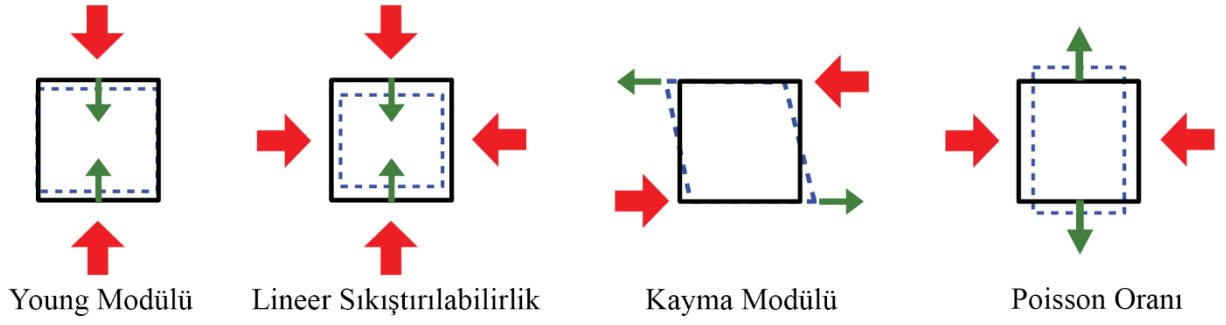
B/G oranı sertlik için önemli kriterler arasındadır. Bu değerlerin 1.75'den küçük olduğu durumda malzeme kırılğan, yüksek olduğu durumda ise sünek olduğu sonucuna varılır.

Kırılmanın başladığı ana kadar çok az veya hiç plastik deformasyon göstermeyen malzemeye gevrek malzeme denir. Malzemenin üzerine uygulanan çekme gerilmesine karşılık, malzemede kırılma noktasına kadar oluşabilecek plastik deformasyona ise süneklik adı verilir. Süneklik; ya uzama ya da kesit alanında daralma olarak ifade edilir.

Buna göre Tablo 5.4'de verilen bileşiklerden Alüminyum içeren bileşiklerden Tungsten içeren bileşik haricinde hepsinin B/G oranı 1.75'den küçük olduğu için bileşikler kırılğan olup, diğer bileşikler ise sünektir.

5.5. Anizotropik Özellikler

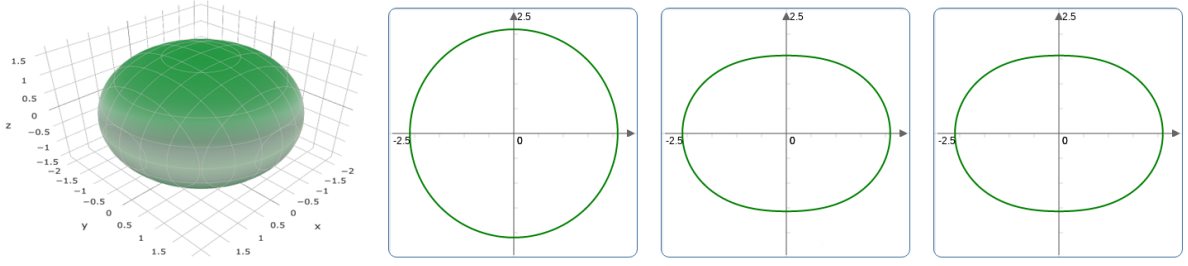
Malzemelerde alışılmadık fonon modları, çizgisel kusurlar, anizotropik plastik deformasyon ve benzeri bazı fiziksel özelliklerin veya mekanik özellikler malzemenin elastikliğinin anizotropisinden kaynaklanabilir. Ayrıca herhangi bir uygulamada malzemenin mekanik dayanıklılığı arttırmak için elastik anizotropiden kaynaklanan mikro çatlakların oluşup oluşmadığının anlaşılması gerekmektedir. Bu nedenle anizotropi hesaplamaları malzemenin elastik analizini tamamlamayı sağlar. Burada kullanılan EIAM kodu aşağıdaki şekillerde gösterilen Young modülünün, kayma modülünün, lineer sıkıştırılabilirliğin ve Poisson oranının hesaplanmasında ve görselleştirilmesinde kullanıldı. Young modülü, kayma modülü Poisson oranı çarpık şekillere sahip iken lineer sıkıştırılabilirlik xy düzleminde küresel şekillerdedir. Yeşil eğriler minimum noktaları gösterirken mavi eğriler incelenen parametreler için maksimum noktaları gösterir. Young modülünün, kayma modülünün, Poisson oranının ve lineer sıkıştırılabilirliğin maksimum ve minimum değerleri aşağıda Tablo 5.5'te verildi.



Şekil 5.11. Young Modülü'nün, Lineer Sıkıştırılabilirliğin'in, Kayma Modülü'nün ve Poisson Oranı'nın grafiksel gösterimi (Sürücü, G., <http://www.gokhansurucu.com/>)

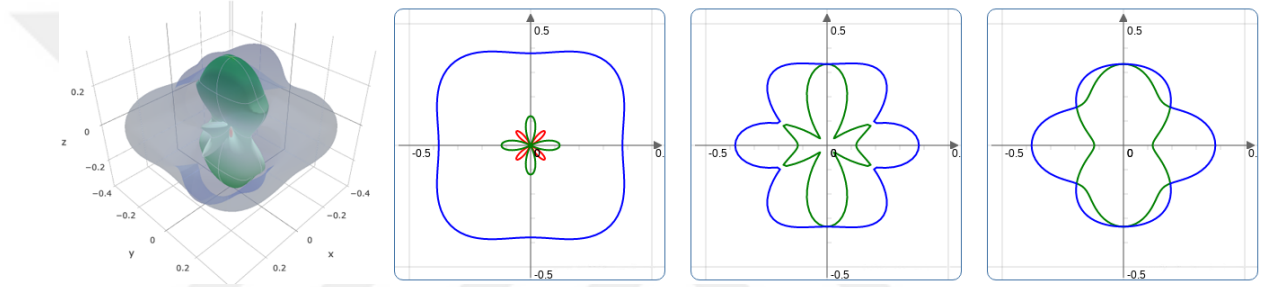
Tablo 5.5. Young Modülü'nün (E_{max} ve E_{min} , GPa), Lineer Sıkıştırılabilirliğin'in (β_{max} ve β_{min} , TPa^{-1}), Kayma Modülü'nün (G_{max} ve G_{min} , GPa) ve Poisson Oranı'nın (ν_{max} ve ν_{min}) maksimum ve minimum değerleri

Bileşik	Young Modülü		Lineer Sıkıştırılabilirlik		Kayma Modülü		Poisson Oranı	
	E_{min}	E_{max}	β_{min}	β_{max}	G_{min}	G_{max}	ν_{min}	ν_{max}
Cr ₂ AlB	210,66	335,99	1,5723	2,1005	82,551	159,91	-0,082326	0,46586
Cr ₂ PB	195,4	388,88	0,96203	1,7205	71,742	211,43	-0,23259	0,67427
Cr ₂ SiB	202,5	385,17	0,9091	1,9043	73,566	204,78	-0,23225	0,63345
Mo ₂ AlB	158,49	345,15	1,4236	1,8955	63,77	161,36	-0,16669	0,65694
Mo ₂ PB	159,72	404,66	0,6831	1,7342	60,918	199,15	-0,28611	0,79301
Mo ₂ SiB	127,66	390,25	0,91455	1,7093	49,639	216,91	-0,38316	0,92575
W ₂ AlB	163,36	352,46	1,4391	1,6803	66,42	160,47	-0,12689	0,65604
W ₂ PB	130,31	361,37	0,11301	2,0024	46,988	191,74	-0,37844	0,90114
W ₂ SiB	203,55	441,91	0,73798	1,6282	75,214	236,2	-0,27412	0,71579



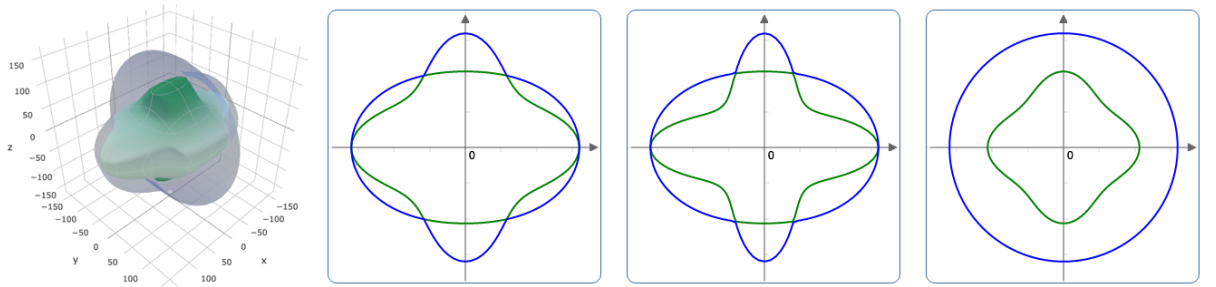
Şekil 5.12. Cr₂AlB lineer sıkıştırılabilirliği

Şekil 5.12 de verilen grafikte Cr₂AlB'un lineer sıkıştırılabilirliğinin 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



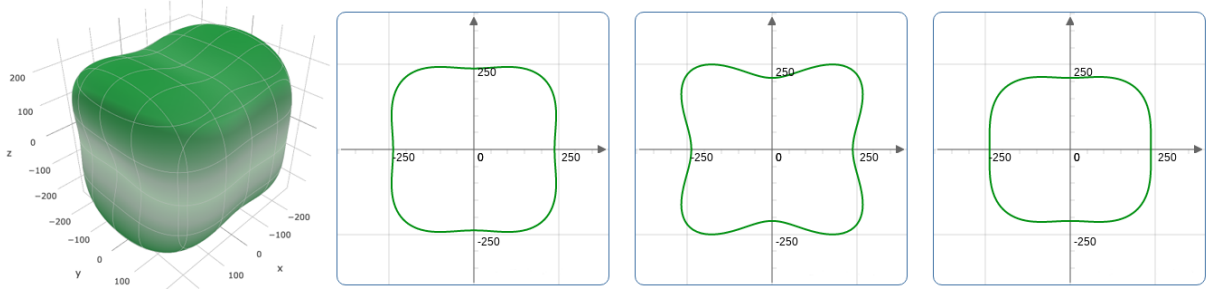
Şekil 5.13. Cr₂AlB Poisson Oranı

Şekil 5.13 de verilen grafikte Cr₂AlB'un Poisson Oranının 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



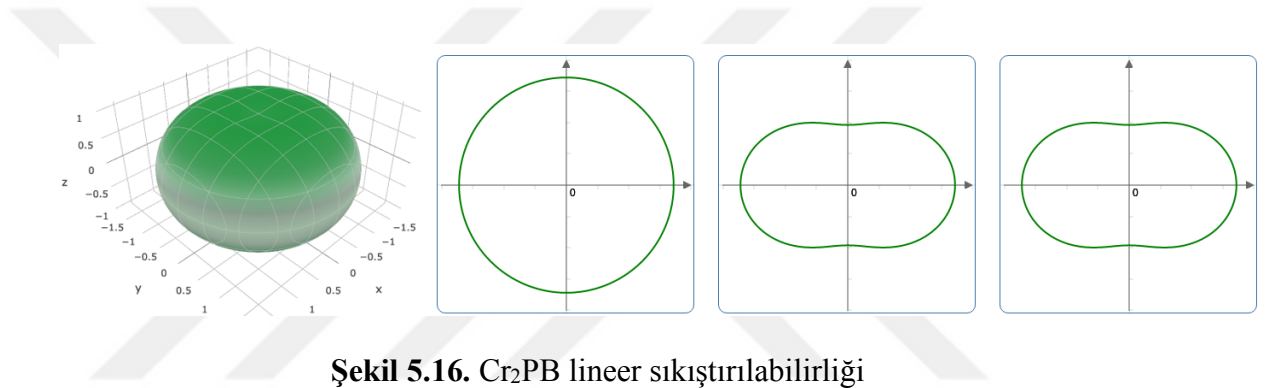
Şekil 5.14. Cr₂AlB Kayma Modülü

Şekil 5.14 de verilen grafikte Cr₂AlB'un kayma modülünün 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



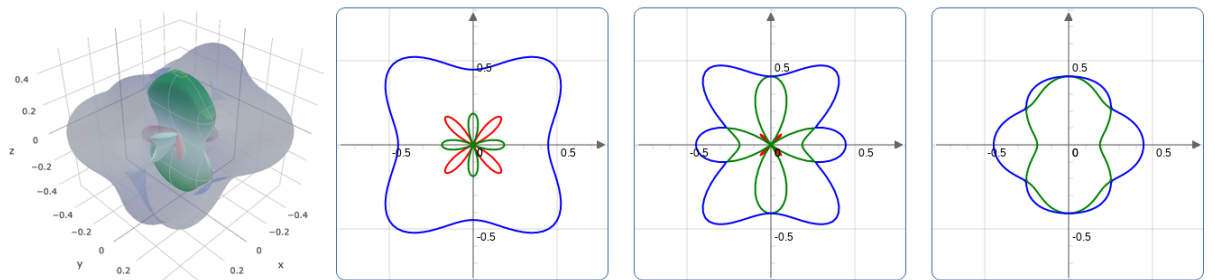
Şekil 5.15. Cr₂AlB Young Modülü

Şekil 5.15 de verilen grafikte Cr₂AlB'un Young modülünün 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



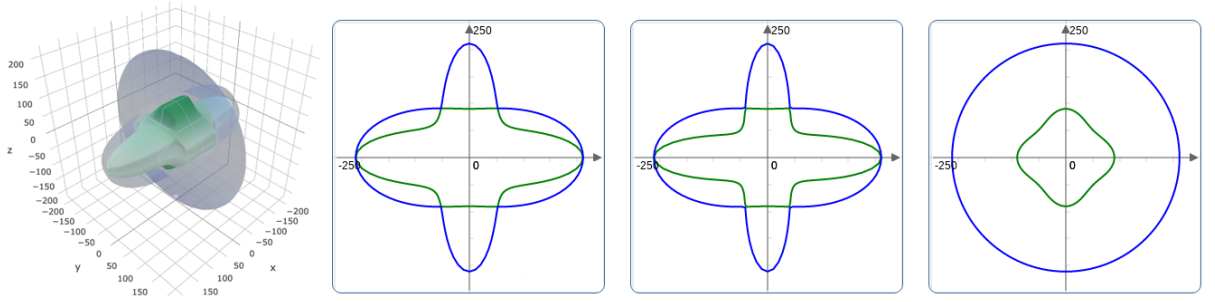
Şekil 5.16. Cr₂PB lineer sıkıştırılabilirliği

Şekil 5.16 da verilen grafikte Cr₂PB'un lineer sıkıştırılabilirliğin 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



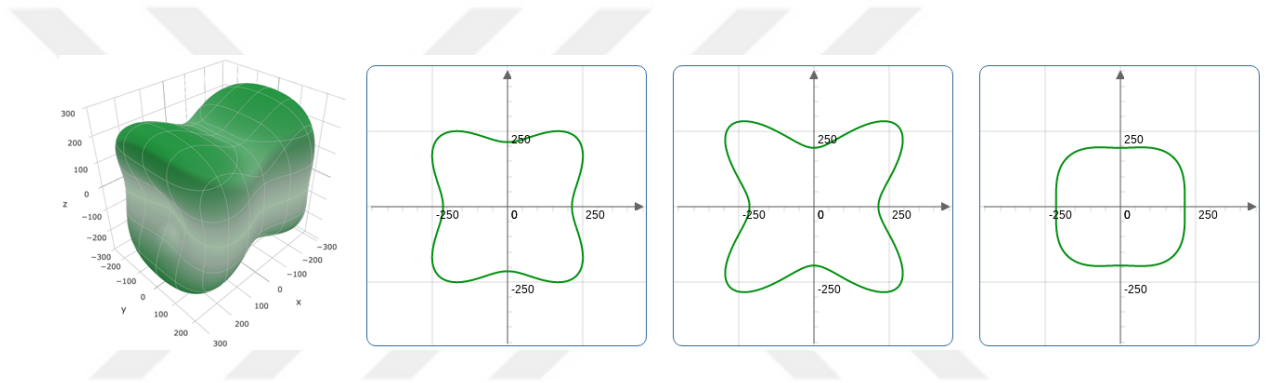
Şekil 5.17. Cr₂PB Poisson Oranı

Şekil 5.17 de verilen grafikte Cr₂PB'un Poisson Oranının 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



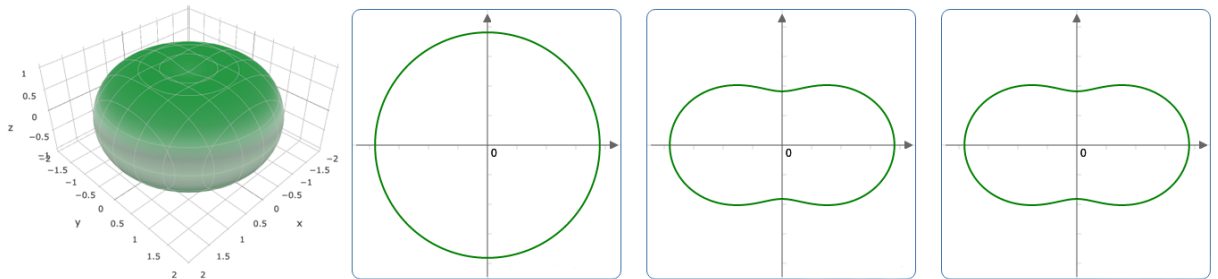
Şekil 5.18. Cr₂PB Kayma Modülü

Şekil 5.18 de verilen grafikte Cr₂PB'un Kayma Modülünün 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



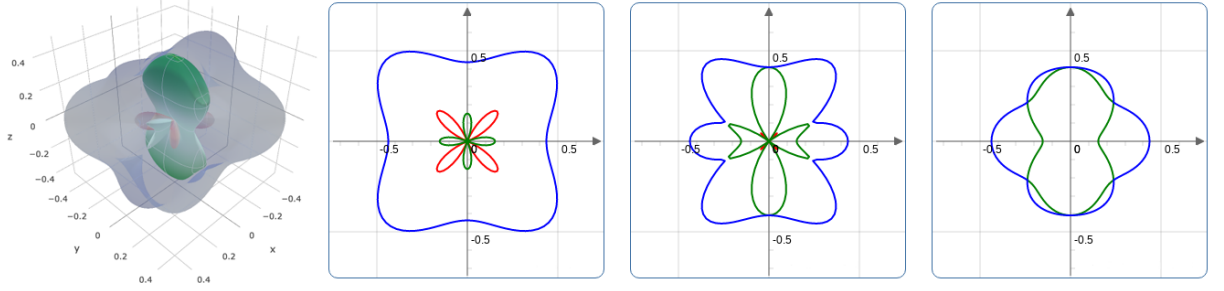
Şekil 5.19. Cr₂PB Young Modülü

Şekil 5.19 da verilen grafikte Cr₂PB'un Young Modülünün 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



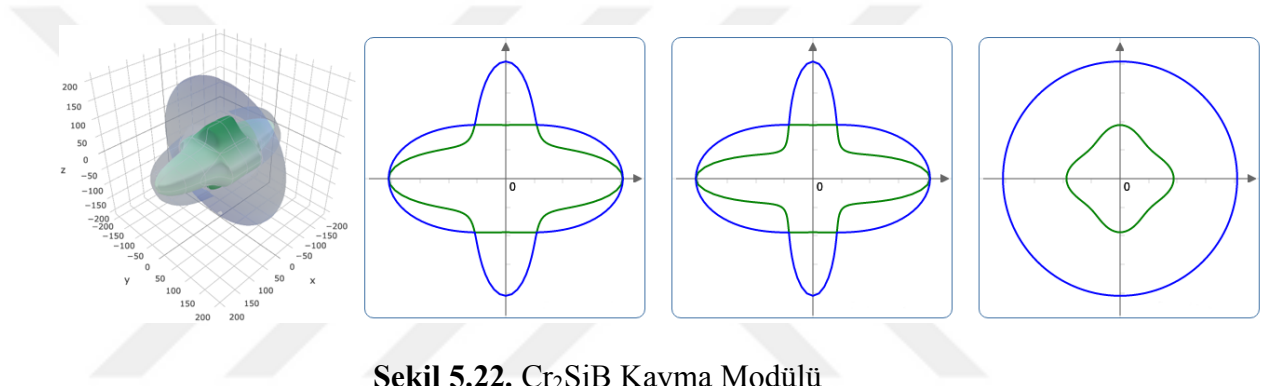
Şekil 5.20. Cr₂SiB lineer sıkıştırılabilirliği

Şekil 5.20 de verilen grafikte Cr₂SiB'un Lineer sıkıştırılabilirliğinin 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



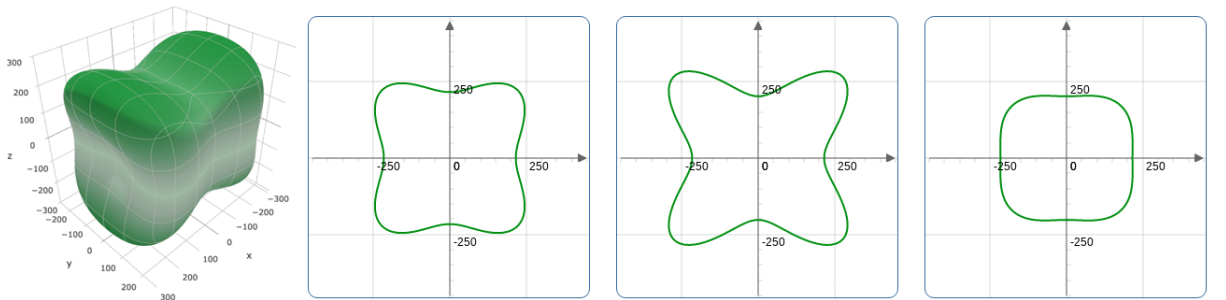
Şekil 5.21. Cr₂SiB Poisson Oranı

Şekil 5.21 de verilen grafikte Cr₂SiB'un Poisson Oranının 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



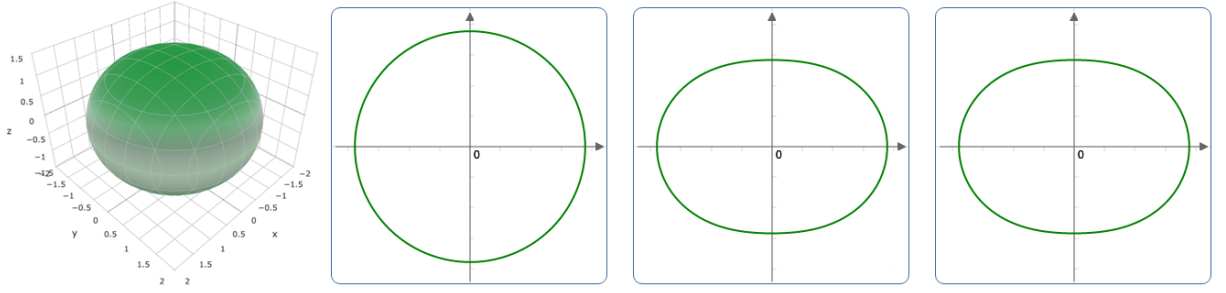
Şekil 5.22. Cr₂SiB Kayma Modülü

Şekil 5.22 de verilen grafikte Cr₂SiB'un Kayma Modülünün 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



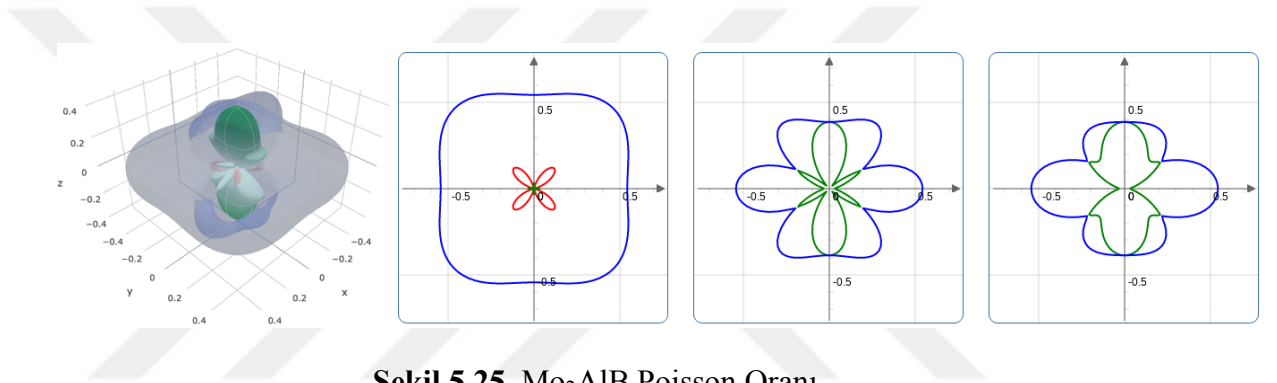
Şekil 5.23. Cr₂SiB Young Modülü

Şekil 5.23 de verilen grafikte Cr₂SiB'un Young Modülünün 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



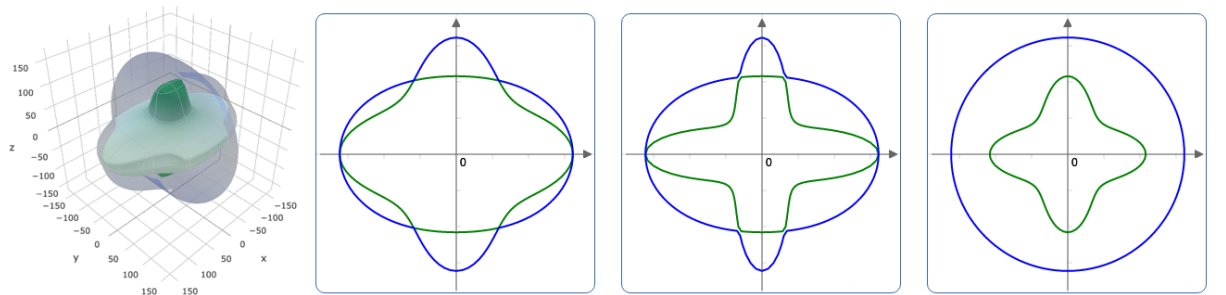
Şekil 5.24. Mo₂AlB lineer sıkıştırılabilirliği

Şekil 5.24 de verilen grafikte Mo₂AlB'un lineer sıkıştırılabilirliğin 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



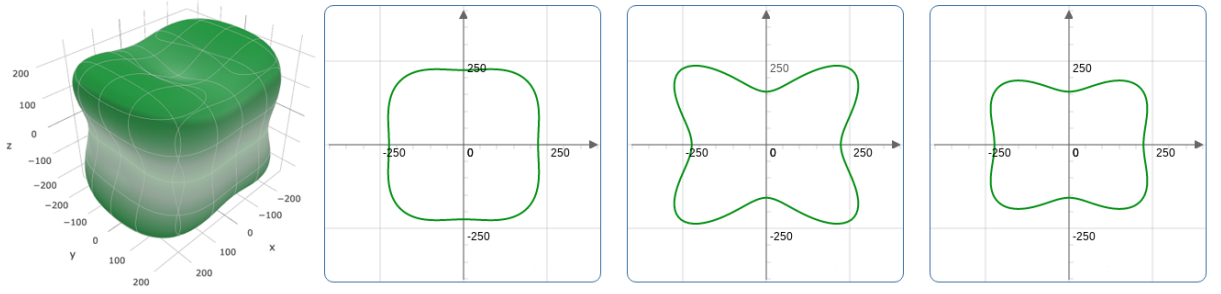
Şekil 5.25. Mo₂AlB Poisson Oranı

Şekil 5.25 de verilen grafikte Mo₂AlB'un Poisson Oranının 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



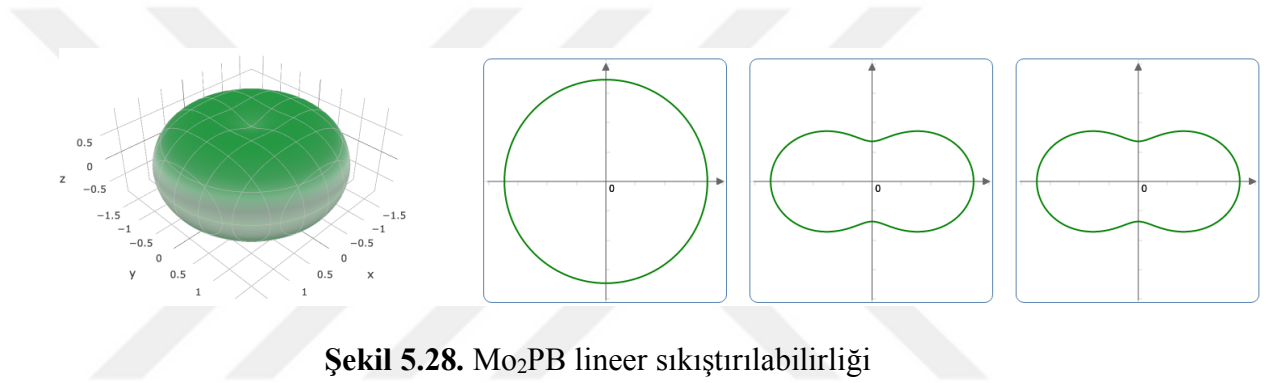
Şekil 5.26. Mo₂AlB Kayma Modülü

Şekil 5.26 da verilen grafikte Mo₂AlB'un Kayma Modülünün 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



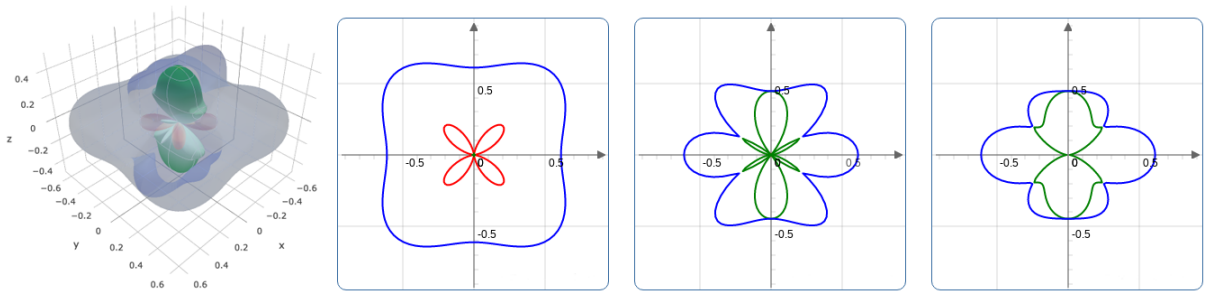
Şekil 5.27. Mo₂AlB Young Modülü.

Şekil 5.27 de verilen grafikte Mo₂AlB'un Young Modülünün 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir



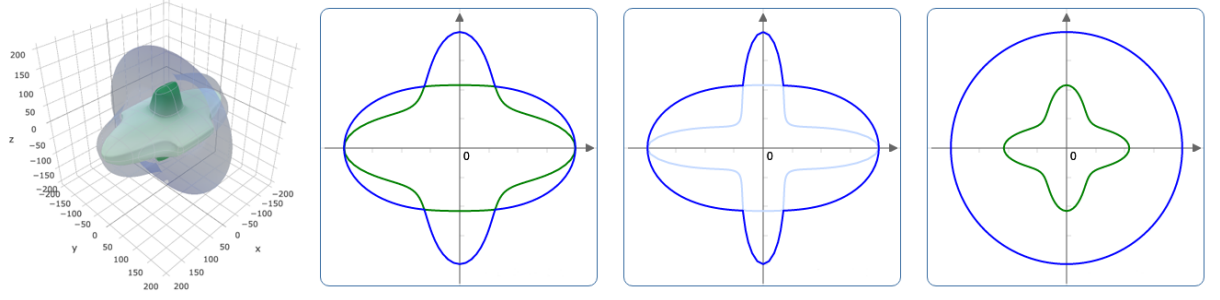
Şekil 5.28. Mo₂PB lineer sıkıştırılabilirliği

Şekil 5.28 de verilen grafikte Mo₂PB'un lineer sıkıştırılabilirliğin 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



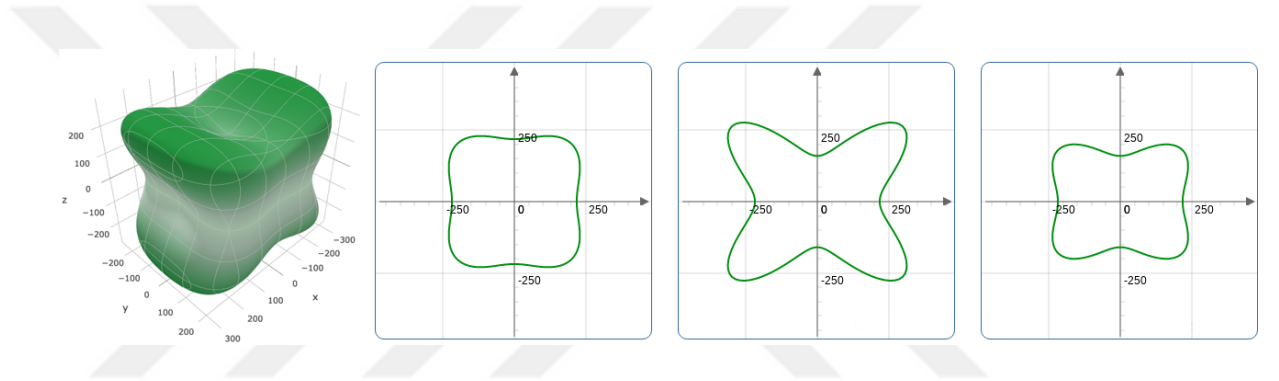
Şekil 5.29. Mo₂PB Poisson Oranı

Şekil 5.29 da verilen grafikte Mo₂PB'un Poisson Oranının 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



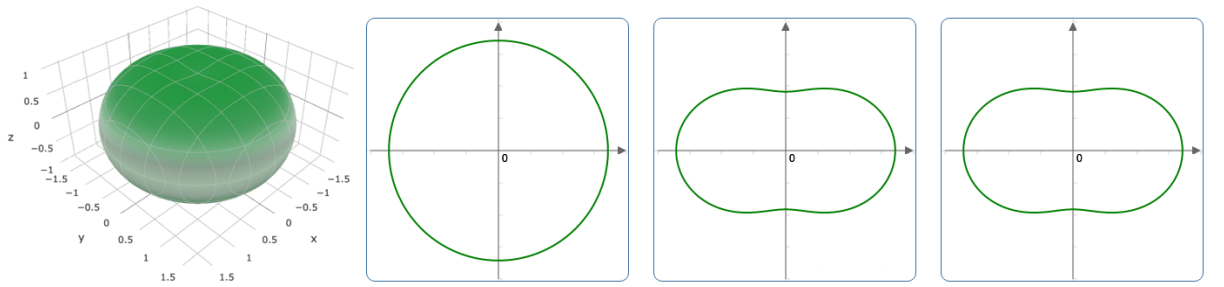
Şekil 5.30. Mo₂PB Kayma Modülü

Şekil 5.30 da verilen grafikte Mo₂PB'un Kayma Modülünün 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



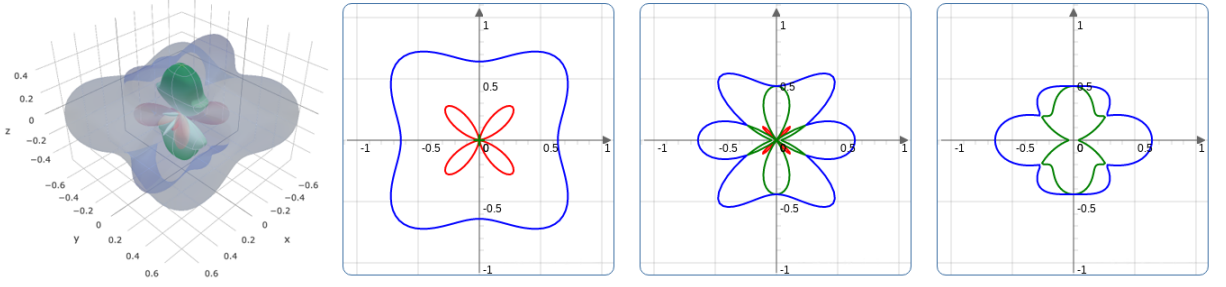
Şekil 5.31. Mo₂PB Young Modülü

Şekil 5.31 de verilen grafikte Mo₂PB'un Young Modülünün 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



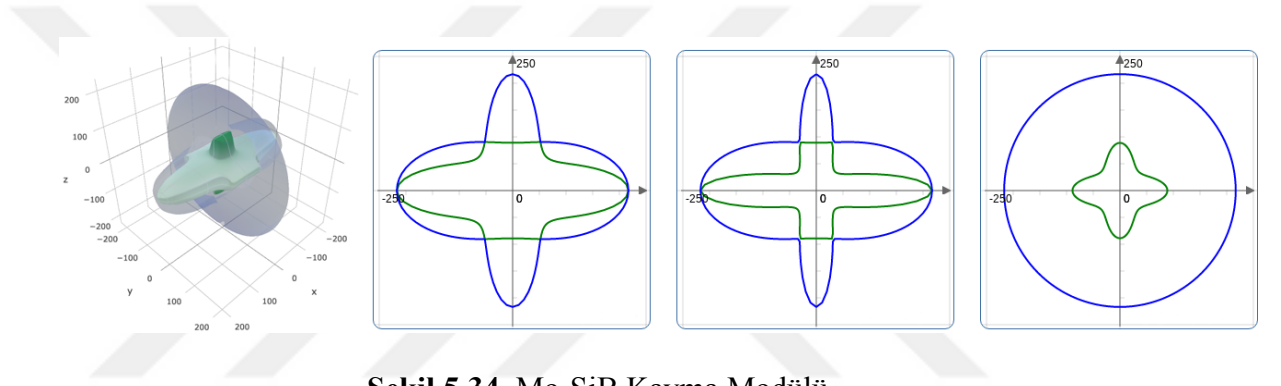
Şekil 5.32. Mo₂SiB lineer sıkıştırılabilirliği

Şekil 5.32 de verilen grafikte Mo₂SiB'un lineer sıkıştırılabilirliğin 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



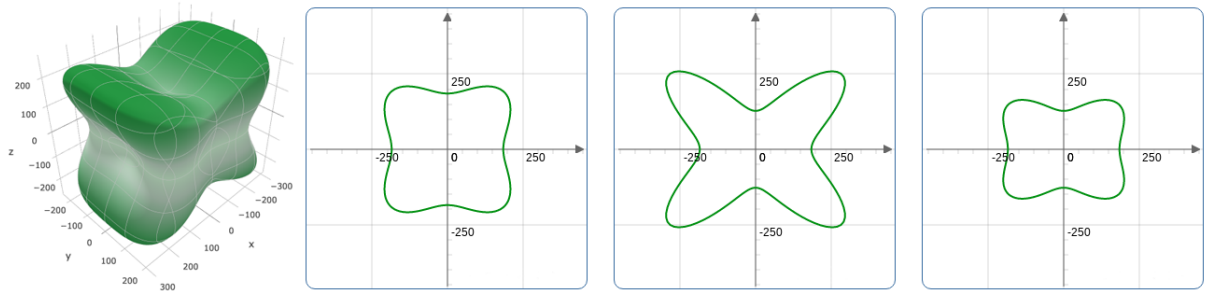
Şekil 5.33. Mo₂SiB Poisson Oranı

Şekil 5.33 de verilen grafikte Mo₂SiB'un Poisson Oranının 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



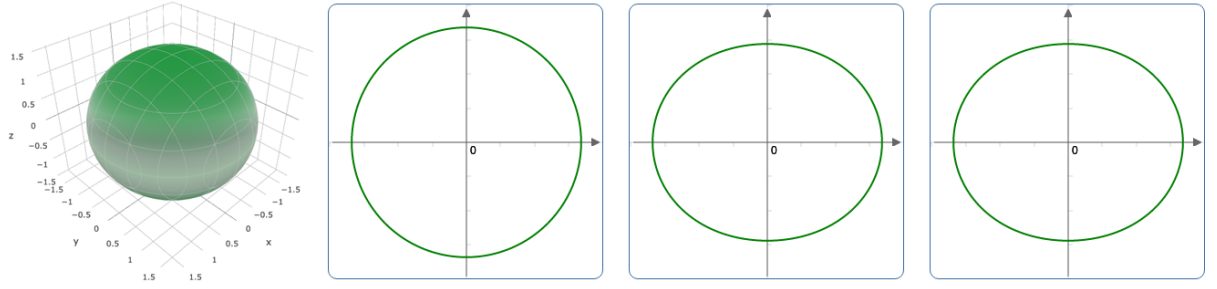
Şekil 5.34. Mo₂SiB Kayma Modülü

Şekil 5.34 de verilen grafikte Mo₂SiB'un Kayma Modülünün 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



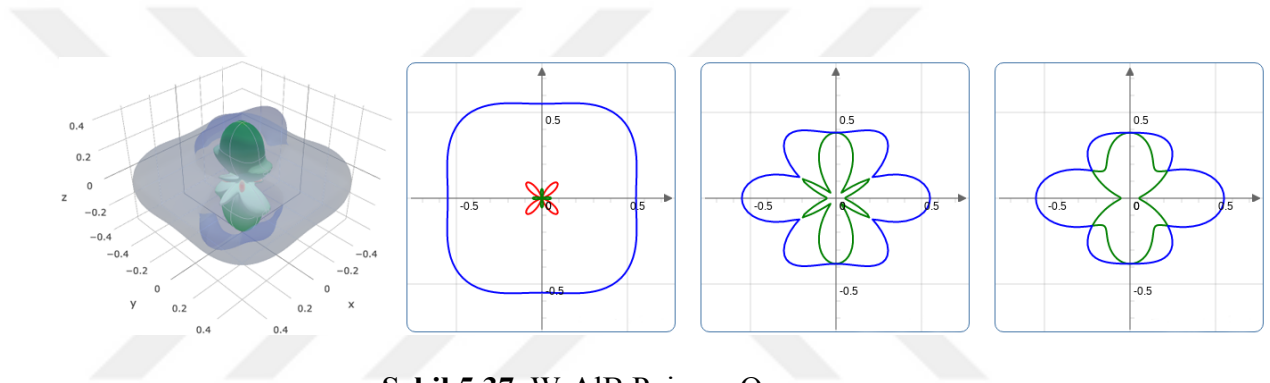
Şekil 5.35. Mo₂SiB Young Modülü

Şekil 5.35 de verilen grafikte Mo₂SiB'un Young Modülünün 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



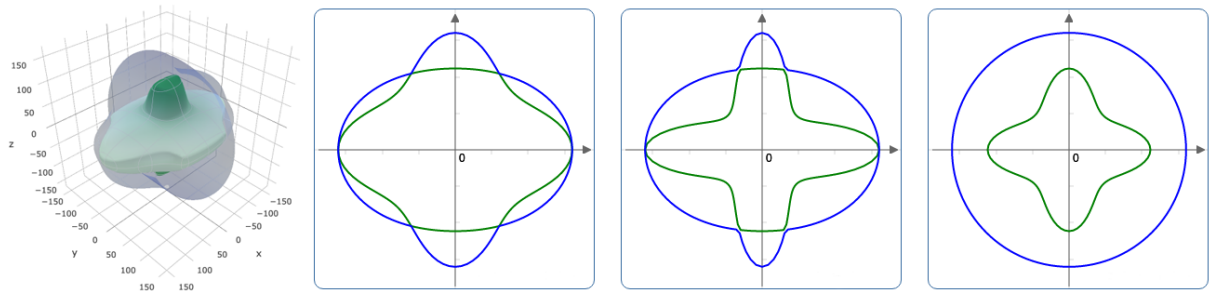
Şekil 5.36. W_2AIB linear sıkıştırılabilirliği

Şekil 5.36 da verilen grafikte W_2AIB 'un linear sıkıştırılabilirliğin 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



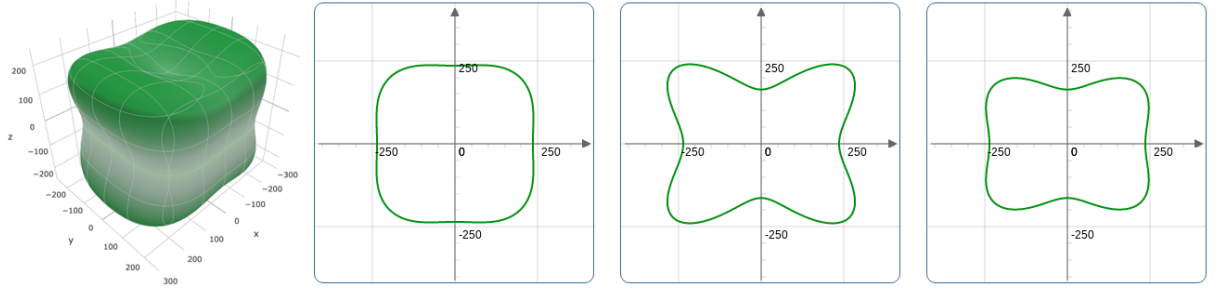
Şekil 5.37. W_2AIB Poisson Oranı

Şekil 5.37 de verilen grafikte W_2AIB 'un Poisson Oranı 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



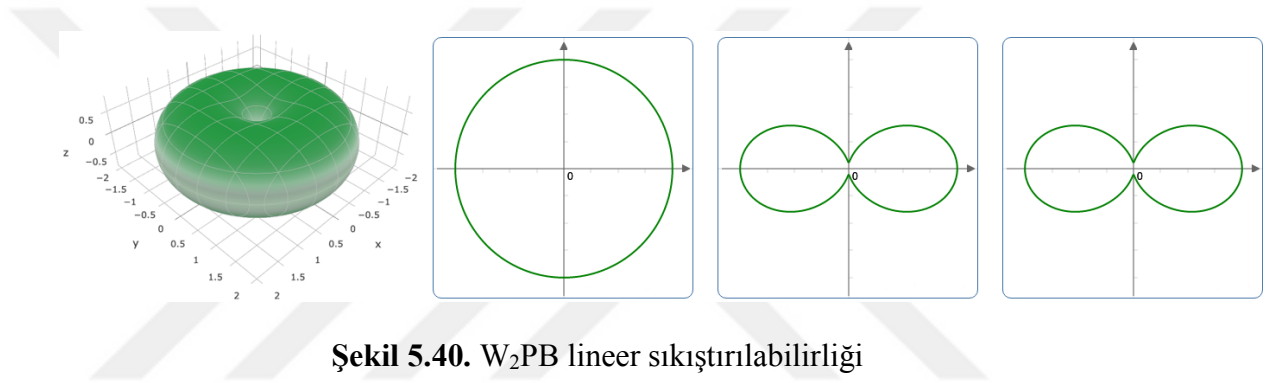
Şekil 5.38. W_2AIB Kayma Modülü

Şekil 5.38 de verilen grafikte W_2AIB 'un Kayma Modülü 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



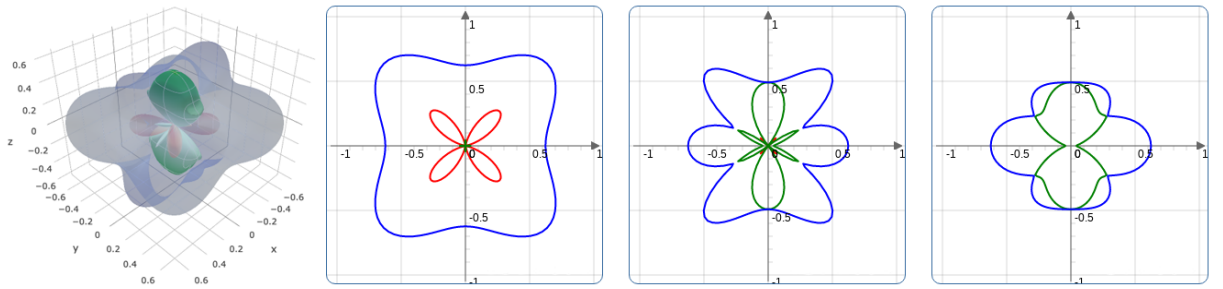
Şekil 5.39. W_2AlB Young Modülü

Şekil 5.39 da verilen grafikte W_2AlB 'un Young Modülü 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



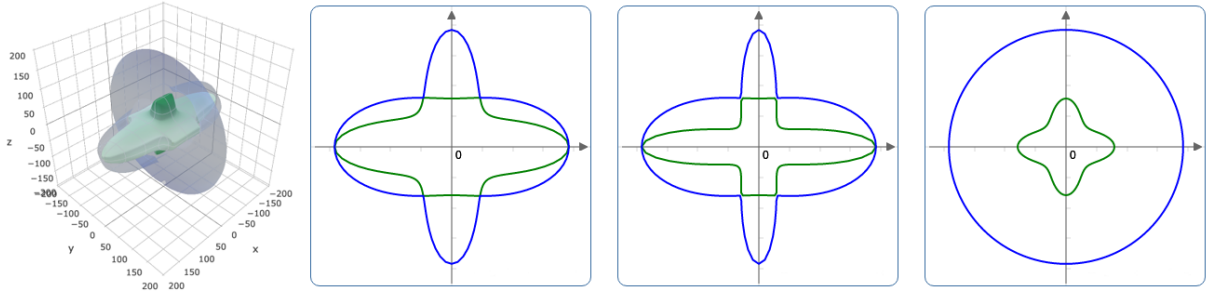
Şekil 5.40. W_2PB lineer sıkıştırılabilirliği

Şekil 5.40 da verilen grafikte W_2PB 'un lineer sıkıştırılabilirliğin 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



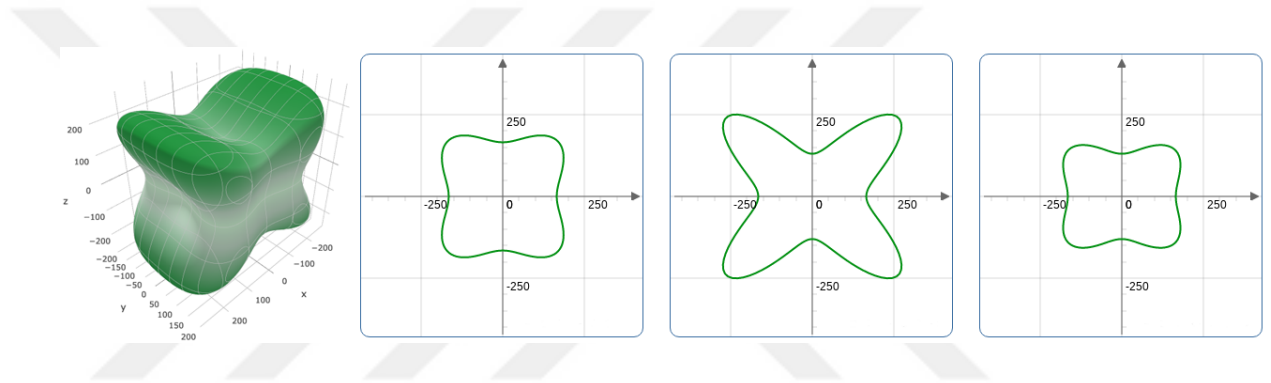
Şekil 5.41. W_2PB Poisson Oranı

Şekil 5.41 de verilen grafikte W_2PB 'un Poisson Oranı 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



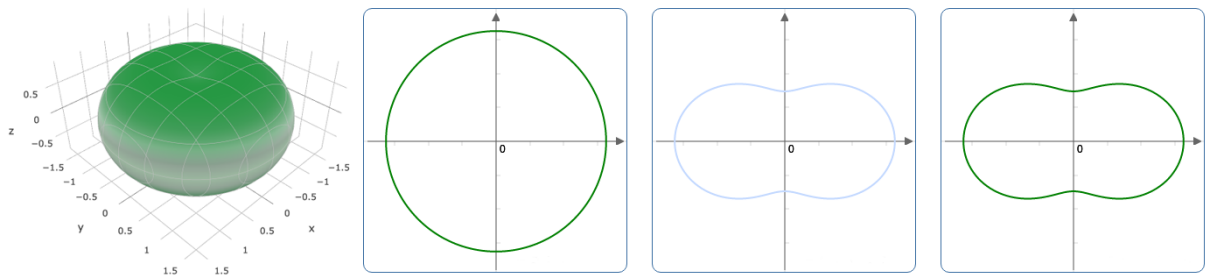
Şekil 5.42. W_2PB Kayma Modülü

Şekil 5.42 de verilen grafikte W_2PB 'un Kayma Modülü 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



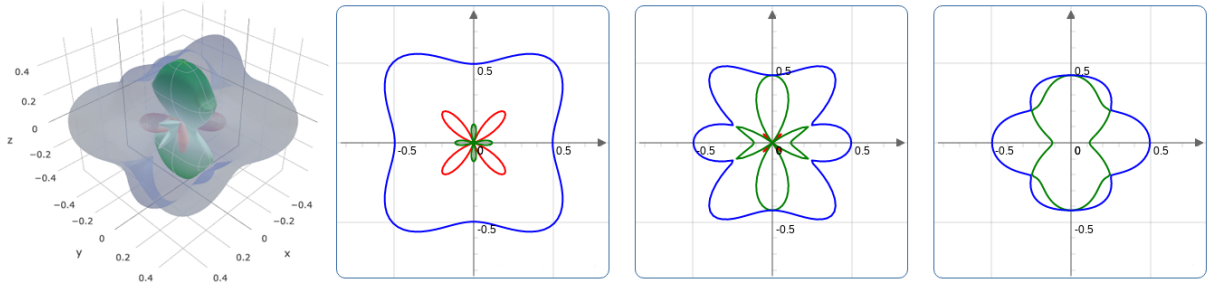
Şekil 5.43. W_2PB Young Modülü

Şekil 5.43 de verilen grafikte W_2PB 'un Young Modülü 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



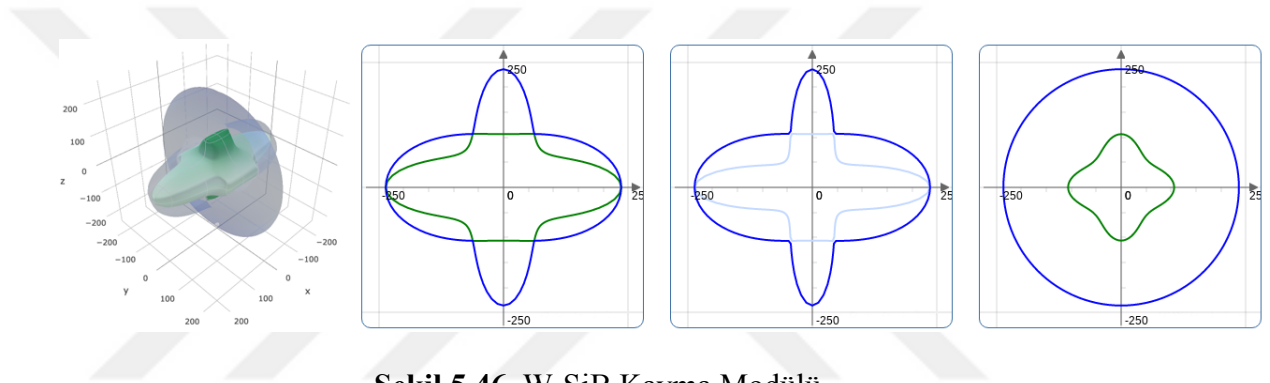
Şekil 5.44. W_2SiB lineer sıkıştırılabilirliği

Şekil 5.44 de verilen grafikte W_2SiB 'un lineer sıkıştırılabilirliğin 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



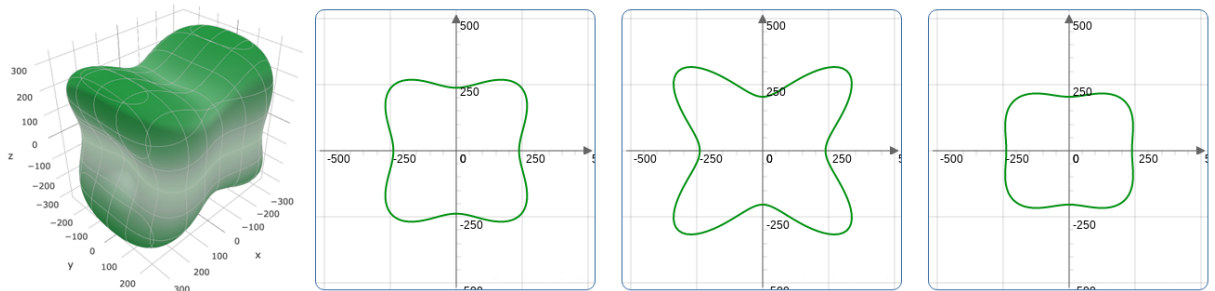
Şekil 5.45 W_2SiB Poisson Oranı

Şekil 5.45 de verilen grafikte W_2SiB 'un Poisson Oranı 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



Şekil 5.46. W_2SiB Kayma Modülü

Şekil 5.46 da verilen grafikte W_2SiB 'un Kayma Modülü 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.



Şekil 5.47. W_2SiB Young Modülü

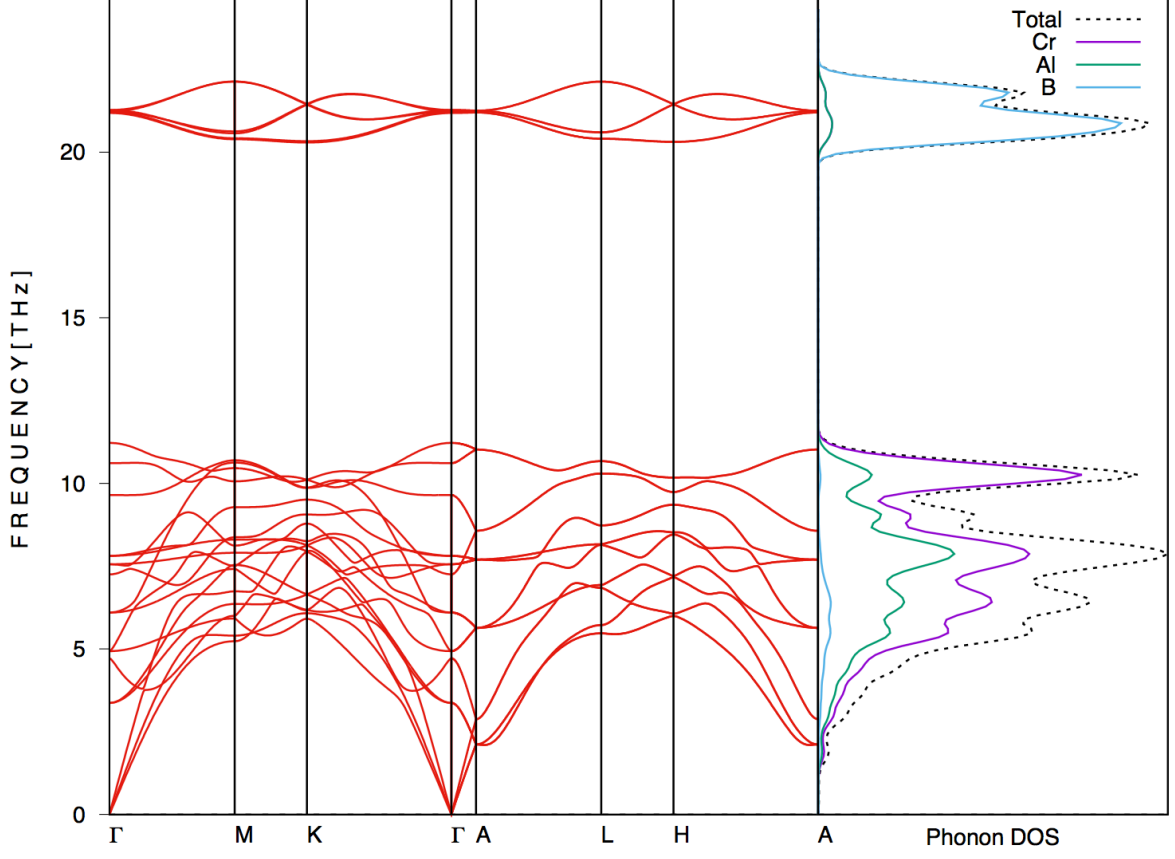
Şekil 5.47 de verilen grafikte W_2SiB 'un Young Modülü 3 boyutlu, xy düzleminde, xz düzleminde ve yz düzlemindeki anizotropik davranışları verilmiştir.

5.6. Titreşim Özellikleri

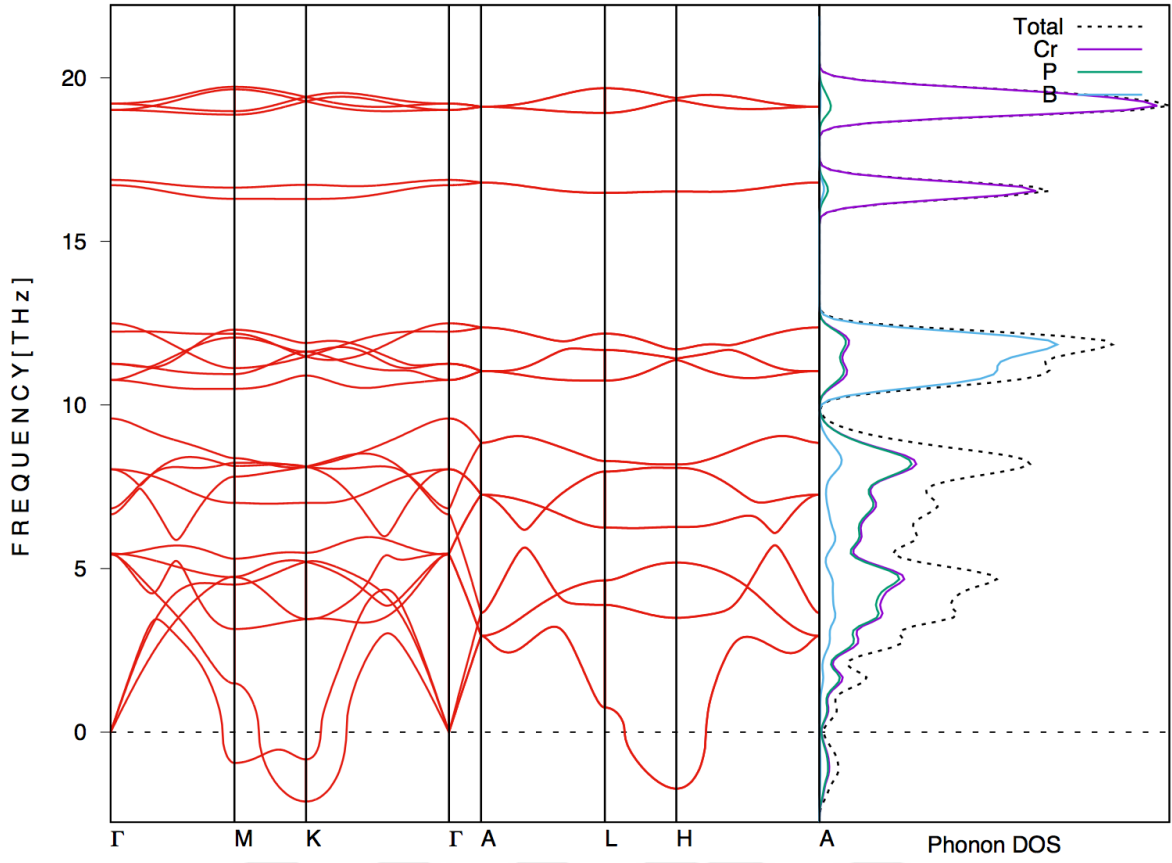
M_2AB ($M = Cr, Mo, W$; $A = Al, P, Si$) bileşiklerinin fonon dispersiyon eğrileri, VASP 5.4.4'den yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisine (DFPT) (G.H. – lattice; Gonze ve Lee, 1997; Gonze, 1997; Quong ve Klein, 1992; Gonze vd., 1992; Wei ve Chou, 1992; Wei ve Chou, 1994; Walle ve Ceder, 2002; Kunc ve Martin, 1982; Isaev vd., 2004; Karki vd., 2000; Drummond ve Ackland, 2002; Page ve Saxe, 2002; Wu, 2002; Togo vd., 2008; Gonze ve Vigneron, 1989; Zhao ve Wu, 2008) Linear Response metodu kullanılarak kuvvet sabitleri hesaplandı. Hesaplamalarda *PHONOPY* (Togo vd., 2008) yazılımı kullanılarak hekzagonal yapı için $2 \times 2 \times 1$ genişletilerek 32 atomla süper hücreler oluşturuldu. Hesaplamalar aynı programla gerçekleştirildi. Fonon dispersiyon ve fonon durumlar yoğunluğu eğrileri hesaplandı.

5.6.1. Fonon Dispersiyon Eğrileri ve Durum Yoğunluğu

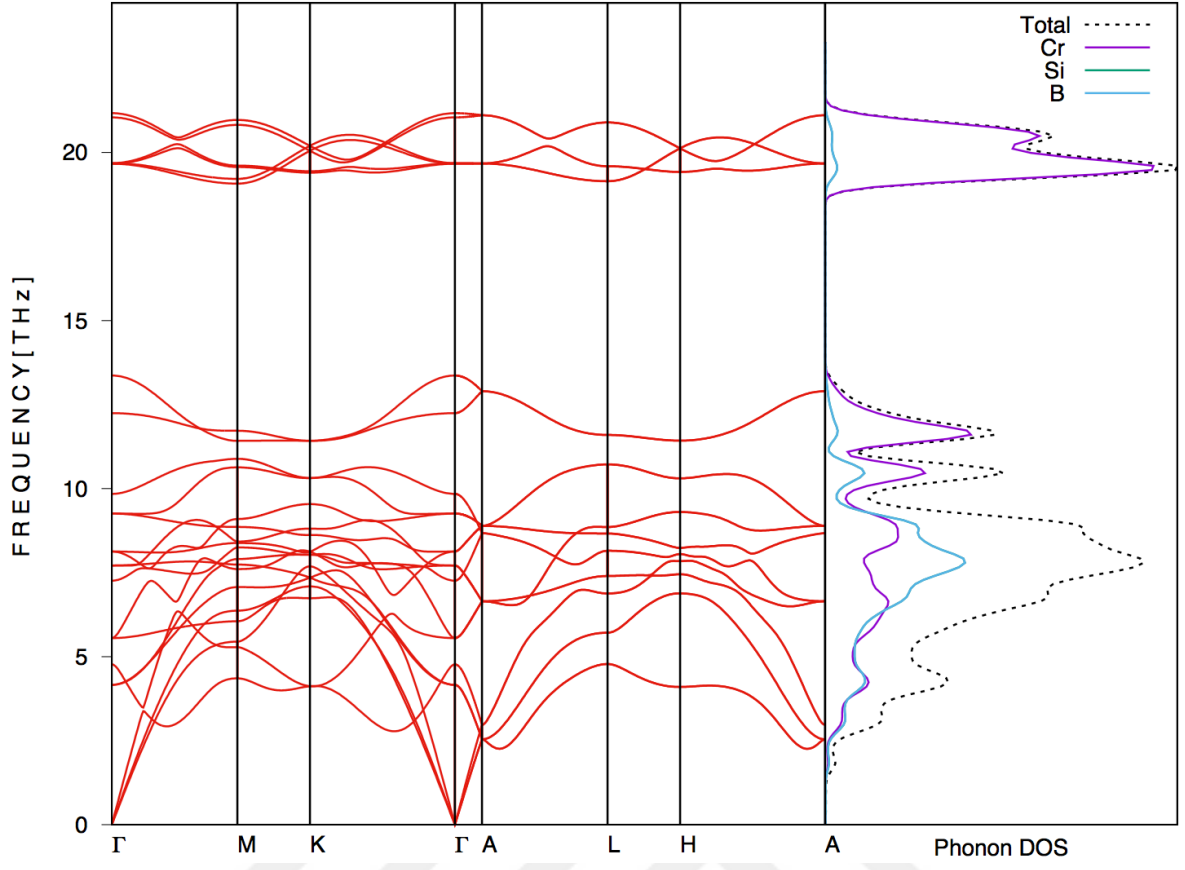
Hesaplanan bileşikler için yüksek simetri noktalarına karşılık gelen fonon dispersiyon eğrileri ve fonon dispersiyon eğrilerine karşılık gelen fonon durum yoğunlukları Şekil 5.48 – 5.56 arasında verilmiştir.



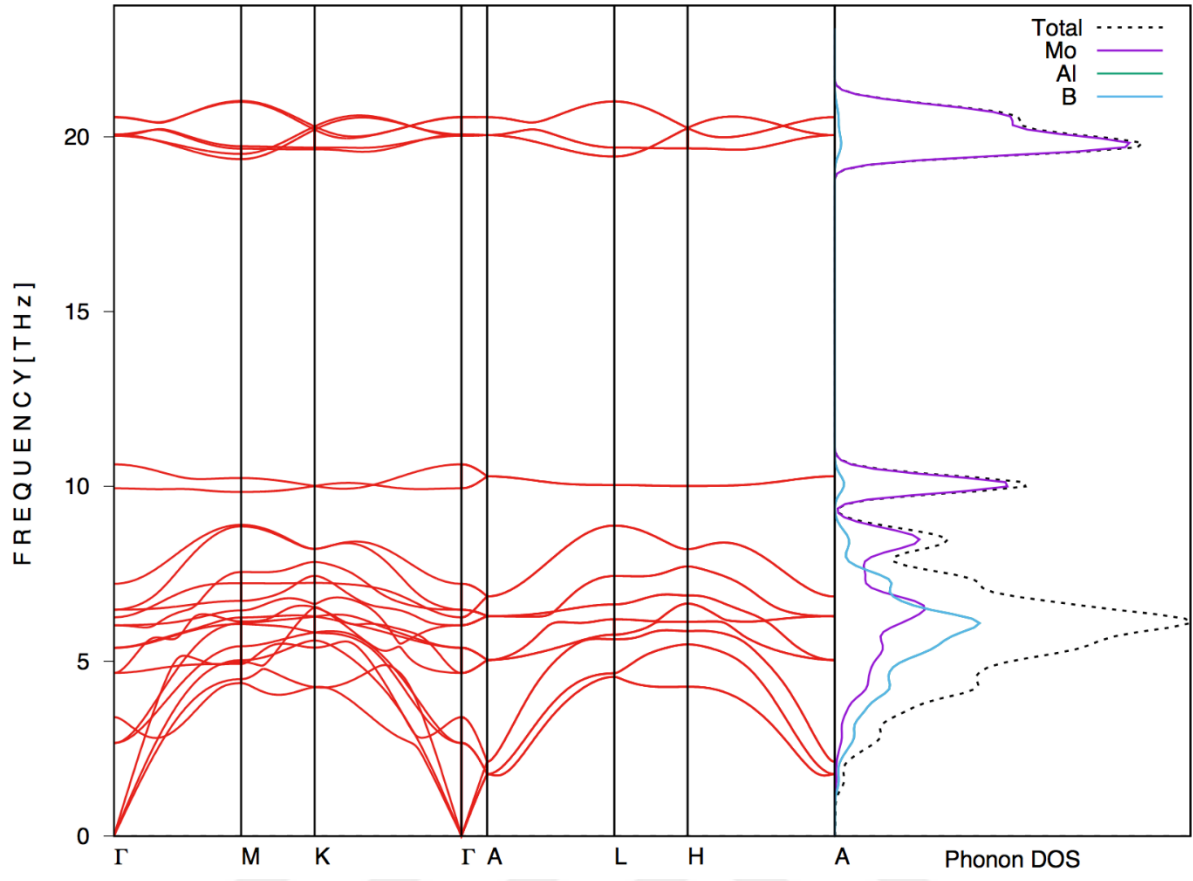
Şekil 5.48. Cr₂AlB Fonon Dispersiyon Eğrileri ve Fonon Durum Yoğunluğu



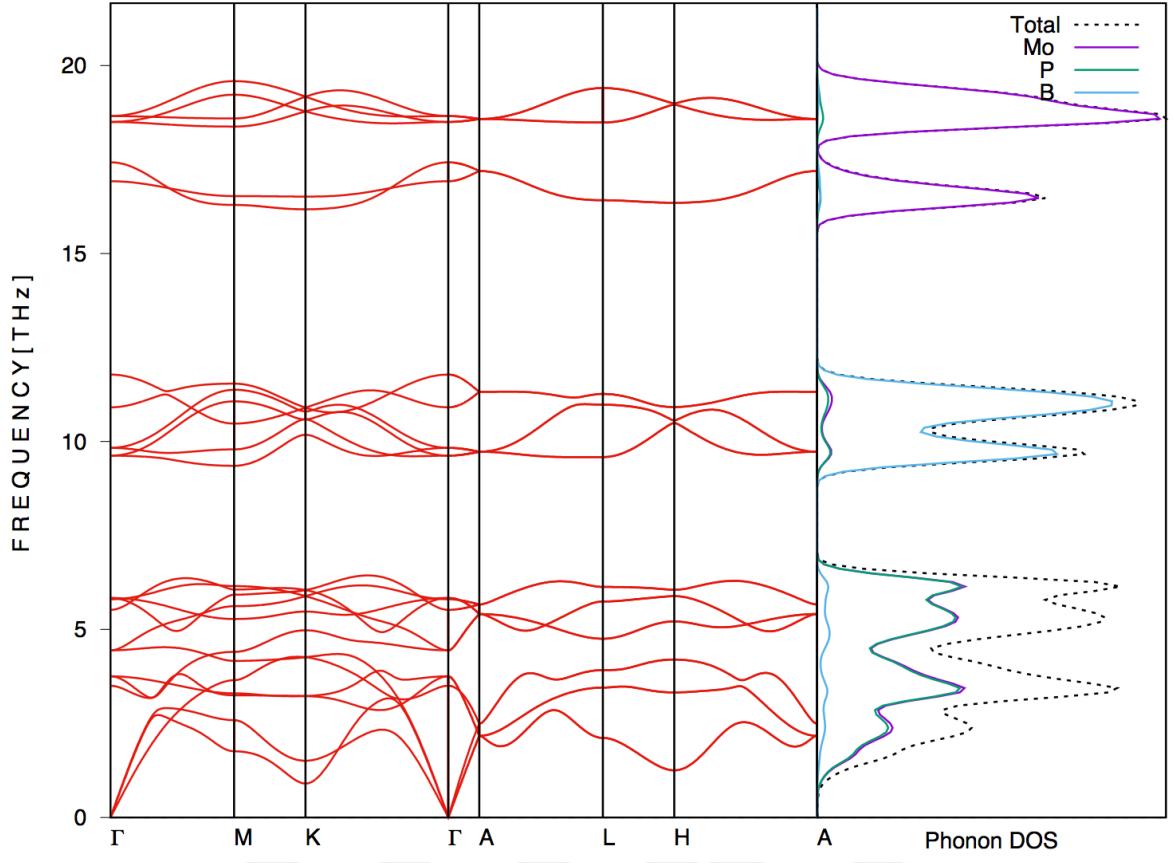
Şekil 5.49. Cr₂PB Fonon Dispersiyon Eğrileri ve Fonon Durum Yoğunluğu



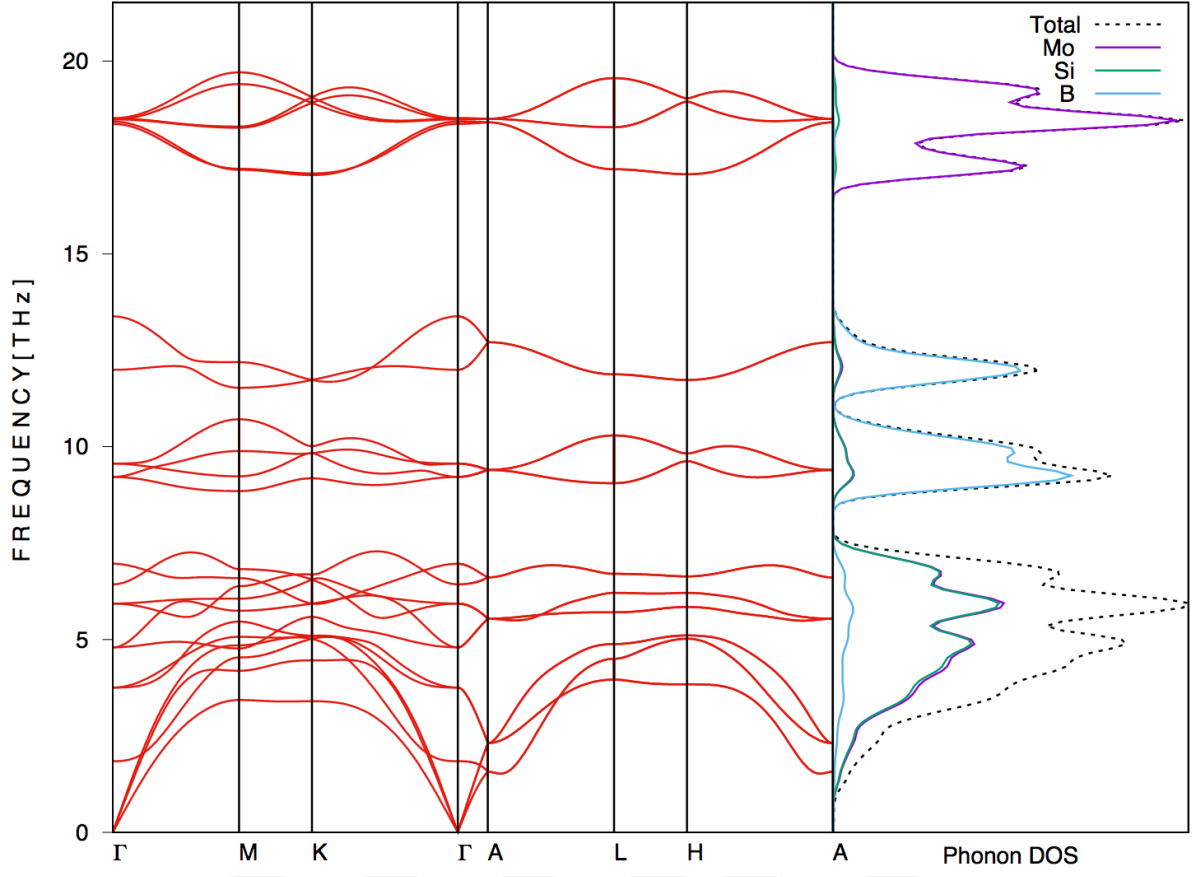
Şekil 5.50. Cr₂SiB Fonon Dispersiyon Eğrileri ve Fonon Durum Yoğunluğu



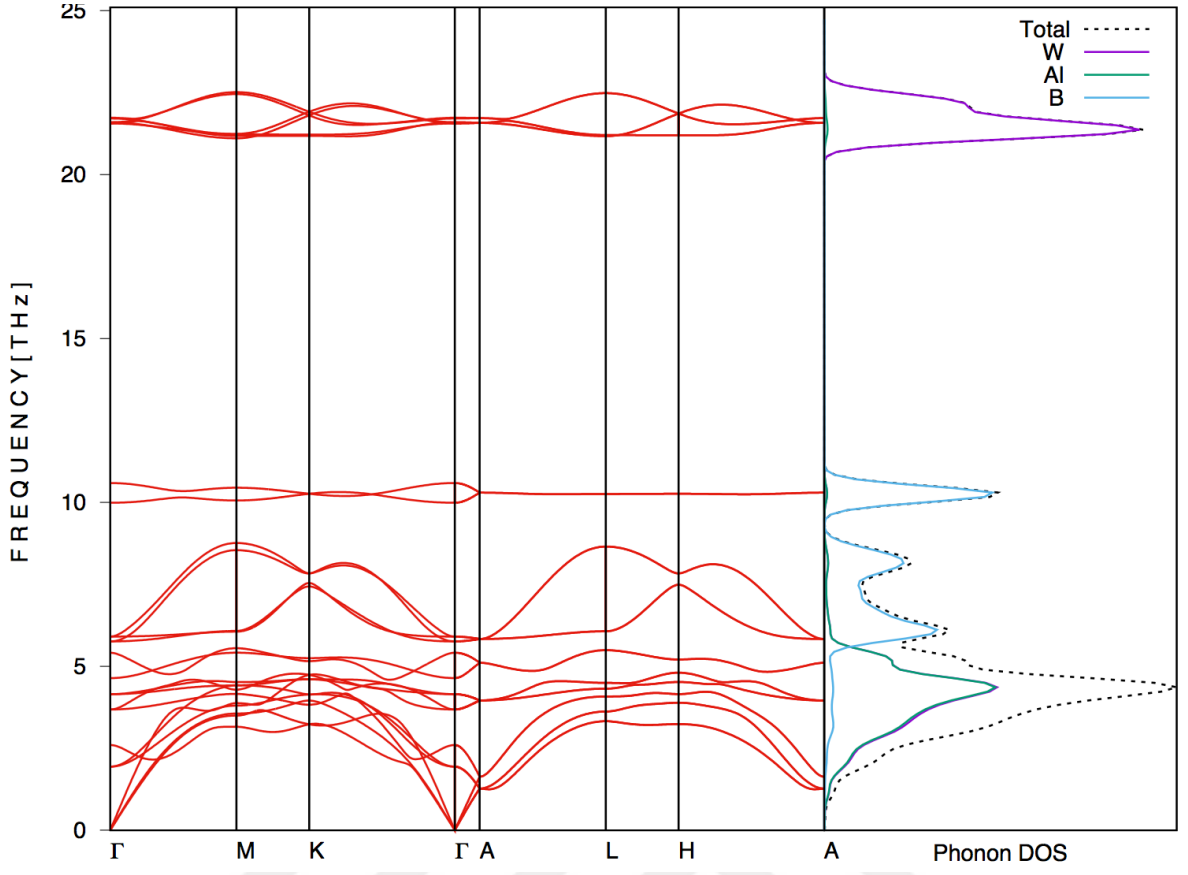
Şekil 5.51. Mo₂AlB Fonon Dispersiyon Eğrileri ve Fonon Durum Yoğunluğu



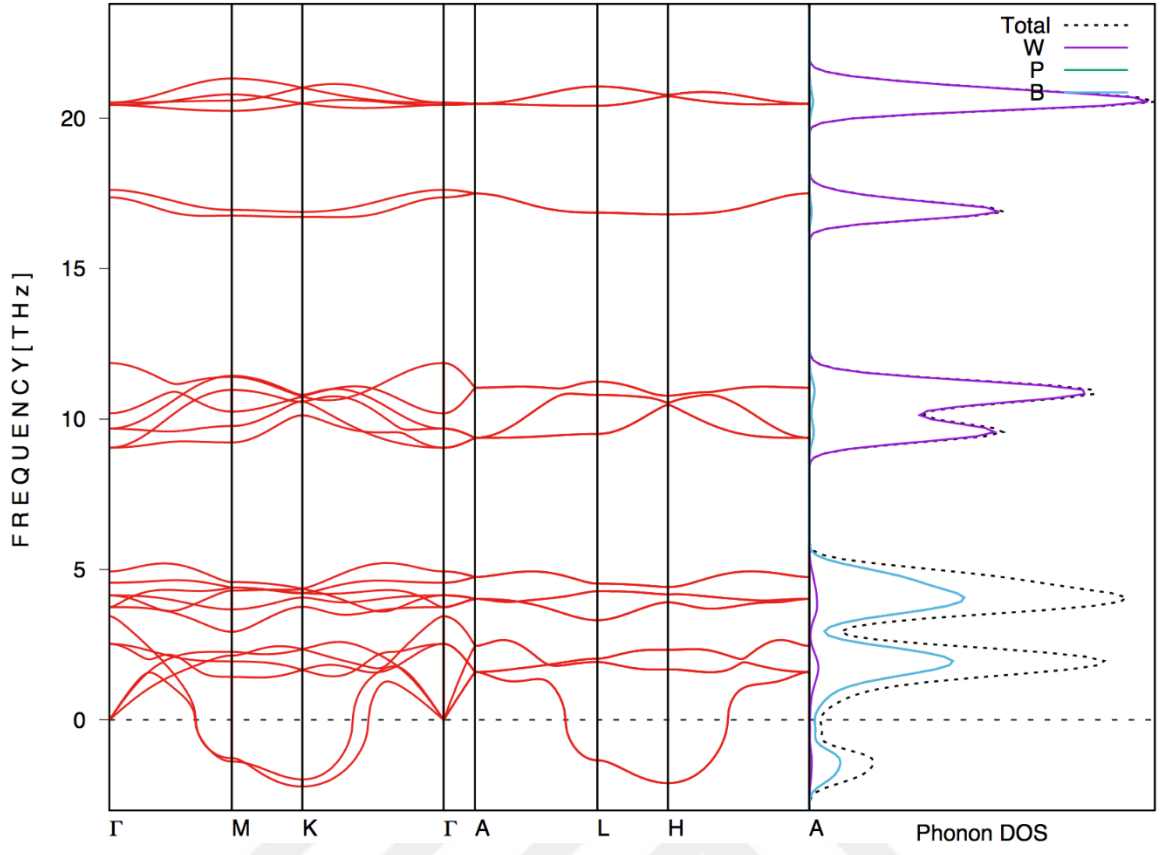
Şekil 5.52. Mo₂PB Fonon Dispersiyon Eğrileri ve Fonon Durum Yoğunluğu



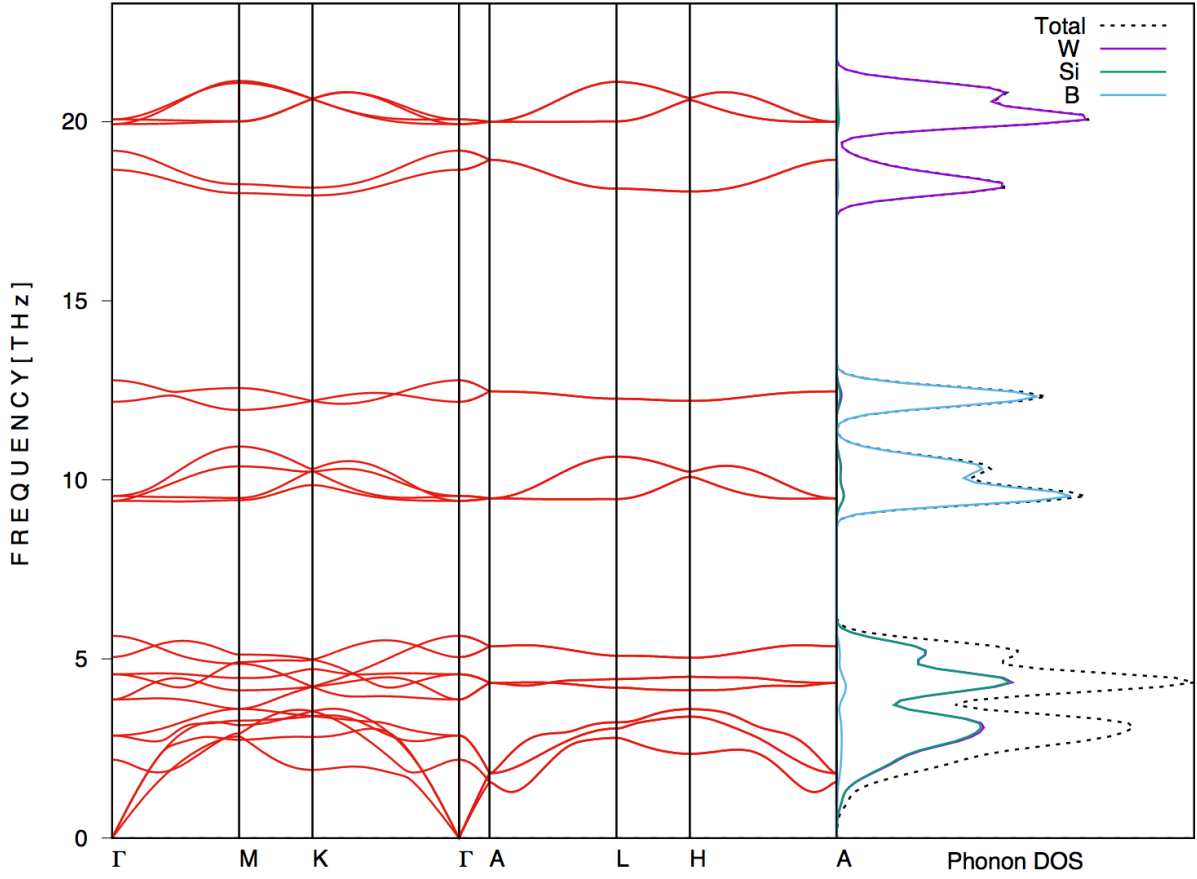
Şekil 5.53. Mo₂SiB Fonon Dispersiyon Eğrileri ve Fonon Durum Yoğunluğu



Şekil 5.54. W_2AlB Fonon Dispersiyon Eğrileri ve Fonon Durum Yoğunluğu



Şekil 5.55. W₂PB Fonon Dispersiyon Eğrileri ve Fonon Durum Yoğunluğu



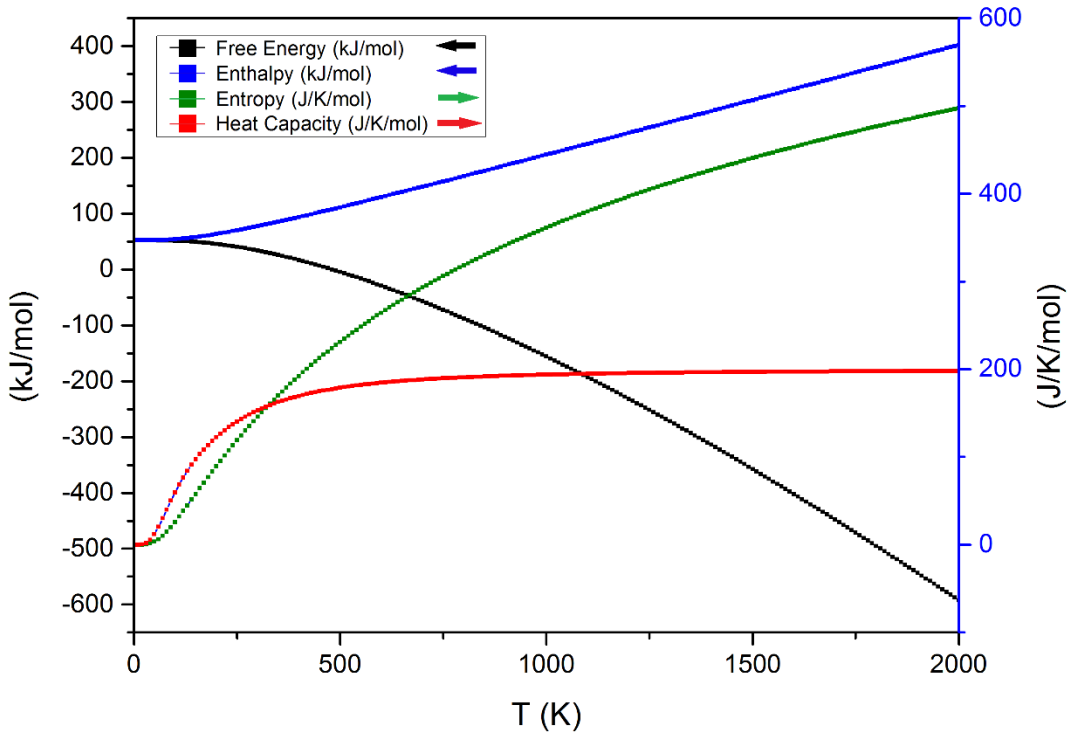
Şekil 5.56. W_2SiB Fonon Dispersiyon Eğrileri ve Fonon Durum Yoğunluğu

Birim hücrede bulunan atomların sayısı akustik ve optik dalların sayısını belirler. M_2AB ($M = Cr, Mo, W$; $A = Al, P, Si$) birim hücrelerinde 8 atom bulunmaktadır. Buna göre her bir bileşik için 3 akustik 21 optik dal gözlenmektedir. Fosfor içeren bileşiklerden Molibden içeren haricindeki bileşiklerde negatif mod (Şekil 5.49 ve Şekil 5.55) gözlenmektedir.

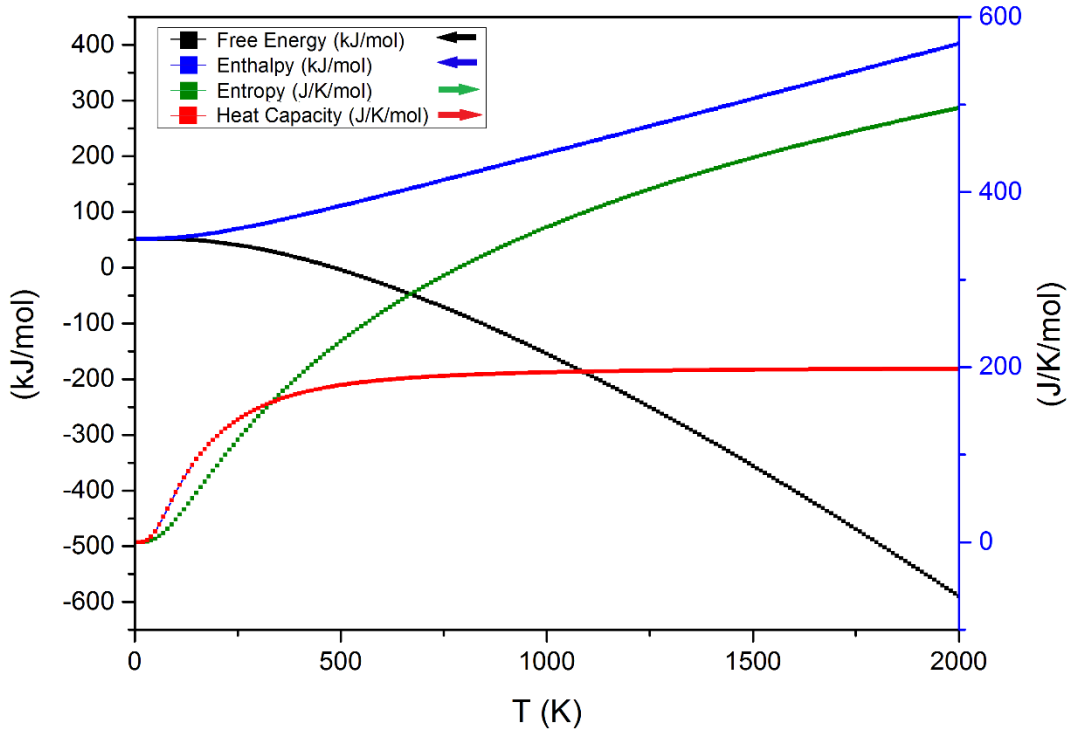
Tüm bileşiklerde fonon dispersiyon eğrilerine bakıldığında M ($M = Cr, Mo, W$) atomlarından gelen katkıların yüksek frekanslarda baskın, A ($A = Al, P, Si$) atomlardan gelen katkının düşük frekanslarda baskın olduğu görülmektedir. Bu durumun atomlar arasındaki kütle farkından kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.7. Termodinamik Özellikler

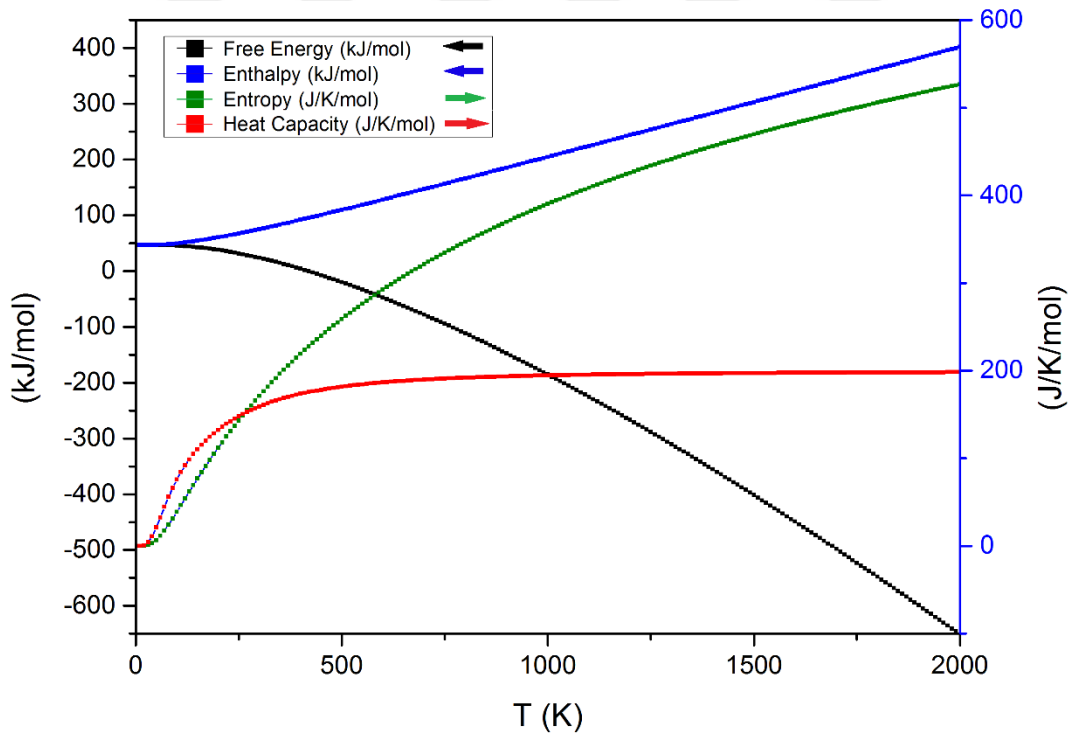
Bir önceki bölümde kullanılan yazılım sayesinde (*PHONOPY*) termodinamik özellikler negatif moda sahip olan bileşikler haricindeki bütün bileşikler için Helmholtz serbest enerjisi, entalpi, entropi, 0 ile 2000 K sıcaklık aralığında sabit hacim ısı kapasitesi (C_v) gibi termodinamik özellikler fonon bilgisi ve yarı harmonik yaklaşım (*quasiharmonic*) kullanılarak hesaplandı. Termodinamik özellikleri hesaplanan bütün bileşikler için, sıcaklığın fonksiyonu olarak serbest enerji, entropi, entalpi ve ısı kapasitesini göstermektedir (Şekil 5.57 – Şekil 5.63). Tüm bileşikler için entropi arttıkça serbest enerji azaldığı görülmektedir. Grafiklerden görüleceği üzere 300 K'den sonra sıcaklık neredeyse lineer arttığı görülmektedir. Ayrıca ısı kapasitesi 700 K'den yüksek sıcaklık için Dulong – Petit limiti denilen sabit bir değere ulaştığı görülmektedir.



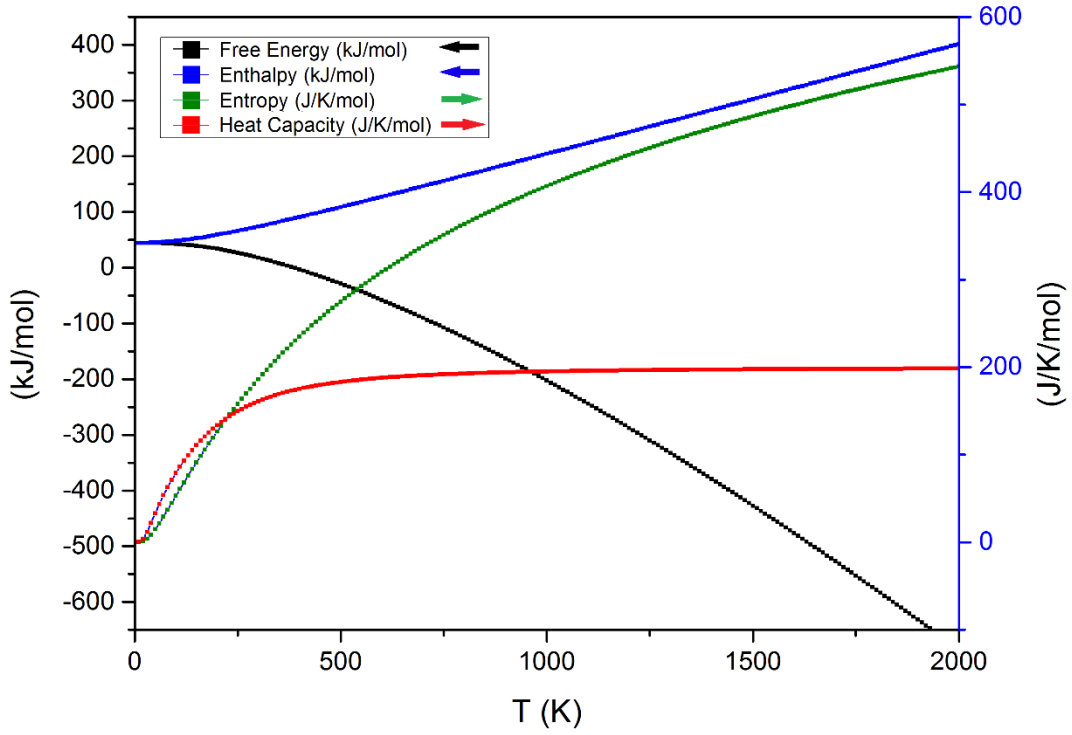
Şekil 5.57. Cr_2AlB termodinamik özellikleri



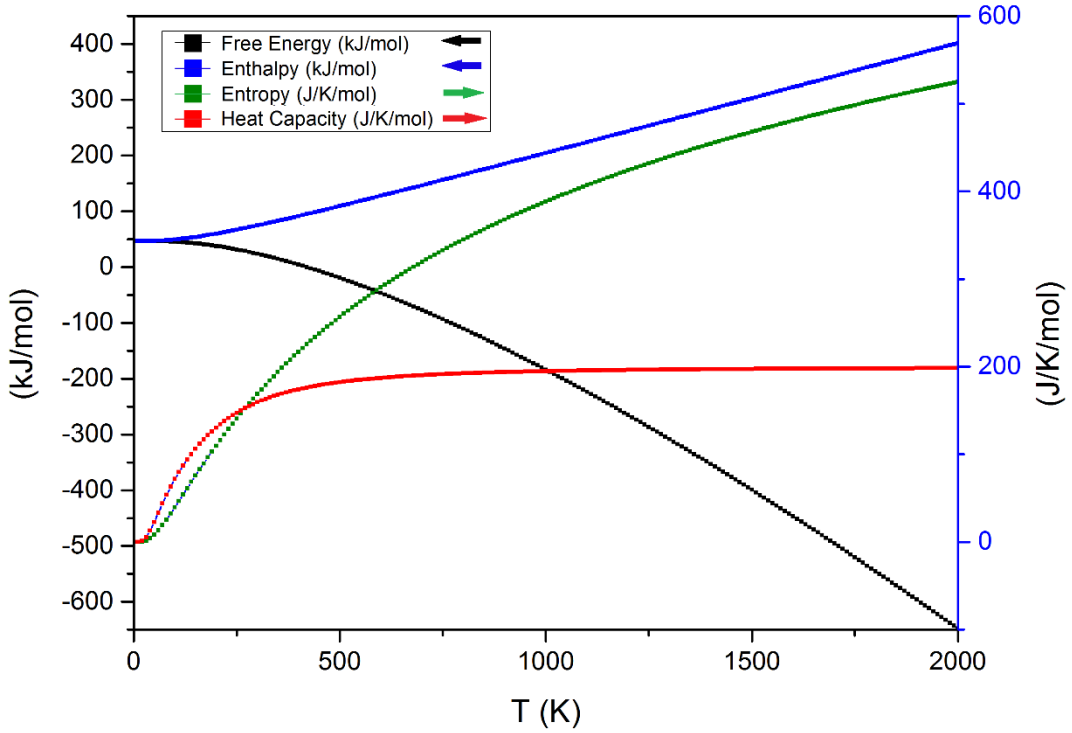
Şekil 5.58. Cr₂SiB termodinamik özellikleri



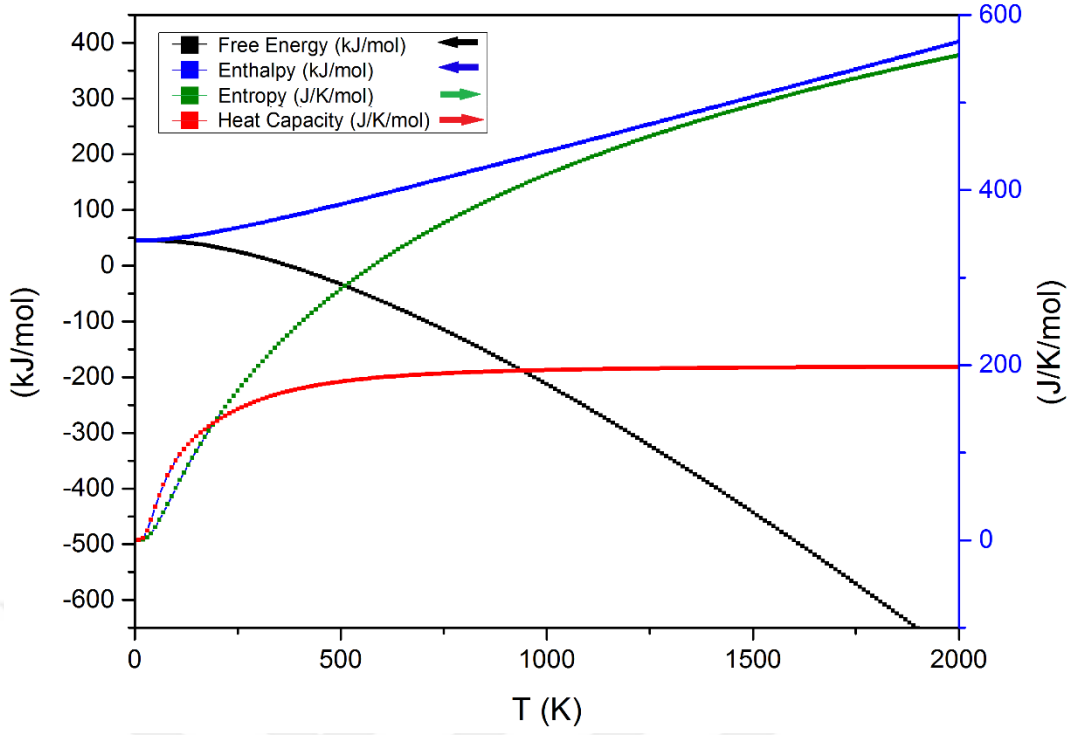
Şekil 5.59. Mo₂AlB termodinamik özellikleri



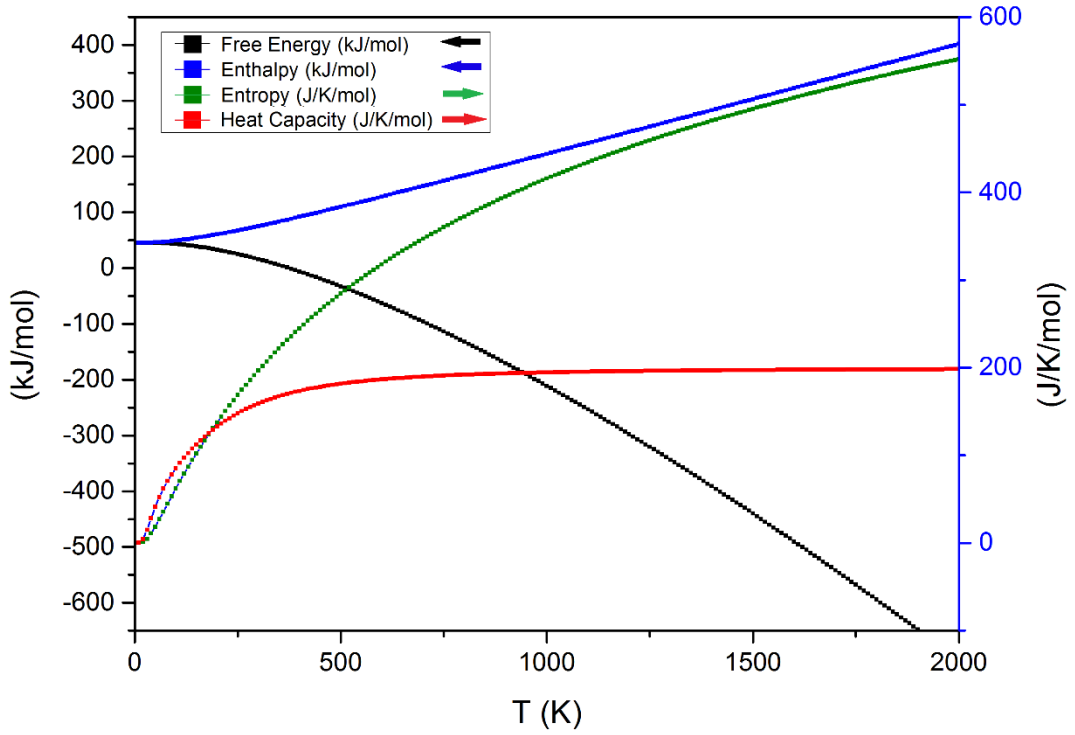
Şekil 5.60. Mo₂PB termodinamik özellikleri



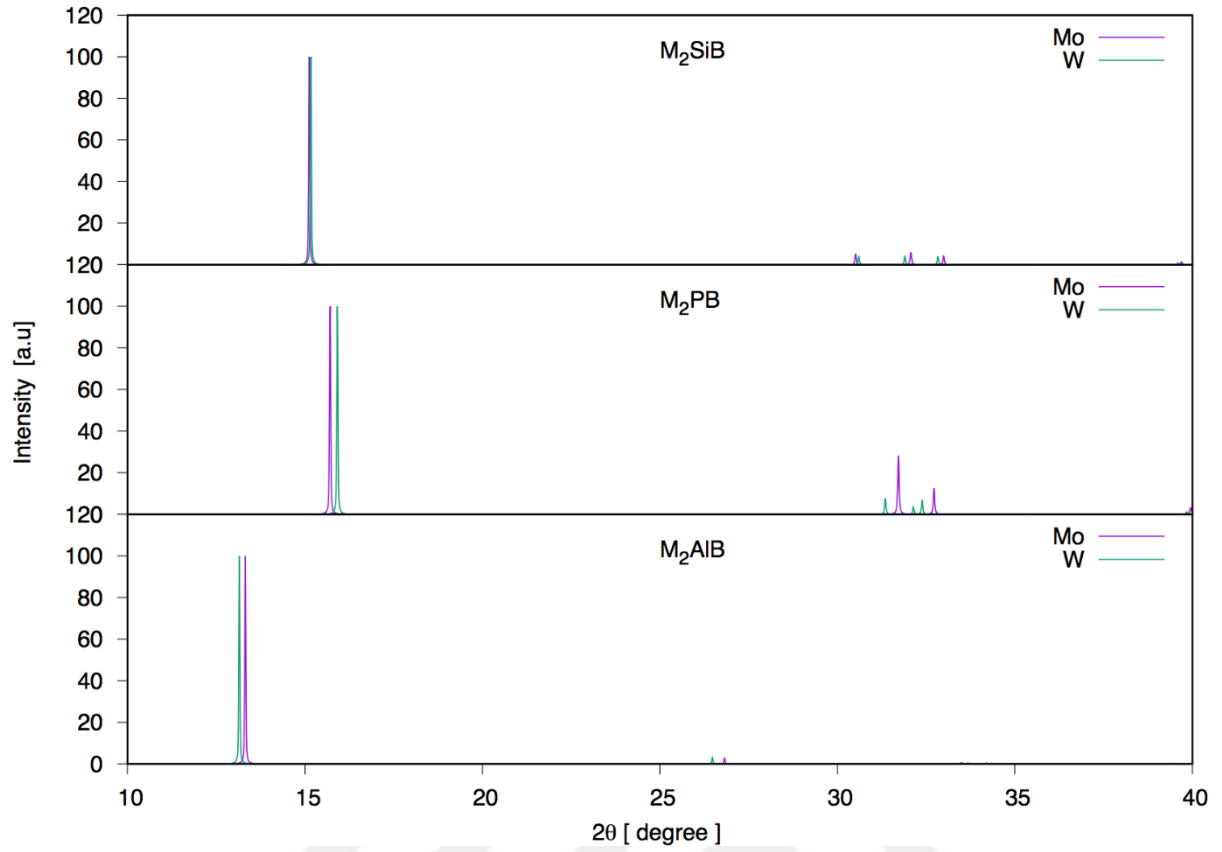
Şekil 5.61. Mo₂SiB termodinamik özellikleri



Şekil 5.62. W_2AlB termodinamik özellikleri



Şekil 5.63. W_2SiB termodinamik özellikleri



Şekil 5.64. Hesaplanan X-Işını kırınım spektrumları

X-Işını kırınım spektrumları kristallerde yapısal özellikler hakkında önemli bilgiler verir. Her bileşik için hesaplanan X-Işını kırınım spektrumları Şekil 5. 64’da verilmiştir. Tercih edilen yönelimlere göre kırınım spektrumlarına karşılık gelen (2θ) saçılma açıları aşağıda Tablo 5.6’de verilmiştir.

Tablo 5.6. Hesaplanan X-Işını kırınımı spektrumları için [002] yönelimindeki saçılma açıları

Bileşik	2θ
Cr ₂ AlB	13,9236
Cr ₂ PB	17,1318
Cr ₂ SiB	15,0793
Mo ₂ AlB	13,3180
Mo ₂ PB	15,7078
Mo ₂ SiB	15,1204
W ₂ AlB	13,1510
W ₂ PB	15,9125
W ₂ SiB	15,1652

Şekil 5.64'te görüleceği üzere Fosforlu bileşiklerin polikristal oluşturma eğiliminde olduğu görülürken, diğer bileşikler tek kristal oluşturma eğilimindedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Metalik ve seramik özellikler arasında ilişki kuran MAX Faz bileşikleri yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı, oksitlenmeye ve termal şoklamaya karşı dirençli, termal ve elektriksel iletkenliğe sahip olan ve günümüzde önemli endüstriyel uygulama alanlarında kullanılan bileşiklerdir.

MAX faz bileşikleri nükleer reaktörlerde kullanılan SiC malzemesine benzer özelliklere sahiptir. Bor'un (B) yüksek nötron kesiti alanına sahip olması $X=B$ 'nin kullanılması ile MAX Fazı bileşiklerinin nükleer reaktörlerdeki kontrol çubuklarında kullanılabilecek yeni bir alternatif malzeme olabileceği düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasında M_2AB ($M = Cr, Mo, W; A = Al, P, Si$) MAX faz bileşiklerinin yapısal, elektronik, anizotropik – elastik, örgü dinamiği ve termodinamik özellikleri Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) ile incelendi. Yapısal parametreler, oluşum entalpileri, elektronik bant yapıları fonon dispersiyon eğrileri ve X-Işını kırınım spektrumları tüm bileşikler için hesaplandı. Hipotetik olan bu tez çalışmasında M_2AB bileşikleri için hesaplanan negatif oluşum entalpileri tez konusu olan bütün bileşiklerin laboratuvarında sentezlenebilir olduğunu gösterdi. Ayrıca; yük yoğunluğu, elektronik bant yapısı ve DOS eğrileri bu bileşiklerin metalik karakterde ve baskın olarak iyonik bağlara sahip olduğunu gösterdi.

Yönelime bağlı olarak mekanik özelliklerin belirlenebilmesi için elastik sabitleri zor – zorlanma tekniği ile elde edildi. Nümerik olarak tahmin edilen M_2AB MAX faz bileşiklerinin kararlı ve sert özellik gösterdiği ve düşük termal iletkenliğe sahip olduğu görüldü. Bu bileşiklerin titreşimsel özelliklerin belirlenebilmesi için fonon dispersiyon eğrileri ve bu eğrilere karşılık gelen fonon DOS eğrileri çizildi. Fonon dispersiyon eğrilerinde sadece iki bileşiğin negatif moda sahip iken diğerlerinin kararlı yapıda olduğu görüldü.

- ✓ M_2AB ($M = Cr, Mo, W; A = Al, P, Si$) MAX faz bileşikleri optimize edildi. Optimizasyon sonrasında elde edilen atomik pozisyonlar kullanılarak diğer hesaplamalar gerçekleştirildi.
- ✓ Yapısal özelliklerde M_2AB ($M = Cr, Mo, W; A = Al, P, Si$) MAX faz bileşiklerinin kararlı olduğu görüldü. En düşük oluşum entalpisine sahip bileşik Mo_2PB olduğundan bu bileşik en kararlı bileşiktir.

- ✓ M_2AB ($M = Cr, Mo, W; A = Al, P, Si$) MAX faz bileşikleri için çizilen bant yapıları ve durum yoğunluğu grafiklerinden bileşiklerin metalik karakterde olduğu görüldü.
- ✓ M_2AB ($M = Cr, Mo, W; A = Al, P, Si$) MAX faz bileşiklerinin Born – Huang kararlık kriterlerine uyduğu görüldü. Bulk modülü en yüksek olan W_2SiB bileşiği en sert bileşiktir. Cr_2AlB Bulk modülü en düşük olduğundan diğer bileşiklere göre daha yumuşak bir bileşiktir.
- ✓ Bulk modülü 100 GPa dan küçük bileşikler tespit edilmediğinden incelenen tüm örneklerin sert malzeme grubuna girdiği ve laboratuvar şartlarında düşük sıkıştırılabilirliğe sahip oldukları tahmin edilmektedir.
- ✓ Young modülünün en yüksek tahmin edildiği bileşiğin W_2PB olduğu görüldü.
- ✓ Poisson oranı tahmin edilen bütün bileşikler için 0,25 civarında olduğundan M_2AB ($M = Cr, Mo, W; A = Al, P, Si$) bileşiklerinde iyonik bağların kovalent bağlara göre baskın özellik gösterebilirliğinin daha yüksek olasılıkla tahmin edildiği görüldü.
- ✓ Alüminyum içeren bileşiklerden Tungsten içeren bileşik hariç diğer bütün bileşiklerin B/G oranı 1,75'ten küçük olduğu için kırılma karakter göstermektedir. Diğerleri ise sünek karakterdedir.
- ✓ Poisson oranı, Young modülü ve kayma (Shear) modülü çarpık şekillere sahip iken lineer sıkıştırılabilirlik xy düzleminde bütün bileşikler için küresel şekildedir.
- ✓ Fosfor içeren bileşiklerden Molibden içereni hariç tüm bileşiklerde negatif mod bulunmamaktadır. Bundan dolayı bu bileşikler kararlıdır. Üç akustik ve 21 optik dal gözlemlenmiştir.
- ✓ Tüm bileşiklerde fonon dispersiyon eğrilerine bakıldığında M atomlarından gelen katkıların yüksek frekanslarda baskın olduğu, düşük frekanslarda ise A atomlarından gelen katkıların baskın olduğu görülmektedir.
- ✓ Termodinamik özellikleri hesaplanan bileşiklerin grafikleri incelendiğinde 700 K'den yüksek sıcaklıklar için Dulong-Petit limiti denilen sabit bir değere ulaştığı görülmektedir.
- ✓ 300 K'den sonra sıcaklığın tüm bileşikler için lineer arttığı gözlenmektedir.
- ✓ Hesaplanan X-Işını kırınım spektrumlarına bakıldığında fosforlu bileşikler polikristal oluşturma eğilimde iken diğerleri tek kristal oluşturma eğiliminde olduğu görülmektedir.
- ✓ M_2AB ($M = Cr, Mo, W; A = Al, P, Si$) MAX Faz bileşiklerinde Krom içeren bileşikler ve Mo_2AlB bileşiği haricindeki malzemelerin özellikleri ilk defa hesaplanarak sonuçları bu tezde yayınlanmıştır.

- ✓ Yüksek sıcaklıkta sertlik özelliğinin önemli olduğu ileri teknoloji uygulama alanlarında kullanılmak üzere hesaplanan özellikleri en uygun bileşik çalışılan bileşikler arasında Mo₂PB olduğu söylenebilir.
- ✓ Hesaplamalar sonucu yüksek sıcaklıkta diğer bileşiklere göre daha fazla sertlik özelliği bulunan Mo₂PB, MAX Fazı ailesine özelliklerine uygunluğu dikkat çeken hem kararlı hemde en sert malzeme olarak dikkat çekmiştir.
- ✓ Veriler incelendiğinde yüksek sıcaklıkta sertlik özelliği hesaplanan Mo₂PB bileşiği için gerekli teorik ve deneysel çalışmalar sürdürülürse, MAX Fazı bileşiklerinin SiC malzemesine çok benzemesinden ve Bor elementinin yüksek nötron tesir kesitine sahip olmasından dolayı nükleer kontrol çubuklarında kullanılmak üzere tasarlanabileceği düşünülmektedir.
- ✓ Bu tez çalışmasında hakkında muhtemelen ilk defa hesaplama yapıp literatüre kazandırılan Tungsten MAX Fazı bileşikleri, gelecekte ileri teorik ve deneysel çalışmaların artması ile birlikte, söz konusu bileşikler hakkında daha fazla bilgi edinilmesi ve yayın sayısının artması ile Tungsten elementinin MAX Fazı elementleri grubuna katılmasına ve MAX Fazı ailesinin genişlemesine katkıda bulunulabileceği umut verici bir gelişmedir.

Sonuç olarak; uygulamada sert malzeme üretimindeki zorluklar sebebiyle MAX Fazları bileşiklerinin seramik özelliklerinin geliştirilmesi sayesinde bu zorlukları aşabileceği düşünülmektedir. Fakat sert malzeme üretimindeki zorlukların çözümü için daha çok teorik ve deneysel çalışma yapılması gerekmektedir. Ülkemizde Bor mineral kaynaklarının bulunması ve literatürde Bor (B) içeren MAX Faz bileşiklerinin yeni keşfedilen üstün özellikli malzeme olması nedeniyle nadir çalışıldığı görülmüş olup bu tez çalışması yeni bilgilerin literatüre kazandırılması amacıyla yapılmıştır. Bu tez çalışması hipotetik olarak gerçekleştirilmiş olup elde edilen sonuçlar neticesinde M_2AB ($M = Cr, Mo, W; A = Al, P, Si$) MAX Faz bileşiklerinin laboratuvarında sentezlenebilme olasılığı olduğu sonucuna varılmıştır.

MAX Fazı ailesine katılabilirliği araştırılan W (M) ve B (X) elemanları için yapılan çalışmanın muhtemelen ilk kez araştırılması sonucunda W_2AlB , W_2PB ve W_2SiB bileşiklerinin MAX Fazı ailesine P (Fosfor) katkılı olan Bor içeren bileşik dışında kararlı ve MAX Faz ailesine dahil edilebilir özelliklere sahip olduğu görülmüş olup literatüre katkısı ve endüstriyel uygulamalara yeni malzeme fikri sağlaması nedeni ile yapılan bu tez çalışmasının özgün değer taşıdığı düşünülmektedir.

Hesaplamalar sonucu elde edilen verilerin deneysel çalışan araştırmacılar için güvenilir bir kaynak olarak dikkate alınacağı umulmaktadır.

MAX Fazlı malzeme özelliklerine bakıldığında yüksek sıcaklıkta önemli üstünlükleri olduğu göze çarpmaktadır. Bu nedenle gelecekte bu bileşiklerin kullanım alanlarının yaygınlaşması beklenmektedir.



KAYNAKLAR

- Armiento, R., Mattson, A. E., 2005. Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory. *Physical Review B*, 72 (1), 085-108.
- Ashcroft, N.W., Mermin, N.D., 1976. *Solid State Physics*. New York, Holt, Rinehart and Winston. p. 135. ISBN 978-0-03-083993-1.
- Aydin, S., 2015. Spin-Polarized ground state properties of Cr₂AlX (X = C , N and B) ceramics. *Gazi University Journal of Science*, 28(2), 185-193.
- Baroni, S., de Gironcoli, S., dal Corso, A. and Giannozzi, P., 2001. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Review of Modern Physics*, 73 (1), 515-562.
- Baroni, S., Giannozzi, P. and Testa, A., 1987. Green's-function approach to linear response in solids. *Physical Review Letters*, 58(18), 1861-1864.
- Barsoum, M. W., El-Raghy, T., 2001. The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials: Tertiary ceramics are soft and machinable, yet heat-tolerant, strong and lightweight. *American Scientist*, 89(4), 334-343. <https://doi.org/10.1511/2001.4.334>
- Barsoum, M. W., Radovic, M., 2011. Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases. *Annual Review of Materials Research*, 41(1), 195-227. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100448>
- Blöchl, P. E., 1994. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50 (1), 17953-17979.
- Blöchl, P. E., Jepsen, O., Andersen, O. K., 1994. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 49(23), 16223-16233. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.16223>
- Blügel, S., 1988. First principles calculations of the electronic structure of magnetic overlayers on transition metal surfaces, Doctoral Dissertation. Rwth Aachen University, Aachen, Germany
- Bylander, D. M., Kleinman, L., Lee, S., 1990. Self-consistent calculations of the energy bands and bonding properties of B₁₂C₃. *Physical Review B*, 42(2), 1394-1403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.1394>
- Candan, A., 2011. Kübik yapıdaki Co₂MnX (X=Al, Ga,Ge,Si) Heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 67-72.
- Chrisman, J.R., 1988. *Fundamentals of Solid State Physics*. New York, John Wiley and Sons, 217-218

- Cui, S., Wei, D., Hu, H., Feng, W., Gong, Z., 2012. First-principles study of the structural and elastic properties of Cr₂AlX (X=N, C) compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 191, 147–152. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.014>
- Dikici, M., 1993. *Katıhal Fiziğine Giriş*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, 1-19.
- Drummond, N. D., Ackland, G. J., 2002. Ab initio quasiharmonic equations of state for dynamically stabilized soft-mode materials. *Physical Review B*, 65 (1), 18410414.
- Durlu, T. N., 1992. *Katıhal Fiziğine Giriş*. Üçüncü baskı, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 1-65
- Feng, J., Xiao, B., Chen, J.C. and Zhou, C.T., 2009. Theoretical study on the stability and electronic property of Ag₂SnO₃. *Solid State Science*, 11 (1), 259-264.
- Fermi E., 1927. A statistical method for determining some properties of the atom. *Rend Accad*, 6 (1), 602-609.
- Francis, G. P., Payne, M. C., 1990. Finite Basis Set Corrections to Total Energy Pseudopotential Calculations, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2 (1), 43954404.
- Gaillac, R., Pullumbi, P., Coudert, F.-X., 2016. ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(27), 1-5. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/27/275201>
- Gencer, A., Surucu, G., 2018. Electronic and lattice dynamical properties of Ti₂SiB MAX phase. *Materials Research Express*, 5(7), (Baskıda). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aace7f>
- Ghebouli, B., Ghebouli, M. A., Fatmi, M., Louail, L., Chihi, T., Bouhemadou, A., 2015. First-principles calculations of structural, electronic, elastic and thermal properties of phase M₂SiC (M=Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta and W). *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 25(3), 915-925. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63680-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63680-9)
- Ghebouli, M. A., Ghebouli, B., Fatmi, M., Bouhemadou, A., 2011. Theoretical prediction of the structural, elastic, electronic and thermal properties of the MAX phases X₂SiC (X = Ti and Cr). *Intermetallics*, 19(12), 1936-1942. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.05.014>
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Wentzcovitch, R.M., 2009. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), 1-19. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
- Giannozzi, P., de Gironcoli, S., Pavone, P., Baroni, S., 1991. Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Physical Review B*, 43(9), 7231-7242.

- Gonze X., Vignenon J. P., 1989. Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids. *Physical Review B*, 39 (1), 120-128.
- Gonze, X., 1997. First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: implementation of 100 a conjugate-gradient algorithm. *Physical Review B*, 55(16), 10337-10354.
- Gonze, X., Allan, D. C., Teter, M. P., 1992. Dielectric tensor, effective charges, and phonons in alpha-quartz by variational density-functional perturbation theory. *Physical Review Letter*, 68 (24), 3603-3606.
- Gonze, X., Lee, C., 1997. Dynamical matrices, born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Physical Review B*, 55 (16), 10355-10368.
- Hafner, J., 2008. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density functional theory and beyond. *Journal of Computational Chemistry*, 29 (1), 2044-2078.
- Hamann, D.R., Schlüter, M., Chiang, C., 1979. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letter*, 43 (1), 1494-1428.
- Hammer, B., Hansen, L.B., Norskov, J. K., 1999. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Physical Review B*, 59 (11), 7413-7421.
- Hill, R., 1952. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. *Proceedings of the Physical Society of London*, 65 (1), 349-354.
- Hohenberg P., Kohn W., 1964. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136 (1), B864-B871.
- Holzwarth, N.A.W., Matthews, G.E., Dunning, R.B., Tackett, A. R., Zeng, Y., 1997. Comparison of the projector augmented-wave, pseudopotential, and linearized augmented-plane-wave formalisms for density-functional calculations of solids. *Physical Review B, Condensed Matter*, 55 (1), 2005-2017.
- Isaev, E.I., Lichtenstein, A.I., Vekilov, Y.K, Smirnova, E.A., Abrikosov, I.A., Simak, S.I., Ahuja, R., Johansson, B., 2004. Ab initio phonon calculations for $L1_2$ Ni_3Al and $B2$ $NiAl$. *Solid State Communications*, 129 (1), 809-814.
- İyigör, A., 2011. Bazı kübik yapıdaki CoZ ($Z=Al, Be, Sc, Zr$) ikili bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye
- Johnson, D., 1988. Modified Broyden's method for accelerating convergence in self-consistent calculations. *Physical Review B*, 38, 18, 12807-12813
- Karki, B.B., Wentzcovitch, R.M., de Gironcoli, S. and Baroni, S., 2000. Highpressure lattice dynamics and thermoelasticity of MgO . *Physical Review B*, 61 (1), 8793-8800.

- Khazaei, M., Arai, M., Sasaki, T., Estili, M., Sakka, Y., 2014. Trends in electronic structures and structural properties of MAX phases: A first-principles study on M_2AlC ($M = Sc, Ti, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, \text{ or } Ta$), M_2AlN , and hypothetical M_2AlB phases. *Journal of Physics Condensed Matter*, 26(50), 505-518 <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/50/505503>
- Kittel C., 1996. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, New York 1-19.
- Kohn W., Sham L.J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140 (1), A1133-A1138.
- Kresse, G., Furthmüller, J., 1996. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1), 15-50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
- Kresse, G., Joubert, D., 1999. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3), 1758-1775. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
- Kresse, G., Hafner, J., 1994. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47 (1), 558-561.
- Kunc, K., Martin, R.M., 1982. Ab initio force constants of GaAs-a new approach to calculation of phonons and dielectric properties. *Physical Review Letter*, 48 (6), 406409.
- Lange, C., Barsoum, M. W., Schaaf, P., 2007. Towards the synthesis of MAX-phase functional coatings by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 254, 1232-1235. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.07.156>
- Leighton, Robert B., 1948. The Vibrational Spectrum and Specific Heat of a Face-Centered Cubic Crystal. *Reviews of Modern Physics*, 20 (1): 165-174. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.20.165>.
- Liao, T., Wang, J., Zhou, Y., 2009. Chemical bonding and mechanical properties of M_2AC ($M = Ti, V, Cr, A = Al, Si, P, S$) ceramics from first-principles investigations. *Journal of Materials Research*, 24(2), 556–564. <https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0066>
- Marmier, A., Lethbridge, Z.A.D., Walton, R.I., Smith, C.W., Parker, S.C., Evans, K.E., 2010. ELAM: A computer program for the analysis and representation of anisotropic elastic properties. *Computer Physics Communications*, 181(12), 2102-2115. <https://doi.org/10.1016/J.CPC.2010.08.033>
- Martin, R.M., 2004. *Electronic Structure*. Cambridge University Press, Cambridge, p. 73-81.
- Methfessel, M., Paxton, A.T., 1989. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, 40(6), 3616-3621. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.3616>

- Milman V., Winkler B., White, J. A., Pickard, C. J., Payne, M. C., Akhmatkaya, E.V., Nobes, R. H., 2000. Electronic structure, properties, and phase stability of inorganic crystals: a pseudopotential plane wave study. *Journal of Quantum Chemistry*, 77 (1), 895-910.
- Milman, V., Lee, M.H., Payne, M.C., 1994. Ground-state properties of CoSi₂ determined by a total-energy pseudopotential method, *Physical Review B*, 49 (1), 16300-16308.
- Monkhorst, H.J., Pack, J.D., 1976. J. Monkhorst PRB 1976 Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188-5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.1748>.
- Murnaghan F. D., 1944. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences, USA*, 50:244-247.
- Oganov, A.R., Brodholt, J., Price G., 2002. Ab initio theory of phase transitions and thermoelasticity of minerals. *EMU Notes in Mineralogy*, 4, 83-170.
- Page, Y.L., Saxe, P., 2002. Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress. *Physical Review B*, 65 (1), 104104 1-14. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.104104>
- Parrish, R.M., Hohenstein, E.G., Martínez, T.J., 2016. “balancing” the block Davidson-Liu algorithm. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 12(7), 3003-3007. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.6b00459>
- Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., Arias, T.A. Joannopoulos, J.D., 1992. Iterative minimization techniques for ab initio total energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64 (1), 1045-1097.
- Perdew, J.P., Burke, K. Ernzerhof, M., 1996 Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letter*, 77 (1), 3865-3868.
- Perdew, J. P., Chevary, J.A., Vosko, S.H., Jackson, K.A., Pederson, M.R., Singh, D.J., Fiolhais, C., 1993. Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 48 (1), 4978.
- Perdew, J.P., Chevary, J.A., Vosko, S.H., Jackson, K.A., Pederson, M.R., Singh, D.J., Fiolhais, C., 1992. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46 (1), 6671.
- Perdew, J.P., Ernzerhof, M., Burke, K., 1996. Rationale for mixing exact Exchange with density functional approximations. *The Journal of Chemical Physics*, 105 (1), 9982-9985.
- Perdew, J.P., Ruzsinszky, A., Csonka, G.I., Vydrov, O.A., Scuseria, G.E., Constantin, L.A., Zhou, X., Burke, K., 2008. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Physical Review Letter*, 100 (1), 136406.

- Pugh, S.F., 1954. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philosophical Magazine Series 7*, 45: 823-843.
- Pulay, P., 1980. Convergence acceleration of iterative sequences. The case of SCF iteration. *Chemical Physics Letters*, 73, 2.
- Quong, A.A., Klein, B.M., 1992. Self-consistent screening calculation of interatomic force constants and phonon dispersion curves from first-principles-application to aluminum. *Physical Review B*, 46 (17), 10734-10737.
- Schreiber, E., Anderson O.L., Soga N., 1973. Elastic Constants and their Measurements, *New York: McGraw-Hill*, 1-34.
- Segall, M.D., Lindan, P.J.D., Probert, M.J., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Clark, S.J., Payne, M.C., 2002. First-principles simulation: ideas, illustrations and the castep code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14, 2717-2744.
- Setyawan, W., Curtarolo, S., 2010. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science*, 49(2):299-312
- Shapiro, S.M., 2010. Lattice dynamics and structural phase transitions. *Applied Physics A*, 99: 543-548.
- Shein, I.R., Ivanovskii, A.L., 2011. Elastic properties of superconducting MAX phases from first-principles calculations. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 248(1), 228-232. <https://doi.org/10.1002/pspb.201046163>.
- Sun, Z.M., 2011. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds. *International Materials Reviews*, 56(3), 143-166. <https://doi.org/10.1179/1743280410Y.0000000001>.
- Sun, Z., Music, D., Ahuja, R., Schneider, J. M., 2005. Electronic origin of shearing in M_2AC ($M = Ti, V, Cr, A = Al, Ga$). *Journal of Physics Condensed Matter*, 17(46), 7169-7176. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/46/001>.
- Surucu, G., 2018. Investigation of structural , electronic , anisotropic elastic , and lattice dynamical properties of MAX phases borides : An Ab-initio study on hypothetical M_2AB ($M = Ti, Zr, Hf; A = Al, Ga, In$) compounds. *Materials Chemistry and Physics*, 203, 106-117. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.09.050>.
- Surucu, G., Colakoglu, K., Deligoz, E., Korozlu, N., 2016. First-Principles Study on the MAX Phases $Ti_{n+1}GaN_n$ ($n = 1, 2$ and 3). *Journal of Electronic Materials*, 45(8), 4256-4264. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4607-1>
- Sürücü, G., 2009. Bazı A_3B ($L1_2$) tipi alaşımların yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye
- Sürücü, G., <http://lattice.gokhansurucu.info/> (Erişim Tarihi: 26.10.2018)

- Sürücü, G., <http://www.gokhansurucu.com/> (Erişim Tarihi: 26.10.2018)
- Teter, M.P., Payne, M.C., Allan, D.C., 1989. Solution of Schrödinger's equation for large systems. *Physical Review B*, 40(18), 12255-12263. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.12255>
- Thomas L.H., 1927. The calculation of atomic fields. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23 (1), 542-550.
- Togo, A., Oba, F., Tanaka, I., 2008. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures. *Physical Review B*, 78(13), 134106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.134106>
- Troullier N., Martins J. L., 1991. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43, 1993-2006.
- URL – 1 Vasp “Vasp Manual” URL: <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp.pdf>, (Son Erişim tarihi: 26.10.2018).
- Vanderbilt, D., 1990. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41, 7892-7895.
- Walle, A.V., Ceder, G., 2002. The effect of lattice vibrations on substitutional alloy thermodynamics. *Reviews of Modern Physics*, 74 (1), 11-45.
- Wang, J., Zhou, Y., 2004. Dependence of elastic stiffness on electronic band structure of nanolaminate M₂A₁C (M=Ti,V,Nb, and Cr) ceramics. *Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics*, 69(21). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.214111>.
- Wei, S., Chou, M.Y., 1992. Ab initio calculation of force constants and full phonon dispersions, *Physical Review Letter*, 69 (19), 2799-2802.
- Wei, S., Chou, M.Y., 1994. Phonon dispersions of silicon and germanium from firstprinciples calculations. *Physical Review B*, 50 (4), 221-226.
- Wood, D.M., Zunger, A., 1985. A New Method for Diagonalising Large Matrices. *Journal of Physics A: General Physics*, 18(9), 1343-1359. <https://doi.org/10.1088/0305-4470/9/018>.
- Wu, E.J., 2002. Applications of lattice dynamics theory: calculating vibrational entropy in alloys and dielectric losses in ceramics. Doctoral Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, USA.
- Wu, Z., Zhao, E., Xiang, H., Hao, X., Liu, X., Meng, J., 2007. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles. *Physical Review B*, 76 (1), 054115 1-15.

EKLER

EK 1 – Tablo 5.4. Hesaplanan tüm bileşikler için Bulk (B_v , B_R , GPa) ve Kayma (G_v , G_R , GPa) modülünün Voight ve Reuss Değerleri

Bileşikler	B_v	B_R	G_v	G_R
Cr ₂ AlB	174,07	173,21	121,98	112,83
Cr ₂ PB	229,8	227,11	134,31	107,56
Cr ₂ SiB	216,12	211,97	133,41	109,49
Mo ₂ AlB	192,38	191,77	118,96	102,56
Mo ₂ PB	245,52	240,88	133,7	105,56
Mo ₂ SiB	232,74	230,78	131,09	91,226
W ₂ AlB	208,54	208,35	120,53	105,31
W ₂ PB	255,04	242,85	117,08	83,555
W ₂ SiB	254,97	250,35	151	119,45

EK 2 – Tablo 5.5. Hesaplanan bütün bileşikler için kayma anizotropik faktörleri (A_1 , A_2 ve A_3), sıkıştırma ve kayma işleminde anizotropi yüzdesi (A_B , A_G , %) ve evrensel anizotropi dizini (A^U)

Bileşikler	A_1	A_2	A_3	A_B	A_G	A^U
Cr ₂ AlB	1,260	1,256	1,263	0,00248	0,039	0,41044
Cr ₂ PB	1,231	1,340	1,135	0,00589	0,1106	1,25533
Cr ₂ SiB	1,240	1,397	1,106	0,00967	0,0985	1,11191
Mo ₂ AlB	1,566	1,401	1,757	0,00159	0,0740	0,80271
Mo ₂ PB	1,596	1,602	1,589	0,00954	0,1176	1,35215
Mo ₂ SiB	1,620	1,526	1,723	0,00422	0,1793	2,19339
W ₂ AlB	1,562	1,358	1,813	0,00046	0,06735	0,72354
W ₂ PB	1,524	1,913	1,250	0,02448	0,16710	2,05635
W ₂ SiB	1,350	1,467	1,247	0,00914	0,11667	1,33910

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : İnanç YILMAZ

Doğum Yeri ve Yılı : Antalya – 1991



Eğitim Durumu

	<u>Yıl</u>
Lise : Antalya Muratpaşa Lisesi	2008
Lisans : Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi	2010-2015

Çalıştığı Kurum / Kurumlar

	<u>Yıl</u>
1- Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Farabi Koordinatörlüğü Kısmi Zamanlı Öğrenci	2015-2017

Yayınları (SCI ve diğer makaleler)

- 1- Mutlu, A., Bilginer A., Kayağil, I., Yıldız, H., Bayhan, Ü., Yılmaz, İ., Demirayak Ş., 2017. The effects of some imidazopyrazine derivatives on telomerase inhibition, mtdna damage and mtdna copy number. Acta Pharm. Sci. Vol:55 (No:3). DOI: 10.23893/1307-2080.APS.05517. (<http://actapharmsci.com>)
- 2- Yılmaz, İ., Bayhan, Ü., 2016. Ni₂FeAl Alaşımının Mekanik Özelliklerinin DFT Hesaplama Yöntemiyle Belirlenmesi. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi sayı özel 1, cilt 7, 66-69.
- 3- Bayhan, Ü., Yılmaz, İ., 2017. MS (M=Pb, Zn) Bileşiklerinin Temel Fiziksel Özelliklerinin Ab-initio Yaklaşımı ile İncelenmesi. 1st International Turkish World Engineering and Science Congress in Antalya, Abstract Book 275, 7-10 Aralık, Turkey.
- 4- Kayagil, I., Mutlu, A. G., Bayhan, Ü., Yılmaz, İ., Demirayak, Ş., 2018. Synthesis and characterizations of novel thiazolyl-thiadiazole derivatives as telomerase activators. Turkish Journal of Chemistry, 42(3), 768 – 779. <https://doi.org/10.3906/kim-1711-92>.
- 5- Yılmaz, İ., Bayhan, Ü., Gencer, A., Sürücü, G., 2018. Anisotropic Elastic and Lattice Dynamical Properties of Cr₂AB MAX Phases Compounds. Türk Fizik Derneği 34. Uluslararası Fizik Kongresi, Muğla, 5-9 Eylül, 263.

- 6- Bayhan, Ü., Yılmaz, İ., 2018. Effects Of Metformin On Cancer And Longevity; Possible Telomerase Connection. 1. Uluslararası Sağlık Bilimleri ve Yaşam Kongresi, Burdur, 2-5 Mayıs, 824-825.(Sunum)
- 7- Bayhan, Ü., Yılmaz, İ., 2018. In Silico Investigation Of Ibuprofen And Telomerase Enzyme Interaction. 1. Uluslararası Sağlık Bilimleri ve Yaşam Kongresi, Burdur, 2-5 Mayıs, 401.(Poster)
- 8- Bayhan, Ü., Yıldız, H., Yılmaz, İ., 2018. In Silico Investigation Of Aspirin And Telomerase Enzyme Interaction 1. Uluslararası Sağlık Bilimleri ve Yaşam Kongresi, Burdur, 2-5 Mayıs, 96-97.(Poster)
- 9- Bayhan, Ü., Yılmaz, İ., Mutlu, A., 2018. Bazı İnhibitör/Aktivatör Molekül – Telomeraz Enzimi Etkileşiminin Teorik İncelemesi 25. İstatistiksel Fizik Günleri (İFG 25), İYTE, İzmir, 28 – 30 Haziran (C1-Sunumu)

