



**$M_{n+1}AX_n$  (M = İLK GEÇİŞ ELEMENTLERİ, A= A GRUP ELEMENTLERİ,  
X=C VEYA N, n=1, 2, 3) TÜR BİLEŞİKLERİN YAPISAL, ELEKTRONİK,  
ELASTİK, TİTREŞİMSSEL VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN  
AB-INITIO YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**Mehtap ALTAY**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2014**



Mehtap ALTAY tarafından hazırlanan “ $M_{n+1}AX_n$  (M=GEÇİŞ ELEMENTLERİ, A= A GRUP ELEMENTLERİ, X=C VEYA N, n=1, 2, 3) TÜR BİLEŞİKLERİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK, TİTREŞİMSSEL VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN AB-INITIO YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

Yoğun Madde Fiziği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum. ....

**Başkan :** Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK

Yoğun Madde Fiziği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum. ....

**Üye :** Prof. Dr. Ş. Bora ALKAN

Genel Fizik Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum. ....

Tez Savunma Tarihi: 17/06/2014

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....  
Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



## ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Mehtap ALTAY

17/06/2014

$M_{n+1}AX_n$  (M = İLK GEÇİŞ ELEMENTLERİ, A= A GRUP ELEMENTLERİ, X=C VEYA  
N, n=1, 2, 3) TÜR BİLEŞİKLERİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK,  
TİTREŞİMSSEL VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN AB-INITIO  
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Mehtap ALTAY

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2014

ÖZET

Bu çalışmada  $M_{n+1}AX_n$  (M=V, A=As, Ge, P, X=C, n=1, 2, 3) türü bazı bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik, titreşimsel ve termodinamik özellikleri GGA / PBE (Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı / Perdew-Burke-Ernzerhof) kullanılarak ultrasoft pseudopotansiyel metodu ve yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayanan ab-initio metotlarla hesaplandı. İncelenen bu bileşiklerin örgü parametreleri, elastik sabitleri, olası faz geçiş basınçları, bant yapıları, durum yoğunlukları, Bulk modülü, Debye sıcaklıkları, ses hızları, Zener anizotropi faktörü, Young ve Shear (kayma) modülleri ve Poisson oranları hesaplandı. Ayrıca, tüm bileşiklerin fonon dispersiyon eğrileri, fonon durum yoğunlukları ve termodinamik özellikleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırıldı. Kullanılan metodun bileşiklerin özelliklerini oldukça doğru bir şekilde tahmin ettiği görüldü.

Bilim Kodu : 202.1.147

Anahtar Kelimeler :  $M_{n+1}AX_n$ -tür bileşikler, mekanik, elektronik ve termodinamik özellikler, ab-initio yöntemler, yoğunluk fonksiyoneli teorisi

Sayfa Adedi : 163

Danışman : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

STRUCTURAL, ELECTRONIC, ELASTIC, VIBRATIONAL AND  
THERMODYNAMIC PROPERTIES OF  $M_{n+1}AX_n$  (M=EARLY TRANSITION  
METALS, A= A GRUP ELEMENT, X=C,N, n=1, 2, 3) –TYPE COMPOUNDS USING  
AB-INITIO METHODS

(M. Sc. Thesis)

Mehtap ALTAY

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2014

ABSTRACT

In this study,  $M_{n+1}AX_n$  (M = V, A = As, Ge, P, X = C, n = 1, 2, 3) type of compounds of structural, electronic, elastic, vibrational and thermodynamic properties were calculated based on density functional theory using the GGA / PBA (Generalized Gradient Approach / Perdew-Burke-Ernzerhof) and the ultrasoft pseudopotential method. Some basic physical properties of these compounds such as lattice parameters, elastic constants, probable phase transition pressure, band structures, density of states, bulk moduli, Debye temperatures, sound velocities, Zener anisotropy factors, Young and Shear modules and poisson ratios were calculated and analyzed. Moreover, the phonon- dispersion curves, one-phonon density of states, and some basic thermodynamical properties were calculated. The obtained results were compared with the available experimental and theoretical results. It is found that the used methods successfully estimate the studied properties of these compounds.

Science Code : 202.1.147

Key Words :  $M_{n+1}AX_n$ -type compounds, mechanical, electronic an thermodynamic properties, ab-initio method, density functional theory

Page Number : 163

Supervisor : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

## TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın hazırlanmasında ve yüksek lisans öğrenimim boyunca desteğini esirgemeyen; bilgi ve deneyimini sabırla benimle paylaşan çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Kemal OLAKOğLU' na teőekkürü bir borç bilirim.

Teze hazırlık aőamasında gerekli alt yapıyı ve programları büyük bir sabırla öğreten, karşılaőtığım zorlukları çözmemde zamanını, bilgisini ve ve tecrübelerini esirgemeyen, çalıőmalarımın verimli bir şekilde tamamlanmasını sağlayan hocalarım Sayın Prof. Dr. Yasemin ÖZTEKİN ÇİFTÇİ'ye, Sayın Gökhan SÜRÜCÜ'ye Arő. Gör. İrem ÖNER'e, Öğr. Gör. Dr. Hacı ÖZİŞİK, Arő. Gör. Sezgin AYDIN ve Arő. Gör. Dr. Havva BOğAZ ÖZİŞİK'a teőekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bana evlerini açan maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen Naile-İsa ALTAY ve ailesine çok teşekkür ederim.

Bugüne kadar benim için maddi ve manevi hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan çok kıymetli Babam, Annem ve kardeőlerime teşekkür ederim.

Ayrıca çalıőmalarım boyunca yardımlarını ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim tüm arkadaşlarıma ve "Gazi Üniversitesi Fotonik Araőtırma ve Uygulama Merkezi" alıőanlarına da teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xix
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEMEL TEORİK BİLGİLER.....</b>	<b>5</b>
2.1. Kristalografi.....	5
2.2. Kristal Yapı ve Birim Hücreler.....	5
2.2.1. Örgü çeşitleri.....	8
2.3. Basit Kristal Yapılar.....	11
2.3.1. Hekzagonal yapı ve hekzagonal sıkı paket yapı.....	12
2.4. Ters Örgü Vektörleri.....	14
2.5. Brillouin Bölgesi ve İndirgenemeyen Brillouin Bölgesi.....	15
2.6. Hekzagonal Yapı İçin Brillouin Bölgesi ve Yüksek Simetri Noktaları.....	16
<b>3. TEMEL ÖZELLİKLER.....</b>	<b>17</b>
3.1. Bulk Modülü.....	17
3.2. Elastik Sabitler.....	18
3.3. Kayma modülü.....	22
3.4. Young modülü.....	22
3.5. Poisson oranı.....	23
3.6. Kristallerin Esneklik Anizotropisi.....	23

	<b>Sayfa</b>
3.7. Ses Hızı ve Debye Sıcaklığı.....	24
3.8. Oluşum Enerjisi.....	25
<b>4. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ.....</b>	<b>27</b>
4.1. Çok Cisim Problemi.....	27
4.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	28
4.3. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımı .....	29
4.3.1. Hartree yaklaşımı.....	29
4.3.2. Hartree-Fock yaklaşımı.....	30
4.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları.....	31
4.4.1. Thomas –Fermi teorisi .....	32
4.4.2. Hohenberg-Kohn eşitlikleri.....	33
4.4.3. Kohn-Sham eşitlikleri .....	35
4.5. DFT Tabanlı Yaklaşık Fonksiyoneller .....	38
4.5.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) .....	38
4.5.2. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA).....	39
4.6. Pseudopotansiyeller.....	40
<b>5. BANT YAPISI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ.....</b>	<b>43</b>
5.1. Bant Yapısı .....	43
5.2. Düzlem Dalga Formülasyonu.....	44
5.2.1. Bloch Teoremi .....	44
5.2.2. Brillouin Bölgesinde Özel k-Noktaları.....	45
5.2.3. Düzlem Dalga Baz Setleri.....	45
<b>6. FONON DİSPERSİYON EĞRİLERİ.....</b>	<b>47</b>
6.1. Örgü Dinamiğin Temel Formülasyonu.....	47

	<b>Sayfa</b>
6.2. Fonon Frekans Hesaplama Metodları.....	51
6.2.1. Linear Tepki Metodu.....	51
6.2.2. Direct Metod (Küçük Yerdeğiştirme Metodu).....	53
6.3. Durum Yoğunluğu.....	54
<b>7. TERMODİNAMİK ÖZELLİKLER.....</b>	<b>55</b>
7.1. Termodinamik Özellikler.....	55
7.2. Yarı Harmonik Debye Modeli.....	55
<b>8. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>59</b>
8.1. Yapısal Özellikler.....	59
8.1.1. Örgü sabiti, bulk modülü, bulk modülünün türevi ve oluşum(formation) entalpisinin hesaplanması.....	59
8.2. Elektronik Özellikler ve Bant Yapılarının Hesaplanması.....	71
8.2.1. Bant yapıları ve durum yoğunluğu (DOS) eğrileri.....	71
8.2.2. Toplam ve kısmi durum yoğunluğu (DOS) eğrileri.....	79
8.3. Mekaniksel Özellikler.....	88
8.3.1. Elastik sabitler.....	88
8.3.2. Bulk modülü, izotropik kayma(shear) modülü, young modülü, poisson oranı, mikrosertlik ve zener anizotropi faktörünün hesaplanması.....	90
8.4. Dinamiksel Özellikler.....	97
8.4.1. Fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu.....	97
8.5. Termodinamik Özellikler.....	107
<b>9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>147</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>149</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>157</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>167</b>

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. İki boyutta beş örgü türü .....	9
Çizelge 2.2. Üç boyutta 14 örgü türü .....	10
Çizelge 3.1. Kristal simetrisine göre gerekli olan minimum zorlanma tensör setleri ..	20
Çizelge 8.1. $V_{n+1}AC_n$ (A=As, Ge, C ve n=1, 2, 3 ) bileşiklerinin hekzagonal $P6_3/mmc$ fazında hesaplanan örgü parametreleri $a(A^\circ)$ , $c(A^\circ)$ , c/a oranı, bulk modülü $B_0$ (GPa), bulk modülünün türevi $B_0'$ ve oluşum entalpisi $\Delta H^\circ$ (eV/atom) ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar .....	60
Çizelge 8.2. $V_{n+1}AC_n$ (A=As, Ge, C ve n=1, 2, 3 ) bileşiklerinin hekzagonal $P6_3/mmc$ fazında $T=0$ K sıcaklık ve $P=0$ GPa basınç değerinde hesaplanan elastik sabitleri ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar .....	89
Çizelge 8.3. $V_{n+1}AC_n$ (A=As, Ge, C ve n=1, 2, 3 ) bileşikleri için hesaplanan İzotropik kayma modülleri $G_V$ , $G_R$ , $G$ (GPa) ve Bulk modülleri $B_V$ , $B_R$ , $B$ (GPa) ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar .....	91
Çizelge 8.4. $V_{n+1}AC_n$ (A=As, Ge, C ve n=1, 2, 3 ) bileşikleri için hesaplanan Young modülü $E$ (GPa), Poisson oranı $\nu$ , Sertlik $H_V$ (GPa) $B/G$ ve $G/B$ oranları ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar .....	93
Çizelge 8.5. $V_{n+1}AC_n$ (A=As, Ge, C ve n=1, 2, 3 ) bileşikleri için hesaplanan elastik anizotropi değerleri ( $A_1$ , $A_2$ ve $A_3$ ), bulk modülü ve kayma modülünün elastik anizotropi yüzdeleri ( $A_K$ ve $A_B$ ), Debye sıcaklığı $\theta_D$ (K), ve enine, boyuna ve ortalama ses hızları ( $V_l$ , $V_t$ , $V_M$ m/s) değerleri ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar .....	96



## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. MAX fazları oluşturan bileşiklerin periyodik tabloda gösterimi.....	2
Şekil 2.1. x, y, z koordinat eksenlerine sahip bir birim hücrenin, kenar uzunlukları ve eksenler arası açıları.....	7
Şekil 2.2. Üç boyutlu bir örgü ve buna karşılık gelen $\vec{a}_1$ , $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ vektörler ile tanımlanan ilkel hücre.....	8
Şekil 2.3. Wigner-Seitz hücresinin adım adım elde edilmiş yöntemi.....	8
Şekil 2.4. İki boyutta örgü türleri.....	9
Şekil 2.5. Yedi kristal sistemine ait toplam 14 farklı kristal örgü geometrisi .....	11
Şekil 2.6. Hekzagonal yapı .....	12
Şekil 2.7. Kübik sıkı paket yapı ve Hekzagonal sıkı paket yapı.....	13
Şekil 2.8. n=1, 2 ve 3 için MAX faz yapılarının gösterimi.....	14
Şekil 2.9. Hekzagonal yapı için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları ..	16
Şekil 8.1. $V_2AsC$ , $V_2GeC$ ve $V_2PC$ bileşiklerinin hekzagonal yapıda enerji-hacim grafikleri.....	63
Şekil 8.2. $\alpha - V_3AsC_2$ , $\alpha - V_3GeC_2$ ve $\alpha - V_3PC_2$ bileşiklerinin hekzagonal yapıda enerji-hacim grafikleri.....	64
Şekil 8.3. $\beta - V_3AsC_2$ , $\beta - V_3GeC_2$ ve $\beta - V_3PC_2$ bileşiklerinin hekzagonal yapıda enerji-hacim grafikleri.....	65
Şekil 8.4. $\alpha - V_4AsC_3$ , $\alpha - V_4GeC_3$ ve $\alpha - V_4PC_3$ bileşiklerinin hekzagonal yapıda enerji-hacim grafikleri.....	66
Şekil 8.5. $\beta - V_4AsC_3$ , $\beta - V_4GeC_3$ ve $\beta - V_4PC_3$ bileşiklerinin hekzagonal yapıda enerji-hacim grafikleri.....	67
Şekil 8.6. $\alpha - V_3AsC_2$ ve $\beta - V_3AsC_2$ fazlarına ait enerji-hacim grafiği.....	68
Şekil 8.7. $\alpha - V_3GeC_2$ ve $\beta - V_3GeC_2$ fazlarına ait enerji-hacim grafiği .....	68
Şekil 8.8. $\alpha - V_3PC_2$ ve $\beta - V_3PC_2$ fazlarına ait enerji-hacim grafiği .....	69
Şekil 8.9. $\alpha - V_4AsC_3$ ve $\beta - V_4AsC_3$ fazlarına ait enerji-hacim grafiği.....	69
Şekil 8.10. $\alpha - V_4GeC_3$ ve $\beta - V_4GeC_3$ fazlarına ait enerji-hacim grafiği .....	70

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 8.11. $\alpha$ - $V_4PC_3$ ve $\beta$ - $V_4PC_3$ fazlarına ait enerji-hacim grafiği .....	70
Şekil 8.12. $V_2AsC$ için bant yapısı ve durum yoğunluğu .....	71
Şekil 8.13. $V_2GeC$ için bant yapısı ve durum yoğunluğu .....	72
Şekil 8.14. $V_2PC$ için bant yapısı ve durum yoğunluğu .....	72
Şekil 8.15. $\alpha$ - $V_3AsC_2$ için bant yapısı ve durum yoğunluğu .....	73
Şekil 8.16. $\alpha$ - $V_3GeC_2$ için bant yapısı ve durum yoğunluğu .....	73
Şekil 8.17. $\alpha$ - $V_3PC_2$ için bant yapısı ve durum yoğunluğu .....	74
Şekil 8.18. $\beta$ - $V_3AsC_2$ için bant yapısı ve durum yoğunluğu .....	74
Şekil 8.19. $\beta$ - $V_3GeC_2$ için bant yapısı ve durum yoğunluğu .....	75
Şekil 8.20. $\beta$ - $V_3PC_2$ için bant yapısı ve durum yoğunluğu.....	75
Şekil 8.21. $\alpha$ - $V_4AsC_3$ için bant yapısı ve durum yoğunluğu .....	76
Şekil 8.22. $\alpha$ - $V_4GeC_3$ için bant yapısı ve durum yoğunluğu .....	76
Şekil 8.23. $\alpha$ - $V_4PC_3$ için bant yapısı ve durum yoğunluğu.....	77
Şekil 8.24. $\beta$ - $V_4AsC_3$ için bant yapısı ve durum yoğunluğu .....	77
Şekil 8.25. $\beta$ - $V_4GeC_3$ için bant yapısı ve durum yoğunluğu .....	78
Şekil 8.26. $\beta$ - $V_4PC_3$ için bant yapısı ve durum yoğunluğu.....	78
Şekil 8.27. $V_2AsC$ için toplam ve kısmi durum yoğunluğu.....	79
Şekil 8.28. $V_2GeC$ için toplam ve kısmi durum yoğunluğu .....	80
Şekil 8.29. $V_2PC$ için toplam ve kısmi durum yoğunluğu.....	80
Şekil 8.30. $\alpha$ - $V_3AsC_2$ için toplam ve kısmi durum yoğunluğu.....	81
Şekil 8.31. $\alpha$ - $V_3GeC_2$ için toplam ve kısmi durum yoğunluğu.....	82
Şekil 8.32. $\alpha$ - $V_3PC_2$ için toplam ve kısmi durum yoğunluğu .....	82
Şekil 8.33. $\beta$ - $V_3AsC_2$ için toplam ve kısmi durum yoğunluğu.....	83
Şekil 8.34. $\beta$ - $V_3GeC_2$ için toplam ve kısmi durum yoğunluğu.....	84

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 8.35. $\beta$ - $V_3PC_2$ için toplam ve kısmi durum yoğunluğu .....	84
Şekil 8.36. $\alpha$ - $V_4AsC_3$ için toplam ve kısmi durum yoğunluğu.....	85
Şekil 8.37. $\alpha$ - $V_4GeC_3$ için toplam ve kısmi durum yoğunluğu.....	85
Şekil 8.38. $\alpha$ - $V_4PC_3$ için toplam ve kısmi durum yoğunluğu .....	86
Şekil 8.39. $\beta$ - $V_4AsC_3$ için toplam ve kısmi durum yoğunluğu.....	87
Şekil 8.40. $\beta$ - $V_4GeC_3$ için toplam ve kısmi durum yoğunluğu.....	87
Şekil 8.41. $\beta$ - $V_4PC_3$ için toplam ve kısmi durum yoğunluğu .....	88
Şekil 8.42. $V_2AsC$ için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	97
Şekil 8.43. $V_2GeC$ için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	98
Şekil 8.44. $V_2PC$ için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi .....	98
Şekil 8.45. $\alpha$ - $V_3AsC_2$ için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi .....	99
Şekil 8.46. $\alpha$ - $V_3GeC_2$ için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	100
Şekil 8.47. $\alpha$ - $V_3PC_2$ için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	100
Şekil 8.48. $\beta$ - $V_3AsC_2$ için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi .....	101
Şekil 8.49. $\beta$ - $V_3GeC_2$ için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	102
Şekil 8.50. $\beta$ - $V_3PC_2$ için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi .....	102
Şekil 8.51. $\alpha$ - $V_4AsC_3$ için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi .....	103
Şekil 8.52. $\alpha$ - $V_4GeC_3$ için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	104
Şekil 8.53. $\alpha$ - $V_4PC_3$ için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi .....	104
Şekil 8.54. $\beta$ - $V_4AsC_3$ için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi .....	105
Şekil 8.55. $\beta$ - $V_4GeC_3$ için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi .....	106
Şekil 8.56. $\beta$ - $V_4PC_3$ için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi .....	106
Şekil 8.57. $V_2AsC$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda $V/V_0$ oranının basınçla değişimi.....	108
Şekil 8.58. $V_2GeC$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda $V/V_0$ oranının basınçla değişimi.....	108

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 8.59. $V_2PC$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda $V/V_0$ oranının basınçla değişimi .....	109
Şekil 8.60. $\alpha - V_3AsC_2$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda $V/V_0$ oranının basınçla değişimi ..	109
Şekil 8.61. $\alpha - V_3GeC_2$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda $V/V_0$ oranının basınçla değişimi..	110
Şekil 8.62. $\alpha - V_3PC_2$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda $V/V_0$ oranının basınçla değişimi.....	110
Şekil 8.63. $\alpha - V_4AsC_3$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda $V/V_0$ oranının basınçla değişimi ..	111
Şekil 8.64. $\alpha - V_4GeC_3$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda $V/V_0$ oranının basınçla değişimi..	111
Şekil 8.65. $\alpha - V_4PC_3$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda $V/V_0$ oranının basınçla değişimi ....	112
Şekil 8.66. $\beta - V_4AsC_3$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda $V/V_0$ oranının basınçla değişimi ..	112
Şekil 8.67. $\beta - V_4GeC_3$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda $V/V_0$ oranının basınçla değişimi ..	113
Şekil 8.68. $\beta - V_4PC_3$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda $V/V_0$ oranının basınçla değişimi.....	113
Şekil 8.69. $V_2AsC$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi..	114
Şekil 8.70. $V_2GeC$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi..	115
Şekil 8.71. $V_2PC$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi ....	115
Şekil 8.72. $\alpha - V_3AsC_2$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.....	116
Şekil 8.73. $\alpha - V_3GeC_2$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.....	116
Şekil 8.74. $\alpha - V_3PC_2$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.....	117
Şekil 8.75. $\alpha - V_4AsC_3$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.....	117
Şekil 8.76. $\alpha - V_4GeC_3$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.....	118
Şekil 8.77. $\alpha - V_4PC_3$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.....	118
Şekil 8.78. $\beta - V_4AsC_3$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.....	119

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 8.78. $\beta$ - $V_4AsC_3$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.....	119
Şekil 8.79. $\beta$ - $V_4GeC_3$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.....	119
Şekil 8.80. $\beta$ - $V_4PC_3$ bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.....	120
Şekil 8.81. $V_2AsC$ bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi..	121
Şekil 8.82. $V_2GeC$ bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi..	121
Şekil 8.83. $V_2PC$ bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi...	122
Şekil 8.84. $\alpha$ - $V_3AsC_2$ bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.....	122
Şekil 8.85. $\alpha$ - $V_3GeC_2$ bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.....	123
Şekil 8.86. $\alpha$ - $V_3PC_2$ bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.....	123
Şekil 8.87. $\alpha$ - $V_4AsC_3$ bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.....	124
Şekil 8.88. $\alpha$ - $V_4GeC_3$ bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.....	124
Şekil 8.89. $\alpha$ - $V_4PC_3$ bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.....	125
Şekil 8.90. $\beta$ - $V_4AsC_3$ bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.....	125
Şekil 8.91. $\beta$ - $V_4GeC_3$ bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.....	126
Şekil 8.92. $\beta$ - $V_4PC_3$ bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.....	126
Şekil 8.93. $V_2AsC$ bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi.....	127
Şekil 8.94. $V_2GeC$ bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi.....	128

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 8.95. $V_2PC$ bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi .....	128
Şekil 8.96. $\alpha -V_3AsC_2$ bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi.....	129
Şekil 8.97. $\alpha -V_3GeC_2$ bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi.....	129
Şekil 8.98. $\alpha -V_3PC_2$ bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi.....	130
Şekil 8.99. $\alpha -V_4AsC_3$ bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi.....	130
Şekil 8.100. $\alpha -V_4GeC_3$ bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi.....	131
Şekil 8.101. $\alpha -V_4PC_3$ bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi.....	131
Şekil 8.102. $\beta -V_4AsC_3$ bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi.....	132
Şekil 8.103. $\beta -V_4GeC_3$ bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi.....	132
Şekil 8.104. $\beta -V_4PC_3$ bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi.....	133
Şekil 8.105. $V_2AsC$ bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	134
Şekil 8.106. $V_2GeC$ bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	134
Şekil 8.107. $V_2PC$ bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi .....	135
Şekil 8.108. $\alpha -V_3AsC_2$ bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	135
Şekil 8.109. $\alpha -V_3GeC_2$ bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	136
Şekil 8.110. $\alpha -V_3PC_2$ bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	136

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 8.111. $\alpha$ - $V_4AsC_3$ bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	137
Şekil 8.112. $\alpha$ - $V_4GeC_3$ bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	137
Şekil 8.113. $\alpha$ - $V_4PC_3$ bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	138
Şekil 8.114. $\beta$ - $V_4AsC_3$ bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi .....	138
Şekil 8.115. $\beta$ - $V_4GeC_3$ bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi .....	139
Şekil 8.116. $\beta$ - $V_4PC_3$ bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi .....	139
Şekil 8.117. $V_2AsC$ bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	140
Şekil 8.118. $V_2GeC$ bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	141
Şekil 8.119. $V_2PC$ bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	141
Şekil 8.120. $\alpha$ - $V_3AsC_2$ bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla Değişimi.....	142
Şekil 8.121. $\alpha$ - $V_3GeC_2$ bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla Değişimi.....	142
Şekil 8.122. $\alpha$ - $V_3PC_2$ bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi .....	143
Şekil 8.123. $\alpha$ - $V_4AsC_3$ bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi .....	143
Şekil 8.124. $\alpha$ - $V_4GeC_3$ bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	144
Şekil 8.125. $\alpha$ - $V_4PC_3$ bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	144
Şekil 8.126. $\beta$ - $V_4AsC_3$ bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	145

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 8.127. $\beta$ - $V_4GeC_3$ bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	145
Şekil 8.128. $\beta$ - $V_4PC_3$ bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	146



## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış olan bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

### Simgeler

### Açıklamalar

<b>A</b>	Zener anisotropy faktörü
<b>A°</b>	Angstrom
<b>a<sub>0</sub></b>	Örgü sabiti
<b>B</b>	Bulk Modülü
<b>B'</b>	Bulk modülünün basınca göre birinci türevi
<b>C</b>	Elastik sabiti
<b>C'</b>	Kayma modülü
<b>C<sub>ij</sub></b>	Elastik sabitleri
<b>E</b>	Young's Modülü
<b>E<sub>F</sub></b>	Fermi enerji seviyesi
<b>G</b>	İzotropik kayma modülü
<b>G<sub>v</sub></b>	Voigt's kayma modülü
<b>G<sub>R</sub></b>	Reuss's kayma modülü
<b>ΔH°</b>	Oluşum entalpisi
<b>Y</b>	Poisson oranı
<b>V</b>	Hacim
<b>θ<sub>D</sub></b>	Debye sıcaklığı

### Kısaltmalar

### Açıklamalar

<b>Ab-initio</b>	Temel ilkelere dayanan
<b>BZ</b>	Brillouin bölgesi
<b>Bcc</b>	Cisim merkezli kübik yapı
<b>CsCl</b>	Sezyum Klorür yapı
<b>DFT</b>	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
<b>DOS</b>	Durum yoğunluğu

## **Kısaltmalar**

**ENCUT**

**EOS**

**Fcc**

**GGA**

**IBZ**

**LCAO**

**LDA**

**LMTO**

**NaCl**

**OPW**

**PAW**

**PDOS**

**PW**

**VASP**

**WS**

**ZnS**

## **Açıklamalar**

Kesme enerjisi

Equation of state

Yüzey merkezli kübik yapı

Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı

İndirgenemeyen Brillouin bölgesi

Atomik Orbitalerin Lineer Bileşimi

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Lineer Muffin-tin orbital teori

Sodyum Klorür yapı

Ortogonalize Düzlem Dalgalar

Projector-augment method

Kısmi durum yoğunluğu

Düzlem dalga

Vienna Ab initio Simulation Package

Wigner-Seitz hücresi

Çinko Sülfür

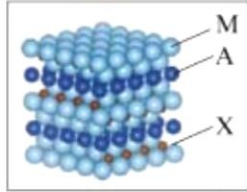
## 1. GİRİŞ

1960 yılında Viyana’da Hans Nowotny’un grubu 100’den fazla karbür ve nitrür grupları keşfetti. Bunların arasında “H fazı” olarak adlandırılan  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3GeC_2$  ve benzer yapılarda vardı. Bu etkileyici keşife rağmen 1990’lara kadar bu fazlar geniş olarak araştırılmadı. 1990 yılından itibaren birkaç araştırmacı bu konuyla ilgilenmeye başladı. Bu çalışmalar 1990’ların ortasına kadar devam etti. Barsoum ve El-Raghy neredeyse saf fazda olan  $Ti_3SiC_2$ ’yi sentezlediler. Bunun sonucunda eşsiz metalik ve seramik özelliklere sahip bir materyal ortaya çıktı. Bu materyal yüksek elektrik ve termal iletkenlik özelliği sergiler. Sert bir malzeme olmasına rağmen kolayca işlenebilir, yüksek esneklik özelliği sergiler.  $Ti_4AlN_3$ ’ü keşfettikten sonra bu fazların basit yapısı ve diğer fazlarla olan benzer özellikleri daha net bir şekilde anlaşıldı ve MAX faz ortaya çıktı [1]. 60’a yakın MAX fazın 9 tanesi son 5 yılda önem kazandı ve çokça incelendi. Bu MAX fazları bu kadar etkileyici yapan fiziksel, kimyasal, elektriksel ve mekanik özelliklerinin birleşiminin yanı sıra metal ve seramik karakteristik göstermeleridir. MAX fazlar katı ve hafif yapılardır. Ucuz hammaddelerden ortaya çıkan, oksidasyona ve korozyona karşı dirençli, yüksek termal ve elektriksel iletkenlik özelliğinin yanı sıra termal şok özelliği sergileyen havada 1300°C’ye kadar dayanabilme özelliğine sahiptirler. Bu özellikler onun nanolaminat (nanolaminat) yapısından kaynaklanmaktadır [1-2]. MAX faz yapısı içerisinde bulunan geçiş metallerinin genel özellikleri, sert ve kırılğan olup, yüksek erime ve kaynama noktalarına sahiptirler. İç merkezli kübik ve en sık istiflenme olan hekzagonal sistemde kristallendikleri için, geçiş metallerinin koordinasyon sayıları yüksektir. Elektrik iletkenliğinin iyi olması, s orbitallerindeki elektronlarının, A grubu elementlerde olduğu gibi, belli bir yerde olmaması, elektronların atomlar üzerinden kolaylıkla kaymasındandır. Geçiş metallerinin sert, kırılğan, erime noktalarının yüksek olması, dolmamış d orbitallerinin birbirine yaklaşarak, kovalent bağlar yapmasından ileri gelmektedir [3].

MAX faz araştırmaları ince film üretim metotlarından sonra hız kazanmıştır. MAX fazların geniş bir uygulama alanı vardır. Yakıt tüplerinde kullanılır ve enerji kullanımını azaltır. Taşınabilir elektronik aletlerde, otomotiv sektöründe, savunma sanayinde, uçak sanayinde, sağlık sektöründe kullanılabilir [4]. MAX fazlar yüksek basınç ve yüksek sıcaklık uygulamaları için iyi birer adaydır [5]. Ayrıca sensörlerde, düşük saçılma yüzeylerinde, elektriksel kontaklarda, değiştirilebilir özelliklere sahip mikro elektromekanik sistemlerde,

koruyucu yüzey kaplamalarında ve daha pek çok yerde kullanılır [1]. Ekonomik ve teknolojik açıdan pek çok materyalden daha avantajlıdır. MAX faz araştırmaları hızlı bir şekilde büyümekte ve ticari açıdan büyük önem kazanmaktadır.

MAX fazlar  $M_{n+1}AX_n$  genel formülüne sahip katmanlı üçlü bileşikler grubudur. Kristalografik olarak,  $M_{n+1}AX_n$  (M=İlk geçiş elementleri, A=A grubu elementler, X=C veya N, n=1, 2, 3) bileşikleri  $P6_3/mmc$  (uzay numarası 194) [6] uzay grubu simetrisine sahip olup hekzagonal yapıda kristalleşir.



Be											B	C	N	O	F
Mg											Al	Si	P	S	Cl
Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pr	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At

Şekil 1. 1. MAX fazları oluşturan bileşiklerin periyodik tabloda gösterimi [34].

Literatürde,  $M_{n+1}AX_n$  (M=V, A=As, Ge, P, X=C, n=1 için) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özellikleriyle ilgili teorik [4-5, 12-16,22] ve deneysel [17-21] çalışmalar mevcuttur. n=2 ve 3 için incelenen bileşikler bildiğimiz kadarıyla ilk defa bu çalışmada incelenmiş olup literatürde bunlarla ilgili çalışma bulunamamıştır. Teorik olarak, Y. Medkour ve arkadaşları [14] CASTEP paket programını kullanarak  $V_2AsC$  alaşımının yapısal ve elektronik özelliklerini incelemişlerdir. A.Bouhemadou ve arkadaşları [15], Ting Liao ve arkadaşları [16] CASTEP paket programını kullanarak  $V_2PC$  alaşımının yapısal, elektronik, elastik ve termal özelliklerini incelemişlerdir. Aynı zamanda A.Bouhemadou [13], M. Ramzan ve arkadaşları [4]  $V_2GeC$  alaşımının yapısal özelliklerini incelemişlerdir. Yang Ze-Lin ve arkadaşları [5]  $V_2GeC$  alaşımının yapısal, elastik ve termal özelliklerini CASTEP paket programını kullanarak incelemişlerdir. S. E. Lofland ve arkadaşları [22]  $V_2AsC$  alaşımının yapısal ve elektronik özelliklerini WIEN2K programı yardımıyla incelemişlerdir. H.I. Faraoun ve arkadaşları [12]  $V_2GeC$  alaşımının yapısal ve elektronik özelliklerini WIEN2K programı ile incelemişlerdir. Deneysel olarak, B. Manoun ve arkadaşları [17]  $V_2GeC$  alaşımının 50 GPa basınç altındaki yapısaldeğişimlerini

incelediler. Oren D. Leaffer ve arkadaşları [18]  $V_2AsC$  ve  $V_2GeC$  alaşımlarının birinci dereceden Raman-aktif fonon enerjilerini incelemişlerdir. M. W. Barsoum [19] çalışmasında  $V_2AsC$ ,  $V_2GeC$  ve  $V_2PC$  alaşımlarının yapısal özelliklerine yer vermiştir. Nishad A. Phatak ve arkadaşları [20] ve T. H. Scabarozi ve arkadaşları [21]  $V_2GeC$  alaşımının özelliklerini XRD yöntemi ile incelemişlerdir.

Bu tezin amacı literatürde MAX faz olarak adlandırılan bileşiklerden  $M_{n+1}AX_n$  ( $M=V$ ,  $A=As$ ,  $Ge$ ,  $P$ ,  $X=C$ ,  $n=1, 2, 3$ ) bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özelliklerini ab-initio yöntemlerle incelemektir.

Ab-initio metot, malzemelerin yapısal, elektronik, mekanik ve dinamik özelliklerini oldukça doğru ve deneysel sonuçlarla uyum içinde hesaplayan güncel bir hesaplama tekniğidir. Bu çalışmada hesaplamaların tamamı ab-initio kuantum mekanik simülasyonu hesaplamalarında, düzlem dalga baz setleri üzerinde pseudopotansiyel ve PAW metodu kullanan kompleks bir yazılım olan VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) paket programı [7-11] kullanılarak yapılmıştır.

Bileşiklerin yapısal özellikleri olarak; örgü sabiti, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevi hesaplandı. İlgili bileşikler için ilk kez bu çalışmada oluşum entalpisi ( $\Delta H^\circ$ ) hesabı yapıldı. Bileşiklerin elektronik özellikleri olarak; bant yapıları ile durum yoğunluğu (DOS) eğrileri ve kısmi durum yoğunluğu (PDOS) eğrileri çizildi. Mekaniksel özellikleri olarak; elastik sabitleri, Young modülü, Shear modülü, Bulk modülü, Zener anizotropi faktörü, Poisson oranı ve mikrosertlik hesaplandı. Dinamiksel özellik olarak; bileşiklerin fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu eğrileri çizildi. Bileşiklerin termodinamik özellikleri olarak; indirgenmiş hacmin, Bulk modülünün ve ısı kapasitesinin basınç ve sıcaklıkla değişimi incelendi. Debye sıcaklıkları ve ses hızları hesaplandı. Elde edilen tüm sonuçlar diğer teorik hesaplamalarla ve mevcut deneysel bulgularla karşılaştırıldı.

Bu çalışmanın 2. ve 3. bölümlerinde katıhal fiziğinin bazı temel kavramları ve hesaplanan nicelikler ile aralarındaki matematiksel bağıntılar kısaca özetlenmiştir. 4. bölümde hesaplamamızın temeli olan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisine yer verilmiştir. 5. bölümde bant yapıları hakkında kısaca bilgi verilmiştir. 6. bölümde fonon dispersiyon eğrilerinin hesaplanması için gerekli yöntemler kısaca özetlenmiştir. 7. bölümde

termodinamik özellikler ve hesaplamada kullanılan model hakkında kısaca bilgi verilmiştir. 8. bölümde hesaplamalardan elde edilen sonuçlar açıklanmış ve tartışılmıştır. Son olarak 9. bölümde ise sonuçlar toparlanmış ve önemli noktalara dikkat çekilmiştir. Ek-1’de VASP paket programı kısaca anlatılmıştır.

İncelediğimiz özelliklerin gelecekte yapılacak araştırmalar için güvenilebilir veriler oluşturacağını umuyoruz.

## 2. TEMEL TEORİK BİLGİLER

Bu bölümde kristalografi, kristal yapı ve birim hücreler, örgü çeşitleri, basit kristal yapılar, ters örgü vektörleri, Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları hakkında kısa bilgiler verilmiştir.

### 2.1. Kristalografi

Kristalografi; kristallerin biçimini, yapısını ve özelliklerini inceleyen bilim dalı olarak bilinir. Nicolaus Steno'nun 1669 yılında farklı kuvars kristallerinin karşılıklı yüzeyleri arasındaki açının hep aynı olduğunu göstermesi kristalografinin başlangıcı için ilk adım sayılır. Kristaller, atom veya moleküllerin tekrarlı ve düzenli bir sıra halinde üç boyutlu dizilimini yansıtan yapılardır. Tek kristal ve polikristal olarak ikiye ayrılırlar Kristal üzerine yapılan araştırmalar çok eskiye dayanır. Johannes Keplerin kar tanelerinin neden hep altı köşeye sahip olduğunu araştırmasıyla kristallerin yapısı ile ilgili bazı bulgular elde etmiştir ve geometrik kristalografi üzerine ilk yazısı yayınlanmıştır [23]. 18. yüzyıldan itibaren kristal yapılar üzerine daha derin çalışmalar yapılmıştır. Fransız mineralojist René Just Haüy kristal yüzeylerini, kristal üzerinde seçtiği üç eksene göre tanımlayarak aynı maddelerin kristal yüzeyleri arasında belli bir matematiksel bağıntı olduğunu ortaya koymuştur. 1914'de Max Von Laue X-ışınlarının kristalde kırınıma uğradığını bulmuş ve Nobel Fizik Ödülü'nü almıştır. 1915 yılında W. Henry Bragg ve oğlu W. Laurence Bragg X-ışınları kırınımı ile kristal yapıların belirlenmesi konusunda yapmış oldukları çalışmalarla kristalografi alanında büyük bir gelişmeye öncülük ettiklerinden Nobel Fizik Ödülü almışlardır. Bunlarla birlikte kristaller ile ilgili günümüze kadar pek çok önemli gelişme olmuştur. Kristalografi, yani kristallerin yapısını çözme ve anlama bilimi yıllarca süren araştırmalar ve gelişen teknoloji ile bugün de fizikte en çok çalışılan konulardan birisidir.

### 2.2. Kristal Yapı ve Birim Hücreler

Bir yapıyı oluşturan atomlar, moleküller veya iyonlar periyodik olarak düzenlenmiş ise bu yapı kristal olarak adlandırılır[24]. Kristal yapı belirli bir düzen içerisinde bir araya gelen atomların bu düzenlerini üç boyutta periyodik olarak devam ettirmeleri sonucu oluşur. Atom merkezlerinin koordinatlarını uzayda birer nokta olarak ifade ettiğimizde tekrarlayan nokta

kümelerinden oluşan bir kafes yapısı elde edilir, bu kafese “örgü” denilir [25]. Bir örgüdeki her bir noktaya eşlik eden ve tamamen birbirinin aynısı olan atom veya atom gruplarına ise “baz” denilir. Bir uzay örgüsünün her noktasına bir baz yerleştirilerek kristal yapı elde edilir. Bu yapı özetle,

$$\text{Kristal Yapı} = \text{Örgü} + \text{Baz}$$

şeklinde tanımlanabilir.

Bir boyutlu kristalde örgü,

$$\vec{r} = n\vec{a} \quad (2.1)$$

iki boyutlu kristalde örgü,

$$\vec{r}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} \quad (2.2)$$

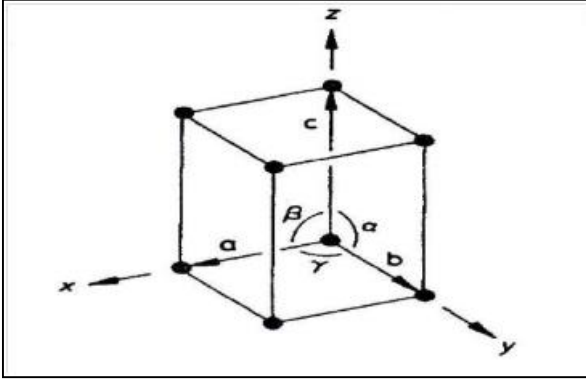
üç boyutlu kristalde ise örgü ise,

$$\vec{r}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (2.3)$$

olarak yazılabilir.

Burada u, v ve w birer tam sayı  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  ve  $\vec{c}$  üç temel öteleme vektörüdür. Bu üç vektör birim hücreyi tanımlar [23]. Birim hücrenin geometrisi, iki farklı parametre ile tarif edilir. Bu parametrelerden birincisi x, y, z eksenleri veya birim hücre kenarları arasındaki  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  açılarıdır. İkincisi ise a, b, c harfleri ile ifade edilen birim hücre kenar uzunluklarıdır. Birim hücreyi tarif eden bu parametrelere, örgü parametreleri adı verilir. Şekil 2. 1.'de üç boyutta bir birim hücrenin örgü parametreleri gösterilmektedir.





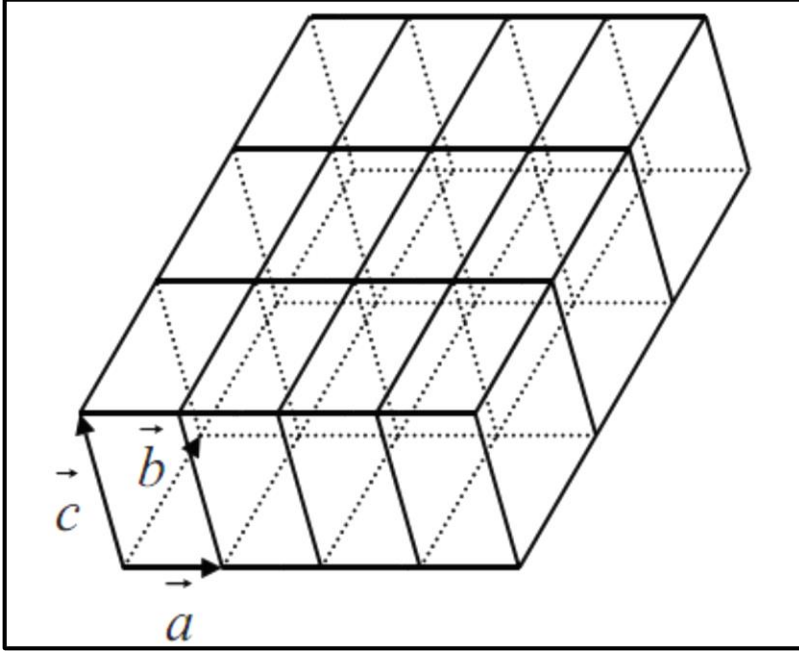
Şekil 2.1. x, y, z koordinat eksenlerine sahip bir birim hücrenin, kenar uzunlukları ve eksenler arası açıları [26].

Kristallerin önemli bir özelliği de ötelenmedir. Tüm öteleme seti uzayda bir örgü oluşturur ve bu uzaydaki herhangi bir ötelenme, ilkel vektörlerin tam-katları olarak,

$$\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (2.4)$$

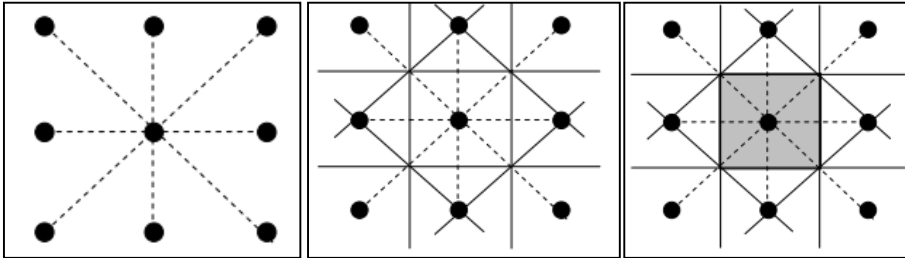
ile gösterilen bir kristal öteleme vektörü ile tanımlanır. Örgü üzerindeki herhangi iki nokta bu tür vektörlerle birbirine ötelenebilir.  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  ilkel eksenleriyle tanımlanan paralel kenar prizmaya *ilkel hücre* adı verilir. İlkel hücre, kristal öteleme işlemini tekrarlamak suretiyle tüm uzayı doldurur [27]. Bu hücre aynı zamanda en-küçük hacimli hücredir ve bu hacim aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\vec{V} = [\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})] \quad (2.5)$$



Şekil 2. 2. Üç boyutlu bir örgü ve buna karşılık gelen  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  ve  $\vec{a}_3$  vektörleri ile tanımlanan ilkel hücre [28].

İlkel hücre seçiminde başka bir hücre türü ve en yaygın olarak kullanılanı Wigner-Seitz (WS) hücresidir. Bu hücre orijine göre simetriktir ve mümkün olan en küçük alanlı hücredir. Düzlemde böyle bir hücreyi kurmak için, merkez olarak bir örgü noktası seçilir ve bu noktadan öteki en yakın diğer örgü noktalarına bir çizgi çizilir daha sonra her çizginin orta dikmeleri çizilir. Bu doğruların oluşturduğu kapalı bölge Wigner-Seitz hücresi olarak bilinir [27]. Şekil 2. 3.'de iki boyutlu bir örgü için Wigner-Seitz hücresinin adım adım elde edilmiş yöntemi açıklanmaktadır.



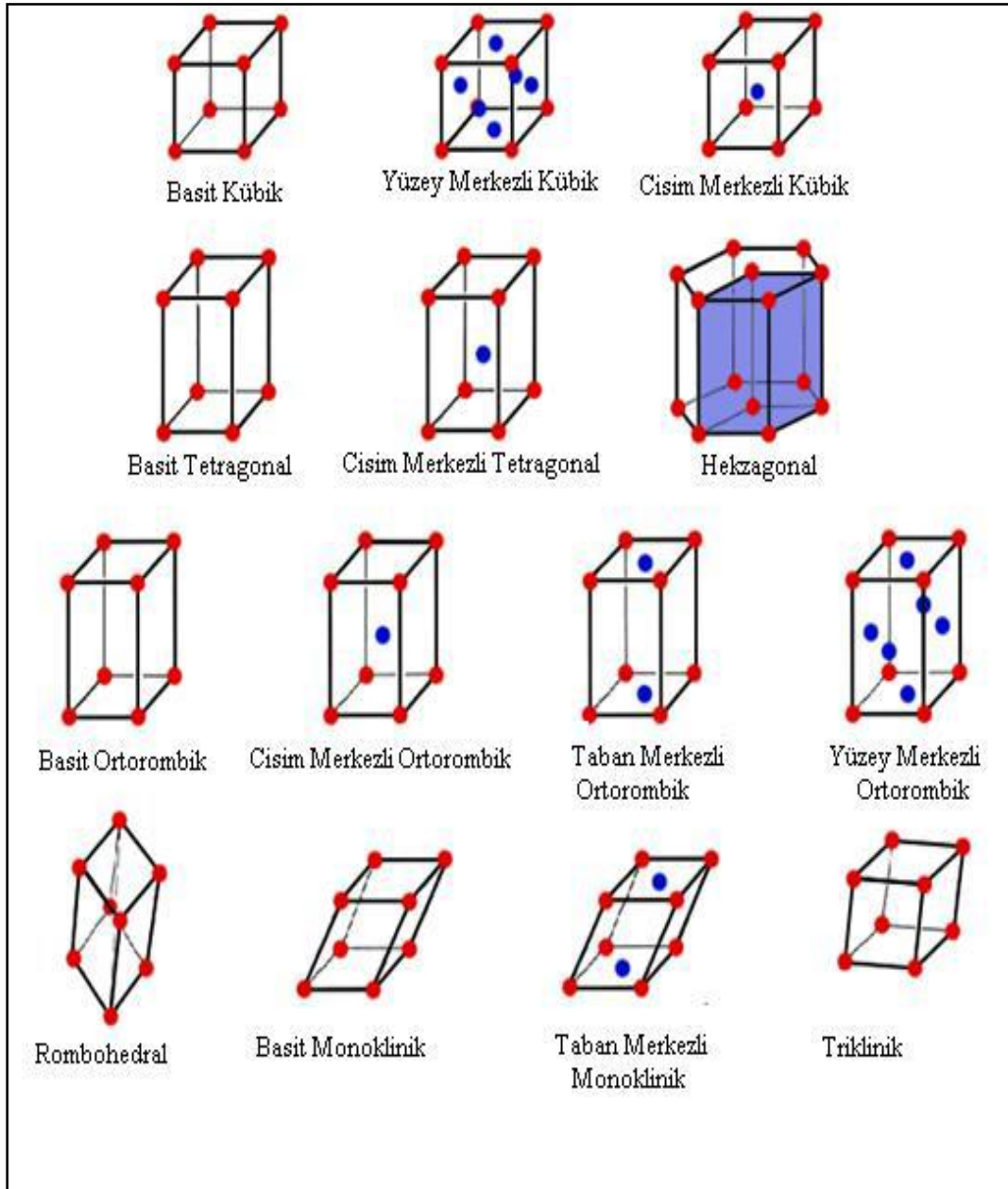
Şekil 2. 3. Wigner-Seitz hücresinin adım adım elde edilmiş yöntemi [31].



Örgü parametrelerinin farklı kombinasyonları sonucu ortaya çıkan ve farklı geometrik şekillere sahip kristal sistemleri mevcuttur. Kübik, hekzagonal, tetragonal, rombohedral, ortorombik, monoklinik ve triklinik olmak üzere yedi adet kristal sistemi vardır. Bu 7 kristal sistemine ait olarak 14 farklı Bravais örgü tanımlanmaktadır bunlar çizelge 2. 2.'de gösterilmektedir.

Çizelge 2. 2. Üç boyutta 14 örgü türü [27].

Sistem	Örgü sayısı	Birim hücre eksen ve açıların özellikleri
Triklinik	1	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3; \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	2	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3; \quad \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ortorombik	4	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3; \quad \alpha = \beta = \gamma$
Tetragonal	2	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3; \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	3	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3; \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3; \quad \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hekzagonal	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3; \quad \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



Şekil 2. 5. Yedi kristal sistemine ait toplam 14 farklı kristal örgü geometrisi [30].

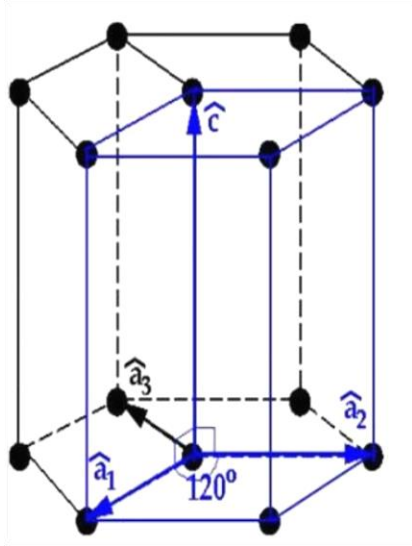
### 2.3. Basit Kristal Yapılar

Atomların farklı yerleşimine bağlı olarak değişen birden fazla kristal yapı tipi vardır. Katının fiziksel özellikleri genellikle kristalin yapı tipine bağlı olduğundan, bu yapıların bilinmesi çok önemlidir [23]. Basit kristal yapılar: Yüzey merkezli kübik yapı(fcc), cisim merkezli kübik yapı(bcc), sodyum klorür (NaCl) yapı, sezyum klorür (CsCl) yapı, çinko sülfür (ZnS) yapı, elmas yapı ve hekzagonal sıkı paket yapılardan oluşur. Bu kısımda sadece tez

çalışmasında kullandığımız alaşımların kristal yapısı olan hekzagonal yapı ve hekzagonal sıkı paket yapı kısaca özetlenmiştir.

### 2.3.1. Hekzagonal yapı ve hekzagonal sıkı paket yapı

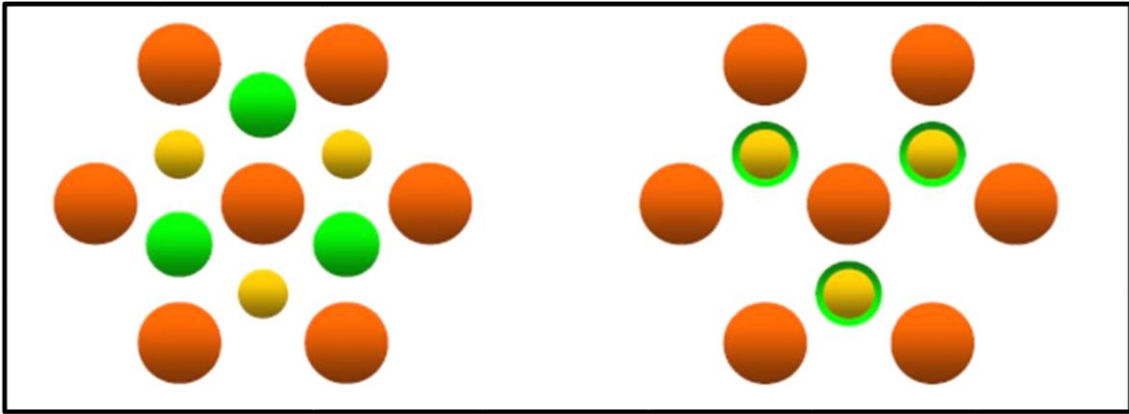
Hekzagonal sistemin formları 4 tane kristalografik eksenle ifade edilir. Üç eksen yatay düzlemde bulunur. Eşit uzunluklara sahip bu eksenler arasındaki açı  $120^\circ$ 'dir. Dördüncü eksen düşey konumda olup yatay eksenlere diktir. Birim hücresinde 6 tane özdeş atom vardır [23].



Şekil 2. 6. Hekzagonal yapı [31].

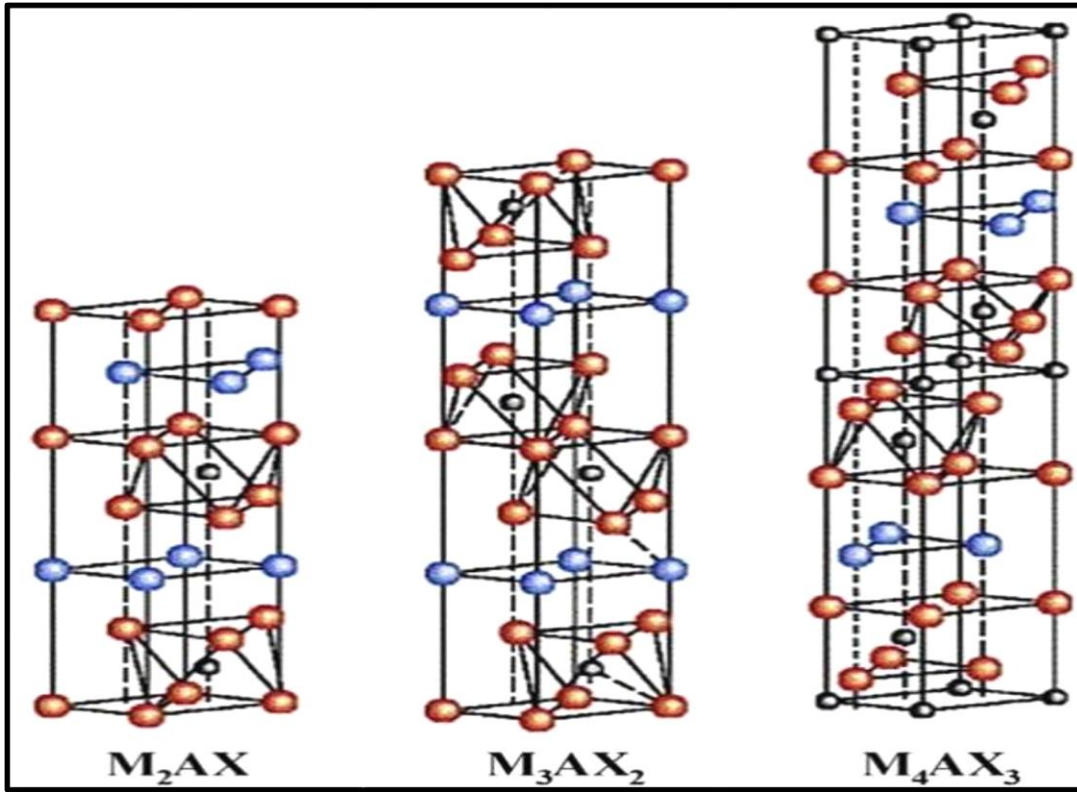
Eşkenar küreleri, aralarında minimum boşluk olacak şekilde ve düzenli bir tarzda istiflemenin iki yolu vardır. Bunlardan biri yüzey merkezli kübik (fcc) yapı öteki ise hekzagonal sıkı (hcp) yapıdır. Bu yapıların her ikisi de sıkı paket yapılarıdır ve iki yapıda da toplam hacmin kullanılma oranı 0.74'tür. Düzlemde, her küre alttaki küreye değecek şekilde bir sıkı paket tabakası oluşturur. Bu tabaka, hcp yapının taban düzlemi veya fcc yapının (111) düzlemini ifade eder. Bu tabakanın üstüne gelen ikinci bir tabaka, her küre tabandaki üç küreye değecek şekilde yerleşir. Bunun üstüne gelecek olan üçüncü tabaka iki değişik şekilde yerleşebilir. Bunlar;

- a) Üçüncü tabakada bulunan küreler; ikinci tabaka kurulurken işgal edilmemiş olan birinci tabakadaki boşlukların üstüne gelecek şekilde yerleşir. Bunun sonunda yüzey merkezli kübik yapı oluşur.
- b) Üçüncü tabakada bulunan atomlar, birinci tabakadaki atomların üzerine gelecek gibi yerleşir. Bu durumda ise, hekzagonal sıkı paket yapı oluşur. Hekzagonal sıkı paket yapı, hekzagonal ilkel hücreye sahiptir ve bazında iki atom bulunur [32]. Şekil 2. 7.'de bu oluşumlar görsel olarak ifade edilmiştir.



Şekil 2. 7. Kübik sıkı paket yapı ve Hekzagonal sıkı paket yapı [33].

Bu çalışmada incelediğimiz MAX faz yapıların görseli n=1 için  $M_2AX$  ile, n= 2 için  $M_3AX_2$  ile ve n=3 için  $M_4AX_3$  olacak şekilde şekil 2.8.'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 8. n=1, 2 ve 3 için MAX faz yapıların gösterimi [1].

#### 2.4. Ters Örgü Vektörleri

Bir kristal örgüyü  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  vektörleri ile gösterirsek bütün geometrik özelliklerini temsil edebilecek şekilde bir ters örgü elde edebiliriz. Ters örgü periyodik yapıların elektronik ve titreşim özelliklerini incelememiz için gerekli olan dalga vektörlerinin bulunmasına olanak sağlar. Ters örgü vektörü  $\vec{G}$ ,

$$\vec{G}_m = \sum_{j=1,2,3} n_j \vec{b}_j \quad (2.6)$$

ile ifade edilir. Burada  $n_j$  değerleri tamsayı değerlerdir  $b_j$  değerleri ise, ters örgünün temel yer değiştirme vektörleridir. Birim hücrenin, gerçek ve ters örgüsünün hacimleri sırasıyla;

$$V_c = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad V'_c = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \quad (2.7)$$



Şeklinde verilir. İfadede yer alan  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  ve  $\vec{a}_3$  nicelikleri, bildiğimiz gerçek örgünün temel örgü vektörleridir. Bunları kullanarak ters örgü için temel örgü vektörleri  $\vec{b}_1, \vec{b}_2$  ve  $\vec{b}_3$  gerçek örgünün yer değiştirme vektörleri cinsinden yazılırsa,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_c}(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_c}(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_c}(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (2.8)$$

şeklinde ifade edilir [28].

## 2.5. Brillouin Bölgesi ve İndirgenemeyen Brillouin Bölgesi

Birinci Brillouin bölgesi (BZ) ters örgünün Wigner-Seitz hücresidir. Merkezden karşılıklı örgü noktalarına vektörlerin dikey ikili vektörleri olan düzlemler tarafından tanımlanır. BZ üzerinden alınan integraller, sadece İndirgenemeyen Brillouin bölgesi (IBZ) üzerinden alınan integrallerle yer değiştirebilir. Örneğin, toplam enerjide gerekli olan toplamlar;

$$\bar{f}_i = \frac{1}{N_k} \sum_k f_i(k) \quad (2.9)$$

$$\bar{f}_i = \sum_k^{IBZ} W_k f_i(k) \quad (2.10)$$

formuna sahiptir. Yoğunluk ise;

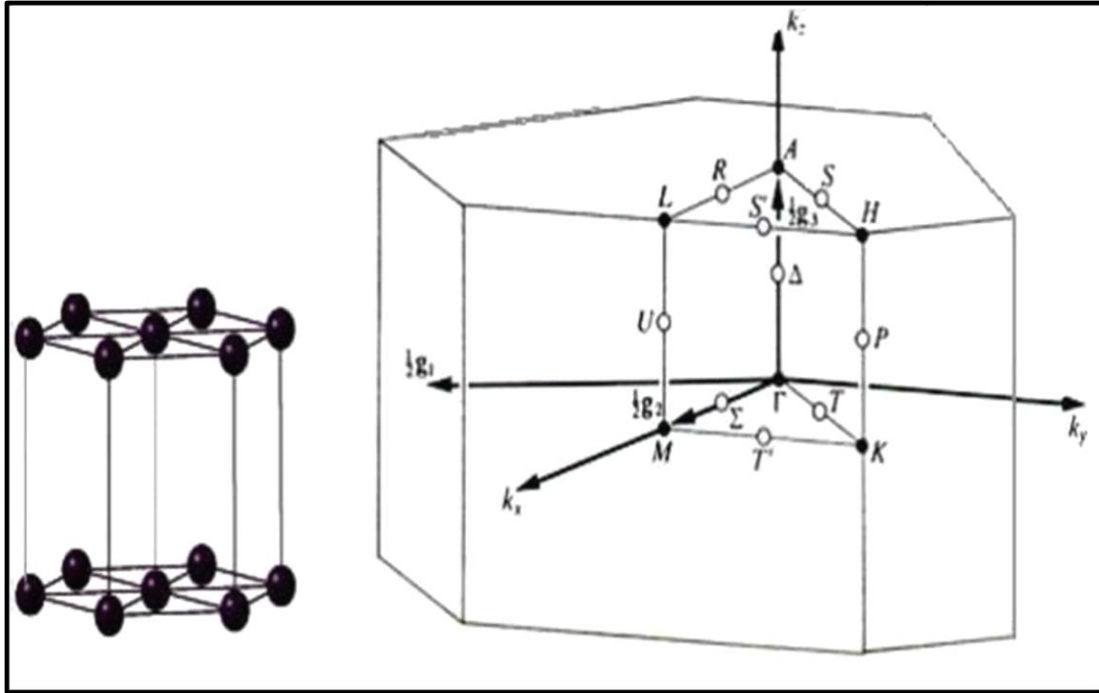
$$n(r) = \frac{1}{N_k} \sum_k n_k(r) = \frac{1}{N_{grup}} \sum_{R_n} \sum_k^{IBZ} W_k n_k(R_n r + t_n) \quad (2.11)$$

biçiminde yazılabilir. Simetri işlemleri kullanılarak hesaplamalar basitleştirilebilmektedir. İyi bir örnek, kübik kristallere uygulanan Monkhorst-Pack “mesh”leridir; burada 48 simetri işlemi vardır, öyleki IBZ, toplam BZ’unun 1/48’i olur.  $N_i=2$  ile tanımlanan bir setin BZ’u içinde  $2^3 = 8$  tane nokta vardır. Bu IBZ’u içinde 1 tek noktaya indirgenir. Benzer şekilde BZ içinde  $N_i=4$  için  $4^3 = 64$  nokta olur. Bu da IBZ içinde 2’ye inecektir.  $N_i = 6$  için  $6^3 = 216$  ve

BZ'undaki nokta sayısı IBZ'unda 10 olacaktır. Örnek olarak, fcc için 2-nokta seti  $(2\pi/a)(1/4, 1/4, 1/4)$  ve  $(2\pi/a)(1/4, 1/4, 3/4)$  olarak alındığında özellikle yarıiletkenlerin enerjilerini doğru olarak verdiği görülmüştür. 10-nokta setinin pek çok malzeme özelliğinin hesaplanmasında yeterli olduğu görülmüştür [35].

## 2.6. Hekzagonal Yapı İçin Brillouin Bölgesi ve Yüksek Simetri Noktaları

Hekzagonal yapı için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları Şekil 2.12'de gösterilmiştir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde;  $\Gamma (0,0,0)$ ; A  $(0,0,1/2)$ ; M  $(0,0,1/2)$ ; L  $(0,1/2,1/2)$ ; K  $(-1/3,2/3,0)$ ; H  $(-1/3,2/3,1/2)$  şeklindedir [28].



Şekil 2. 9. Hekzagonal yapı için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları [28].

### 3. TEMEL ÖZELLİKLER

Bu bölümde, çalışmada hesaplanan niceliklerin fiziksel tanımları ile aralarındaki matematiksel bağıntılar kısaca ifade edilmiştir.

#### 3.1. Bulk Modülü

Bir malzemenin hidrostatik basınç altında sıkıştırılmasıyla malzemenin hacminde oluşacak değişime karşı gösterdiği dirence ya da bir deformasyon oluşturmak için gerekli enerjinin bir ölçüsüne *Bulk modülü* ( $B$ ) denir. Bulk modülü, bir malzemenin hem teorik hemde deneysel açıdan sertliğini temsil eden önemli bir parametredir. Bir malzemenin bulk modülü,

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

ifadesi ile tanımlanır. Burada  $X$  sıkışabilirliktir. Mutlak sıfırda entropi sabit olduğundan ve

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

termodinamik eşitliğinden yararlanarak

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

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

elde edilir. Bulk modülü, malzemenin sertliği ile doğrudan ilişkili olduğu için basınç ile değişimi önemlidir. Bulk modülünün basınç ile değişimi hacme bağlı olarak,

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

şeklinde yazılabilir. Bulk modülü katıların hal-denklemini (EOS) için de önemli bir parametredir. Bunun için incelenen yapı optimize edilir ve farklı hacimlere karşı gelen enerji değerleri hesaplanır. Hesaplanan enerji ve hacim değerleri Murnaghan hal denklemine [36] fit edilir. Elde edilen hacim-enerji eğrisinin minimumu teorik örgü sabitini verir. Bulk modülü ve Bulk modülünün birinci türevi hesaplanır. Murnaghan hal denkleminin analitik bir ifadesi

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

şeklindedir. Burada  $B$  bulk modülü,  $B'$  bulk modülünün birinci türevi,  $X$  ise  $\left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}}$  şeklindedir. Literatürde farklı şekilde ifade edilen Murnaghan hal denklemlerini görmek mümkündür. Örneğin 3.6 ile verilen denklem

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

şeklinde de ifade edilmektedir.

### 3.2. Elastik Sabitler

Teorik olarak bir malzemenin sertliği, mekaniksel kararlılığı ve atomlar arasındaki bağ-şiddetleri elastik sabitleri incelenerek belirlenebilir. Esneklik, uygulanan bir dış zorlanmaya karşı kristalin gösterdiği tepkiyi temsil eder. Bir katının sıkışması veya gerilmesi, esneklik sınırı aşılmadıkça katının yüzeyine uygulanan kuvvetle orantılıdır. Birim alan başına uygulanan kuvvet, zor (stres) tensörü ile katının şeklinde oluşan değişme ise zorlanma (strain) matrisi ile ifade edilir. Bu iki matris birbiri ile orantılıdır ve orantı katsayısına *elastik sabiti* denir. Bir katının elastik özellikleri ab-initio kuantum mekaniksel yöntemlerle çeşitli basınç ve sıcaklıklarda iki farklı yöntemle hesaplanabilir. Bunlardan biri, kristalde birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde belirli ve küçük bir deformasyon uygulamak (*volume-conserving*)[37], diğeri de elastik sabitlerini, *zor-zorlanma (Hooke Yasası)* [38-40] ilişkisinin orantı katsayısı olarak almaktır. Hacim korunumlu elastik hesabı için; kristalin birim

hücresinin hacmini koruyacak şekilde belirli bir küçük deformasyon uygulamak ve uygulanan bu deformasyona karşı kristalin yaptığı iş, kristalde iç enerji artışına sebep olur. Einstein'ın "toplam kuralı" na göre bu ifadenin matematik ifadesi aşağıdaki gibi yazılabilir:

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

Bu eşitlikte;

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

olduğu görülür. Zor zorlanma ilişkisi ile elastik hesabı için; esnekliğin lineer (doğrusal) olduğu varsayılırsa, zor tensörü ( $\sigma$ ) ile zorlanma tensörü ( $\varepsilon$ ) arasındaki ilişki,

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (3.10)$$

şeklinde ifade edilir. Zor tensöründeki  $\sigma_{ij}$ 'de ilk indis kuvvetin yönünü, ikinci indis ise uygulandığı yüzeyi gösterir. Zorun büyüklüğü kuvvetin yüzey alanına oranıdır. Zor tensörünün diagonal elemanları numuneyi germe eğiliminde ise pozitif, sıkıştırma eğiliminde ise negatif olur. Negatif bir diagonal eleman basıncı temsil eder. Katıdaki deformasyonlar zorlanma matrisi ile tasvir edilir. Numune zorlandığında madde  $r' = r + u$  kadar hareket eder. Eşitlik 3.10 verilen ifadeyi  $\varepsilon_{kl}$ 'ye göre diferansiyelleyip eşitlik 3.9'den elde edilen  $\sigma_{ij}$  yerine konursa

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

elde edilir. Eşitlikte yer alan c esneklik (elastisite) tensörü olup 81 elemanlıdır. Fakat zor (stres) ve zorlanma (strain) tensörleri simetrik olduğundan  $c_{ijkl} = c_{jikl} = c_{ijlk}$  yazılabilir; bu durumda c'nin bağımsız eleman sayısı 36'ya düşer. Ayrıca, elastik deformasyon sırasında yapılan iş, sadece strain'in fonksiyonu olduğundan ve "yol /path" dan bağımsız olduğundan,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (3.12)$$

yazılabilir. Bu sonuç eşitlik 3.11 ile birlikte düşünüldüğünde  $c_{ijkl} = c_{klij}$  olacağı anlamına gelir. Bu da  $c$ 'nin bağımsız eleman sayısını 21'e düşürür. Sistemin simetrisine bağlı olarak,  $c_{\alpha\beta}$ 'nin bağımsız eleman sayısı azalır. Örneğin; kübik kristaller için üç elastik sabiti ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ), tetragonal, hekzagonal ve trigonal kristaller için elastik sabiti beş ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{66}$ ) ortorombik kristaller için de dokuz ( $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$ ) bağımsız elastik sabiti olabilir [38].

Çizelge 3. 1. Kristal simetrilerine göre gerekli olan minimum zorlanma tensör setleri [41].

Kristal Sistemi	Minimum zorlanma tensörü seti							$C_{ij}$ sayısı
Kübik	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_4 + \varepsilon_5 + \varepsilon_6$						3
Hekzagonal	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_3$	$\varepsilon_4 + \varepsilon_5$					5
Tetragonal	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_3 + \varepsilon_6$	$\varepsilon_4 + \varepsilon_5$					7
Ortorombik	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	$\varepsilon_3$	$\varepsilon_4 + \varepsilon_5 + \varepsilon_6$				9
Monoklinik	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	$\varepsilon_3 + \varepsilon_6$	$\varepsilon_4$	$\varepsilon_5$			13
Triklirik	0	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	$\varepsilon_3$	$\varepsilon_4$	$\varepsilon_5$	$\varepsilon_6$	21

Bu elemanlarda çoğu kez kısaca 6x6'lık  $c_{\alpha\beta}$  matrisi şeklinde gösterilir. Sadece hekzagonal yapı için 6x6'lık  $c_{\alpha\beta}$  matris elemanlarını gösterirsek;

Trigonal ve hekzagonal simetri için 6x6'lık  $c_{\alpha\beta}$  matrisi:

$$c_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & \sqrt{2}C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}C_{14} & C_{11} - C_{12} \end{bmatrix} \quad (3.13)$$

Trigonal simetri matrisi hekzagonal simetri ile benzer özellik gösterir sadece hekzagonal simetride  $C_{14} = 0$  dir

$$C_{11} = \frac{1}{8}(3C_{11} + 2C_{12} + 3C_{22} + 2C_{66}), \quad C_{13} = \frac{1}{2}(C_{13} + C_{23}), \quad C_{44} = \frac{1}{2}(C_{44} + C_{55}),$$

$$C_{12} = \frac{1}{8}(C_{11} + 6C_{12} + C_{22} - 2C_{66}), \quad C_{14} = \frac{1}{4}(C_{14} - C_{24} + \sqrt{2}C_{56})$$

değerleri bu eşitliklerden elde edilebilir.

Bir kristalin mekaniksel olarak kararlı olabilmesi için ikinci mertebeden elastik sabitlerinin pozitif olması gerekir. Born kararlılık kriteri olarak bilinen bu tanıma göre,

hekzagonal yapılar için;

$$C_{11} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0 \text{ ve } (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2 > 0 \quad (3.14)$$

olmalıdır [42]. Çalışılan bileşikler için adyabatik bulk modülü ve kayma modülü aşağıda verilen eşitliklerle hesaplandı. Bu eşitliklerde V ve R alt indisleri sırasıyla Voigt ve Reuss's sınır değerlerini temsil eder [43-44]. Voigt ve Reuss's sınır değerleri, gerçek etkin elastik modüllerin üst ve alt limitleri olup, bir polikristal boyunca uniform zorlama altında ortalama polikristal modülleridir [45].

*Hekzagonal yapı ( $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{12}$  ve  $C_{13}$ ):*

$$B_V = \frac{2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}}{9} \quad (3.15)$$

$$G_v = \frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}}{30} \quad (3.16)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (3.17)$$

$$G_R = \frac{5[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]C_{44}C_{66}}{6B_V C_{44}C_{66} + 2[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2](C_{44} + C_{66})} \quad (3.18)$$

Voigt ve Reuss sınır değerlerinin aritmetik ortalaması esneklik modüllerinin tahmininde yaygın olarak kullanılmaktadır. Voigt-Reuss-Hill (VRH) [46] yaklaşımından elde edilen bulk modülü ve izotropik kayma modüllerinden diğer polikristal esneklik özellikler (Young modülü, Poisson oranı, ortamdaki ses hızları, Debye sıcaklığı) hesaplanabilir. Bu tez çalışmasında, esneklik modülleri VRH yaklaşımındaki aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplandı.

### 3.3. Kayma modülü

*Kayma (Shear) modülü (Tetragonal kayma modülü)*, bir malzemenin sertlik ölçüsünü belirleyen en önemli parametrelerden biri olup, yüzeyi üzerine başka bir malzemenin girginliğine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür.  $[1, -1, 0]$  yönündeki (110) düzleminin kayma deformasyonuna karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür.  $C'$  ile gösterilir:

$$C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (3.19)$$

*İzotropik kayma modülü (Trigonal kayma modülü,  $G=C_{44}$ )* ise  $G$  değerlerinin üst sınırına karşılık gelen Voigt's kayma modülleri ( $G_V$ ) ve alt sınırına karşılık gelen Reuss's kayma modüllerinin ( $G_R$ ) ortalamasıyla ifade edilir:

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (3.20)$$

$G$ ,  $[010]$  yönündeki (100) düzleminin kayma deformasyonuna karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür [47].

### 3.4. Young modülü

*Young modülü ( $E$ )*, gerilme zoruna (tensile stres) karşılık gelen gerilme zorlanmasının (tensile strain) oranı olarak ifade edilir ve katıların sertliğinin bir ölçüsüdür. Bulk modülü ve Poisson oranının hesaplanan değerlerinden ( $E = 3B(1 - 2\nu)$ ) hesaplanabileceği gibi



$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (3.21)$$

eşitliği ile de hesaplanabilir. E parametresi katıların sertliğinin bir ölçüsüdür ve değeri yüksek ise malzeme daha serttir [41].

### 3.5. Poisson oranı

*Poisson oranı* ( $\nu$ ), kovalent bağlanmanın derecesinin bir göstergesidir [48]. Poisson oranının değeri kovalent malzemeler için 0,1'e yakın, iyonik malzemeler için ise 0,25'e yakındır. Merkezi kuvvetler için alt ve üst limit değerleri sırasıyla 0,25 ve 0,5'dir [41]. Poisson oranı,

$$\nu = \frac{1}{2} \left[ \frac{\left( B - \frac{2}{3}G \right)}{\left( B + \frac{1}{3}G \right)} \right] \quad (3.22)$$

eşitliği ile bulunur. Burada  $B$  bulk modülü,  $G$  ise izotropik kayma modülüdür.

### 3.6. Kristallerin Esneklik Anizotropisi

Kayma anizotropik faktörleri, farklı yüzeylerde atomlar arasındaki bağlanma anizotropisinin bir ölçüsüdür. İzotropik kristal için  $A_1$ ,  $A_2$  ve  $A_3$  değerleri bire (1) eşittir ( $A_1=A_2=A_3=1$ ). Bu değerlerin 1'den küçük veya büyük olması kayma anizotropisinin derecesinin ölçüsüdür. Madde elastik olarak izotrop ise Zener Anizotropi faktörünün değeri 1, değilse birden farklı olur. Zener anizotropi faktörü hekzagonal bir yapı için elastik sabitleri cinsinden;

$$A = \frac{C_{44}}{C_{66}} \quad (3.23)$$

şeklinde ifade edilir. Kayma anizotropi faktörleri,  $\langle 011 \rangle$  ve  $\langle 010 \rangle$  yönelimleri arasında  $\{100\}$  kayma düzlemleri için;

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (3.24)$$

<101> ve <001> yönelimleri arasında {010} kayma düzlemleri için;

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \quad (3.25)$$

<110> ve <010> yönelimleri arasında {001} kayma düzlemleri için,

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}} \quad (3.26)$$

şekinde verilmiştir. Simetriden dolayı kübik yapılar için  $A_1=A_2=A_3$  ve hekzagonal yapılar için  $A_1=A_2$ 'dir. Ayrıca, polikristal malzemeler için “yüzde esneklik anizotropiler”, bulk modülü ve kayma modülü cinsinden de,

$$A_B = \frac{B_v - B_R}{B_v + B_R} \text{ ve } A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \quad (3.27)$$

eşitlikleri ile hesaplanabilir. Bu ifadeler de “% 0” esneklik izotropisini ve “% 100” değeri ise en büyük esneklik anizotropisini gösterir [41].

### 3.7. Ses Hızı ve Debye Sıcaklığı

*Katı içindeki enine ( $v_l$ ), boyuna ( $v_t$ ) ve ortalama ( $v_m$ ) ses hızları:*

$$V_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}}, \quad V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad V_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (3.28)$$

Debye sıcaklığı, öz ısı ve erime sıcaklığının yanında esneklik sabitleri ile ilişkili olan temel bir fiziksel özelliktir. Düşük sıcaklıklarda Eşitlik 3.28'in yardımı ile esneklik sabitlerinden de hesaplanabilir:

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} V_m \quad (3.29)$$

Burada  $\hbar$  Planck sabiti,  $k$  Boltzmann sabiti,  $N_A$  Avagadro sayısı,  $n$  formül başına atom sayısı,  $M$  formül başına molekül kütlesi,  $\rho$  yoğunluk ve  $v_m$  ortalama ses hızıdır [35].

### 3.8. Oluşum Enerjisi

Bir kristalin formation entalpisi yani oluşum enerjisi, maddenin herhangi bir halde kimyasal bileşiminden dolayı sahip olduğu enerjidir. Yani yapısında depoladığı her tür enerjinin toplamıdır. Kristali oluşturan atomları, durgun ve serbest atomlar haline getirebilmek için kristale verilmesi gereken enerjide diyebiliriz. Formation entalpi (oluşum enerjisi),

$$\Delta H^\circ = E_{toplama}^{AB} - E_{atom}^A - E_{atom}^B \quad (3.30)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanır. Burada  $E_{toplama}^{AB}$  sistemin toplam enerjisi,  $E_{atom}^A$  ve  $E_{atom}^B$  ise sistemi oluşturan atomların tek başına sahip oldukları enerjidir [49].



## 4. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

Bu kesimle ilgili verilen özet bilgiler Türkçe ve İngilizce [ 50-73] yazılmış birçok kaynaktan derlenmiştir. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory, DFT) metotları, katıhal fiziği ve malzeme biliminde yaygın, güncel ve deneylerle uyumlu sonuçlar veren yöntemlerdir. Bunun nedeni, metotların tamamen temel prensiplere dayalı olmasıdır. 30 yılı aşkın süredir geliştirilmeye devam eden DFT'nin temeli, 1927-28 yıllarında Thomas ve Fermi' nin çalışmalarını temel alan Hohenberg ve Kohn (1964) teoremleri ve onun devamı olan Kohn-Sham (1965) teoremleri ile atılmıştır. DFT; atom, molekül ve katıların elektronik yapılarını temel kuantum mekanik yasalardan yararlanarak hesaplamaya yarar. DFT, metaller, yarıiletkenler ve yalıtkanların temel durum özelliklerini belirlemek için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. DFT' nin başarısı sadece bulk hacimli malzemelerle sınırlı olmasından değil aynı zamanda protein ve karbon nano tüpler gibi kompleks materyallere de uygulanabilir olmasından kaynaklanmaktadır. Bu bölümde öncelikle kuantum mekanikteki çok cisim problemi ve Born-Oppenheimer yaklaşımı açıklandı. Daha sonra dalga fonksiyonu ve yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımları farklı kaynaklardan yararlanılarak özetlendi. Son olarak psedopotansiyel kavramına yer verildi.

### 4.1. Çok Cisim Problemi

Çok cisim problemi fiziğin henüz tam olarak çözülememiş temel problemlerinden biridir. Şu ana kadar iki cisim etkileşmeleri çözüldü fakat üç ve daha çok cismin birbiriyle olan etkileşmeleri çözümlenebilmiş değildir. Çok elektronlu bir sistemin birbirileri ile olan etkileşmeleri düşünülürse, sistemin serbestlik derecesi çok büyük olacaktır. Dolayısı ile Schrödinger denkleminin çözümü de oldukça zor olur. Bir kristal sistemi içerisindeki iyonların ve elektronların davranışı  $\psi$  çok cisim dalga fonksiyonu tarafından tanımlanır. Bir sistemin zamana bağlı Schrödinger denklemi;

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

şeklindedir. Burada, E sistemin toplam enerjisi, H ise Hamiltonyen operatörüdür ve atomik birim sisteminde aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{Ne} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N\zeta} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{I=1}^{N\zeta} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j>1} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I=1}^{N\zeta} \sum_{J>1} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (4.2)$$

Burada,  $\vec{r}_i$  ve  $\vec{R}_I$  elektronların ve çekirdeğin koordinatları,  $Z_I$  atom sayısı,  $M_I$  ise atom kütlesidir. 1. terim elektronun enerjisi, 2. terim çekirdeğin enerjisi, 3. terim çekirdek ile elektron arasındaki Coulomb etkileşimi, 4. terim ise elektronlar arasında Coulomb itme etkileşimi ve 5. terim ise çekirdekte meydana gelen Coulomb itme etkileşimidir. Sistemin taban durum özellikleri Schrödinger Denkleminin çözümü ile ortaya çıkar. Yukarıda tanımlanan sistem bir, çok cisim problemidir ve zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüyle belirlenir:

$$\hat{H}\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = E\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \quad (4.3)$$

Eşitlik 4.3'ün karmaşıklığını ortadan kaldırmak Born-Oppenheimer yaklaşımı ortaya atılmıştır. Fakat bu yaklaşım elektron ile çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılmadığında geçerliliğini yitirir. Bu yüzden başka dalga fonksiyon yaklaşımları kullanılmaktadır

## 4.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Birden fazla elektron içeren büyük bir sistemin Schrödinger denkleminin çözümü için çeşitli yaklaşımlara gereksinim vardır. Born-Oppenheimer yaklaşımı bir veya iki elektronlu sistemlerden daha karmaşık yapılara sahip olan sistemlerin Schrödinger denklemini çözmeye çalışan yaklaşımlardan birisidir [50]. Çekirdeklerin kütlesinin elektronların kütlesinden çok büyük ( $M\zeta \gg M_e$ ) olması katı içindeki çekirdeklerin hareketlerinin elektronların hareketlerinden daha yavaş olmasına yol açar. Born-Oppenheimer yaklaşımı bu gerçeği dikkate alarak çekirdeği sabitlenmiş bir parçacık gibi düşünmüştür. Elektronlar, çekirdek korları tarafından üretilen ve elektronları atoma bağlayan, bir dış potansiyelinde hareket ederler. Born-Oppenheimer yaklaşımında toplam enerji, bir sistemdeki elektronların toplam enerjisine karşılık gelir. Fakat elektron ile çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılmadığında bu yaklaşım geçerliliğini yitirir. Bundan başka dalga fonksiyon yaklaşımları kullanılmaktadır.

### 4.3. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımı

Yaklaşımında temel değişken olarak dalga fonksiyonu kullanılmaktadır. Hartree Teorisi ve Hartree-Fock Teorisi olmak üzere iki temel teori vardır.

#### 4.3.1. Hartree yaklaşımı

Hartree yaklaşımı 1928'de Hartree tarafından elektronik Schrödinger denklemini daha kolay bir şekilde çözebilmek için öne sürülmüştür. Elektronik Schrödinger denkleminin çözümünü daha da basitleştirecek olan bu yöntemde çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonunu, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak alınmıştır [51-52]. Çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \pi \quad (4.4)$$

şeklinde yazılır. N sayıda elektrona sahip bir sistem için, N tane denklem mevcuttur. N tek elektron dalga fonksiyonlarının her biri, çarpım şeklinde çok-elektron dalga fonksiyonunu oluşturur.

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (4.5)$$

Burada *i*. elektrona etki eden potansiyel,

$$V_i(\vec{r}) = V_{\text{iyon}}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (4.6)$$

eşitliği ile verilir. Potansiyel, iyon ve Hartree potansiyelinin toplamıdır. Eşitlik 4.4'ten yararlanarak  $V_{\text{iyon}}$  ve  $V_{\text{Hartree}}$  potansiyelleri,

$$V_{\text{iyon}}(\vec{r}) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|} , \quad V_H(\vec{r}) = - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (4.7)$$

şeklinde elde edilir. *i*. elektrona etkileyen Hartree potansiyelindeki yoğunluk terimi,

$$\rho(\vec{r}') = \sum_{i \neq j} |\psi_j(\vec{r}')|^2 \quad (4.8)$$

şeklinde verilir.

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}) \quad (4.9)$$

şeklinde ifade edilen Hamiltonyen'in eşitlik 4.5 ile alınan beklenen değerini en küçük yapan tek elektron dalga fonksiyonları Hartree denklemi ile verilir. Bu denklem,

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{dış}}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (4.10)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlik 4.10, orbitaller için öz uyumlu çözüldüğünde eşitlik 4.5 ile sistemin dalga fonksiyonu elde edilmiş olacaktır. Hartree yaklaşımında değiş-tokuş ve korelasyon etkileri hesaba katılmadığı için günümüzde oldukça az kullanılmaktadır. Hartree denklemi simetrik bir formdadır ve bu yüzden Pauli dışarlama ilkesini sağlamaz. Pauli dışarlama ilkesine göre, uzayın aynı noktasında aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron bulunamaz. Ayrıca, bu ilkeye göre elektronlardan oluşan bir sistemin dalga fonksiyonu, elektron koordinatlarının değiş-tokuşu halinde antisimetrik olmalıdır. Sonuç olarak teori Pauli dışarlama ilkesini ihmal etmektedir. Hartree teorisindeki bu eksiklik Hartree-Fock teorisi ile giderilmiştir.

### 4.3.2. Hartree-Fock yaklaşımı

Hartree yaklaşımı, Pauli dışarlama ilkesini ihmal eder. Bu yüzden bu metot sadece tek elektronlu atomlarda daha kullanışlıdır. Hartree yaklaşımındaki elektronik dalga fonksiyonunun Pauli ilkesini sağlamaması sorunu 1930 yılında Hartree-Fock yaklaşımıyla aşıldı [53]. Pauli dışarlama ilkesi gereği, sistemdeki iki elektronun yerdeğiştirmesi altında,

$$\Psi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = -\Psi(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (4.11)$$



antisimetrik olmalıdır. Bu eşitliği daha basit hale getirmek için Slater determinantı [54] tanımlanır.

$$D(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (4.12)$$

şeklinde ifade edilir. Hartree-Fock denkleminde enerji beklenen değerini en küçük yapan Eş. 4.12'deki tek elektron dalga fonksiyonlarını verir ve Eş.4.10'daki denklemin sol tarafına,

$$V_{D-T} = - \sum_j \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int d\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) \quad (4.13)$$

$V_{D-T}$  değiş-tokuş potansiyeli eklenerek denklem tekrar düzenlenir. Eş. 4.13,  $\sigma_i$  ile  $\sigma_j$  aynı olduğunda sıfırdan farklıdır; yani Pauli dışarlama ilkesi ile doğrudan ilişkilidir. Böylece Hartree teorisinin eksiklikleri de giderilmiş olur. Hartree-Fock yaklaşımı elektronlar arasındaki ilişkiyi göz önünde bulundurmaz. Ayrıca değiş tokuş terimi de lokal olmadığından hesaplanması yoğunluk fonksiyonel teorisine göre oldukça zordur. Avantajı ise Slater determinantı kullanılması, değişken olması ve toplam enerjiyi en küçük yapan dalga fonksiyonu kullanılmasıdır.

#### 4.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları

Yoğunluk fonksiyoneli Teorisi (DFT), atom, molekül ve katıların elektronik yapılarını hesaplayabilen başarılı bir teoridir. Temel kuantum mekanik yasalarından yararlanarak malzeme özelliklerini nicel olarak anlamayı amaçlar. Geleneksel elektronik yapı metotları, atom çekirdeklerince oluşturulan elektrostatik potansiyel gibi bir dış potansiyel alanında hareket eden  $N$  tane elektronun Schrödinger denklemini yaklaşık olarak çözmeye çalışır. Fakat bu yaklaşımların çok ciddi sınırlamaları vardır;

1-)  $N$  sayısı çok küçük bile olsa problem hala açık seçik olmaz, bileşke dalga fonksiyonları da karma karışık olur.

2-) Hesaplama süresi  $N$  arttıkça çok hızlı bir şekilde artar, dolayısı ile büyük  $N$ 'li sistemlerin çözümü iyice zorlaşır.

DFT daha farklı bir yaklaşım kullanır. Burada temel değişken olarak, çok-cisim dalga fonksiyonu yerine, bir-cisim yoğunluğu kullanılır.  $n(r)$  yoğunluğu sadece üç tane uzaysal koordinatın fonksiyonu olduğundan DFT çok büyük sistemleri bile hesaplama kolaylığı getirir. DFT 'nin temeli, aşağıda özetleyeceğimiz Hohenberg-Kohn ve Kohn-Sham teoremlerine dayanır. Orada, DFT 'nin temel nicelikleri olan “ değiş-tokuş enerji yaklaşımı” özetlenecektir. Orijinal Hohenberg-Kohn ve Kohn-Sham teoremleri, pek çok fiziksel durumu kapsayacak biçimde genelleştirilebilir [55].

#### 4.4.1. Thomas –Fermi teorisi

Çok-elektron probleminin çözümüne bir katkı da Llewellyn Thomas (1927) ve Enrico Fermi' den (1928) geldi. Thomas-Fermi teorisi [56-58], çözümlerde dalga fonksiyonu yerine temel değişken olarak elektron yük yoğunluğunu kullanmayı öneren bir metottur. Bu metot DFT'nin temelini oluşturur. Enerji, yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak açıklanabilir. Elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak sistemin toplam enerjisi,

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (4.14)$$

şeklinde verilir. Burada birinci terim etkileşmeyen elektron sistemi için meşhur Thomas-Fermi kinetik enerji fonksiyoneli. İkinci terim iyon ile elektron arasındaki elektrostatik çekim enerjisini ifade eder. Son terim ise elektron-elektron itici etkileşim enerjisidir ve sadece elektrostatik enerjiden kaynaklanır. Ele alınan atomun taban durumundaki elektron yoğunluğunun, Eşitlik 4.14'ün normalizasyon koşuluna uygun olarak  $E_{TF}[\rho(\vec{r})]$  enerji fonksiyoneli minimum yapacağı öngörülür.

1930 yılında Dirac [59], Thomas-Fermi teorisine bir değişim terimi ekledi. Thomas-Fermi-Dirac teorisinde, elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak sistemin toplam enerjisi,

$$E_{TFD}[\rho(\vec{r})] = E_{TF}[\rho(\vec{r})] - \frac{3}{4} C_e \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.15)$$

şeklindedir.  $C_e$ , pozitif bir sabittir ve eşitliğin sağ kısmındaki terim Dirac değişim faktörüdür. Bu yaklaşım son derece basittir ve atomlar için doğrudur. Fakat moleküller için iyi bir bağ enerjisi vermez. Ancak Thomas-Fermi teorisi bir atomun değiş-tokuş enerjisini dikkate almadığından doğruluğu sınırlı bir teoridir. Değiş-tokuş enerjisi daha sonra Dirac tarafından eklenmişse de birçok uygulamada doğru sonuç vermemiştir. Daha sonra Hohenberg-Kohn ve Kohn-Sham bu problemi çözmek için çalışmalar yapmışlardır.

#### 4.4.2. Hohenberg-Kohn teoremi

1964 yılında Pierre Hohenberg ve Walter Kohn,  $n(r)$  elektron yoğunluğunun temel değişken olarak kabul edildiği Thomas-Fermi modelini incelerken, yoğunluk fonksiyonel teorisinin temeli olan iki önemli teoremin ispatını yaptılar [60]. Hohenberg ve Kohn tarafından geliştirilen bu iki teoreminin formülasyonu şöyledir:

*Teorem 1: “Dışsal potansiyel  $V_{dış}(\mathbf{r})$ , küçük bir sabitle toplanan elektron yoğunluğu  $\rho(\mathbf{r})$  vasıtası ile belirlenir.”*

Enerjiyi kaydıracak olan bu sabit bir şeyi değiştirmemektedir. Çünkü Hamiltoniyeni  $H$  olan Schrödinger denklemi ile, Hamiltoniyeni “ $H + \text{sabit}$ ” olan denklem tam olarak aynı öz fonksiyonları verir ve bütün enerji özdeğerleri sadece bir sabit kadar kaymışlardır. Bu teorem başka bir değişle;

*“Kararlı bir kuantum mekanik sisteminin her bir gözlenebilir (enerji dahil), ilkeolarak taban-durum yoğunluğundan hesaplanabilir; yani her gözlenebilir, taban durum yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazılabilir”*

*İspat:* Taban durum yoğunluğu dejenere olmayan dış potansiyeli  $v_1(r)$ , taban durum yoğunluğu  $n(r)$ , toplam parçacık sayısı  $N = \int n(r)dr$ , hamiltonyen  $H_1$ , taban durum yoğunluğu  $\psi_1$  ve taban durum enerjisi  $E_1$  olan bir sistem ele alalım. Bu sistem taban durum enerjisi,

$$E_1 = \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle = \int n(r) V_1(r) dr + \langle \psi_1 | T + U | \psi_1 \rangle \quad (4.16)$$

şeklindedir. Benzer şekilde başka bir  $N$  parçacıklı bir sistem düşünelim. Busistemin de dış potansiyeli  $v_2(r)$ , hamiltonyen  $H_2$ , ve taban durumenerjisi  $E_2$  olsun. Bu sistemin de taban durum enerjisi,

$$E_2 = \langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle = \int n(r) V_2(r) dr + \langle \psi_2 | T + U | \psi_2 \rangle \quad (4.17)$$

şeklindedir. Rayleigh –Ritz varyasyon ilkesine göre,

$$\begin{aligned} E_1 &< \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle \\ &= \int n(r) V_1(r) dr + \langle \psi_2 | T + U | \psi_2 \rangle \\ &= E_2 + \int |V_1(r) - V_2(r)| n(r) dr \end{aligned} \quad (4.18)$$

ve

$$E_2 < \langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle = E_1 + \int |V_2(r) - V_1(r)| n(r) dr \quad (4.19)$$

şeklinde yazılabilir. Buradaki dış potansiyel  $v_2(r) \neq v_1(r) + \text{sabit}$  olup dolayısıyla tabandurum yoğunluğu  $\psi_2 \neq \psi_1$  dir. Bu eşitsizlikleri taraf tarafa toplarsak;

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 \quad (4.20)$$

ifadesini elde ederiz. Bu teorem taban durum yoğunluğu dejenere olsun veya olmasın bütün sistemler için geçerlidir. Böylece yoğunluk  $n(r)$ ,  $v$ 'yi tek başına belirlediği gibi sistemin taban durum özelliklerini de belirler.

*Teorem 2:* “  $\tilde{n}(r) \geq 0$ ,  $\int \tilde{n}(r) dr = N$  olmak üzere bir  $n(r)$  deneme yoğunluğu için olmak üzere bir  $n(r)$  deneme yoğunluğu için;  $E_0 \leq E_V[\tilde{n}]$  şeklinde ifade edilir.” Burada  $E_V[\tilde{n}]$  enerji fonksiyoneldir ve

$$E_V[\tilde{n}] = \int V_r \tilde{n}(r) dr + F[\tilde{n}] \quad (4.21)$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki  $F[\tilde{n}]$  fonksiyonu  $n(r)$  için evrensel bir fonksiyondur ve

$$F[\tilde{n}] = \langle \tilde{\psi} | T + U | \tilde{\psi} \rangle \quad (4.22)$$

şeklinde tanımlanır. Taban durum enerjisini tekrar yazacak olursak,

$$\langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle = \int \tilde{n}(r)V(r)dr + F[\tilde{n}] = E_v[\tilde{n}] \geq E_v[n] = E_0 \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (4.23)$$

şeklindedir [61,62].

#### 4.4.3. Kohn-Sham eşitlikleri

DFT uygulamalarının çoğunluğunda temel olarak Hohenberg-Kohn teoreminden elde edilen Kohn-Sham denklemleri kullanılır. 1965 yılında Kohn-Sham [63], değişim ve korelasyon etkilerini de içeren çok elektron sistemleri için, kendi adları ile anılan bir etkin tek-parçacık potansiyeli tanımlamışlardır. Bu potansiyel “Kohn-Sham tek-parçacık potansiyeli”dir. Bu formülasyonda reel ve etkileşen bir elektronlar sistemi, etkileşmeyen hayali bir sisteme dönüştürülerek elektronlar etkin bir potansiyelde hareket ettirilir. Birbirleriyle etkileşmeyen parçacıklar için Hamiltonyen ifadesi,

$$H = T + V_{ext} = \sum_i \left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{du}(r_i) \right) \quad (4.24)$$

şeklindedir. Denklem 4.24'te yer alan dalga fonksiyonu

$$\psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\psi_3(\vec{r}_3) \dots, \psi(\vec{r}_N) \quad (4.25)$$

şeklindedir. Tek parçacık için schrödinger denklemi

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{du}(\vec{r}_i)\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (4.26)$$

şeklindedir. Fermiyon dalga fonksiyonlarının simetri özelliklerini düşünülürse sistem için net sonuçlar Slater determinantile belirlenir. Bu durumda elektron yoğunluğu,

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (4.27)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $N$  en düşük enerji seviyesi üzerinden toplamdır. Kohn-Sham denklemlerini elde etmek için,

$$T_s[n] = \langle \psi_s | T | \psi_s \rangle \quad (4.28)$$

yazılabilir. Burada  $T_s[n]$  etkileşen parçacıkların dikkate alınmadığı bir sistemin kinetik enerjisidir ve bu fonksiyon bir sistemin toplam enerjisini belirtmek için kullanılabilir. Bu durumda enerji,

$$E[n] = T_s[n] + \int V_{du}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \quad (4.29)$$

şeklindedir. Bu eşitliği Euler denklemini kullanarak yazdığımız zaman,

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + V_{du}(\vec{r}) = \mu \quad (4.30)$$

eşitliği elde edilir. Burada  $\mu$  maddenin elektrokimyasal potansiyelini ifade eder. Bu denklem taban durum yoğunluğunu elde etmek için kullanırsa tüm taban durum özellikleri hesaplanabilir. Yukarıda ifade edilen sistemde Schrödinger denklemi,

$$H = T + U + V_{du} \quad (4.31)$$

$$E = E[n] = T_s[n] + V[n] \quad (4.32)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $V[n]$  zamana bağlı bilinmeyen bir fonksiyon,  $T_s[n]$  ise etkileşmeyen sistem için kinetik enerjidir. Notasyon kullanıldığı zaman,

$$V_{etkin}(\vec{r}) = \frac{\delta V[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (4.33)$$

şeklinde ifade edilir. Yukarıdaki Euler denklemi,

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + V_{etkin}(\vec{r}) = \mu \quad (4.34)$$

şeklinde gösterilebilir. Buradan Euler denkleminin sonuçları

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (4.35)$$

şeklinindedir. Burada  $\psi_i(\vec{r})$ 'nin diferansiyel denklemi sağlaması gerekir. Bu durumda

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{du}(\vec{r}_i) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (4.36)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitlikler Kohn-Sham eşitlikleri olarak adlandırılır. Bu eşitlikler yardımıyla taban durumunda bulunan, etkileşen çok cisim sistemi için taban durum yoğunluğu bulunabilir.  $V_{etkin}$  etkin potansiyel Değiş-tokuş ve korelasyon enerji  $E_{xc}$  cinsinden,

$$V_{etkin}(\vec{r}) = e\phi(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n[\vec{r}]} \quad (4.37)$$

şeklinindedir. Burada  $E_{xc}$

$$E_{xc}[n] = E[n] - T_s[n] - V_{du}[n] - H[n] \quad (4.38)$$

şeklinde ifade edilir. Burada sadece  $V_{du}[n]$  bilinmez. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini çözmek için birçok yaklaşım bulunmaktadır. Bunların başında LDA veGGA gelmektedir.

## 4.5. DFT Tabanlı Yaklaşık Fonksiyoneller

### 4.5.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

LDA yaklaşımı, sabit yoğunluklu elektron sistemindeki çok-elektron etkileşmelerine ait bilinen sonuçları kullanarak değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli tanımlar. Buna göre bir molekül veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir ve her noktadaki elektronun, çevresindeki aynı yoğunluklu öteki elektronlarla aynı çok cisim etkileşmeye maruz kaldığı varsayılır. Tüm moleküllerin ve katıların hacim elemanları üzerinden alınacak katkı integrali toplam değiş tokuş korelasyon enerjisini verir. LDA'da değiş tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int d^3r n(r) e_{XC}^{unif}(n(r)) \quad (4.39)$$

şeklinde ifade edilir. Burada uzaysal olarak sabit bir  $n$  yoğunluğuna sahip elektron gazındaki parçacık başına düşen değiş tokuş enerjisi  $e_{XC}^{unif}$  ile ifade edilir. Bu enerjinin uzaysal olarak yavaşça değişen yoğunluklar için LDA'nın iyi bir yaklaşıklık olması beklenir. Bu şart, pek çok sistemler için kayda değer derecede doğru sonuçlar verir fakat elektronik sistemlerle hiçbir zaman tıpatıp uyuşmaz. Yerel elektron yoğunluğundan dolayı her bir hacim elemanı aynı katkıyı sağlamaz. Yukarıdaki eşitlikte yer alan korelasyon enerjisini hesaplamak için en çok kullanılan yaklaşım Ceperley-Alder [64] yaklaşımıdır.  $E_{XC}$ ,

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad (4.40)$$

şeklinde ikiye ayrılarak yazılabilir. Burada  $E_X$  değiş tokuş enerjisi,  $E_C$  ise korelasyon enerjisidir. Değiş tokuş enerjisi, aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisi iken korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir.  $E_X$  ve  $E_C$  Hartree biriminde

$$E_X = -\frac{0.4582}{\tau_s} \quad (4.41)$$



$$E_c = \begin{cases} -0,0480 + 0,0311 \ln \tau_s, & (\tau_s \geq 1 \text{ için}) \\ -0,0116 \tau_s + 0,0020 \tau_s \ln \tau_s, & (\tau_s < 1 \text{ için}) \end{cases} \quad (4.42)$$

şeklindedir. Bu eşitlikte yer alan  $\tau_s$  ile yoğunluk arasındaki ilişki  $\rho^{-1} = \frac{4\pi}{3} \tau_s$  şeklindedir.

Değiş-tokuş Korelasyon potansiyeli ise,

$$V_{XC} = E_{XC} - \frac{\tau_s}{3} \frac{dE_{XC}}{d\tau_s} \quad (4.43)$$

şeklindedir.

#### 4.5.2. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)

Bu yaklaşımda homojen olmayan elektron gazı dikkate alınmaktadır. Dolayısı ile  $\rho(\vec{r})$  durum yoğunluğu her yerde aynı olmayacağından  $E_{XC}$  enerjisi,  $\rho(\vec{r})$  durum yoğunluğuna ve gradyanına bağlı olarak göz önüne alınır. Diğer bir deyişle yerel yoğunluk fonksiyonunun eğimi alınarak yoğunluğun değişim hızı yavaşlatılır ve böylece homojensizlik iyi bir şekilde tanımlanmış olur. GGA ile yapılan hesaplamalarda, teorik olarak bulunan örgü parametresi deneysel örgü parametresinden daha büyük çıkar. GGA Kohn ve Sham'ın orijinal çalışmasında öne sürülmüş Herman ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [65]. GGA'nın en basit formunu ifade eden denklem gibi tanımlanabilir:

$$E_{XC}^{GGA} = \int f(\rho(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|) dr \quad (4.44)$$

VASP'ta önerilen GGA fonksiyonelleri; PW91 [66, 67], PBE [68], PBEsol [69], RPBE [70] ve AM05 [71]'dir. PW91 fonksiyoneli, homojen elektrongazı ve değiş-tokuş korelasyon holünün özellikleri için QMC (kuantum-Monte-Carlo) verileri kullanılarak oluşturulur. PBE, değiş-tokuş korelasyon enerjisinin tam özellikleri kullanılarak fonksiyonelin daha iyi bir duruma getirilebilir. PBE fonksiyonelinin hafifçe değiştirilen bir versiyonu RPBE daha gerçekçi bağlanma ve adsorpsiyon (soğurma) enerjileri elde etmek için geliştirilmiştir. Armiento ve Mattson, yüzey etkilerini içermek üzere tasarlanan bir GGA fonksiyoneli (AM05) geliştirdi. Perdew ve arkadaşları tarafından önerilen PBE yoğunluk

fonksiyoneli, katıların denge özelliklerinin tahmininde daha başarılı olduğu düşünülür. AM05 ve PBEsol fonksiyonlarının performanslarının birbirine yakın olduğu düşünülür. Katılarda ve moleküllerde GGA hesaplamalarında bağ uzunlukları deneysel sonuçlardan daha büyük çıkmaktadır. DFT temel durum seviyesini baz aldığı için LDA ve GGA ile yapılan hesaplamalarda yarıiletkenlerin ve yalıtkanların yasak bant aralıkları gerçek değerinin altında çıkar [62].

#### 4.6. Pseudopotansiyeller

Fizikte bir pseudopotansiyel, karmaşık sistemleri basitleştirmeye yarayan bir yaklaşım olarak kullanılır. Pseudopotansiyel yaklaşımı Hans Hellmann tarafından 1934 yılında öne sürülmüştür. Payne [72] ise makalesinde, pseudopotansiyel kavramının düzlem-dalga toplam enerji metotları için oldukça önemli olduğunu yayınlamıştır. Bu yaklaşıma göre iyon korları hareketsiz kabul edilir. Bu durum, katıların veya moleküllerin özelliklerinin, “iyon korları kimyasal bağlanma içermez ve yapısal değişimlerin bir sonucu olarak değişmezler” yaklaşımıyla hesaplandığını ifade eder. Pseudopotansiyeller, Norm-conserving ve ultrasoft pseudopotansiyel yaklaşımları kullanılarak üretilebilir [73]. Norm-conserving pseudopotansiyellerin üretiminde atomik referans durumundan faydalanılır. Bu da seçilen bir kor yarıçapının dışında pseudo ve tüm- elektron valans öz durumlarının aynı enerji ve genliğe sahip olmasını gerektirir. Seçilen kesilim yarıçapı arttıkça, pseudopotansiyellerin yumuşaklığı artar. Yumuşak pseudopotansiyeller daha hızlı yakınsamalarına rağmen hassaslıkları ve farklı ortamlara uygulanabilirlikleri azalır. Norm-conserving pseudopotansiyellerde kesilim yarıçapı dışında her bir pseudo dalga fonksiyonunun normu, tüm elektron dalga fonksiyonları ile uyumlu olur. Norm-conserving pseudo-potansiyel üretiminde kullanılan düğümsüz pseudo dalga fonksiyonları, seçilen bir referans enerjisi ve kesilim yarıçapında, tam ve pseudo dalga fonksiyonlarının enerjiye göre normal ve logaritmik türevlerinin uyumluluğunu garanti eder. Ultrasoft pseudopotansiyelde ise, logaritmik türevler, valans elektronlarının tüm öz-değerlerini kapsayan aralıkta iki veya daha fazla referans enerjisine denkleştirilerek norm-conservation kısıtları hafifletilir. Ultrasoft pseudopotansiyeller ilk sütun elementleri ile d ve f elektronlarını içeren sistemleri hesaplamaya elverişlidir.

Pseudopotansiyel kalitesi, sonuçların deneyle uyumluluğu ile değil, tüm-elektron hesaplama sonuçlarını ne kadar iyi ürettiği ile ölçülür. Pseudopotansiyel hesaplamalarının belirli bir

dezavantajı, valans ve kor elektronları arasındaki değiş tokuş etkileşiminin lineer olmamasıdır. Lineer olmayan kor d¼zeltmeleri t¼m sistemler için gereklidir. Bu da valans ve kor elektron yoğunlukları arasındaki ¼rt¼řmenin (overlap) tamamen ihmal edilmemesiyle aşılır. Bu eksiklik, izd¼ř¼msel birleştirilmiş dalga (projector-augmented wave) y¼ntemi ile giderilebilir.



## 5. BANT YAPISI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Bu bölümde katıların bant yapısı hakkında özet bilgi verilmiş daha sonra tüm hesaplamalarda kullandığımız VASP paket programının da kullandığı Düzlem dalga (plane wave) metodu birçok ref.[74-82] dan derlenerek kısaca açıklanmıştır. Bant yapısı, kristal yapıları ve kristal bağlanmaları (iyonik, kovalent, metalik vs.), elektronik, optik ve başka birçok kimyasal ve fiziksel özellikler arasında bir bağlantı kurar. Katıların bant yapılarını hesaplamak için çok sayıda sayısal hesaplama yöntemleri geliştirilmiştir ve bazıları şunlardır;

- Düzlem dalga (plane wave) metodu
- Ortogonalize Düzlem Dalgalar (OPW)
- Lineer genişletilmiş düzlem dalga (Linear Augmented Plane Wave) metodu
- Atomik Orbitallerin Lineer Bileşimi (LCAO)
- Lineerleştirilmiş muffin tin orbital (LMTO) metodu
- Green fonksiyonuna dayalı metodlar
- Sıkı-bağ (Tight-Binding) metodu
- Hubbard modeli vs.

### 5.1. Bant Yapısı

Durgun bir serbest-atomun elektronları atomik orbitalleri doldurur ve bu orbitaller kesikli enerji seviyelerini oluştururlar. Birçok atom bir araya gelirse, bunların atomik orbitalleri yarılarak atomların sayıları ile orantılı olacak şekilde moleküler orbitaller oluştururlar. Bu durumda üst üste örtüşen dalga fonksiyonu oluşur. Çok sayıdaki atom ( $10^{20}$  mertebesinde veya daha fazla) bir katı oluşturmak üzere bir araya geldiğinde ise orbitallerin sayısı çok çok büyük değerlere ulaşır ve bunların enerjileri arasındaki fark çok çok küçülür. Fakat bazı enerji aralıkları, atom sayısı ne olursa olsun orbitaller içermez. Bu enerji seviyeleri, ayırt edilemeyecek kadar çok olur. Bir katının enerji seviyeleri arasındaki aralık, atomik titreşimlerin (fononların) enerjileri düzeyinde olan elektronların enerjileri mertebesinde olur. Ayrıca bu aralık, uzun bir zaman sürecinde, Heisenberg ilkesi nedeni ile enerjideki belirsizlikle de kıyaslanabilir değerde olur. Bir katı, aynen bir atomun sonsuz sayıda enerji seviyelerine sahip olması gibi çok sayıda bantlara sahip olur. Bir katının elektronik bant

yapısı bir takım “yasak “ ve “izinli “ enerji bantları ihtiva eder. Yalıtkanlarda bantlar elektronlar tarafından tamamıyla doldurulmuş olup bunun üzerindeki bant ise tamamen boştur. Her iki bant birbirinden uzun bir yasak enerji aralığı ile ayrılmıştır. Fermi enerjisi ( $E_F$ ) yasak enerji aralığında yer alır. Yalıtkanlarda bir elektronun yakınında geçebileceği izinli bir enerji düzeyi olmadığı için elektrik iletkenliği göstermezler. Metallerde ise  $E_F$  izinli bir bant içinde bulunur. Metaller için birçok izinli durum bulunduğundan elektrik iletkenliği gösterirler. Bir yarıiletkenin bant yapısı yalıtkanın bant yapısıyla aynı olmasına rağmen yasak enerji aralığı daha azdır. Bu yüzden valans bandından iletkenlik bandına elektron geçebilir. Böylece elektron iletkenlik bandında birçok izinli enerji seviyesi bulunduğu yarıiletken elektrikçe iletken olur. Bir kristalin bant yapısı, o malzemenin

- Elektronik iletkenlik
- Optik özellikler (renkler dahil)
- Elektronik özelliklerden kaynaklanan yapısal distorsiyonlar (bozulmalar)
- Mekanik ve manyetik özellikler
- Katalitik aktiviflik (catalytic activity )

gibi elektronik, optik ve başka bir çok özelliğinin belirlenmesine yardımcı olur.

## 5.2. Düzlem Dalga Formülasyonu

### 5.2.1. Bloch Teoremi

İdeal bir kristalde iyonlar periyodik bir düzene sahip olduklarından, bir elektronun bulunduğu iyonik  $V(r)$  potansiyeli şu özelliğe sahiptir:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (5.1)$$

Burada  $\vec{R}$ , herhangi bir örgü vektörüdür. Bu özelliğe dayanan Bloch teoremi şu şekilde ifade edilir; periyodik bir potansiyelde tek-elektron Hamiltoniyenin özfonksiyonları, bir düzlem dalga ile örgünün periyodikliğine sahip bir fonksiyonun çarpımı olarak yazılabilir:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = U_{n\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (5.2)$$

Burada tüm  $\vec{R}$ , örgü sabitleri için,

$$U_{n\vec{k}}(\vec{r}) = U_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (5.3)$$

şartı sağlanır. Burada  $n$  band indisi,  $\vec{k}$  birinci Brillouin bölgesi ile sınırlanan sürekli dalga vektörüdür. Denk. 5.3 şartı Denk. 5.2'de yazılırsa,

$$U_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad (5.4)$$

elde edilir.

### 5.2.2. Brillouin Bölgesinde Özel $\vec{k}$ -Noktaları

Kristallerde birçok hesaplama dalga vektörünün periyodik bir fonksiyonunun Brillouin bölgesi üzerinden integralini almayı gerektirir. Bu oldukça zor bir iştir. Çünkü söz konusu fonksiyonun her bir  $\vec{k}$  noktasında değerini bilmek gereklidir ve gerçek kristallerde neredeyse sonsuz sayıda elektron olduğundan, sonsuz sayıda da  $\vec{k}$  noktası vardır. Ancak elektronik dalga fonksiyonunun değeri birbirlerine yakın  $\vec{k}$  noktalarında hemen hemen aynı olduğundan çok sayıda  $\vec{k}$  noktasının yerine sadece bir tek  $\vec{k}$  noktasında integralleri almak doğru olacaktır. Dolayısıyla tüm Brillouin bölgesi üzerinden integral almak yerine belirli sayıda  $\vec{k}$  noktaları üzerinden integral almak yeterli olacaktır. Bunun için Brillouin bölgesinde bazı özel  $\vec{k}$  noktaları seti oluşturmak gerekir. Bu özel noktaların üretimi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

### 5.2.3. Düzlem Dalga Baz Setleri

Bloch teoremine göre elektronik dalga fonksiyonu her bir  $\vec{k}$  noktasında bir kesikli düzlem dalga setine göre açılabilir:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (5.5)$$

Bu ifadeden görüldüğü gibi elektronik dalga fonksiyonunu açmak için sonsuz bir düzlem dalga seti gereklidir. Ancak hesaplamalarda bu sonsuz düzlem dalga setine bir sınırlama getirilir. Bu sete sadece kinetik enerjileri belirli bir kesme enerjisinden küçük düzlem dalgalar dahil edilir:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |(\vec{k} + \vec{G})|^2 \leq E_{cut} \quad (5.6)$$

Düzlem dalgaları bu şekilde kesmek, toplam enerjinin hesaplanmasında hataya yol açacaktır. Ancak kesme enerjisinin değerinin artırılmasıyla bu hatanın büyüklüğü azaltılabilir. O zaman şu soru ortaya çıkar: kesme enerjisi nereye kadar artırılabilir? Toplam enerji değeri yakınsadığında kesme enerjisini artırmanın artık bir anlamı yoktur. Bu yakınsama değerindeki kesme enerjisi en uygun olanıdır. Düzlem dalga baz setlerini kullanmanın getirdiği sorunlardan biri de baz durumlarının sayısının kesme enerjisine göre süresiz olmasıdır. Bu süresizlikler farklı  $\vec{k}$  noktaları için farklı kesme enerjilerinde olacaktır. Bu sorun daha yoğun  $\vec{k}$  nokta setleri kullanılarak hafifletilebilir.



## 6. FONON DİSPERSİYON EĞRİLERİ

Bir kristalin dinamik ve termodinamik özellikleri o kristalin örgü titreşimlerine bağlıdır. Örgü titreşimleri, kristallerin içinde yayılan esnek dalgalardır. Kuantize olmuş esnek dalgalara fonon denir. Elektromanyetik titreşimlerin kuantum birimi fotonlarsa, bir örgüdeki atomik titreşimlerin kuantum birimi de fononlardır. Fononlar bir kristaldeki termal titreşimleri termal (ısı) olarak uyarırlar. Fononlar Bose-Einstein istatistiğine uyan parçacıklardır. Fononların enerjisi  $\hbar\omega$  ile ifade edilir ve  $\hbar\omega$ 'nın katları şeklinde değişir. Bundan dolayı aynı enerji seviyesinde sonsuz sayıda fonon bulunabilir. Fononların karakteristiklerini bilmek kristalin belli bir sıcaklıkta termodinamik, mekanik, dinamik gibi özelliklerini anlamak için gereklidir. Günümüzde katıların titreşim özelliklerini incelemede hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymayan deney sonuçları ile çok iyi uyum gösteren ab initio metodu kullanılmaktadır. Diğer metotlara göre daha kuantum mekaniksel olan ve daha çok bilgisayar hesaplamasına ihtiyaç duyulan bu metot kullanılarak her türlü maddenin titreşim özelliklerini incelemek mümkündür.

Kuvvet sabitleri ve fonon modları, belirli bir enerji modeli ve belirli bir metot kullanılarak hesaplanır. Fonon hesaplamaları için yaygın olarak analitik metodlar, Direkt metod (süper hücre, frozen fonon, küçük yerdeğiştirme metodu gibi de adlandırılır) ve Linear response (tepki) metodları kullanılır [83-96]. Bu çalışmada fonon dispersiyon eğrileri frekansları, Phonopy [97] paket programının da kullandığı linear response (tepki) metoduyla hesaplanmıştır. Bu bölümde sırasıyla örgü dinamiğinin temel formülasyonu, fonon frekansı hesaplama yöntemi olan lineer tepki metodu ile direct metod ve durum yoğunluğu kısaca özetlenmiştir.

### 6.1. Örgü Dinamiğinin Temel Formülasyonu

Örgü dinamiğinin temel problemi kristaldeki titreşiminin normal modlarını bulmaktır. Bir başka ifadeyle örgü dinamiği fonon enerjilerini veya  $\omega$  frekanslarını  $\vec{k}$  dalga vektörlerinin bir fonksiyonu olarak hesaplar [98].  $\omega$  ve  $\vec{k}$  arasındaki bağıntıya dispersiyon (dağınım) bağıntısı denir. Fonon dispersiyon bağıntıları, denge konumunda bulunan atomların klasik hareket denkleminin çözülmesiyle bulunur. Birim hücresinde  $n$  atom bulunan,  $N$  tane

hücrenin üç boyutlu bir kristali oluşturduğu göz önüne alınır,  $l$  ilkel hücredeki  $k$ . atomun konumu

$$X(lk) = X(l) + X(k) \quad (6.1)$$

şeklinde verilir. Burada  $X(l)$ ,  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  ve  $\vec{a}_3$  baz vektörleri cinsinden,

$$X(l) = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3 \quad (6.2)$$

eşitliği ile verilir. Burada  $l_1$ ,  $l_2$  ve  $l_3$  tamsayıdır. Harmonik yaklaşımda, denge konumundan itibaren küçük yer değiştirmeler hesaba katılır. Bu nedenle kristalin potansiyel enerjisi yer değiştirmelerin bir fonksiyonu olarak yazılabilir.  $u_\alpha(lk)$   $\alpha$  kartezyen doğrultusundaki  $l$ . ilkel hücredeki  $k$ . atomun denge konumundan yer değiştirmesi olmak üzere kristalin potansiyel enerjisi Taylor serisine açıldığında,

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0 + \sum_{ik\alpha} \Phi_\alpha(lk) U_\alpha(lk) + \frac{1}{2} \sum_{ik\alpha} \sum_{i'k'\alpha'} \Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') u_\alpha(lk) u_\beta(l'k') \\ \frac{1}{6} \sum_{ik\alpha} \sum_{i'k'\alpha'} \sum_{i''k''\alpha''} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(lk, l'k', l''k'') u_\alpha(lk) u_\beta(l'k') u_\gamma(l''k'').. \end{aligned} \quad (6.3)$$

eşitliği elde edilir. Burada  $\Phi_0$  durgun haldeki potansiyel enerjidir.  $\Phi_\alpha(lk)$  katsayısına birinci,  $\Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k')$  katsayısına ikinci ve  $\Phi_{\alpha\beta\gamma}(lk, l'k', l''k'')$  katsayısına üçüncü atomik kuvvet sabiti denir ve

$$\Phi_\alpha(lk) = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha(lk)} \right|_0 \quad (6.4)$$

$$\Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha(lk) \partial u_\beta(l'k')} \right|_0 \quad (6.5)$$

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma}(lk, l'k', l''k'') = \left. \frac{\partial^3 \Phi}{\partial u_\alpha(lk) \partial u_\beta(l'k') \partial u_\gamma(l''k'')} \right|_0 \quad (6.6)$$

şeklinde ifade edilir. Eş. 6.5'de ikinci türev denge konumunda hesaplanmaktadır. Eş. 6.3'ün  $\partial u_\alpha(lk)$ 'ye göre türevi,  $lk$  konumundaki bir atomun üzerine etkiyen kuvvete eşittir. Bu kuvvet,

$$F(lk) = - \sum_{l'k'\beta'} \Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') u_\beta(l'k') \quad (6.7)$$

şeklinde yazılabilir. Newton'un 2. yasasından yararlanarak Eş. 6.7,  $M_k$  kütle olmak üzere:

$$M_k u_\alpha(lk) = - \sum_{l'k'\beta'} \Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') u_\beta(l'k') \quad (6.8)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitliğin çözümünde periyodik sınır şartları kullanılır. Bu şartlar kullanıldığında

$$u_\alpha(lk) = M_k^{-\frac{1}{2}} e_\alpha(k) \exp(ik \cdot x(l) - i\omega t) \quad (6.9)$$

elde edilir. Burada  $e_\alpha(k)$  katsayısı

$$\omega^2 e_\alpha(k) = \sum_{k'\beta} D_{\alpha\beta}(kk', k) e_\beta(k') \quad (6.10)$$

şeklinindedir. Kristalin öteleme simetrisine sahip olması nedeniyle kuvvet sabitleri sadece  $x(l) - x(l')$  farkına bağlıdır. Eş. 6.10'de yer alan  $D_{\alpha\beta}(kk', k)$  dinamik matris olarak isimlendirilir. Bu matris  $3n \times 3n$  boyutunda olup,

$$D_{\alpha\beta}(kk', k) = D_{\beta\alpha}(k'k, k) \quad (6.11)$$

$$D_{\alpha\beta}(kk', -k) = D_{\alpha\beta}^*(kk', k) \quad (6.12)$$

hermitik özellik gösterir. Eş. 6.10 farklı bir Fourier dönüşümü ile

$$D_{\alpha\beta}(kk', k) = \frac{1}{\sqrt{M_k M'_k}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') \exp(-ik[x(l) - x(l')]) \quad (6.13)$$

şeklinde yazılabilir. Toplam; yüzeylerdeki, kenarlardaki ve köşelerdeki atomlar da dâhil olmak üzere bütün atomlar üzerinden alınır Eş. 6.10'un özdeğer problemi Brillouin bölgesinde her bir  $\vec{k}$  noktasındaki  $\omega^2$  için,  $3n$  çözüme sahiptir ve  $\omega_m^2(\vec{k})$  ile gösterilir.

Burada  $m=1,2,\dots,n$  'dir ve  $\omega^2(\vec{k})$  fonksiyonunun dalları olarak ifade edilir.  $\omega = \omega_m(\vec{k})$  eşitliği dağılım (dispersiyon) bağıntısı olarak bilinir. Fonon dispersiyon eğrileri kristalin ters örgü uzayında seçilen yüksek simetrikli ( [1 0 0], [1 1 0], [1 1 1] gibi) doğrultularında hesaplanır ve genellikle THz ( 1THz= $10^{12}$  s<sup>-1</sup>) birimleriyle ifade edilir. Akustik modlar uzun dalga boyu sınırında kristal içinde yayılan ses dalgalarının frekansını verir. Kristalin birim hücresinde sadece bir atom varsa, dinamik matris 3x3 boyutundadır ve buradan sadece akustik modlar elde edilir. Eğer kristalde birden fazla atom varsa dinamik matris 6x6 boyutunda olur ve optik modlar elde edilir. Optik modlar,  $|k| \rightarrow 0$  'a giderken frekansı sıfırdan farklı olan modlardır. Bir başka ifadeyle kristalin fonon dispersiyon eğri sayısı birim hücresindeki atom sayısına bağlıdır. Örneğin; birim hücresinde bir atom içeren kristal yapı üç tane akustik dala sahiptir. Bu dal sayısının üç tane olmasının nedeni kristalin üç boyutlu olmasındandır. Dal sayısı  $|k| \rightarrow 0$  oldukça her dal mümkün üç ses dalgasından biri olma özelliği gösterir ve böylece üç dalında tümü akustiktir. Her dala eşlik eden örgü kiplerinin sayısı N dir ve bu da kristaldeki birim hücre sayısıdır, böylece 3N tane kip vardır. İki atom içeren bir ilkel birim hücre için üç akustik ve üç optik dal vardır. Genel olarak s tane atom içeren bir birim hücre için üç akustik, 3(s-1) tane optik dal vardır.

## 6.2. Fonon Frekansı Hesaplama Metodları

Aşağıda yoğunluk fonksiyoneli teorisinde kullanılan yöntemler kısaca özetlenmiştir.

### 6.2.1. Lineer tepki metodu

Lineer tepki metodu doğrudan pertürbasyona (tedirginlik) göre enerjinin türevleri yoluyla hesaplanır. Bu pertürbasyonlar, atomik yerdeğiştirmeler, elektrik alan ve vb. olabilir. Dalga fonksiyonu ve yük yoğunluğunun ( $\psi'$  ve  $\rho'$ ) birinci dereceden türevleri hesaplandığından lineer terimi kullanılır. Fonon durumunda, pertürbasyonlar atomik yerdeğiştirmelerdir ve dinamik matris (ikinci dereceden pertürbasyon) direkt olarak  $\vec{q}$  uzayında hesaplanır. Böylece, enerji modeli içinde lineer tepki metodu, tüm kuvvet sabitlerini içeren dinamik matrisin tam çözümünü verir. Genel olarak lineer tepki hesaplamasında dinamik matrisler ters örgü uzayında  $\vec{q}$  noktalarının sayısı için hesaplanır. Fonon durum yoğunluğu, sonra Brillouin bölgesi smearing prosedürü yoluyla elde edilir [87]. Birçok farklı  $\vec{q}$  noktaları için fonon frekansları ve özvektörleri isteniyorsa, Fourier dönüşümü [85] yöntemi kullanılır. Bu yöntemde, hesaplanan dinamik matrisler kullanılarak gerçek uzaysal kuvvet sabitleri hesaplanır. Bu kuvvet sabitleri kullanılarak herhangi bir  $\vec{q}$  noktası için dinamik matris, fonon frekansları ve özvektörleri hesaplanabilir. Bu metotta, kristalin kuvvet sabiti matrisleri, elektronik altsistemin (subsystem) lineer tepkisi yoluyla türetilir. Hellmann-Feynman kuvvet teoremi, kuvvet sabitlerinin belirlenmesinde önemlidir. Teoreme göre; sistemin toplam enerjisinin varyasyonu (değişimi), bir dış değişken olan  $\lambda$  parametresine göre  $V_\lambda(r)$  potansiyelinin türevine bağlıdır:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \int \rho(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda} dr \quad (6.14)$$

Burada  $V_\lambda(r)$  potansiyeli, elektronik altsistemde hareket eden bir dış potansiyeldir ve  $\lambda$  parametresinin sürekli bir fonksiyonudur. Eğer Eş. 6.14'ün sağ tarafında ikinci mertebeden düzeltmeler hesaba katılırsa türev,

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} = \int \left[ \rho_0(r) \frac{\partial V_\lambda}{\partial \lambda_i} + \sum_j \lambda_j \frac{\partial \rho_\lambda(r)}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} + \rho_0(r) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right] dr + O(\lambda^2) \quad (6.15)$$

şeklinde yazılabilir. Burada tüm türevler  $\lambda=0$ 'da alınır. Eş. 4.10'un integrali

$$\varepsilon_\lambda = \varepsilon_0 \sum_i \lambda_i \int n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \lambda_i \lambda_j \int \left[ \frac{\partial \rho_\lambda(r)}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} + \rho_0(r) \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right] dr \quad (6.16)$$

olur.  $\lambda = \mathbf{u}_\alpha(\mathbf{k})$  olduğunu varsayılırsa kuvvet sabitleri matrisi aşağıdaki gibi yazılır:

$$\Phi_{\alpha\beta}(K; K') = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_\alpha(k) \partial u_\beta(k')} \quad (6.17)$$

Gerçek uzayda atomlar arası kuvvet sabitleri hesaplanırken, iyonik katkılar Ewald toplamından elde edilir ve elektronik katkılar ise yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisi ile elde edilir. Yani kuvvet sabitleri aşağıdaki gibi olur:

$$\Phi_{\alpha\beta}(K; K') = \Phi_{\alpha\beta}^{iyon}(K; K') + \Phi_{\alpha\beta}^{elektron}(K; K') \quad (6.18)$$

$$\Phi_{\alpha\beta}^{elektron}(K; K') = \int \left[ \frac{\partial V(r)}{\partial u_\alpha(k)} \frac{\partial \rho(r)}{\partial u_\beta(k')} + \rho_0(r) \frac{\partial^2 V(r)}{\partial u_\alpha(k) \partial u_\beta(k')} \right] d^3r \quad (6.19)$$

Burada  $V(r)$  dış potansiyeli ve  $\rho(r)$  ise elektron yoğunluğudur. Buradaki temel nokta, potansiyelin değiş-tokuş korelasyon ve Hartree kısmı,  $\mathbf{u}_\alpha(\mathbf{k})$  teriminden bağımsızdır ve pratik uygulamalar için  $V(r)$  iyonik pseudopotansiyeye indirgenir. İlk terim  $\beta$  doğrultusunda  $\mathbf{k}'$  atomunun yerdeğiştirmesine elektron yoğunluğunun tepkisini verir. Bu lineer elektron yoğunluğu tepkisi, yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisi kullanılarak öz uyumlu olarak (self-consistently) hesaplanabilir [100].

Tek bir birim hücre üzerindeki periyodik sınır koşulları ile;  $u_\alpha(k)$  terimi her bir atomun ve onların tüm periyodik görüntülerini verir. Fakat lineer tepki teorisinde, görüntülerin yerdeğiştirmesi, keyfi bir fonon dalga vektörüne ( $\vec{q}$ ) karşılık gelen bir faz çarpanı ile modüle olabilir [100]:

$$u_\beta^l(K') = u_\beta(K') \exp[i\vec{q} \cdot r\vec{l}] \quad (6.20)$$

Burada 1,  $r_l$ 'deki periyodik görüntüsünü belirtir. Bu, lineer tepki ve sonlu (finite) yerdeğiştirme (direkt metod) yöntemleri arasındaki temel pratik farkı vurgulamaktadır. Direkt metotta kuvvet sabitleri matrisi, büyük bir süper hücre kullanılarak hesaplanır. Bu matris daha sonra belirli bir  $q$  için dinamik matrise indirgenir. Lineer tepki yönteminde ise ilkel birim hücrenin her bir  $\vec{q}$  dalga vektörü için yapılan hesaplamalar sonunda dinamik matris  $D(q)$  direkt olarak elde edilir.

### 6.2.2. Direct Metod (Küçük Yerdeğiştirme Metodu)

Küçük Yer değiştirme Metodu [101-102], fonon frekanslarını hesaplamada daha kolay ve anlaşılabilir. Atomların yer değişiminin çok küçük olması durumunda, Eş. 6.4'teki kuvvet sabiti matrisinin ifade ettiği yerdeğiştirme ile kuvvet arasındaki orantı üzerine kuruludur. Bu metodun dayandığı temel kural, örgünün bir noktasına sadece bir atom yerleştirip diğer atomları denge pozisyonlarında sabit tutmaktır. Bu işlem bütün atomlar için tek tek yapılırsa kuvvet sabiti matrisi elde edilir. Yani, birim hücredeki atom sayısının en fazla üç katı kadar farklı hesap gereklidir. Fakat çoğu maddenin simetri ilişkileri bu sayıyı büyük ölçüde azaltmak için kullanılabilir. Katılar üzerine yapılan hesaplamalar genellikle periyodik sınır şartları kullanılarak yapıldığından süper hücre (supercell) yeterince büyük olmalı ki kuvvet sabiti  $\Phi$  bileşenleri süper hücrenin sınırlarında ihmal edilebilir değerlere düşmelidir. Bu özellikle metaller için kolaylıkla elde edilebilir. Ancak iyonik malzemelerde bu o kadar kolay olmayabilir. Bunun sebebi sıfır dalga vektörü limitinde yükler yer değiştirirken ortaya çıkan çift kutup (dipol), uzun menzilli güçlerle etkileşir ve böylece kuvvet sabiti bileşenleri  $r^{-3}$  mertebesine düşer. Aynı zamanda bu dipoller sıfır dalga vektöründe makroskobik elektrik alanları üretirler ki, bu da LO-TO yarılması adı verilen, optik titreşim modu frekanslarının, paralel ve dik olarak elektrik alana bölünmesine sebep olur. Küçük dalga vektörü limitindeki dinamik matrisin davranışı analitik değildir ve

$$D_{s\alpha,t\beta}^{n\alpha} = (M_s M_t)^{-\frac{1}{2}} \frac{4\pi e^2 (q \cdot Z_s^*)_{\alpha} (q \cdot Z_t^*)_{\beta}}{\Omega q \cdot \epsilon^{\infty} \cdot q} \quad (6.21)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada  $Z_s^*$ , s atomunun Born etkin yükü,  $\epsilon^{\infty}$  yüksek frekans dielektrik tensörü ve  $M_s M_t$  atomların ağırlıklarındadır. Dinamik matrisin bu analitik olmayan parçası (sadece boyuna fononları etkiler) sıfır dalga vektöründe tanımlanmamıştır. Yoğunluk

fonksiyoneli pertürbasyon teorisiyle (DFPT) kullanarak, Born etkin yük (Born effective charge/ $Z_s^*$ ) ve yüksek frekans dielektrik sabiti ( $\epsilon^\infty$ ) hesaplanabilir [83,-85].

### 6.3. Durum Yoğunluğu

Durum yoğunluğu, bir kristal yapıda, birinci Brillouin bölgesinde seçilen  $\vec{k}$  dalga vektörleri içinde frekans değerlerinden ne kadar bulunduğunu gösterir. Ayrıca Durum yoğunluğu,

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \Omega_c}{8\pi^3} \sum_q \delta(\omega - \omega(\vec{q})) \quad (6.22)$$

eşitliği ile hesaplanır. Burada  $N_0$  kristaldeki birim hücre sayısı,  $\Omega_c$  birim hücre hacmidir. Bunun yanı sıra,

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \Omega_c}{8\pi^3} \sum_q \theta(\omega - \omega(\vec{q})) \quad (6.23)$$

gibi  $\theta$ 'ya bağlı bir deneme fonksiyonu önerilirse elde edilen frekans farkı  $|\omega - \omega(\vec{q})| \leq \frac{\Delta\omega}{2}$  ise  $\theta=1$  ve diğer durumlarda sıfır olur. Bu hesaplama her bir frekans değeri için yapıldığı için uzun zaman alır. Hesaplamalar sonunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda bir pik oluşur. Bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir [28].



## 7. TERMODİNAMİK ÖZELLİKLER

### 7.1. Termodinamik Özellikler

Bir katının iki temel termodinamik özelliği vardır. Bunlar hal denklemi (EOS) ve kimyasal potansiyeldir. Bir kristal fazın hal denklemi, makroskopik değişkenlere özellikle basınç (P) ve sıcaklığa (T) bağlı olarak farklılık gösterir. Kimyasal potansiyel ( $\mu$ ) faz kararlılığını ve değişimini yöneten bir büyüklüktür. Standart termodinamik kavramlara göre, eğer sistem, sabit sıcaklıkta ve sabit hidrostatik basınçta tutulursa, denge durumu veya denge dışı durumlar için aşağıdaki Gibbs enerjisi tüm iç konfigürasyon parametrelerine göre minimize edilmek durumundadır:

$$G^*(x; p, T) = E(x) + pV(x) + A_{vib}(x; T) \quad (7.1)$$

Bu konfigürasyon parametreleri  $x$  konfigürasyon vektörü içinde bulunur ve kristal yapı ile ilgili tüm geometrik bilgiyi içerir. Eşitliğin sağ tarafında ki ilk terim olan  $E(x)$ , kristalin toplam enerjisidir. İkinci terim olan  $pV(x)$ , sabit hidrostatik basınç koşuluna karşılık gelmektedir. Son olarak üçüncü terim  $A_{vib}(x; T)$ de, titreşimsel Helmholtz serbest enerjisidir ve bu terim Yarı-harmonik yaklaşımda aşağıdaki gibi verilir [103]:

$$A_{vib}(x; T) = \int_0^{\infty} \left[ \frac{1}{2} \hbar w + kT \left( 1 - e^{-\frac{\hbar w}{kT}} \right) \right] g(x; w) dw \quad (7.2)$$

Buradaki  $g(x; w)$  titreşimsel durumlar yoğunluğudur. Kısaca, denge durumunun hesaplanması ( $p, T$ ) için  $E(x)$ ,  $V(x)$  ve  $g(x; w)$ 'nin bilinmesi gerekir.

### 7.2. Yarı Harmonik Debye Modeli

Bu modelde, termal etkiler için Eş. 7.1 şu şekilde yeniden yazılabilir,

$$G^*(x_{opt}; p, T) = E(x_{opt}) + pV(x_{opt}) + A_{vib}(x_{opt}; T) \quad (7.3)$$

bu nedenle yalnızca (V; p, T)'nin fonksiyonudur. Bir sonraki adımda titreşimsel katkıyı (Avib) ifade etmek için fonon durumlar yoğunluğu ile ilgili Debye modelini yazmak yeterlidir:

$$A_{vib}(\Theta; T) = nkT \left[ \frac{9}{8} \frac{\Theta}{T} 3 \ln \left( 1 - e^{-\frac{\Theta}{T}} \right) - D\left(\frac{\Theta}{T}\right) \right] \quad (7.4)$$

Burada D(y) Debye integrali olup şu şekilde tanımlanmaktadır:

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (7.5)$$

$\Theta$  Debye sıcaklığıdır ve n birimi formül başına atom sayısıdır ve bir katının elastik, titreşimsel ve ergime sıcaklığı ile doğrudan ilişkilidir. Katı izotropik farzedilirse Poisson oranına ( $\sigma$ ) [104] bağlı olarak  $\Theta$  aşağıdaki gibi verilir [105];

$$\Theta = \frac{\hbar}{k} \left[ 6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} n \right]^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (7.6)$$

Burada M birim formül başında moleküler kütedir,  $B_s$  adyabatik bulk modülüdür.  $f(\sigma)$  şu formül ile hesaplanır [106-107];

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} + \left( \frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{-1} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (7.7)$$

$\Theta$  bu yüzden V,  $B_s$  ve  $\sigma$  üzerinden x in fonksiyonu olmuş olur ve daha sonra katılar için sabitmiş gibi düşünülebilir.  $B_s$  ise aşağıdaki gibi verilir.

$$B_s \cong B_{statik}(x) = B_{statik}(x_{opt}(V)) = V \left( \frac{d^2 E(x_{opt}(V))}{dV^2} \right) = V \left( \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (7.8)$$

Böylece  $\Theta$  x'e bağlanmış olur ve  $E(V)$  eğrisinin türevlerini kullanmak yeterli olur. Şimdi (p, T) denge durumunu elde etmek üzere,

$$G^*(V; p, T) = E(V) + pV + A_{vib}(\Theta(V); T) \quad (7.9)$$

ifadesini V 'ye göre minimize etmek durumunda kalırız; ya da

$$\left( \frac{\partial G^*(V; p, T)}{\partial V} \right)_{p, T} = 0 \quad (7.10)$$

eşitlik durumunu çözmek durumunda oluruz. Böylelikle  $V_{opt}(p, T)$ ,  $G^*$ 'yi minimize etmiş olur ve sonuçta  $V(p, T) = V_{opt}(p, T)$  hal denklemini ve  $\mu(p, T) = G^*(V_{opt}(p, T); p, T)$  kimyasal potansiyelini elde etmiş oluruz. İlgili varsayımımızla  $x(p, T) = x_{opt}(V_{opt}(p, T))$  içsel konfügrasyonuda elde edilmiş olunur. Son olarak, izotermal bulk modülü,

$$B_T(p, T) = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (7.11)$$

gibi tanımlanır. Burada ki V denge hacmidir ve

$$B_T(p, T) = \left[ V \left( \frac{\partial^2 G^*(V; p, T)}{\partial V^2} \right)_{p, T} \right]_{V_{opt}(p, T)} \quad (7.12)$$

gibi ifade edilebilir [108,109]. Isı kapasitesi

$$C_{v, vib} = 3nk \left[ 4D \left( \frac{\Theta}{T} \right) - \frac{3\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} \right] \quad (7.13)$$

Grüneisen parametresi ise

$$\gamma = - \frac{d \ln \Theta(V)}{d \ln V} \quad (7.14)$$

ifadesi kullanılarak hesaplanır.



## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında  $M_{n+1}AX_n$  ( $M=V$ ,  $A=As$ ,  $Ge$ ,  $P$ ,  $X=C$ ,  $n=1, 2, 3$ ) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, titreşimsel ve termodinamik özellikleri Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisine dayanan Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) programı kullanılarak hesaplandı. Hesaplamalarda elektron iyon etkileşimi için PAW (Projector-Augmented-Wave) düzlem dalga metodu, elektron- elektron etkileşiminde değiş-tokuş ve korelasyon terimi için Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) kullanıldı. GGA yaklaşımı çerçevesinde Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) tipi [68] fonksiyoneli, potansiyel olarak ultrasoft psedopotansiyeli kullanıldı. Brillouin bölgesinde özel k-noktalarının üretimi için Monkhorst-Pack [77] kullanılarak hesaplamalar yapıldı. Her kristal yapı için kesilim enerjisi 800 eV alındı. Kristal yapılarda kullanılan uygun k-points değerleri  $n=1$  için  $V_2AsC$ ,  $V_2GeC$ ,  $V_2PC$  alaşımlarında  $16 \times 16 \times 5$ ,  $n=2$  için  $\alpha-V_3AsC_2$ ,  $\alpha-V_3GeC_2$ ,  $\alpha-V_3PC_2$ ,  $\beta-V_3AsC_2$ ,  $\beta-V_3GeC_2$ ,  $\beta-V_3PC_2$  alaşımlarında  $16 \times 16 \times 4$ ,  $n=3$  için  $\alpha-V_4AsC_3$ ,  $\alpha-V_4GeC_3$ ,  $\alpha-V_4PC_3$ ,  $\beta-V_4AsC_3$ ,  $\beta-V_4GeC_3$ ,  $\beta-V_4PC_3$  alaşımlarında  $14 \times 14 \times 2$  değerleri kullanıldı. Hesaplamalar sonucunda  $n=1$  için elde edilen değerler literatür ile karşılaştırıldı, pek çok özelliğin deneysel ve teorik çalışmalarla uyumlu olduğu görüldü.  $n=2$  ve  $n=3$  için yapılan hesaplamalar bilindiği kadarıyla daha önce çalışılmamış olup karşılaştırmak için literatür bulunamamıştır.

### 8.1. Yapısal Özellikler

Çalışmada tüm bileşiklerin hekzagonal kristal sisteminde (194 uzay grubu)  $P6_3/mmc$  fazında kristal yapısı incelendi.

#### 8.1.1. Örgü sabiti, bulk modülü, bulk modülünün türevi ve oluşum(formation) entalpisinin hesaplanması

Hesaplanan tüm yapılar için değişik  $a$  örgü parametresi değerlerinde elde edilen hacim değerleri Murnaghan hal denkleminde [36] fit edildi.

$$E_{Toplam} = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0} \left[ \frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B_0'}}{B_0 - 1} + 1 \right] \quad (8.1)$$

Burada  $V$  hücrenin hacmi,  $V_0$  sıfır basınçtaki birim hücrenin hacmi,  $B_0$  sıfır basınç altındaki bulk modülü,  $B_0'$  sıfır basınç altındaki bulk modülünün türevidir. Bu denklem aracılığı ile bulk modülü ( $B_0$ ), bulk modülünün basınca göre türevi ( $B_0'$ ) hesaplandı.

Oluşum entalpisi ( $\Delta H^\circ$ ), maddenin herhangi bir halde kimyasal bileşiminden dolayı sahip olduğu enerjidir. Yani kristali oluşturan atomları, durgun ve serbest atomlar haline getirebilmek için kristale verilmesi gereken enerjide diyebiliriz. Oluşum entalpisi  $n=1$  için  $M_2AX$  tipi bileşiklerde,

$$\Delta H^\circ(\text{toplam}) = \frac{[E_{\text{toplam}}(M_2AX) - [aE_{\text{atom}}(M_2) + bE_{\text{atom}}(A) + cE_{\text{atom}}(X)]]}{d} \quad (8.2)$$

eşitliği kullanılarak hesaplandı [34]. Burada  $E_{\text{toplam}}(M_2AX)$  sistemin toplam enerjisi,  $E_{\text{atom}}(M_2)$ ,  $E_{\text{atom}}(A)$ ,  $E_{\text{atom}}(X)$  ifadeleri ise sistemi oluşturan atomların tek başlarına sahip oldukları enerjilerdir.  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  ise birim hücredeki atom sayılarını ifade eder.  $n=2$  ve  $n=3$  için gerekli hesaplamalarda benzer şekilde yapıldı. Hesaplanan  $a(A^\circ)$ ,  $c(A^\circ)$ ,  $c/a$ ,  $B_0(\text{GPa})$ ,  $B_0'$  ve  $\Delta H^\circ(\text{eV/atom})$  değerleri tüm bileşikler için deneysel ve teorik çalışmalarla birlikte çizelge 8.1'de verildi.

Çizelge 8. 1.  $V_{n+1}AC_n$  ( $A=\text{As, Ge, C}$  ve  $n=1, 2, 3$ ) bileşiklerinin hegzagonal  $P6_3/mmc$  fazında hesaplanan örgü parametreleri  $a(A^\circ)$ ,  $c(A^\circ)$ ,  $c/a$  oranı, bulk modülü  $B_0(\text{GPa})$ , bulk modülünün türevi  $B_0'$  ve oluşum entalpisi  $\Delta H^\circ$  (eV/atom) ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar

Yapı	Referans	$a$ ( $A^\circ$ )	$c$ ( $A^\circ$ )	$c/a$	$B_0$ (GPa)	$B_0'$	$\Delta H^\circ$ (eV/atom)
$V_2\text{AsC}$	Bu çalışma	3,1050	11,405	3,673	219,5	4,386	-0,55
	Teori <sup>[14]</sup>	3,1002	11,290	-	193	3,66	-
	Teori <sup>[22]</sup>	-	-	-	219	-	-
	Deneysel <sup>[18]</sup>	3,099	11,458	-	-	-	-
	Deneysel <sup>[19]</sup>	3,11	11,3	-	-	-	-
	Deneysel <sup>[21]</sup>	3,1127	11,388	3,659	-	-	-

Çizelge 8. 1. (devam)  $V_{n+1}AC_n$  (A=As, Ge, C ve n=1, 2, 3 ) bileşiklerinin hekzagonal  $P6_3/mmc$  fazında hesaplanan örgü parametreleri  $a(A^\circ)$ ,  $c(A^\circ)$ ,  $c/a$  oranı, bulk modülü  $B_0$ (GPa), bulk modülünün türevi  $B_0'$  ve oluşum entalpisi  $\Delta H^\circ$  (eV/atom) ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar

$V_2GeC$	Bu çalışma	3,0055	12,206	4,061	213,3	4,36	-0,51
	Teori <sup>[13]</sup>	2,9834	12,0169	4,0279	185	4,59	-
	Teori <sup>[4]</sup>	3,01	11,95	-	153	-	-
	Teori <sup>[5]</sup>	2,9985	12,2582	-	183	4,37	-
	Teori <sup>[12]</sup>	2,998	-	4,08	206,46	-	-
	Deneysel <sup>[17]</sup>	3,038	12,112	-	165	-	-
	Deneysel <sup>[18]</sup>	2,999	12,255	-	-	-	-
	Deneysel <sup>[19]</sup>	3,00	12,25	4,0833	-	-	-
	Deneysel <sup>[20]</sup>	3,001	12,2601	-	201,9	4,02	-
	Deneysel <sup>[21]</sup>	3,0034	12,2527	4,080	-	-	-
$V_2PC$	Bu çalışma	3,0684	10,8876	3,548	238,33	4,32	-0,71
	Teori <sup>[14]</sup>	3,0611	10,8271	3,537	226	4,16	-
	Teori <sup>[15]</sup>	3,0725	10,8857	3,543	222	4,04	-
	Teori <sup>[16]</sup>	3,060	10,827	-	-	-	-
	Deneysel <sup>[19]</sup>	3,077	10,91	3,545	-	-	-
$\alpha$ - $V_3AsC_2$	Bu çalışma	3,0419	16,3782	5,3842	241,71	4,337	-0,49
$\alpha$ - $V_3GeC_2$	Bu çalışma	3,0055	12,2064	4,0613	239,26	4,331	-0,49
$\alpha$ - $V_3PC_2$	Bu çalışma	3,0192	15,7898	5,2298	258,40	4,308	-0,59
$\beta$ - $V_3AsC_2$	Bu çalışma	2,9832	18,5316	6,2120	180,62	4,307	0,65
$\beta$ - $V_3GeC_2$	Bu çalışma	2,9586	18,5092	4,2560	182,68	4,374	0,57
$\beta$ - $V_3PC_2$	Bu çalışma	2,8292	18,1798	6,4258	208,53	4,224	0,49
$\alpha$ - $V_4AsC_3$	Bu çalışma	2,9982	21,3302	7,1145	258,92	4,330	-0,78
$\alpha$ - $V_4GeC_3$	Bu çalışma	2,9529	22,1542	7,5025	255,49	4,315	-0,49
$\alpha$ - $V_4PC_3$	Bu çalışma	2,9869	20,6968	6,9291	272,82	4,311	-0,57

Çizelge 8. 1. (devam)  $V_{n+1}AC_n$  (A=As, Ge, C ve n=1, 2, 3 ) bileşiklerinin hekzagonal  $P6_3/mmc$  fazında hesaplanan örgü parametreleri  $a(A^\circ)$ ,  $c(A^\circ)$ ,  $c/a$  oranı, bulk modülü  $B_0$ (GPa), bulk modülünün türevi  $B_0'$  ve oluşum entalpisi  $\Delta H^\circ$  (eV/atom) ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar

$\beta$ - $V_4AsC_3$	Bu çalışma	3,0250	21,0890	6,9715	255,52	4,333	-0,73
$\beta$ - $V_4GeC_3$	Bu çalışma	2,9716	21,9545	7,3880	252,47	4,325	-0,42
$\beta$ - $V_4PC_3$	Bu çalışma	3,0047	20,5592	6,8423	268,72	4,308	-0,51

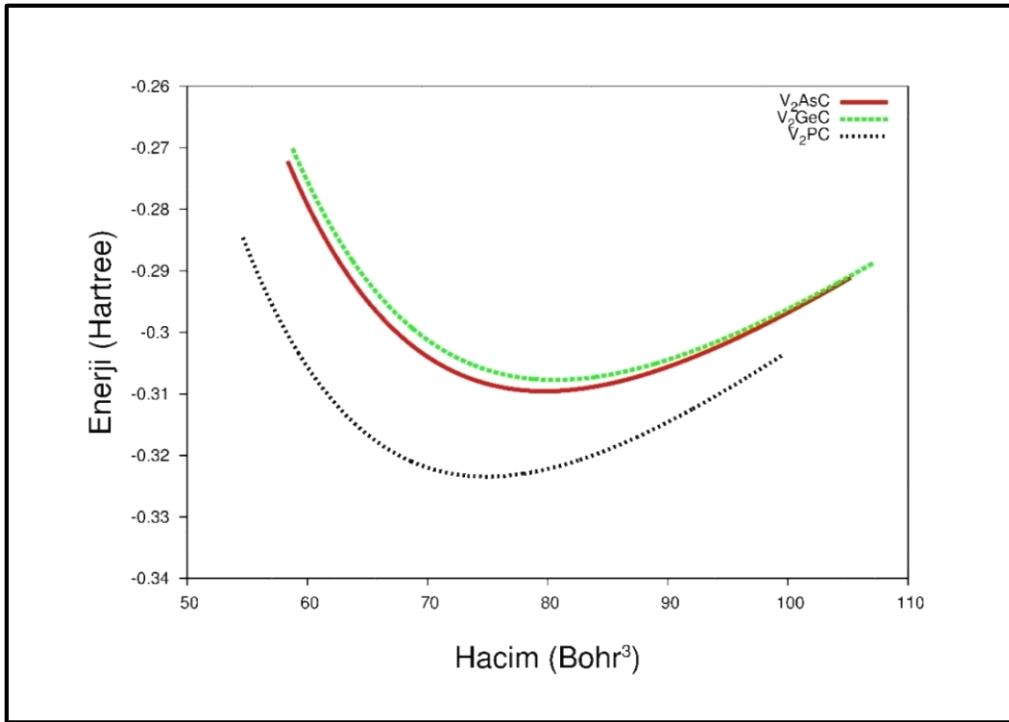
Hesaplanan örgü sabitleri  $a(A^\circ)$ ,  $c(A^\circ)$  ve  $c/a$  oranı deneysel ve teorik değerlerle uyum içerisindedir.  $V_2AsC$  bileşiği için hesaplanan  $a(A^\circ)$  ve  $c(A^\circ)$  değerleri; teori [14] ile, deneysel [19,21] de hesaplanan değerler ile uyumludur.  $V_2GeC$  bileşiği için hesaplanan  $a(A^\circ)$  ve  $c(A^\circ)$  değerleri; teori [5,12-13] de deneysel [4,17-21] de hesaplanan değerler ile uyumludur.  $V_2PC$  bileşiği için hesaplanan  $a(A^\circ)$ ,  $c(A^\circ)$  ve  $c/a$  oranı değerleri; teori [14-16] ile uyumludur.

Hesaplanan bulk modülü  $V_2AsC$  bileşiği için teori [22] da S.E. Lofland ve arkadaşları tarafından (WIEN2K) ile hesaplanan değer ile uyumludur.  $V_2GeC$  bileşiği için bulk modülü teori [5,13, 20] değerden yaklaşık %15-17 fazla, teori [4] değerden yaklaşık %39 fazla, deneysel [17] değerden yaklaşık %35 fazla, teori [12] değer ile uyumlu bulundu.  $V_2PC$  bileşiği için bulk modülü teori [14-15] değerden yaklaşık %6 fazla bulundu. Bulk modülünün birinci türevinin  $V_2GeC$  bileşiği için teori [5,13] değer ile  $V_2PC$  bileşiği için teori [14-15] değer ile uyumlu olduğu görüldü. Tüm bu farklılıklar kullanılan programlardan veya yaklaşımlardan kaynaklanıyor olabilir. n=2 ve 3 için incelenen bileşiklerin alfa ( $\alpha$ ) ve beta ( $\beta$ ) fazlarıyla ilgili literatürde çalışma bulunmadığından kıyaslama yapılamadı. Bu kristal yapılar bilindiği kadarıyla ilk kez bu çalışmada incelendi.

Oluşum entalpileri  $\beta$ - $V_3AsC_2$ ,  $\beta$ - $V_3GeC_2$ ,  $\beta$ - $V_3PC_2$  alaşımları için pozitif değerli diğer yapılar için negatif değerli bulundu. Oluşum entalpisinin negatif olması yapının kararlı olduğunu ve sentezlenebilir olduğunu gösterir. İlerleyen kısımlarda kararsız bulunan yapıların mekanik kararlılık şartlarını da sağlamadığı gösterilerek bilginin doğruluğu desteklendi. Tüm alaşımlar için oluşum entalpi değerleri ilk defa bu çalışmada hesaplandığı için elde edilen sonuçlar başka değerlerle karşılaştırılmadı.

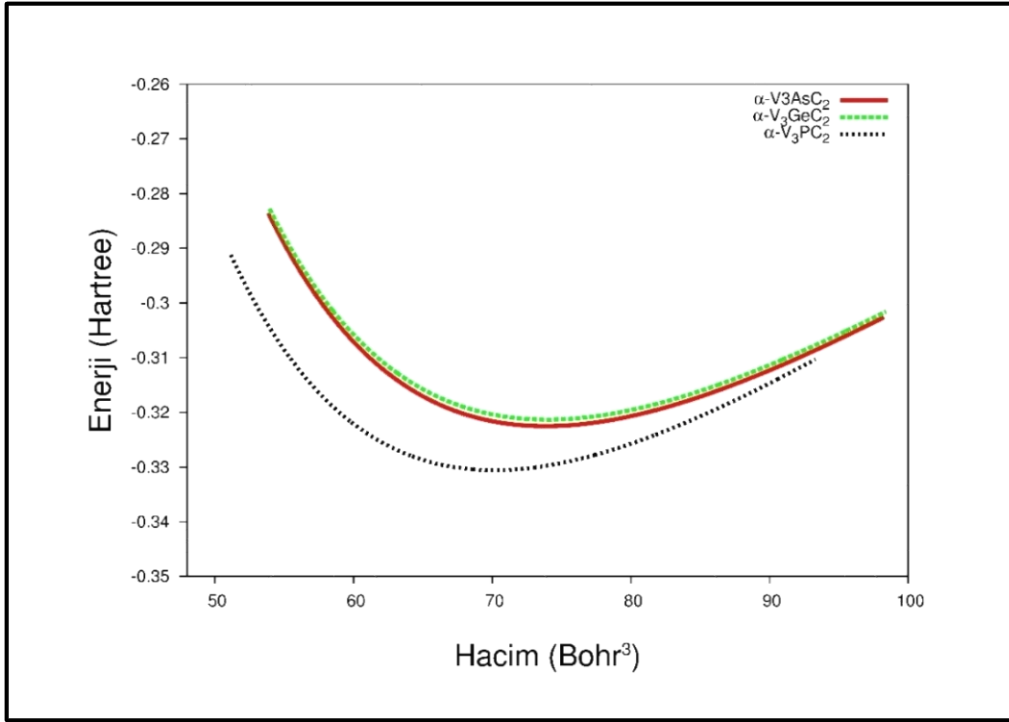


İncelenen tüm bileşiklerin örgü sabitlerine karşılık enerji-hacim, basınç-hacim, entalpi-basınç eğrileri incelendi. Termodinamik bir değişken olan basınç, katılarda atomlar arası mesafelerin kontrollü bir şekilde değiştirilmesine olanak sağlar. Basınç arttıkça, yapının moleküler şekli ve yönelimleri yavaşça bozulur ve atomlar küçük yer değiştirmelerle olası geçiş yapacağı faza hazırlık yaparlar. Bu küçük yer değiştirmeler genellikle tersinirdir ve kararlı faz ile geçiş yapılan fazın atomik pozisyonları arasında uyumluluğu sağlar. Basınç altındaki bu yapısal değişiklikler XRD çalışmaları ile gözlenebileceği gibi, geçiş basınçları teorik olarak ab-initio yöntemlerle de belirlenebilir [41]. Bu tez çalışmasında yapıların  $\alpha$  fazı ve  $\beta$  fazı arasındaki muhtemel faz geçiş basınçları ve hacim azalması değerleri, Enerji-Hacim, Basınç-Hacim ve Entalpi- Basınç eğrileri yardımıyla incelendi. Fakat  $\alpha$  fazı ile  $\beta$  fazı arasında uygun geçiş basıncı gözlenemediğinden çalışmada yalnızca enerji-hacim grafiklerine yer verildi.



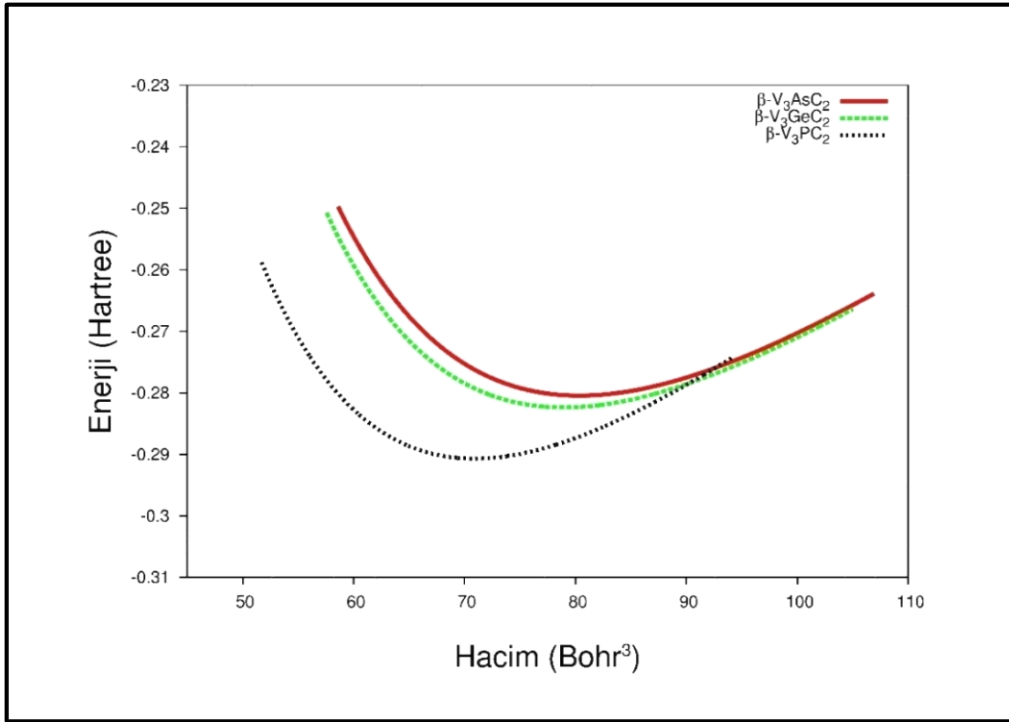
Şekil 8. 1. V<sub>2</sub>AsC, V<sub>2</sub>GeC ve V<sub>2</sub>PC bileşiklerinin hekzagonal yapıda enerji-hacim grafikleri

$n=1$  için incelenen V<sub>2</sub>AsC, V<sub>2</sub>GeC ve V<sub>2</sub>PC alaşımları kendi aralarında kıyaslandığında minimum noktası en düşük olan Şekil8.1'de görüldüğü üzere V<sub>2</sub>PC alaşımıdır. Bu yüzden V<sub>2</sub>PC alaşımı diğer iki alaşımdan daha karardır diyebiliriz.



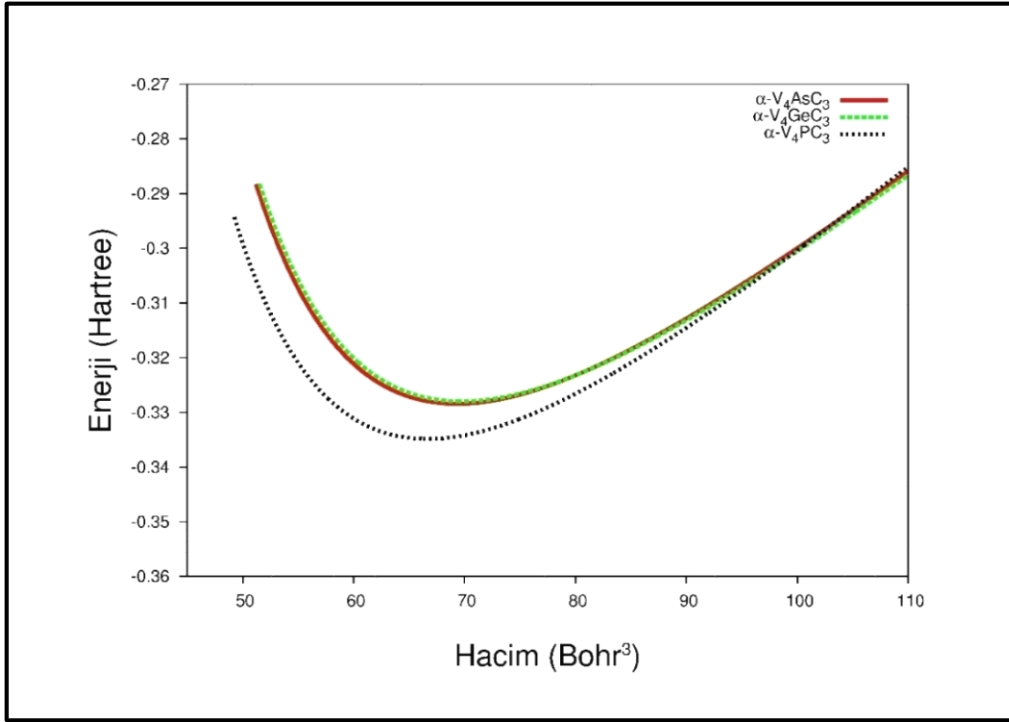
Şekil 8. 2.  $\alpha$ -V<sub>3</sub>AsC<sub>2</sub>,  $\alpha$ -V<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub> ve  $\alpha$ -V<sub>3</sub>PC<sub>2</sub> bileşiklerinin hekzagonal yapıda enerji- hacim grafikleri

n=2 alfa fazı için incelenen  $\alpha$ -V<sub>3</sub>AsC<sub>2</sub>,  $\alpha$ -V<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub> ve  $\alpha$ -V<sub>3</sub>PC<sub>2</sub> alaşımları kendi aralarında kıyaslandığında minimum noktası en düşük olan şekil 8.2.de görüldüğü üzere  $\alpha$ -V<sub>3</sub>PC<sub>2</sub> alaşımıdır. Bu yüzden  $\alpha$ -V<sub>3</sub>PC<sub>2</sub> alaşımı diğer iki alaşımdan daha kararlıdır diyebiliriz.



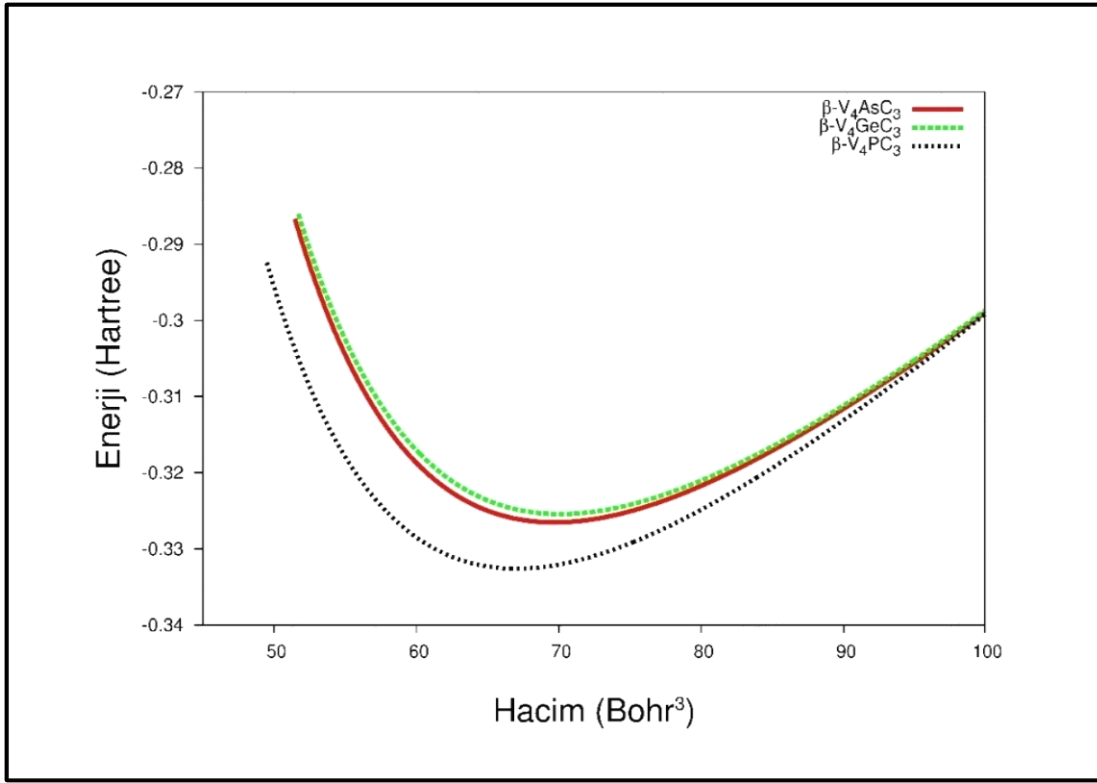
Şekil 8. 3.  $\beta$ -V<sub>3</sub>AsC<sub>2</sub>,  $\beta$ -V<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub> ve  $\beta$ -V<sub>3</sub>PC<sub>2</sub> bileşiklerinin hekzagonal yapıda enerji-hacim grafikleri

n=2 beta fazı için incelenen  $\beta$ -V<sub>3</sub>AsC<sub>2</sub>,  $\beta$ -V<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub> ve  $\beta$ -V<sub>3</sub>PC<sub>2</sub> alaşımları kendi aralarında kıyaslandığında minimum noktası en düşük olan şekil 8.3'de görüldüğü üzere  $\beta$ -V<sub>3</sub>PC<sub>2</sub> alaşımıdır. Bu yüzden  $\beta$ -V<sub>3</sub>PC<sub>2</sub> alaşımı diğer iki alaşımdan daha kararludur diyebiliriz.



Şekil 8. 4.  $\alpha$ -V<sub>4</sub>AsC<sub>3</sub>,  $\alpha$ -V<sub>4</sub>GeC<sub>3</sub> ve  $\alpha$ -V<sub>4</sub>PC<sub>3</sub> bileşiklerinin hekzagonal yapıda enerji-hacim grafikleri

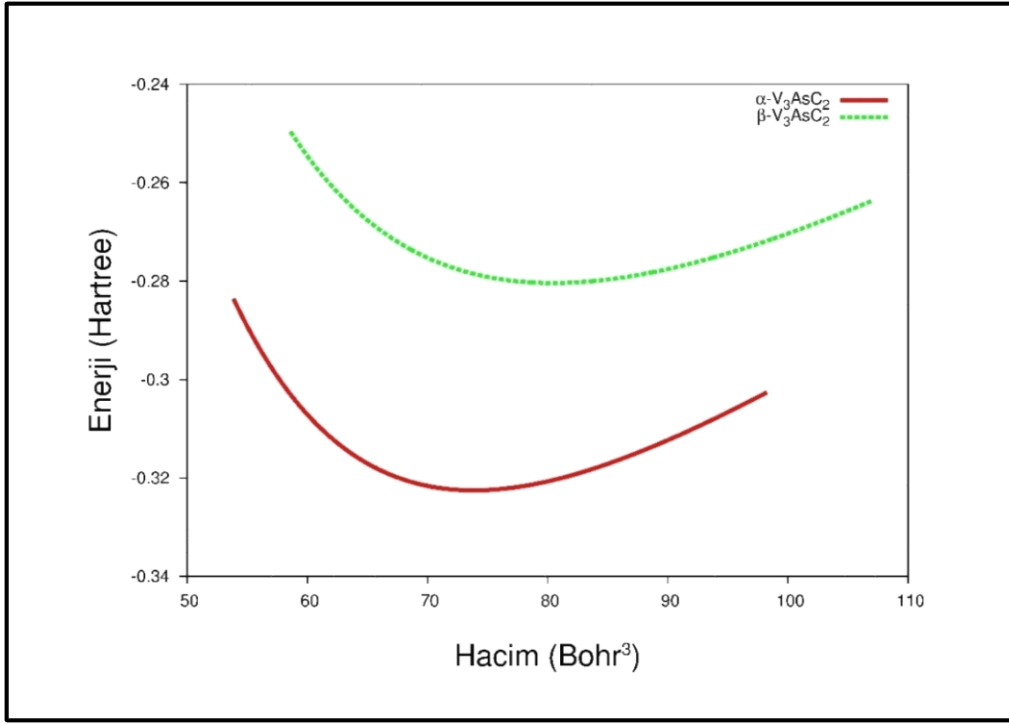
n=3 alfa fazı için incelenen  $\alpha$ -V<sub>4</sub>AsC<sub>3</sub>,  $\alpha$ -V<sub>4</sub>GeC<sub>3</sub> ve  $\alpha$ -V<sub>4</sub>PC<sub>3</sub> alaşımları kendi aralarında kıyaslandığında minimum noktası en düşük olan şekil 8.4'de görüldüğü üzere  $\alpha$ -V<sub>4</sub>PC<sub>3</sub> alaşımınınıdır. Bu yüzden  $\alpha$ -V<sub>4</sub>PC<sub>3</sub> alaşımı diğer iki alaşımdan daha kararludur diyebiliriz.



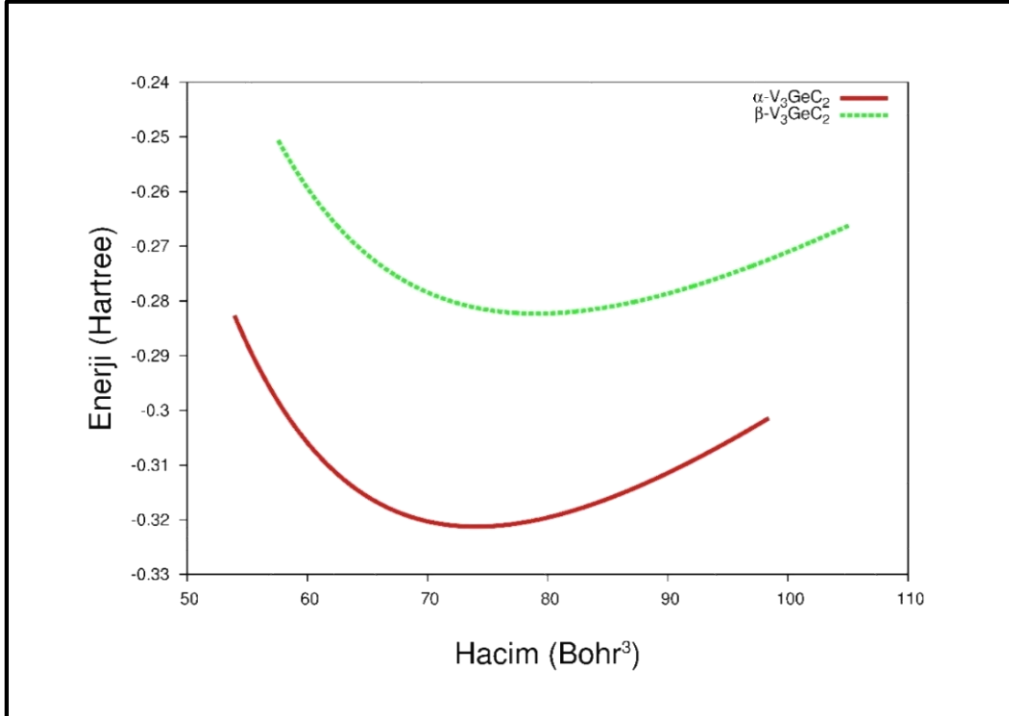
Şekil 8. 5.  $\beta$ -V<sub>4</sub>AsC<sub>3</sub>,  $\beta$ -V<sub>4</sub>GeC<sub>3</sub> ve  $\beta$ -V<sub>4</sub>PC<sub>3</sub> bileşiklerinin hekzagonal yapıda enerji-hacim grafikleri

n=3 beta fazı için incelenen  $\beta$ -V<sub>4</sub>AsC<sub>3</sub>,  $\beta$ -V<sub>4</sub>GeC<sub>3</sub> ve  $\beta$ -V<sub>4</sub>PC<sub>3</sub> alaşımları kendi aralarında kıyaslandığında minimum noktası en düşük olan şekil 8.5'de görüldüğü üzere  $\beta$ -V<sub>4</sub>PC<sub>3</sub> alaşımıdır. Bu yüzden  $\beta$ -V<sub>4</sub>PC<sub>3</sub> alaşımını diğer iki alaşımdan daha kararludur diyebiliriz.

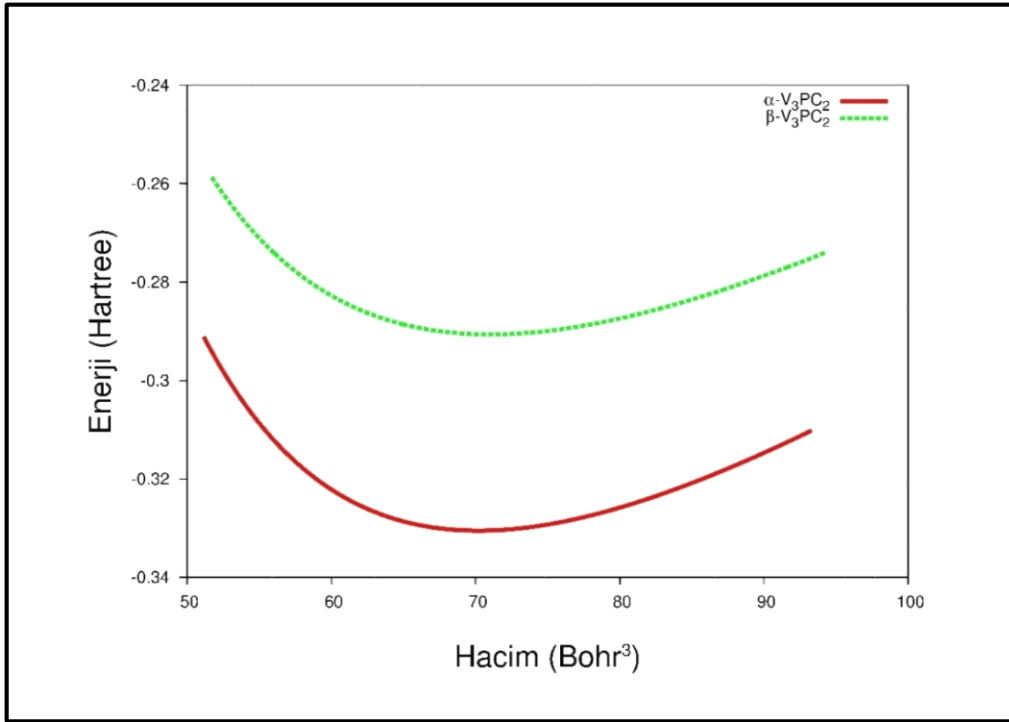
n=2 ve 3 için bileşiklerin  $\alpha$  ve  $\beta$  fazlarının enerji-hacim grafikleri çizildiğinde  $\alpha$  fazlarının  $\beta$  fazından daha kararlı olduğu görüldü.



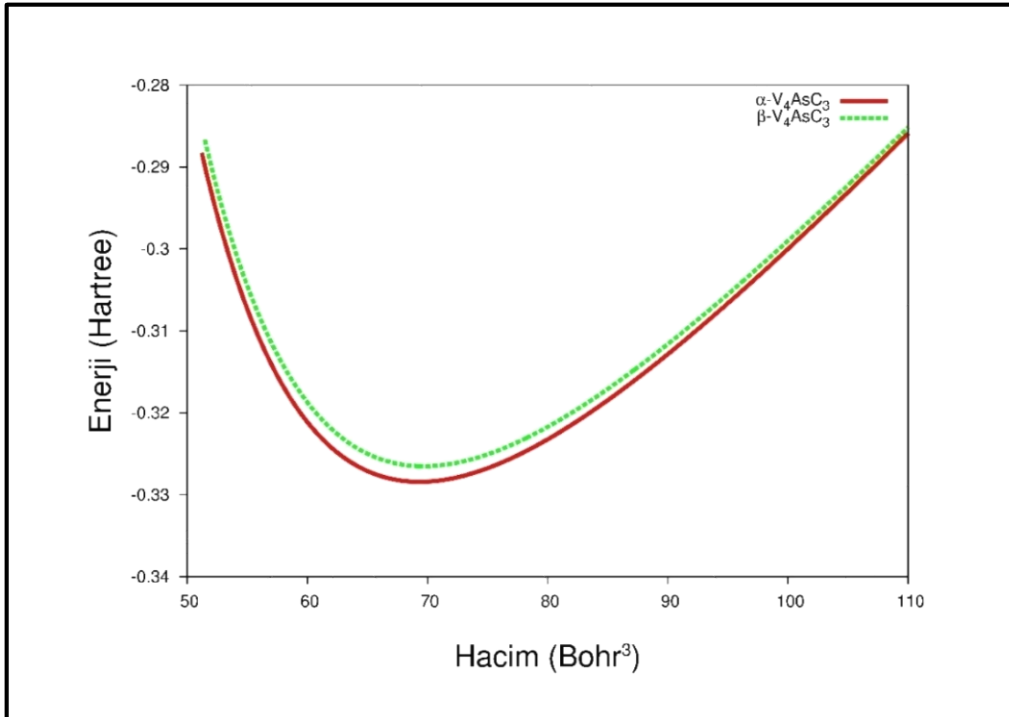
Şekil 8. 6.  $\alpha$ -V<sub>3</sub>AsC<sub>2</sub> ve  $\beta$ -V<sub>3</sub>AsC<sub>2</sub> fazlarına ait enerji-hacim grafiği



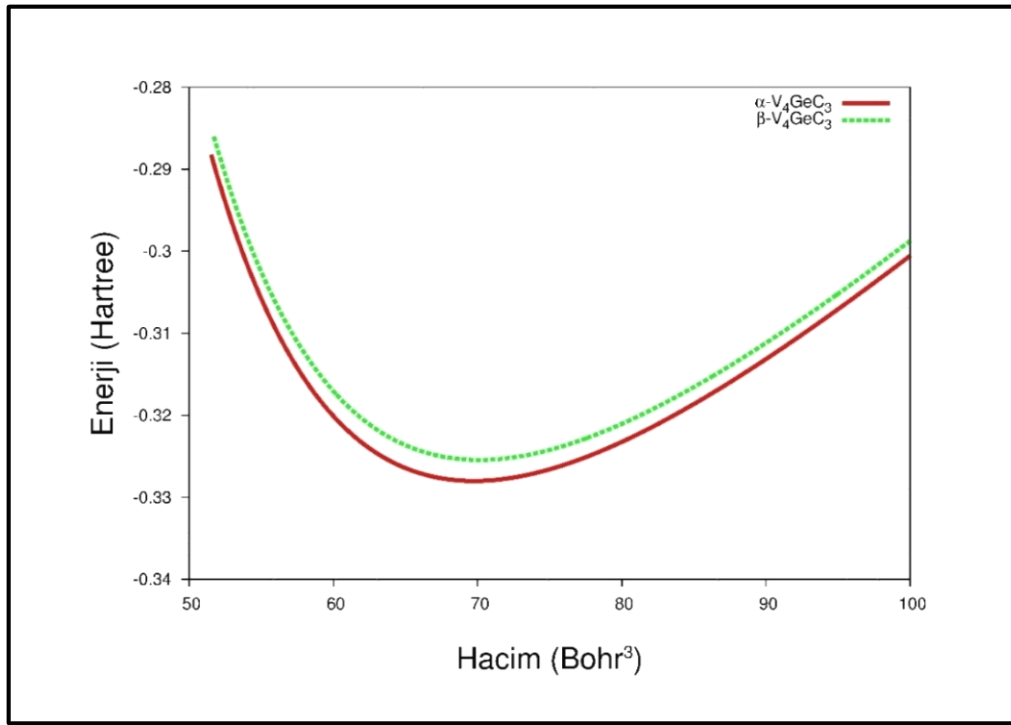
Şekil 8. 7.  $\alpha$ -V<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub> ve  $\beta$ -V<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub> fazlarına ait enerji-hacim grafiği



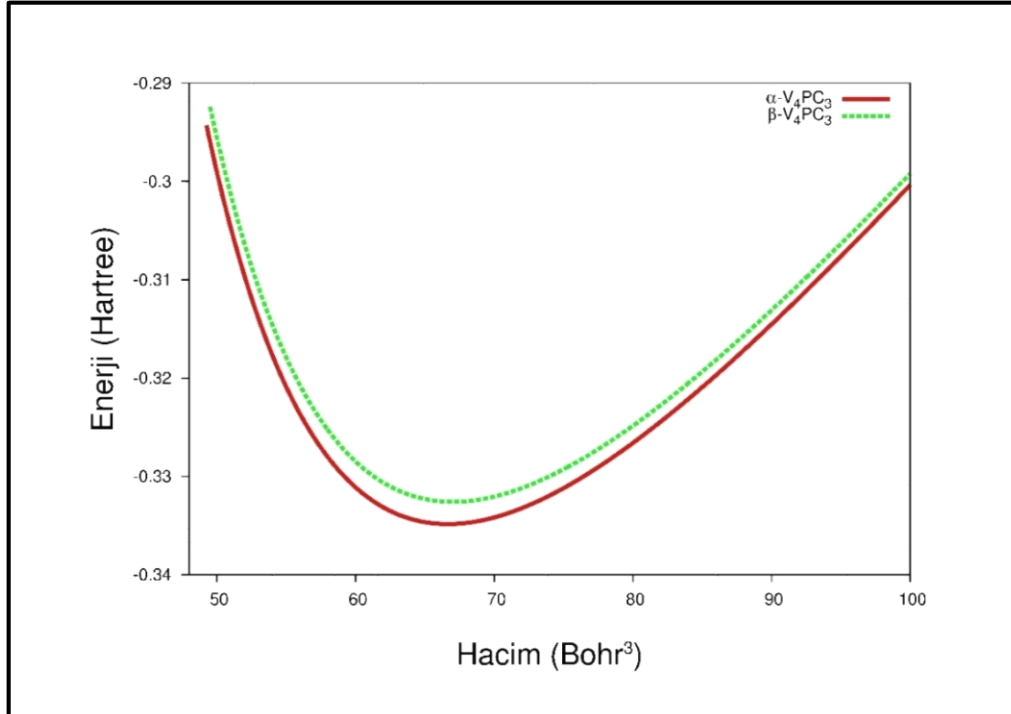
Şekil 8. 8.  $\alpha$ -V<sub>3</sub>PC<sub>2</sub> ve  $\beta$ -V<sub>3</sub>PC<sub>2</sub> fazlarına ait enerji-hacim grafiği



Şekil 8. 9.  $\alpha$ -V<sub>4</sub>AsC<sub>3</sub> ve  $\beta$ -V<sub>4</sub>AsC<sub>3</sub> fazlarına ait enerji-hacim grafiği



Şekil 8. 10.  $\alpha$ -V<sub>4</sub>GeC<sub>3</sub> ve  $\beta$ -V<sub>4</sub>GeC<sub>3</sub> fazlarına ait enerji-hacim grafiği



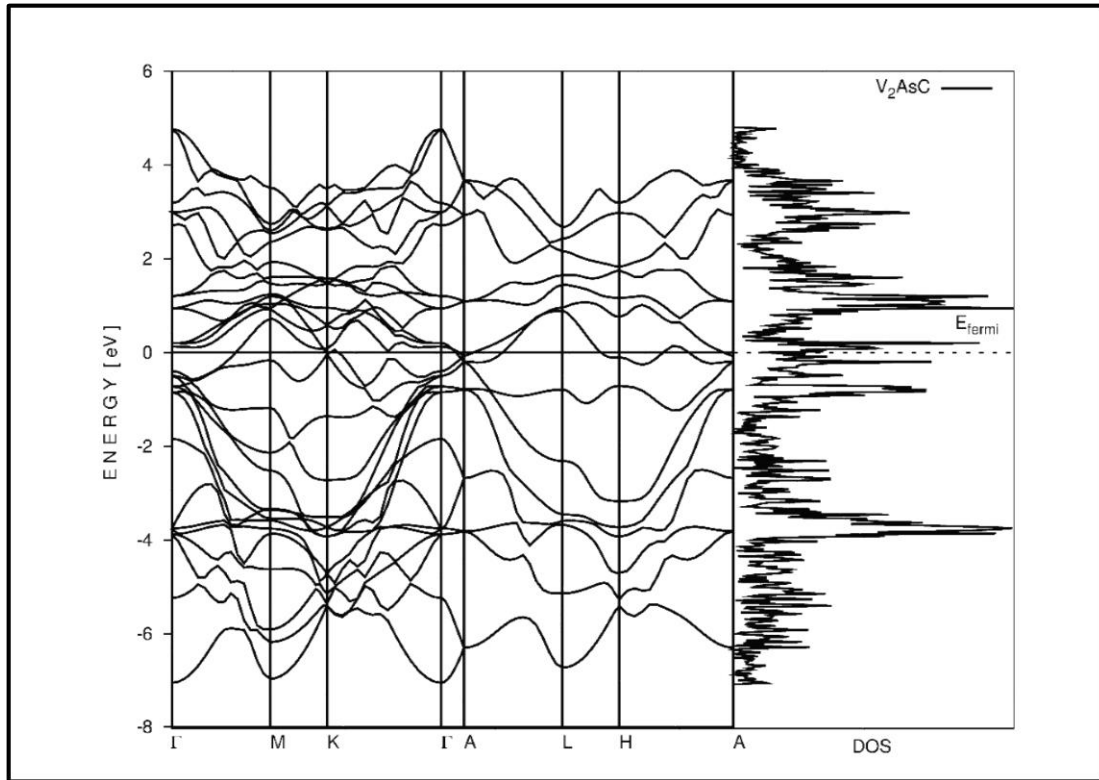
Şekil 8. 11.  $\alpha$ -V<sub>4</sub>PC<sub>3</sub> ve  $\beta$ -V<sub>4</sub>PC<sub>3</sub> fazlarına ait enerji-hacim grafiği



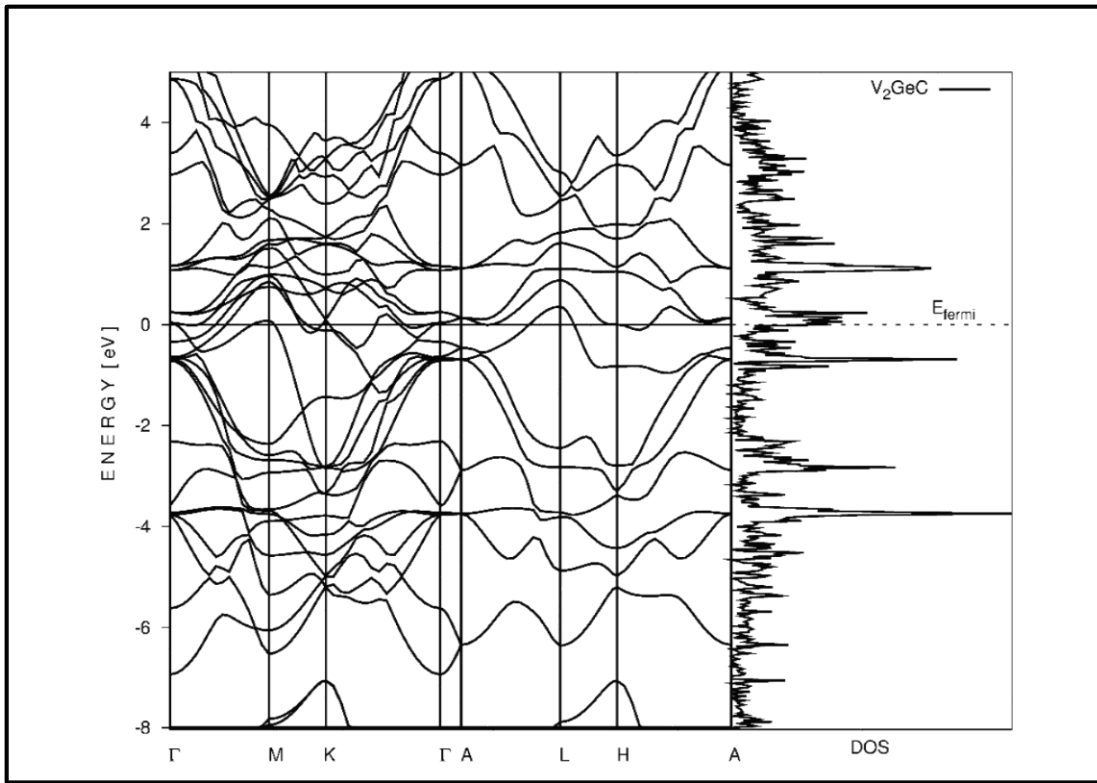
## 8.2. Elektronik Özellikler ve Bant Yapılarının Hesaplanması

### 8.2.1. Bant yapıları ve durum yoğunluğu (DOS) eğrileri

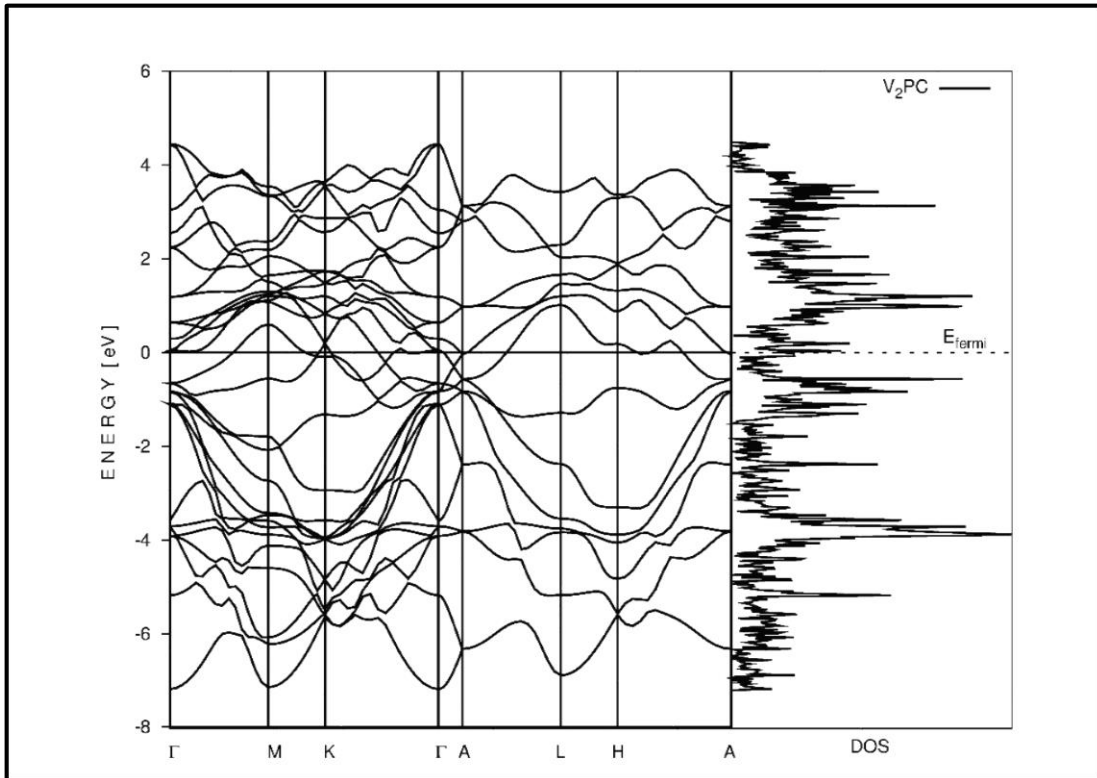
Çalışılan tüm bileşikler için denge konumunda elde edilen örgü sabitleri kullanılarak yüksek simetri noktalarına karşılık gelen elektronik bant yapıları ve durum yoğunluk eğrileri elde edildi. Tüm alaşımlar için Fermi seviyesi sıfır alındı. Tüm bileşiklerde bant yapısı DOS grafiği ile uyum içindedir. Tüm bileşikler için bant eğrilerinde iletkenlik bandının minimumu ile valans bandının maksimumu çakıştığı için bileşikler metalik karaktere sahiptir.



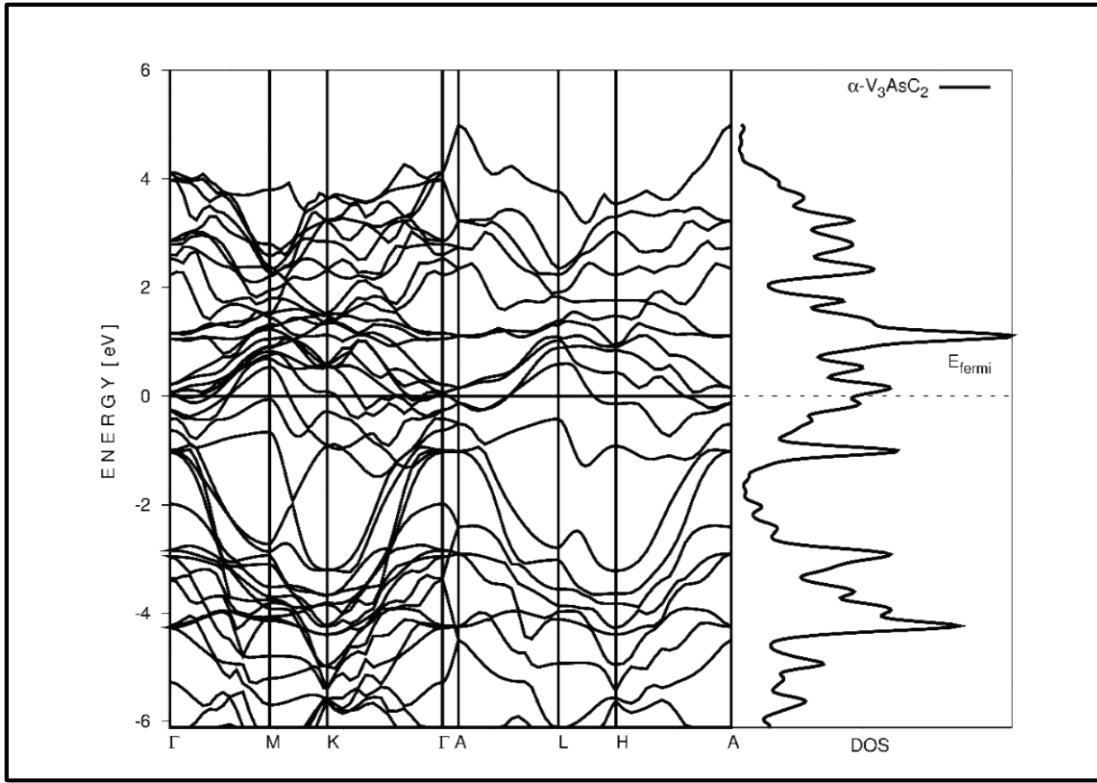
Şekil 8.12. V<sub>2</sub>AsC için bant yapısı ve durum yoğunluğu



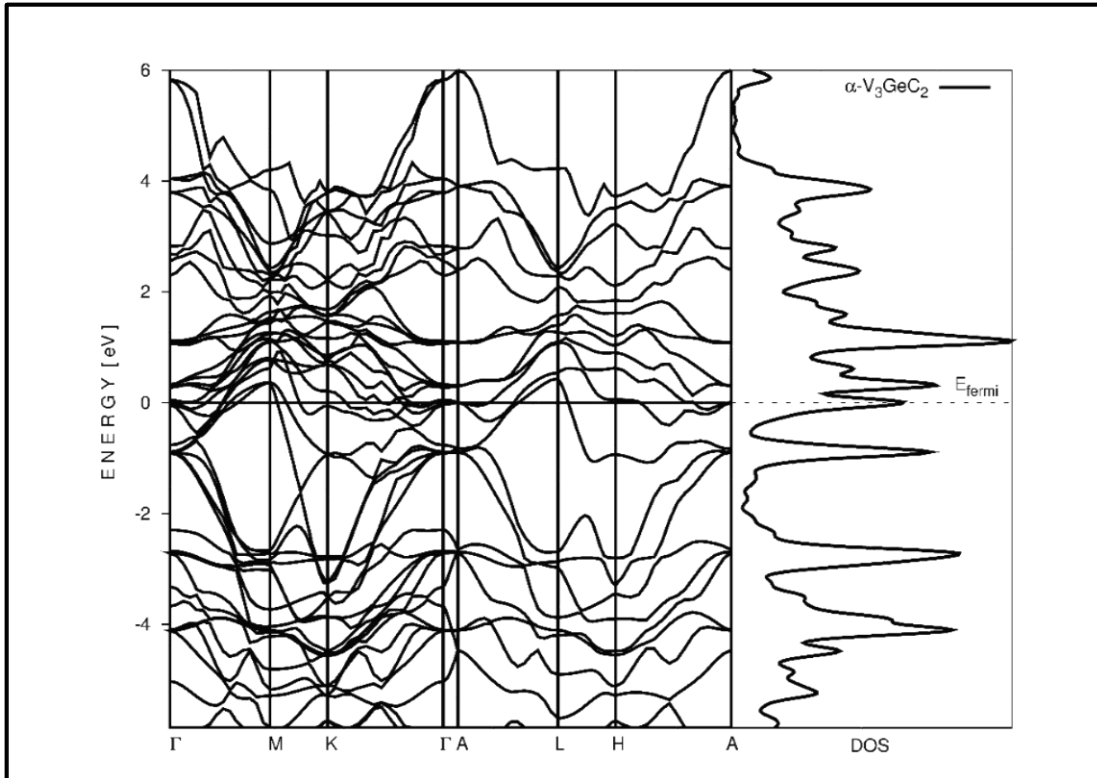
Şekil 8.13. V<sub>2</sub>GeC için bant yapısı ve durum yoğunluğu



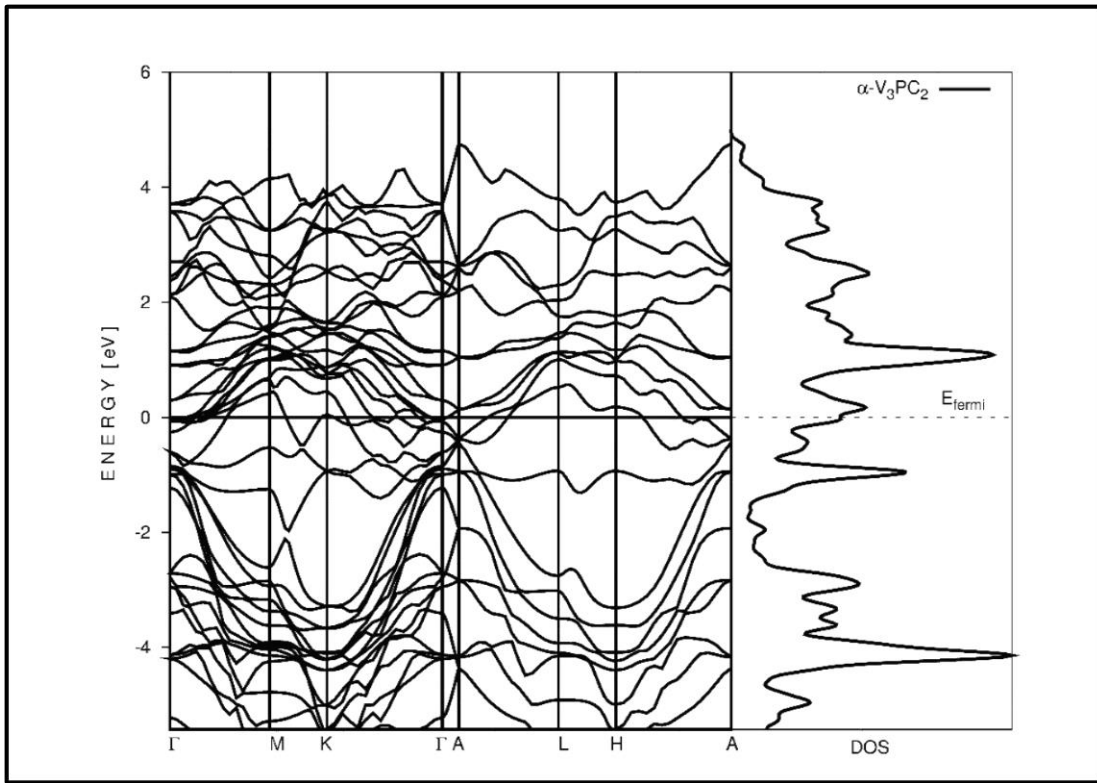
Şekil 8.13. V<sub>2</sub>PC için bant yapısı ve durum yoğunluğu



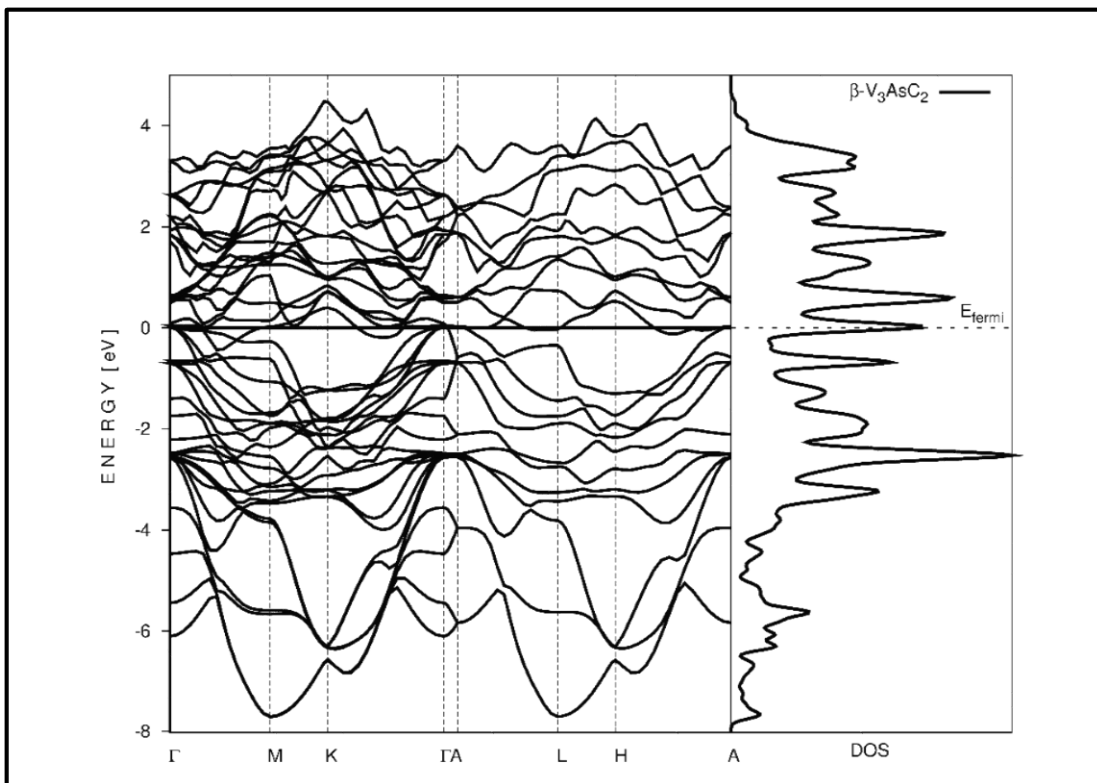
Şekil 8.15.  $\alpha$ - $V_3AsC_2$  için bant yapısı ve durum yoğunluğu



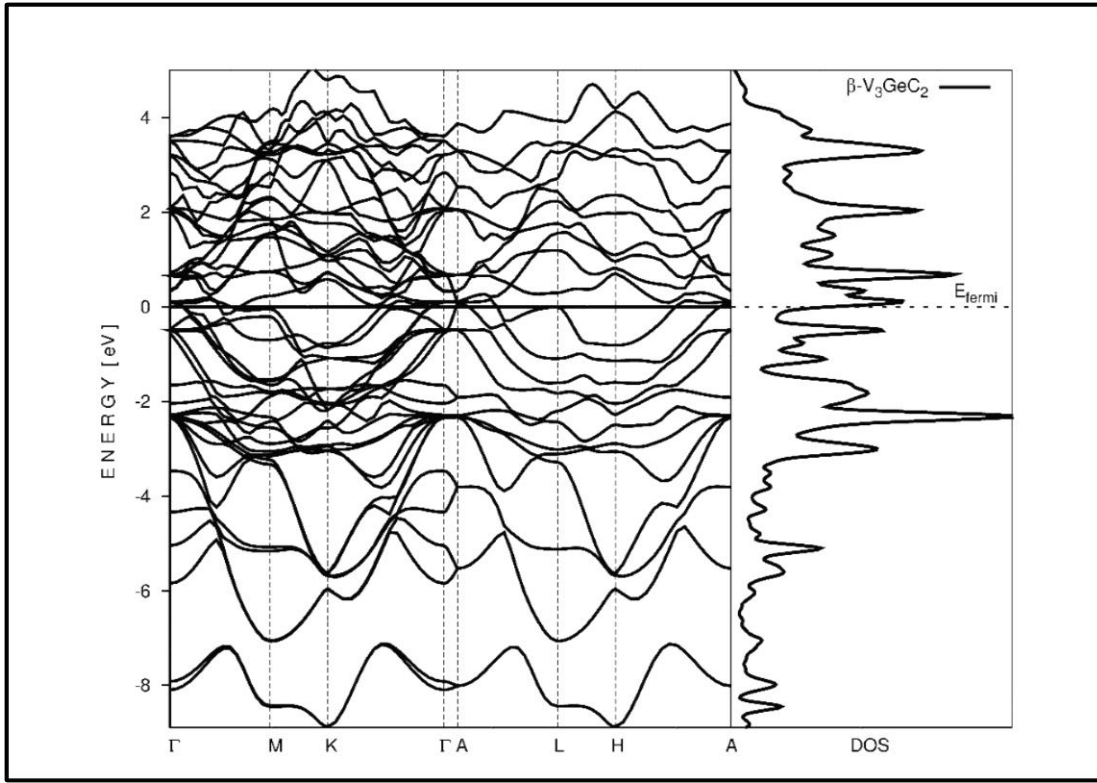
Şekil 8.17.  $\alpha$ - $V_3GeC_2$  için bant yapısı ve durum yoğunluğu



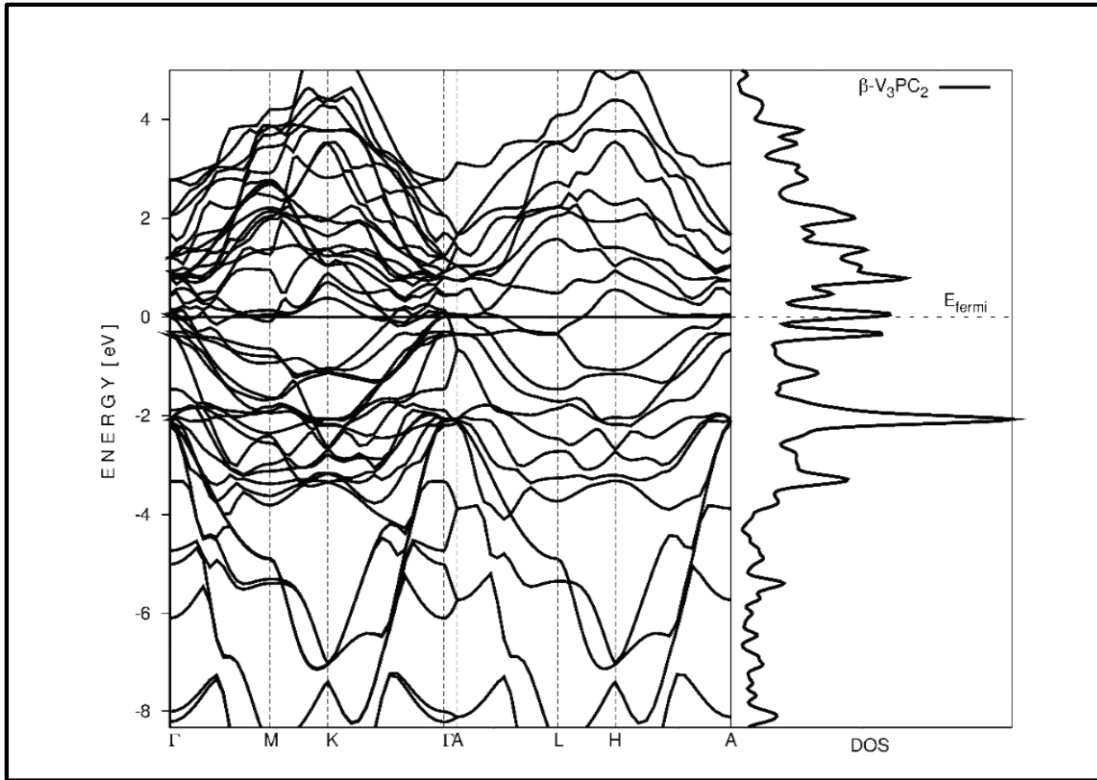
Şekil 8.19.  $\alpha$ - $V_3PC_2$  için bant yapısı ve durum yoğunluğu



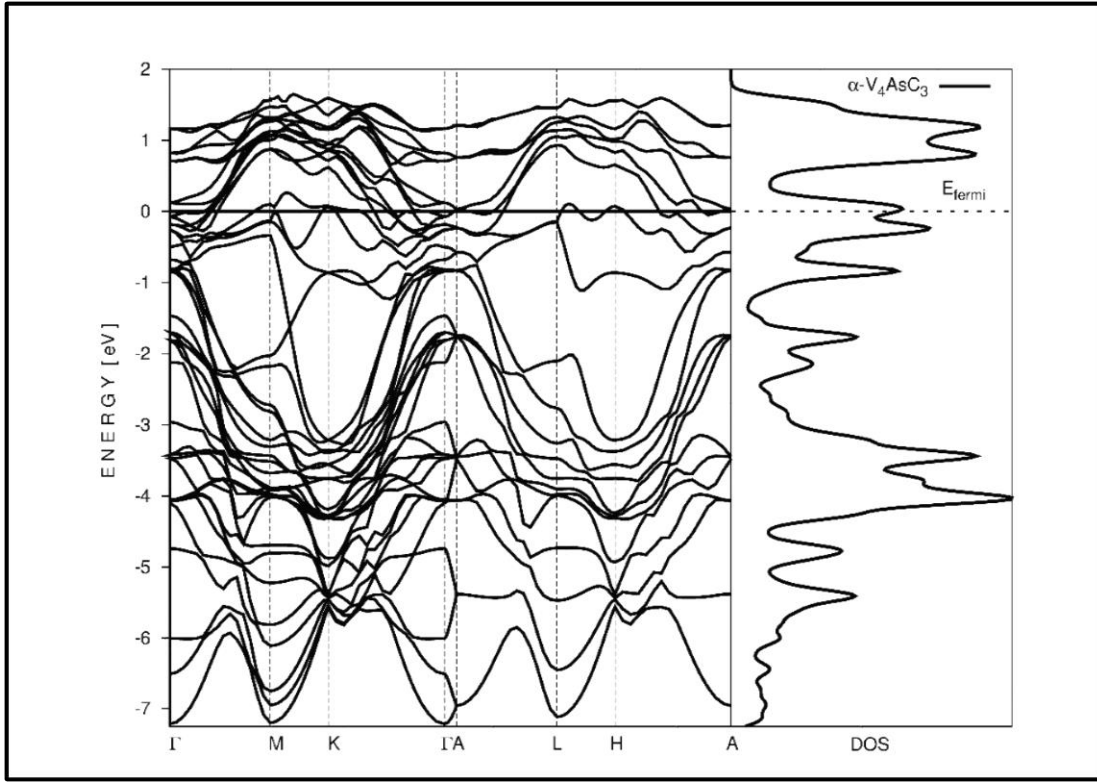
Şekil 8.16.  $\beta$ - $V_3AsC_2$  için bant yapısı ve durum yoğunluğu



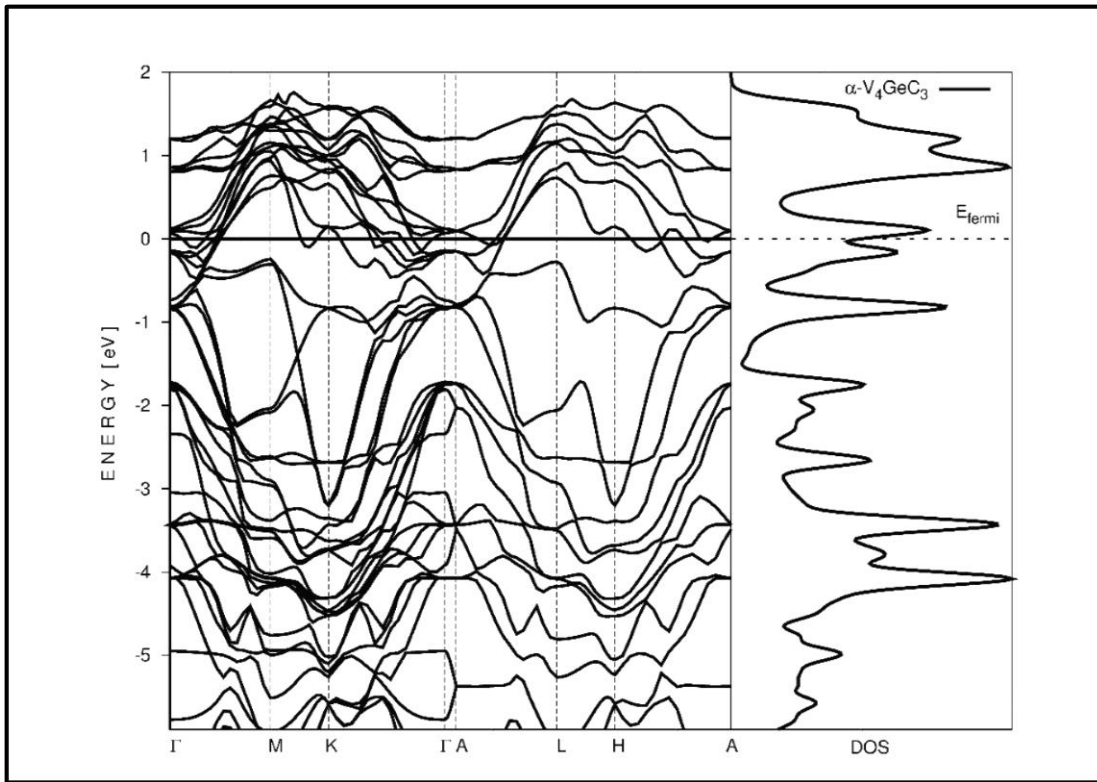
Şekil 8.18.  $\beta$ - $V_3GeC_2$  için bant yapısı ve durum yoğunluğu



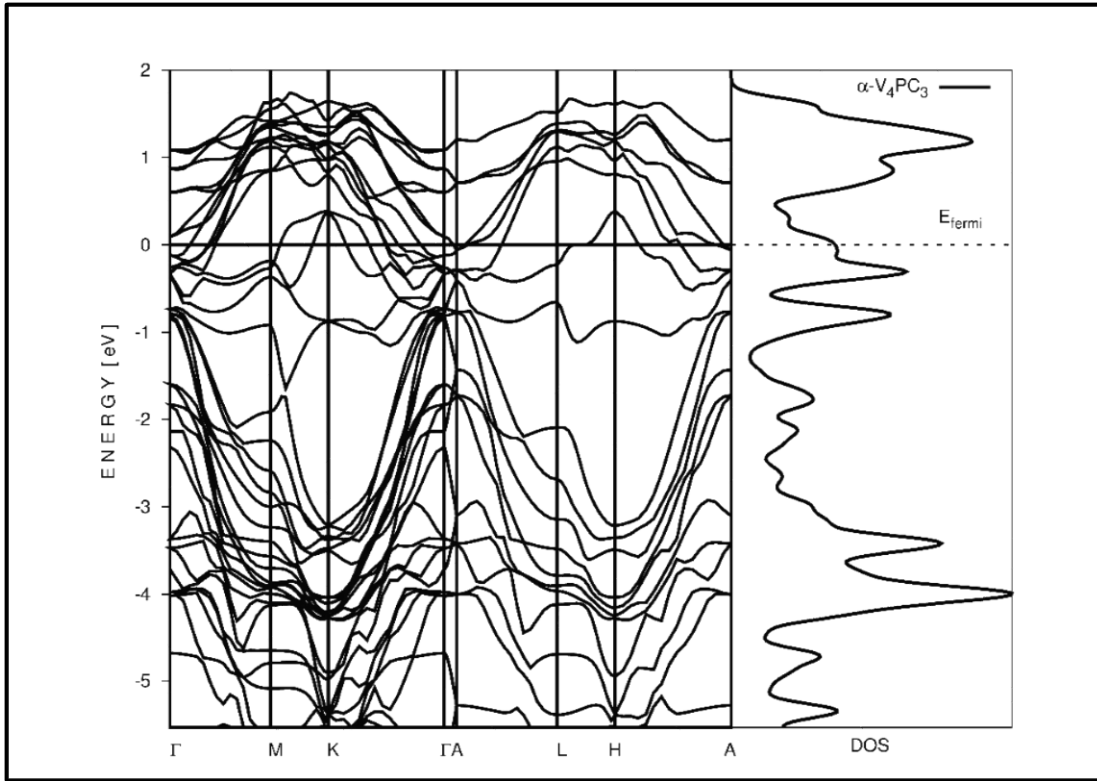
Şekil 8.20.  $\beta$ - $V_3PC_2$  için bant yapısı ve durum yoğunluğu



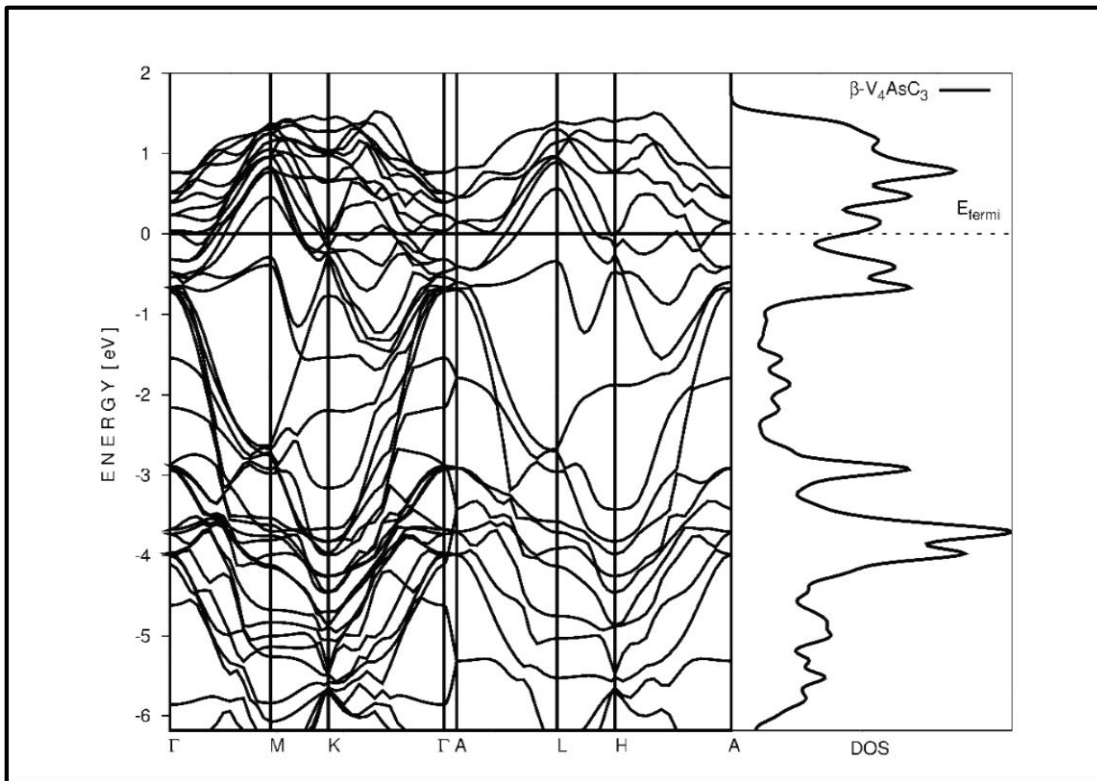
Şekil 8.21.  $\alpha$ - $V_4AsC_3$  için bant yapısı ve durum yoğunluğu



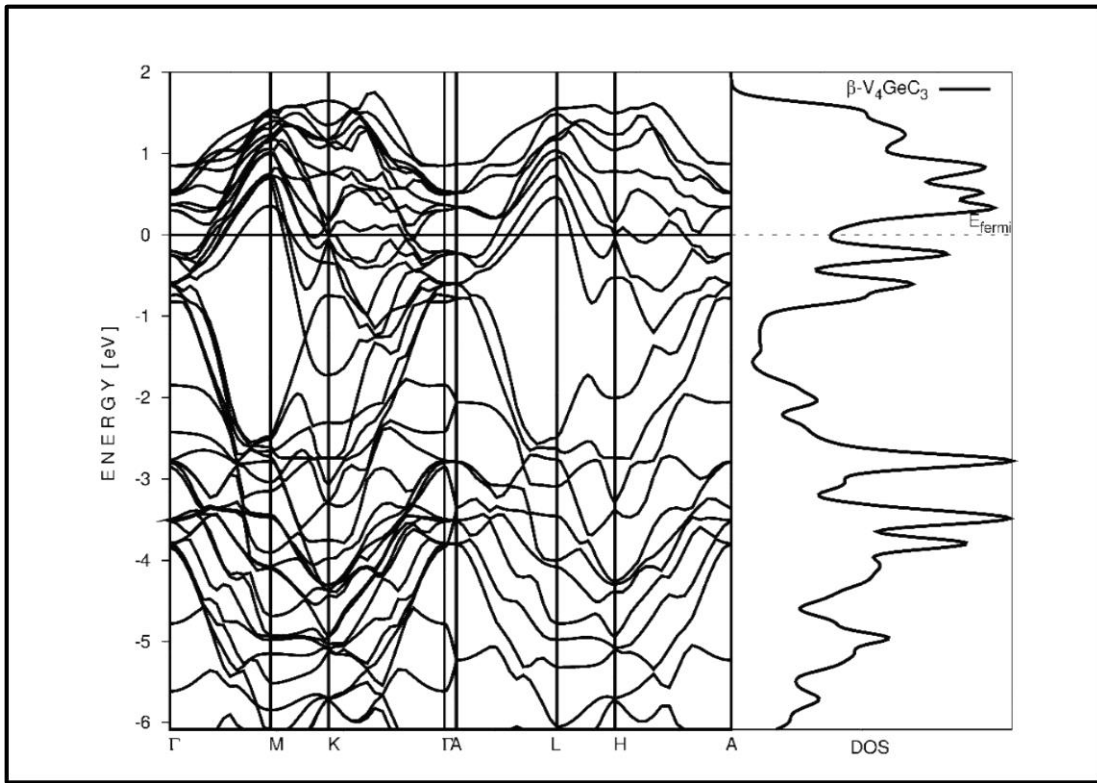
Şekil 8.23.  $\alpha$ - $V_4GeC_3$  için bant yapısı ve durum yoğunluğu



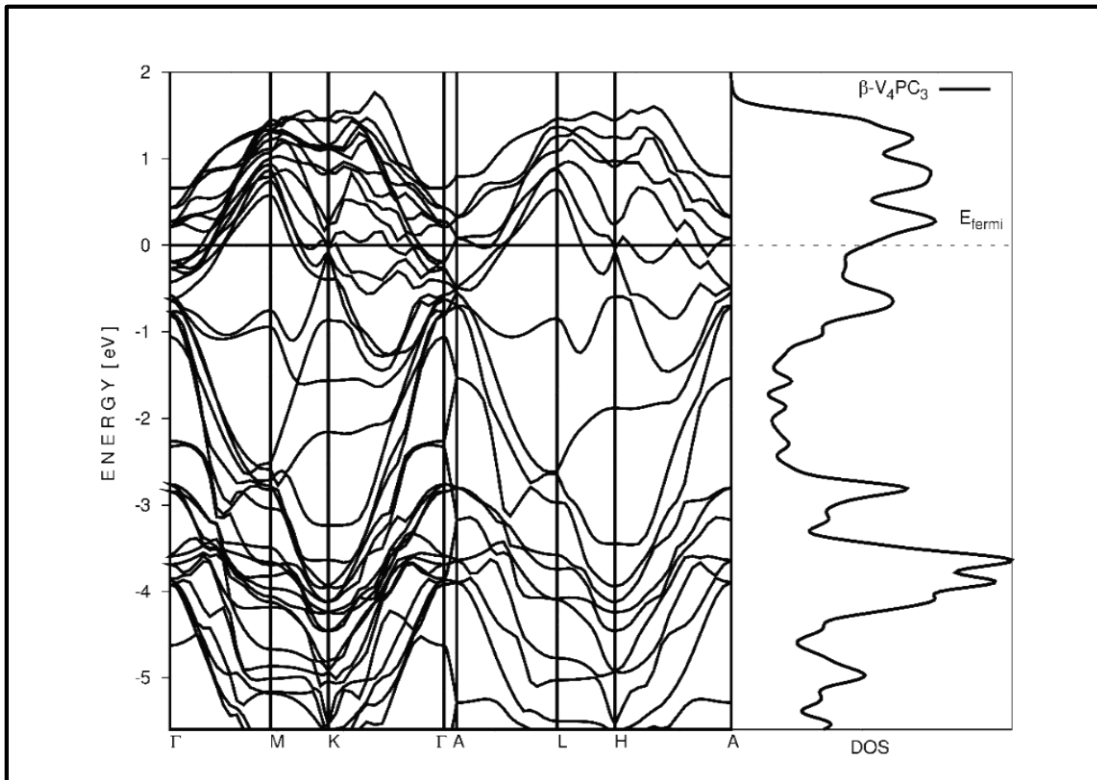
Şekil 8.25.  $\alpha$ - $V_4PC_3$  için bant yapısı ve durum yoğunluğu



Şekil 8.22.  $\beta$ - $V_4AsC_3$  için bant yapısı ve durum yoğunluğu



Şekil 8.24.  $\beta\text{-V}_4\text{GeC}_3$  için bant yapısı ve durum yoğunluğu

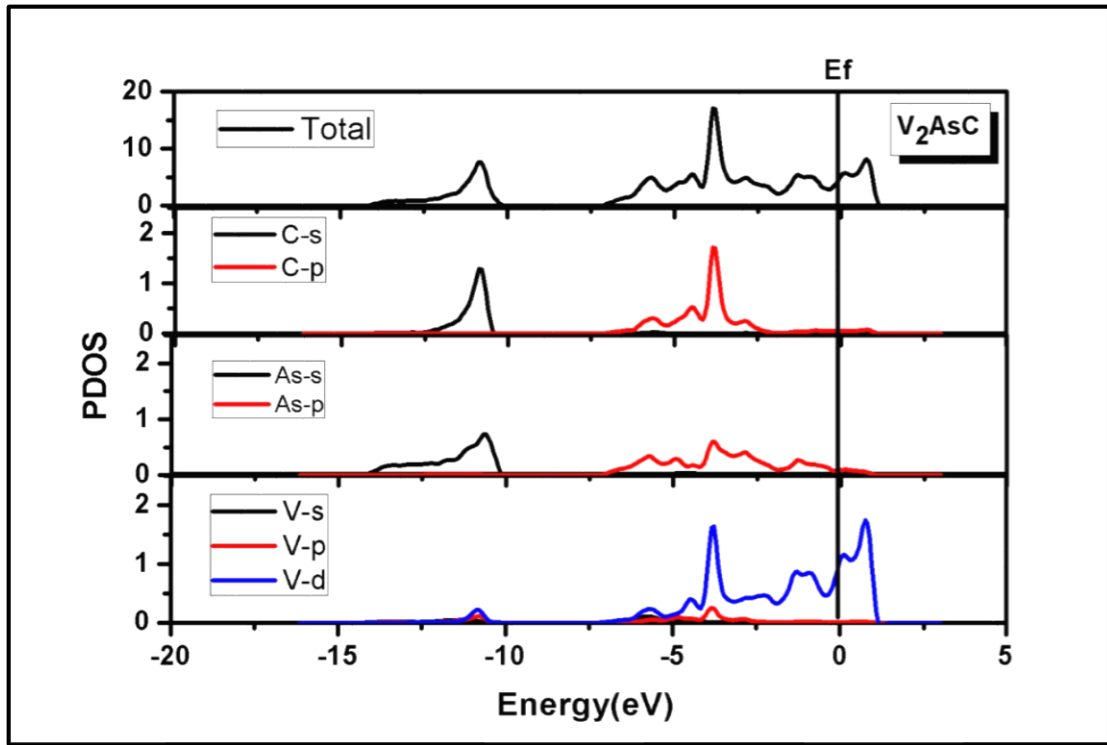


Şekil 8.26.  $\beta\text{-V}_4\text{PC}_3$  için bant yapısı ve durum yoğunluğu

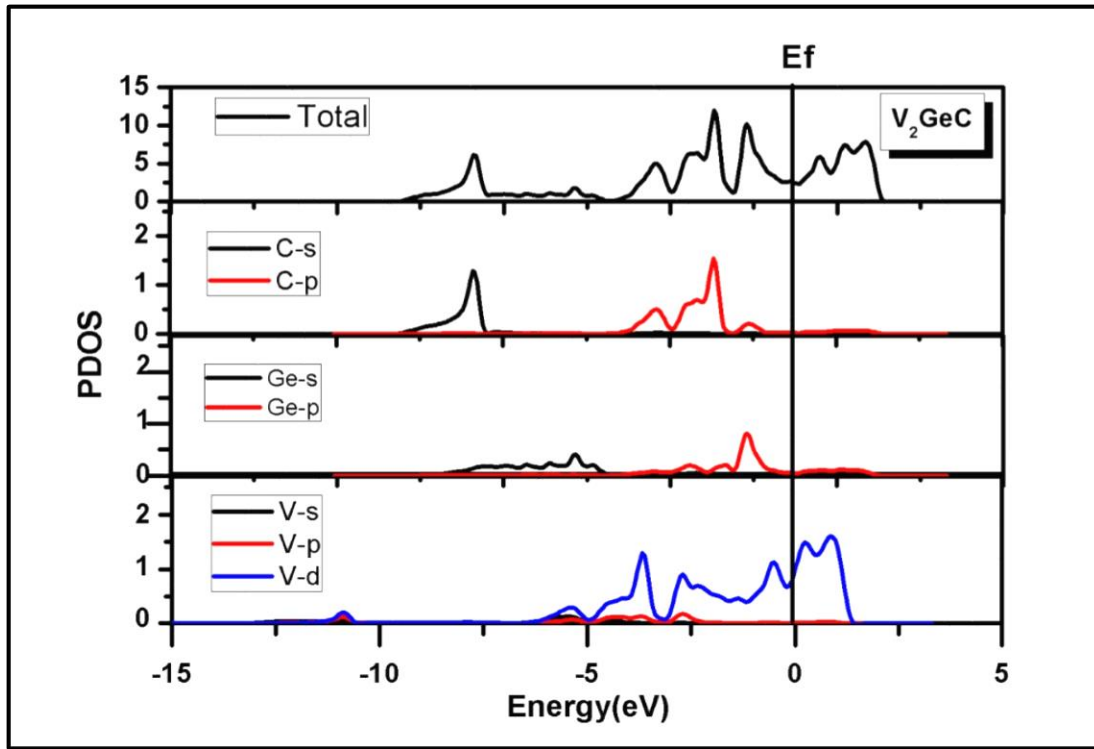


### 8.2.2. Toplam ve kısmi durum yoğunluğu (DOS) eğrileri

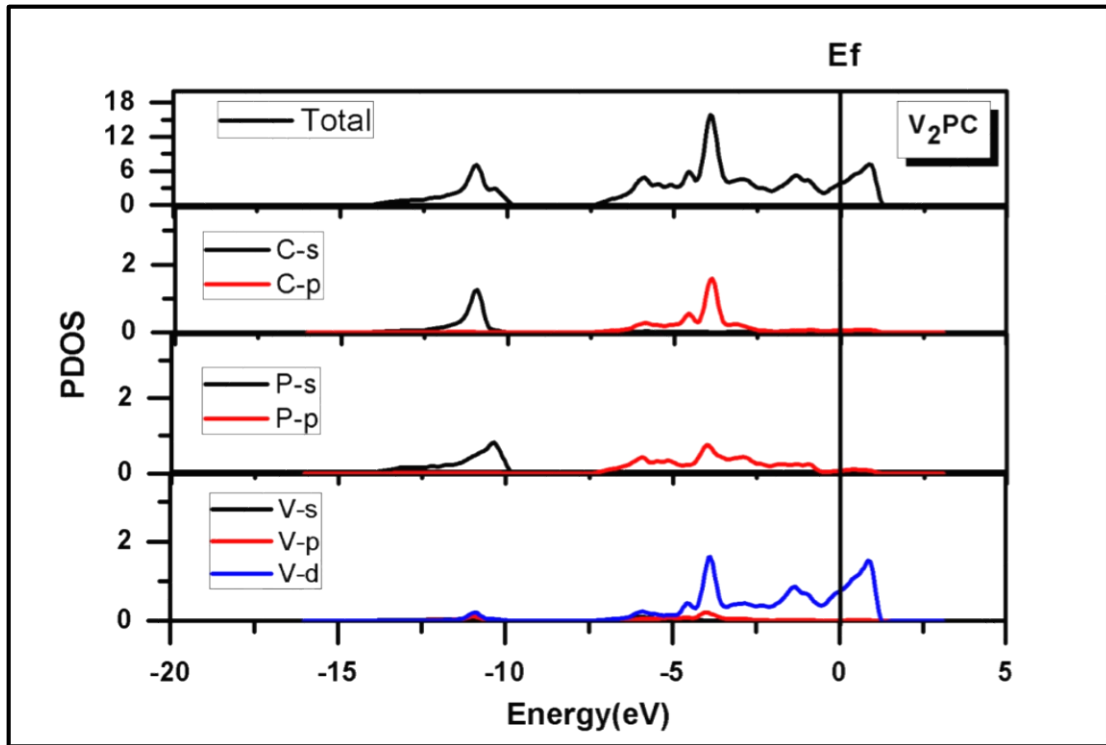
Denge konumunda elde edilen örgü sabitlerinden yararlanarak, bileşikleri oluşturan elementlerin ayrı ayrı *s*, *p* ve *d* orbitallerinden durum yoğunluğuna gelen katkıları ve bileşik durumundaki toplam durum yoğunluğunu görmek mümkündür. Çalışılan tüm bileşikler için toplam ve kısmi durum yoğunluğu (PDOS) eğrileri aşağıda verilmiştir. Grafiklerde Fermi enerji seviyesi sıfır noktasından çizilen dikey bir çizgiyle gösterildi.



Şekil 8.27.  $V_2AsC$  için toplam ve kısmi durum yoğunluğu



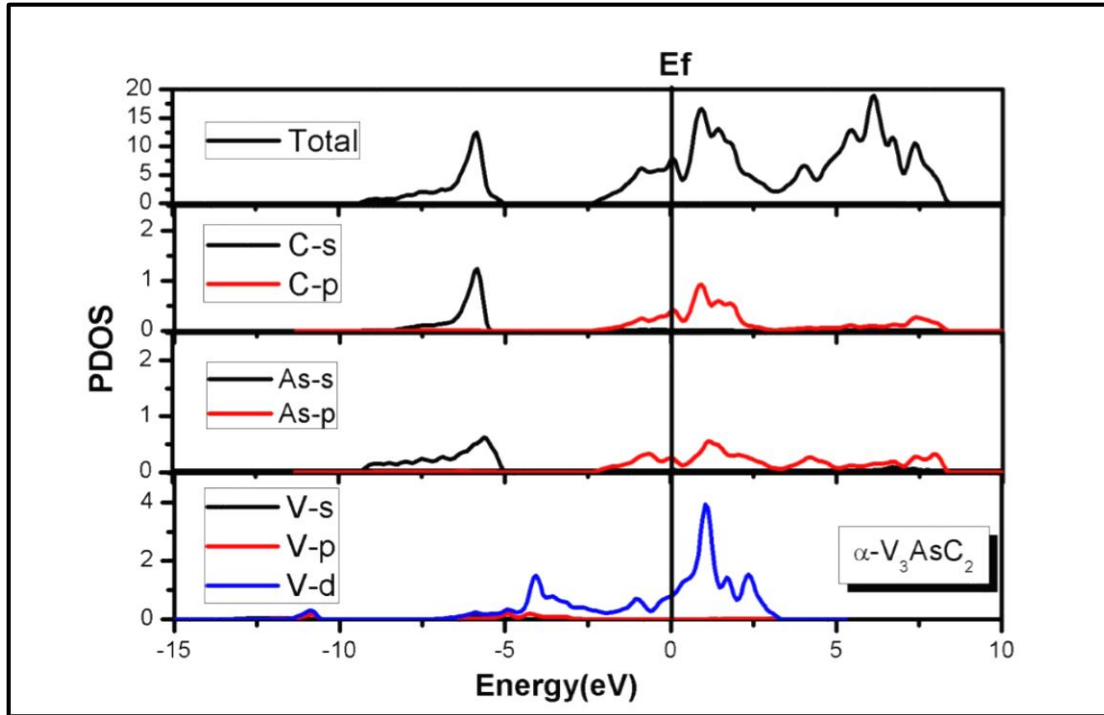
Şekil 8.28.  $V_2GeC$  için toplam ve kısmi durum yoğunluğu



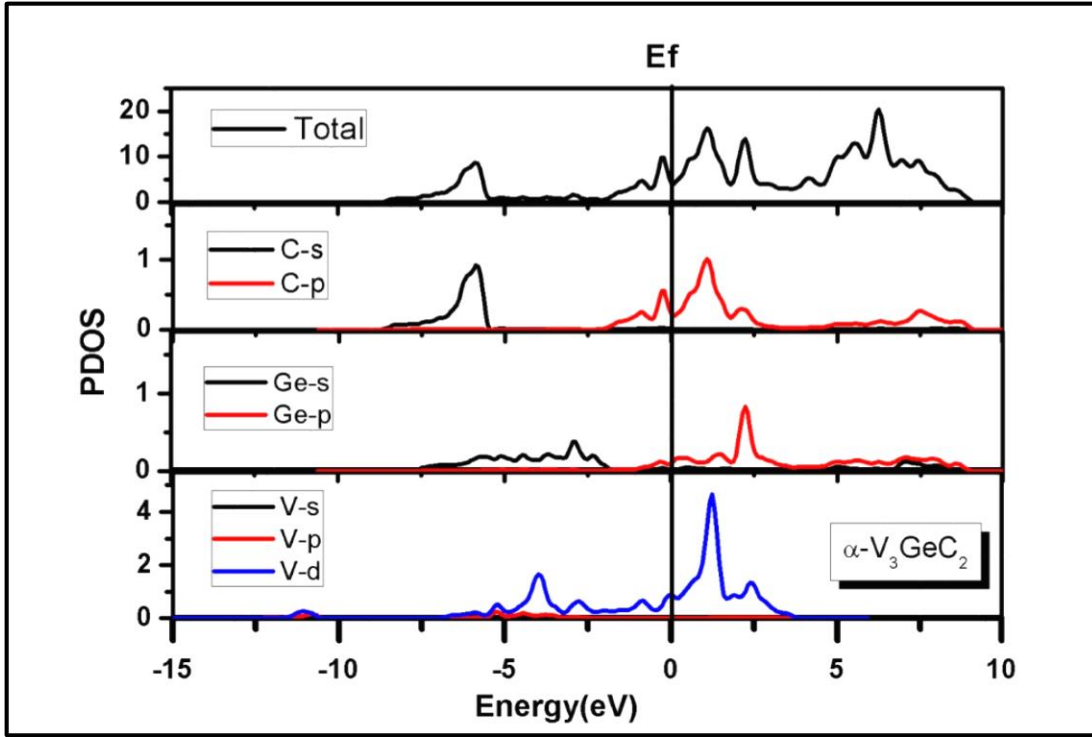
Şekil 8.29.  $V_2PC$  için toplam ve kısmi durum yoğunluğu

$n=1$  için  $V_2AsC$ ,  $V_2GeC$  ve  $V_2PC$  grafikleri incelendiğinde toplam DOS'a ve fermi enerjisi seviyesine en büyük katkının, V elementinin d enerji seviyesinden geldiği görülmektedir. C ve P elementlerinin d enerji seviyelerinden toplam DOS'a hiç katkı gelmemektedir. Fermi enerjisi  $V_2AsC$ ,  $V_2GeC$  ve  $V_2PC$  için sırasıyla 5.9 eV, 2.9eV ve 3.9eV şeklindedir.  $V_2AsC$  bileşiğine ait grafikte C-p enerji seviyesi, As-p enerji seviyesi ile V-d enerji seviyesi arasında hibritleşme görülmektedir.  $V_2PC$  bileşiğine ait grafikte P-p enerji seviyesi, C-p enerji seviyesi ile V-d enerji seviyesi arasında hibritleşme gerçekleşmektedir. As, Ge ve P elementlerinin s enerji seviyeleri ile C atomunun s enerji seviyesinde gözlenen elektron yoğunluğunun varlığı bağ yapısına bir miktar kovalent bağ katkısının olduğunu gösterir. İyonik bağlanma baskın olmakla birlikte bileşiklerin tamamının hem kovalent hem de iyonik bağ yapılarına sahip olduğu görüldü.

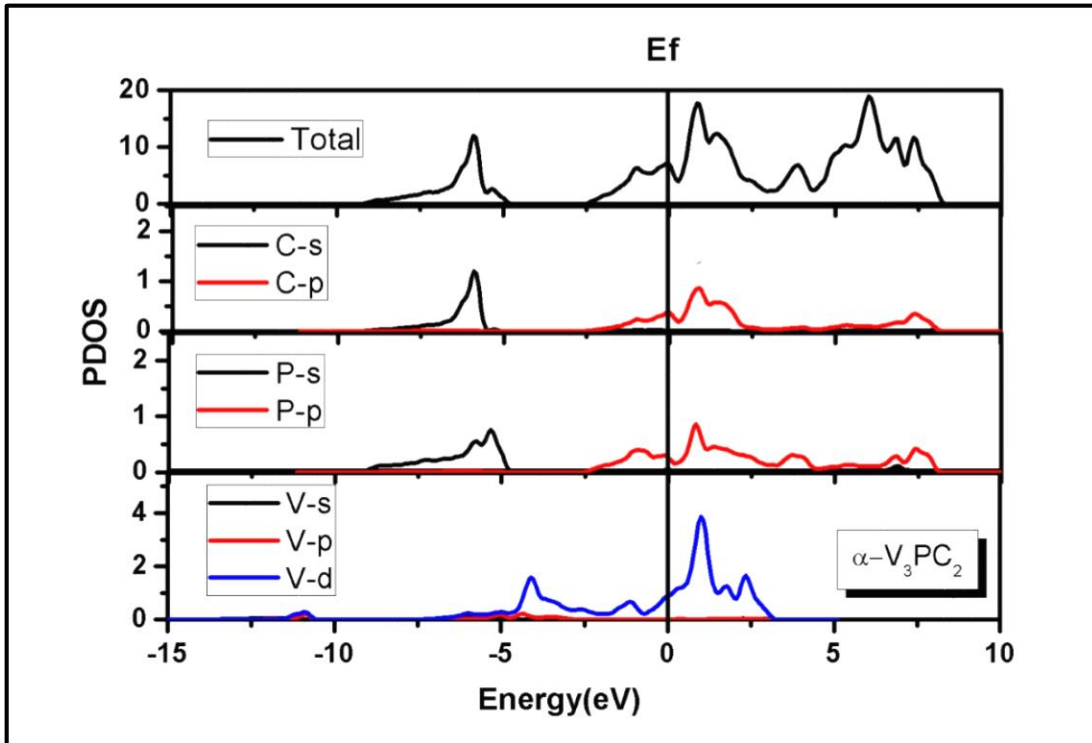
Hesaplamalarda V elementinin d enerji seviyesinden gelen katkı yapısının manyetik özellik gösterip göstermediği sorusunu akla getirir. Faraoun ve arkadaşları [12]  $V_2GeC$  bileşiğinin spin polarize özelliklerini incelemiş fakat yapının manyetik özellik göstermediği görülmüştür. Diğer yapılarda benzer özellik gösterdiğinden çalışmamızda spin polarize etkisi incelenmemiştir.



Şekil 8.30.  $\alpha-V_3AsC_2$  için toplam ve kısmi durum yoğunluğu

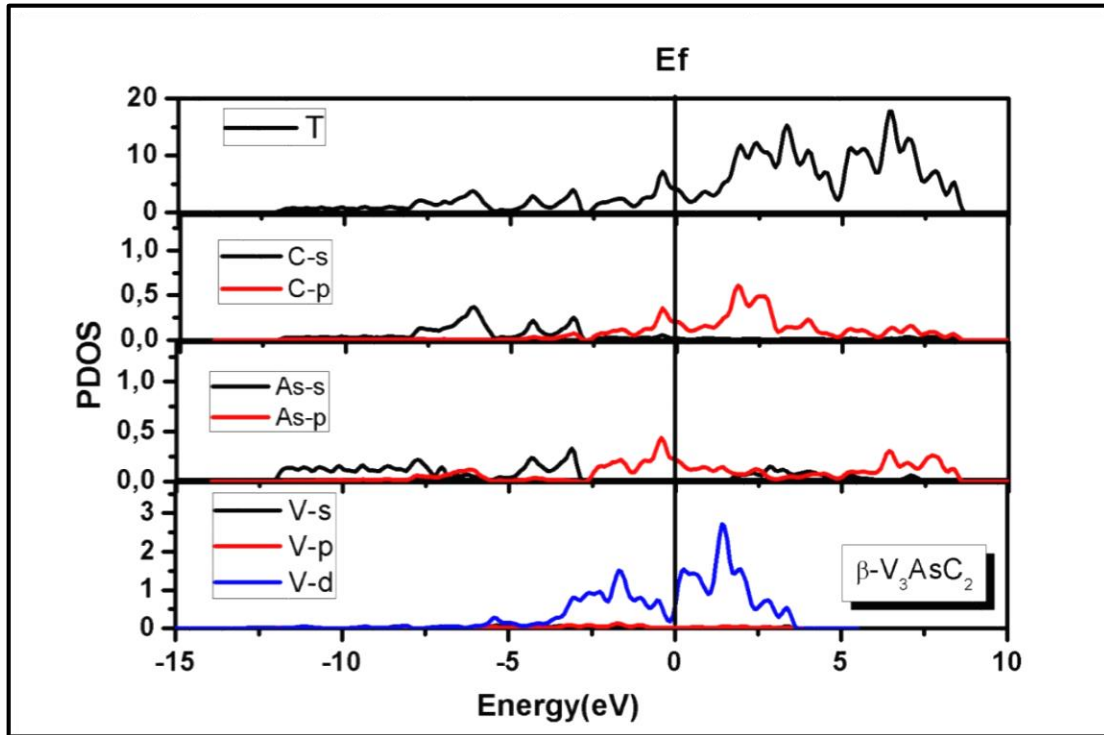


Şekil 8.31.  $\alpha\text{-V}_3\text{GeC}_2$  için toplam ve kısmi durum yoğunluğu

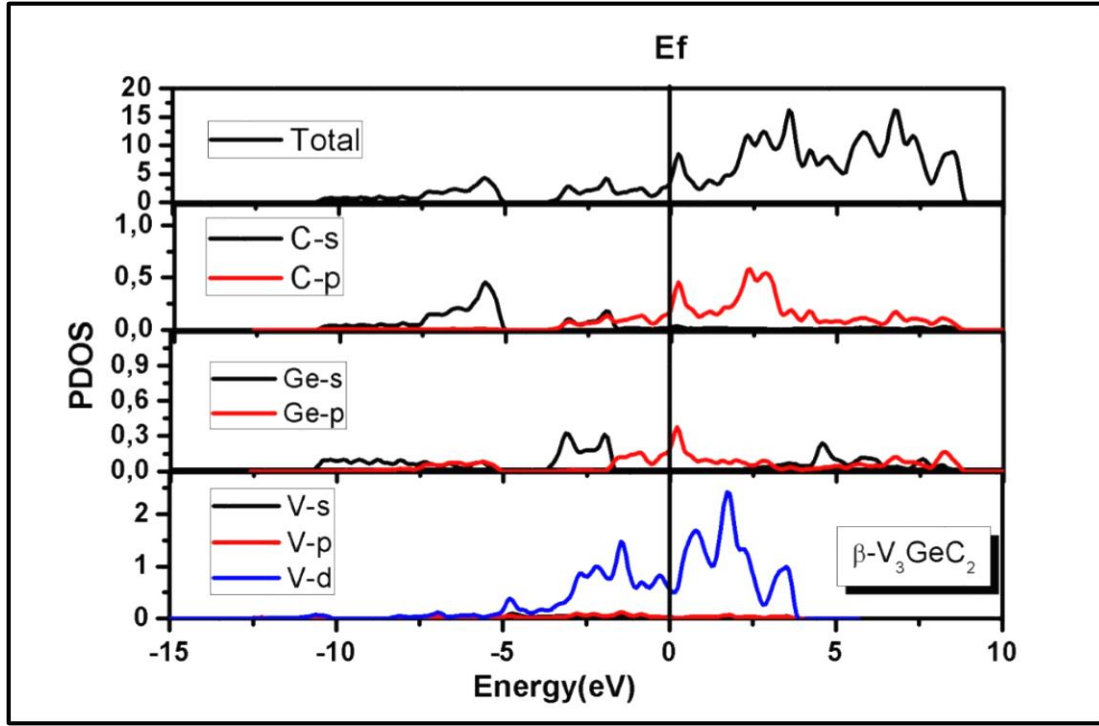


Şekil 8.32.  $\alpha\text{-V}_3\text{PC}_2$  için toplam ve kısmi durum yoğunluğu

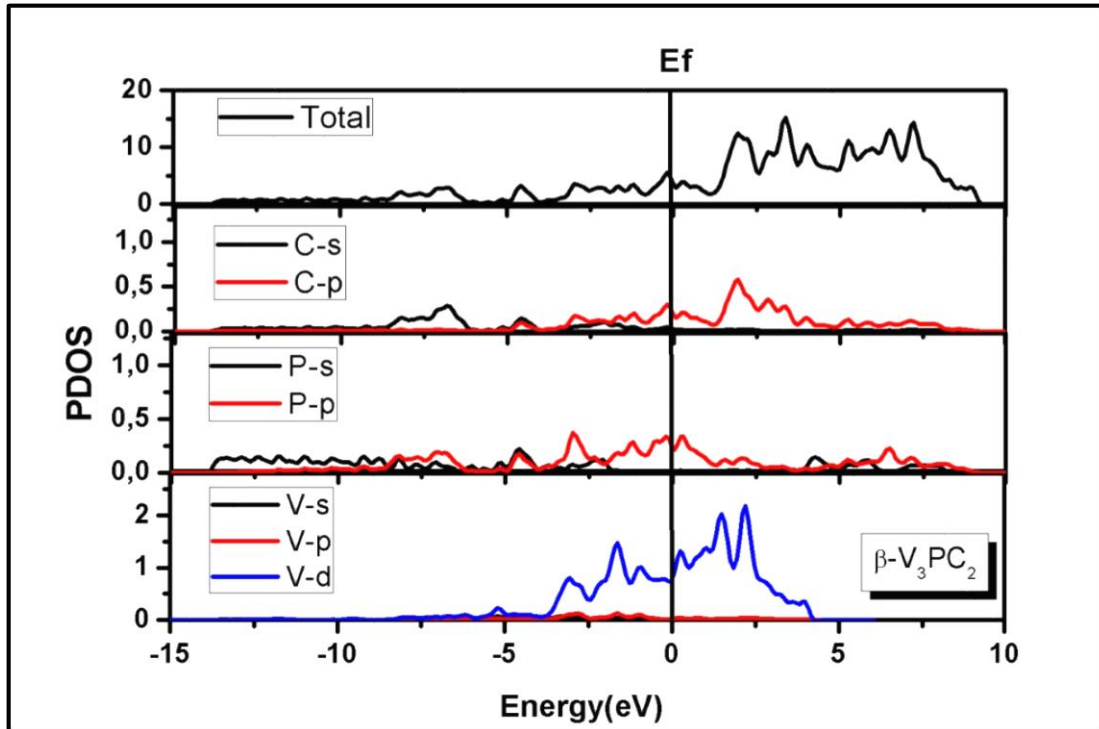
$n=2$  için  $\alpha$ - $V_3AsC_2$ ,  $\alpha$ - $V_3GeC_2$  ve  $\alpha$ - $V_3PC_2$  grafikleri incelendiğinde toplam DOS'a ve fermi enerji seviyesine en büyük katkının, V elementinin d enerji seviyesinden geldiği görülmektedir. C ve P elementlerinin d enerji seviyelerinden toplam DOS'a hiç katkı gelmemektedir. Fermi enerji seviyesi  $\alpha$ - $V_3AsC_2$ ,  $\alpha$ - $V_3GeC_2$  ve  $\alpha$ - $V_3PC_2$  için sırasıyla yaklaşık 4.9 eV, 4.9eV ve 6.4eV şeklindedir.  $\alpha$ - $V_3AsC_2$  bileşiğine ait grafikte C-p enerji seviyesi, As-p enerji seviyesi ile V-d arasında hibritleşme görülmektedir.  $\alpha$ - $V_3GeC_2$  bileşiğine ait grafikte Ge-p enerji seviyesi ile V-d enerji seviyesi arasında hibritleşme gerçekleşmektedir.  $\alpha$ - $V_3PC_2$  bileşiğine ait grafikte ise C-p enerji seviyesi, P-p enerji seviyesi ile V-d arasında hibritleşme gerçekleşmektedir. As, Ge ve P elementlerinin s enerji seviyeleri ile C atomunun s enerji seviyesinde gözlenen elektron yoğunluğunun varlığı bağ yapısına bir miktar kovalent bağ katkısının olduğunu gösterir. İyonik bağlanma baskın olmakla birlikte bileşiklerin tamamının hem kovalent hem de iyonik bağ yapılarına sahip olduğu görüldü.



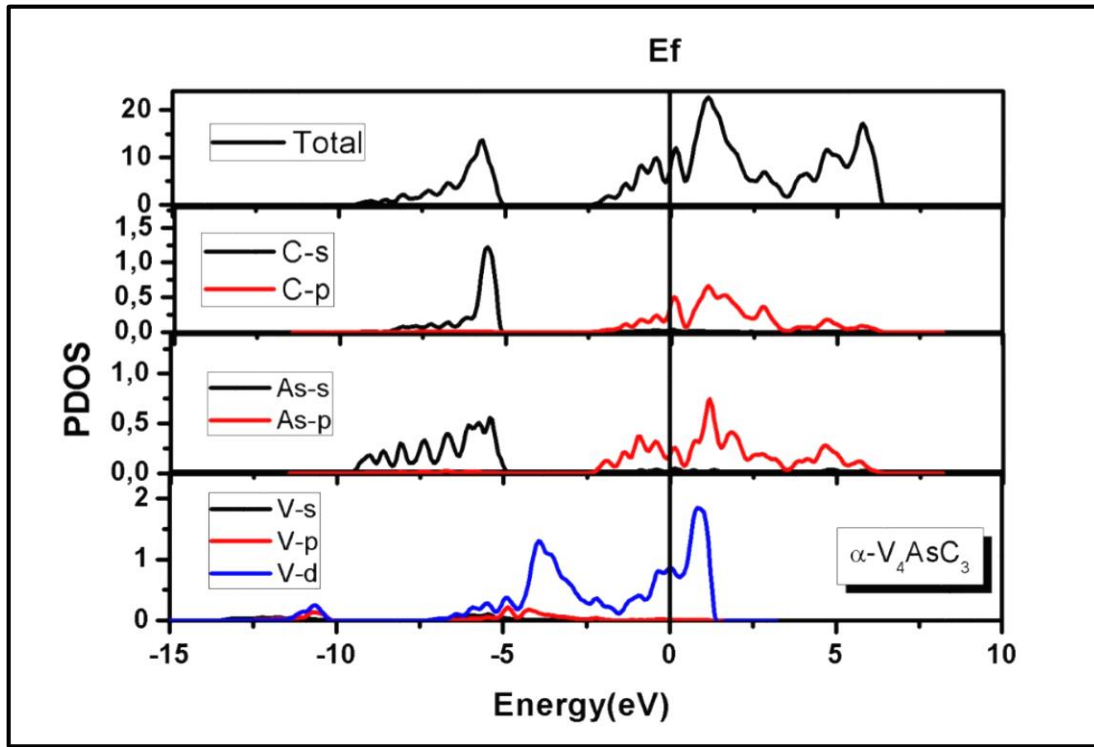
Şekil 8.33.  $\beta$ - $V_3AsC_2$  için toplam ve kısmi durum yoğunluğu



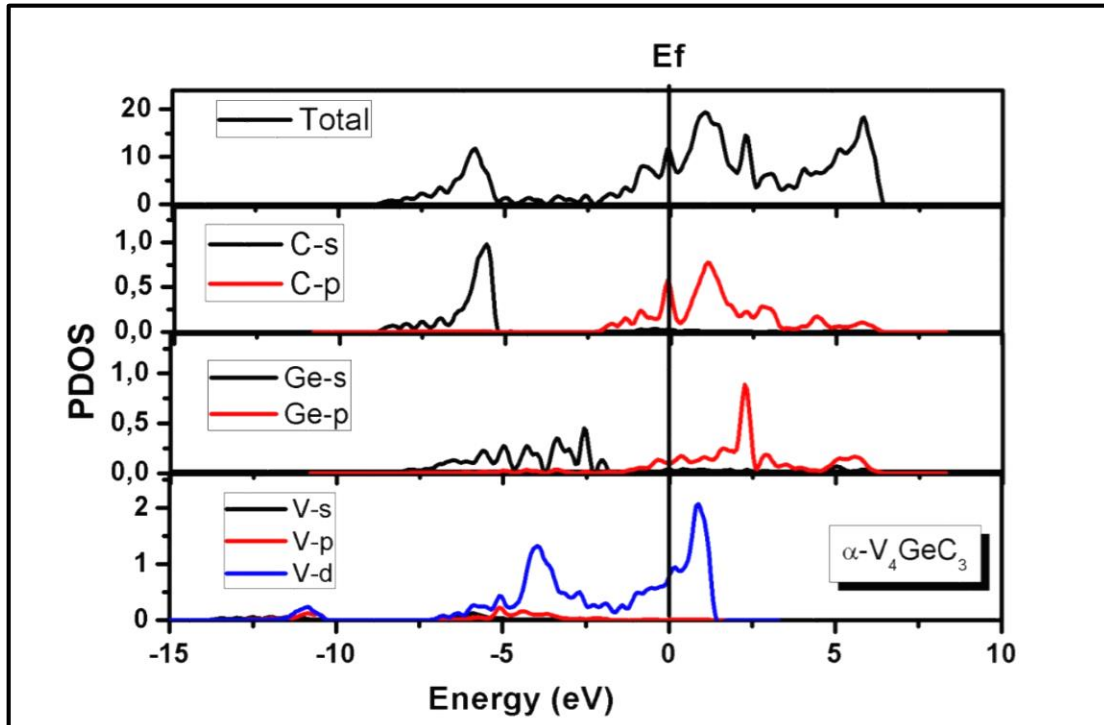
Şekil 8.34.  $\beta\text{-V}_3\text{GeC}_2$  için toplam ve kısmi durum yoğunluğu



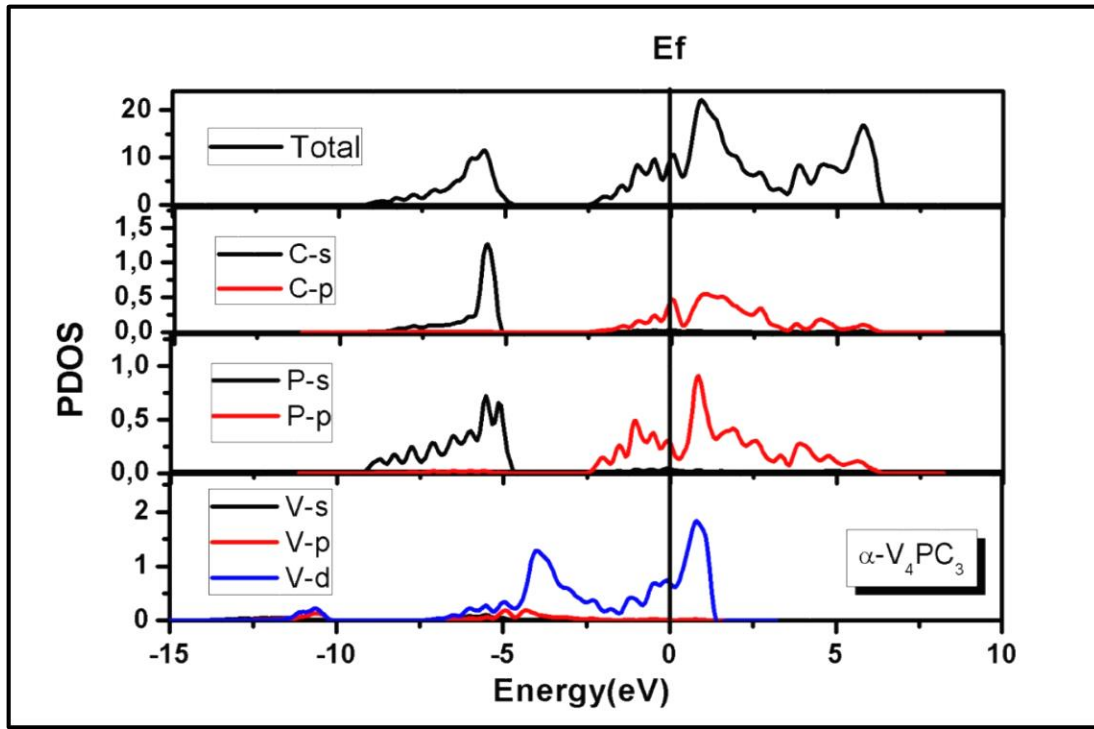
Şekil 8.35.  $\beta\text{-V}_3\text{PC}_2$  için toplam ve kısmi durum yoğunluğu



Şekil 8.36.  $\alpha\text{-V}_4\text{AsC}_3$  için toplam ve kısmi durum yoğunluğu



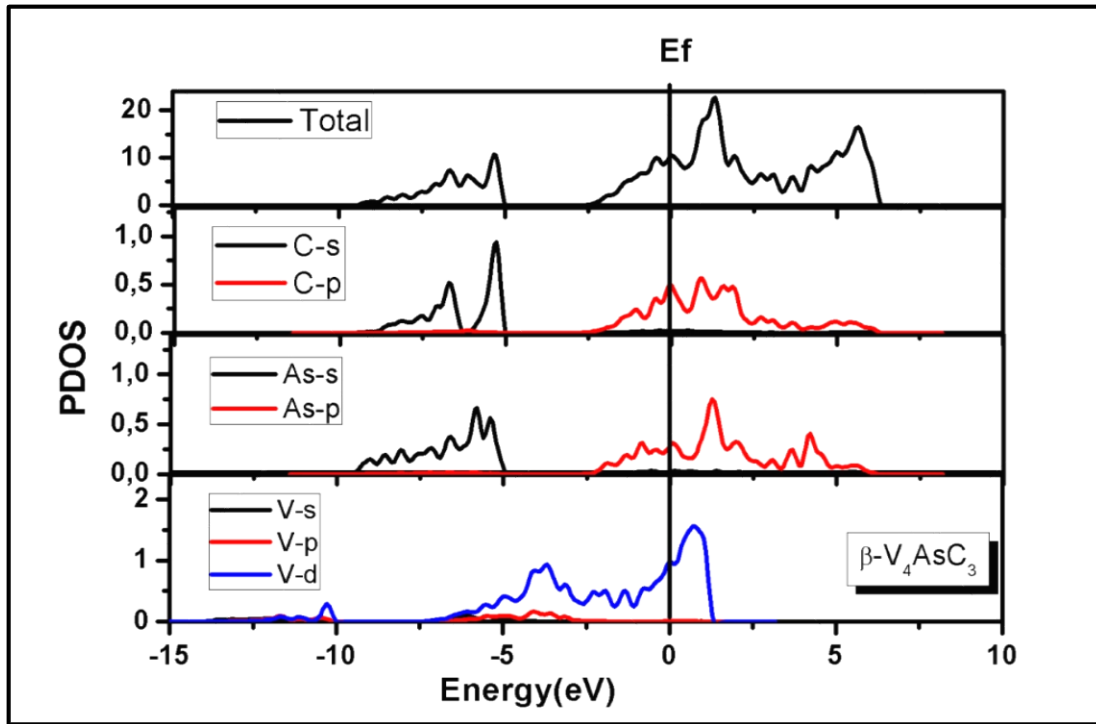
Şekil 8.37.  $\alpha\text{-V}_4\text{GeC}_3$  için toplam ve kısmi durum yoğunluğu



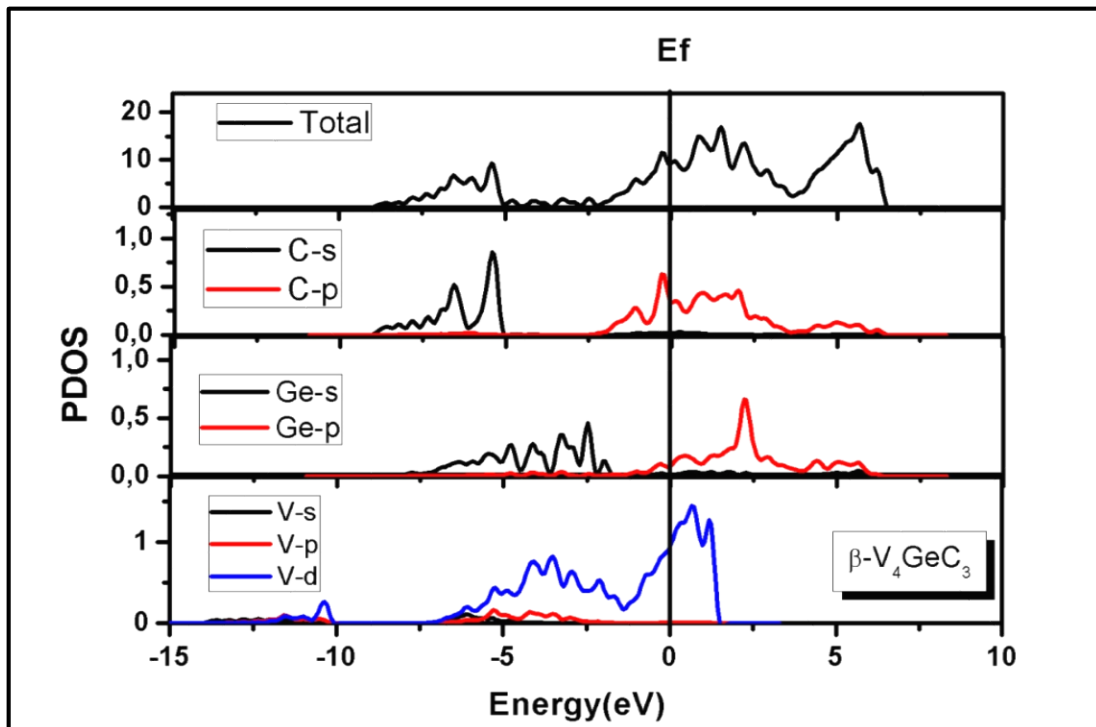
Şekil 8.38.  $\alpha$ -V<sub>4</sub>PC<sub>3</sub> için toplam ve kısmi durum yoğunluğu

$n=3$  için  $\alpha$ -V<sub>4</sub>AsC<sub>3</sub>,  $\alpha$ -V<sub>4</sub>GeC<sub>3</sub> ve  $\alpha$ -V<sub>4</sub>PC<sub>3</sub> grafikleri incelendiğinde toplam DOS'a ve fermi enerji seviyesine en büyük katkının, V elementinin d enerji seviyesinden geldiği görülmektedir. C ve P elementlerinin d enerji seviyelerinden toplam DOS'a hiç katkı gelmemektedir. Fermi enerji seviyesi  $\alpha$ -V<sub>4</sub>AsC<sub>3</sub>,  $\alpha$ -V<sub>4</sub>GeC<sub>3</sub> ve  $\alpha$ -V<sub>4</sub>PC<sub>3</sub> için sırasıyla yaklaşık 10eV, 12eV ve 10.1eV şeklindedir.  $\alpha$ -V<sub>4</sub>AsC<sub>3</sub> bileşiğine ait grafikte C-p enerji seviyesi, As-p enerji seviyesi ile V-d enerji seviyesi arasında hibritleşme olduğu görülmektedir.  $\alpha$ -V<sub>4</sub>GeC<sub>3</sub> bileşiğine ait grafikte V-d enerji seviyesi ile C-p enerji seviyesi arasında hibritleşme görülmektedir.  $\alpha$ -V<sub>4</sub>PC<sub>3</sub> bileşiğine ait grafikte ise C-p enerji seviyesi, P-p enerji seviyesi ile V-d enerji seviyesi arasında hibritleşme görülmektedir. As, Ge ve P elementlerinin s enerji seviyeleri ile C atomunun s enerji seviyesinde gözlenen elektron yoğunluğunun varlığı bağ yapısına bir miktar kovalent bağ katkısının olduğunu gösterir. İyonik bağlanma baskın olmakla birlikte bileşiklerin tamamının hem kovalent hem de iyonik bağ yapılarına sahip olduğu görüldü.

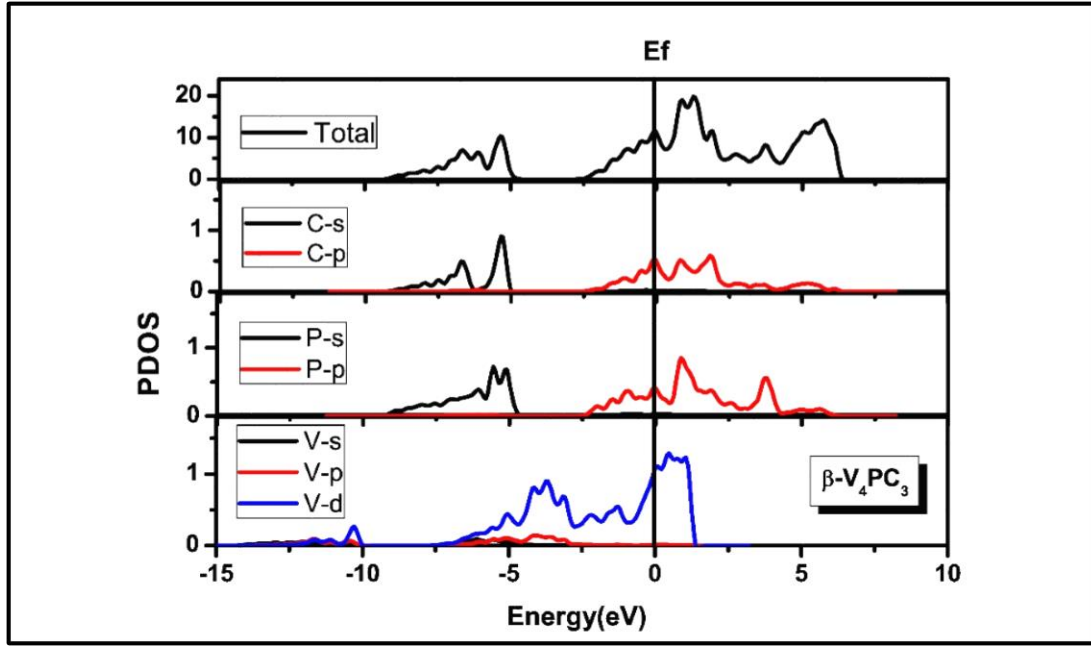




Şekil 8.39.  $\beta\text{-V}_4\text{AsC}_3$  için toplam ve kısmi durum yoğunluğu



Şekil 8.40.  $\beta\text{-V}_4\text{GeC}_3$  için toplam ve kısmi durum yoğunluğu



Şekil 8.41.  $\beta\text{-V}_4\text{PC}_3$  için toplam ve kısmi durum yoğunluğu

$n=3$  için  $\beta\text{-V}_4\text{AsC}_3$ ,  $\beta\text{-V}_4\text{GeC}_3$  ve  $\beta\text{-V}_4\text{PC}_3$  grafikleri incelendiğinde toplam DOS'a ve fermi enerji seviyesine en büyük katkı V elementinin d enerji seviyesinden geldiği görülmektedir. C ve P elementlerinin d enerji seviyelerinden toplam DOS'a hiç katkı gelmemektedir. Fermi enerji seviyesi  $\beta\text{-V}_4\text{AsC}_3$ ,  $\beta\text{-V}_4\text{GeC}_3$  ve  $\beta\text{-V}_4\text{PC}_3$  için sırasıyla yaklaşık 10.1eV, 10eV ve 10.2eV şeklindedir.  $\beta\text{-V}_4\text{AsC}_3$  bileşiğine ait grafikte C-p enerji seviyesi ile As-p enerji seviyesi arasında hibritleşme olduğu görülmektedir.  $\beta\text{-V}_4\text{GeC}_3$  bileşiğine ait grafikte C-p enerji seviyesi ile Ge-p enerji seviyesi arasında hibritleşme görülmektedir.  $\beta\text{-V}_4\text{PC}_3$  bileşiğine ait grafikte ise C-p enerji seviyesi, P-p enerji seviyesi ile V-d enerji seviyesi arasında hibritleşme görülmektedir. As, Ge ve P elementlerinin s enerji seviyeleri ile C atomunun s enerji seviyesinde gözlenen elektron yoğunluğunun varlığı bağ yapısına bir miktar kovalent bağ katkısının olduğunu gösterir. İyonik bağlanma baskın olmakla birlikte bileşiklerin tamamının hem kovalent hem de iyonik bağ yapılarına sahip olduğu görüldü.

### 8.3. Mekaniksel Özellikler

#### 8.3.1. Elastik sabitler

Yapının hesaplanan elastik sabitleri, mekaniksel ve dinamiksel özellikleri hakkında bilgi verir. Elastik sabitlerinin diğer deneysel ve teorik değerlerle uyumlu olması kullanılan

potansiyelin güvenilirliğini gösterir. Ab initio modellemede, kristal yapısı bilinen malzemenin elastik sabitleri hesabında iki popüler yöntem vardır. Bunlar, *hacim korunumu (volume-conserving)*: kristale birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde belirli ve küçük bir deformasyon uygulamak ve *zor-zorlanma (stress-strain)*: ilişkisini (Hooke Yasası) orantı katsayısı olarak almaktır. Bu çalışmada her bileşiğin elastik hesabı zor-zorlanma yöntemi ile yapıldı. Hesaplamalar için kullanılan yöntemin detayları bölüm 3. 2’de verildi. Tüm bileşiklerin sıfır sıcaklık ve sıfır basınçta hesaplanan elastik sabitleri ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar çizelge 8. 2’ de verildi.

Çizelge 8. 2.  $V_{n+1}AC_n$  (A=As, Ge, C ve n=1, 2, 3 ) bileşiklerinin hekzagonal  $P6_3/mmc$  fazında T=0 K sıcaklık ve P=0 GPa basınç değerinde hesaplanan elastik sabitleri ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar

Yapı	Referans	C <sub>11</sub> (GPa)	C <sub>12</sub> (GPa)	C <sub>13</sub> (GPa)	C <sub>33</sub> (GPa)	C <sub>44</sub> (GPa)	C <sub>66</sub> (GPa)
V <sub>2</sub> AsC	Bu çalışma	331,5	121,6	158,5	319,5	162,9	104,9
	Deneysel <sup>[21]</sup>	334	109	157	321	170	-
V <sub>2</sub> GeC	Bu çalışma	294,9	121,9	134,1	282,2	144	86,5
	Teori <sup>[13]</sup>	282	121	144	259	160	80,5
	Teori <sup>[5]</sup>	302	99	132	308	145	-
	Deneysel <sup>[21]</sup>	311	122	140	321	158	-
V <sub>2</sub> PC	Bu çalışma	386,6	123,9	173,8	388,3	210,7	131,3
	Teori <sup>[15]</sup>	363	115	163	385	206	-
	Teori <sup>[16]</sup>	376	121	153	384	211	-
$\alpha$ -V <sub>3</sub> AsC <sub>2</sub>	Bu çalışma	373,8	131,9	172,6	341,9	147,9	120,9
$\alpha$ -V <sub>3</sub> GeC <sub>2</sub>	Bu çalışma	346,8	130,2	148,4	334,8	136,3	108,3
$\alpha$ -V <sub>3</sub> PC <sub>2</sub>	Bu çalışma	404,9	124	199,2	382,7	198,2	140,5
$\beta$ -V <sub>3</sub> AsC <sub>2</sub>	Bu çalışma	245,1	81,1	79,7	352,9	-285,5	81,9
$\beta$ -V <sub>3</sub> GeC <sub>2</sub>	Bu çalışma	298,3	89,9	82,5	261,1	11,1	104,2
$\beta$ -V <sub>3</sub> PC <sub>2</sub>	Bu çalışma	328,3	115,9	150,6	298,1	15,9	106,2

Çizelge 8. 2. (devam)  $V_{n+1}AC_n$  (A=As, Ge, C ve n=1, 2, 3 ) bileşiklerinin hekzagonal  $P6_3/mmc$  fazında  $T=0$  K sıcaklık ve  $P=0$  GPa basınç değerinde hesaplanan elastik sabitleri ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar

$\alpha$ - $V_4AsC_3$	Bu çalışma	431,1	156,4	164,9	391,6	168	137,3
$\alpha$ - $V_4GeC_3$	Bu çalışma	422,8	151,4	141,4	362,6	142,9	135,7
$\alpha$ - $V_4PC_3$	Bu çalışma	478,2	142,6	183,1	450,9	220,3	167,8
$\beta$ - $V_4AsC_3$	Bu çalışma	404,2	137,9	183,5	366,4	140,1	133,2
$\beta$ - $V_4GeC_3$	Bu çalışma	380,5	124,2	163,3	346,6	122,7	128,2
$\beta$ - $V_4PC_3$	Bu çalışma	431,2	142,1	206,3	397,9	162	144,5

Hesaplanan tüm yapılar için elastik sabitleri bölüm 3. 2’de eşitlik 3. 14 ile verilen born kararlılık kriterlerini sağlamaktadır.(  $\beta$ - $V_3AsC_2$  için  $C_{44}>0$  şartı hariç)

### 8.3.2. Bulk modülü, izotropik kayma(shear) modülü, young modülü, poisson oranı, mikrosertlik ve zener anizotropi faktörünün hesaplanması

Young modülü, İzotropik kayma modülü, Zener anizotropi faktörü ve Poisson oranı mühendislik uygulamalarında ve malzeme biliminde önemli özellikler olarak bilinir. Bu niceliklerle ilgili ayrıntılı bilgi bölüm 3’de verildi. Bulk modülünün hesaplanmasında,

$$B_V = \frac{2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}}{9} \quad (8.3)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (8.4)$$

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (8.5)$$

eşitlikleri kullanıldı. Shear modülünün hesaplanmasında,

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}}{30} \quad (8.6)$$

$$G_R = \frac{5[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]C_{44}C_{66}}{6B_V C_{44}C_{66} + 2[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2](C_{44} + C_{66})} \quad (8.7)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (8.8)$$

eşitlikleri ile hesaplandı. Elde edilen değerler çizelge 8.3’de verildi.

Çizelge 8. 3.  $V_{n+1}AC_n$  (A=As, Ge, C ve n=1, 2, 3) bileşikleri için hesaplanan İzotropik kayma modülleri  $G_V$ ,  $G_R$ ,  $G$  (GPa) ve Bulk modülleri  $B_V$ ,  $B_R$ ,  $B$  (GPa) ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar

Yapı	Referans	$G_R$	$G_V$	$G$	$B_R$	$B_V$	$B$
$V_2AsC$	Bu çalışma	112,491	122,417	117,45	206,313	206,61	206,46
	Deneysel <sup>[21]</sup>	-	-	-	-	-	204
$V_2GeC$	Bu çalışma	99,0226	107,039	103,03	183,597	183,6	183,6
	Teorik <sup>[13]</sup>	91,3	107,7	99,5	182,3	182,3	182,3
	Deneysel <sup>[5]</sup>	-	-	112	-	-	181
	Deneysel <sup>[21]</sup>	-	-	116	-	-	191
$V_2PC$	Bu çalışma	143,289	156,574	149,93	232,844	233,84	233,34
	Teori <sup>[15]</sup>	138,9	151,9	145,4	219,6	221,4	220,5
	Teori <sup>[16]</sup>	-	-	156	-	-	220
$\alpha - V_3AsC_2$	Bu çalışma	118,85	124,214	121,53	227,048	227,08	227,07
$\alpha - V_3GeC_2$	Bu çalışma	113,658	116,273	114,97	209,14	209,16	209,15
$\alpha - V_3PC_2$	Bu çalışma	137,15	152,026	144,59	247,387	248,64	248,01

Çizelge 8. 3. (devam)  $V_{n+1}AC_n$  (A=As, Ge, C ve n=1, 2, 3) bileşikleri için hesaplanan İzotropik kayma modülleri  $G_V$ ,  $G_R$ ,  $G$  (GPa) ve Bulk modülleri  $B_V$ ,  $B_R$ ,  $B$  (GPa) ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar

$\beta$ -V <sub>3</sub> AsC <sub>2</sub>	Bu çalışma	192,194	-57,651	67,271	143,616	147,15	145,38
$\beta$ -V <sub>3</sub> GeC <sub>2</sub>	Bu çalışma	23,873	65,472	44,672	151,173	151,94	151,56
$\beta$ -V <sub>3</sub> PC <sub>2</sub>	Bu çalışma	31,606	63,441	47,524	198,791	198,8	198,8
$\alpha$ -V <sub>4</sub> GeC <sub>3</sub>	Bu çalışma	135,302	135,936	135,62	229,245	230,74	229,99
$\alpha$ -V <sub>4</sub> PC <sub>3</sub>	Bu çalışma	174,877	181,574	178,23	269,394	269,44	269,44
$\beta$ -V <sub>4</sub> AsC <sub>3</sub>	Bu çalışma	123,791	127,336	125,56	242,715	242,74	242,73
$\beta$ -V <sub>4</sub> GeC <sub>3</sub>	Bu çalışma	116,5	118,509	117,5	223,236	223,25	223,25
$\beta$ -V <sub>4</sub> PC <sub>3</sub>	Bu çalışma	134,302	140,742	137,52	262,895	263,28	263,09

Bulk modülü ve kayma modülü sertliğin bir ölçüsüdür. Çalışılan bileşiklerde bulk modülü ve kayma modülü değerlerinden bu malzemelerin sert olduğu söylenebilir. Bulk modülü değerlerine bakıldığında sertlik; n=1 için hesaplanan bileşiklerde  $V_2PC > V_2AsC > V_2GeC$  şeklinde, n=2 için hesaplanan bileşiklerin kararlı olan  $\alpha$  fazlarında  $\alpha$ -V<sub>3</sub>PC<sub>2</sub> >  $\alpha$ -V<sub>3</sub>AsC<sub>2</sub> >  $\alpha$ -V<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub> şeklindedir. n =2 için hesaplanan kararsız olan  $\beta$  fazlarında ise sıralama farklılık göstermektedir. n=3 için hesaplanan bileşiklerde  $\alpha$  fazlarında sıralama  $\alpha$ -V<sub>4</sub>PC<sub>3</sub> >  $\alpha$ -V<sub>4</sub>AsC<sub>3</sub> >  $\alpha$ -V<sub>4</sub>GeC<sub>3</sub> şeklinde,  $\beta$  fazlarında ise  $\beta$ -V<sub>4</sub>PC<sub>3</sub> >  $\beta$ -V<sub>4</sub>AsC<sub>3</sub> >  $\beta$ -V<sub>4</sub>GeC<sub>3</sub> şeklindedir. Buradan  $V_{n+1}PC_n$  (n=1, 2, 3) bileşiğinin görel olarak diğer bileşiklere göre daha sert bir yapıya sahip olduğunu söyleyebiliriz. Young modülü (E) poisson oranı ( $\nu$ ) ve mikrosertlik ( $H_v$ ) değerleri,

$$\nu = \frac{1}{2} \left[ \frac{B - \frac{2}{3}G}{B + \frac{1}{3}G} \right] \quad (8.9)$$

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (8.10)$$

$$H_v = \frac{(1 - 2\nu)E}{6(1 + \nu)} \quad (8.11)$$

eşitlikleri ile hesaplandı. Eş. 8.11’de E parametresi Young Modülü,  $\nu$  ise poisson oranıdır. Elde edilen değerler çizelge 8.4’de verildi.

Çizelge 8. 4.  $V_{n+1}AC_n$  (A=As, Ge, C ve n=1, 2, 3 ) bileşikleri için hesaplanan Young modülü E (GPa), Poisson oranı  $\nu$ , Sertlik  $H_v$ (GPa) B/G ve G/B oranları ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar

Yapı	Referans	E	$\nu$	$H_v$	B/G	G/B
$V_2AsC$	Bu çalışma	296,1951	0,2609	18,75	1,76	0,57
$V_2GeC$	Bu çalışma	260,3852	0,2636	16,23	1,72	0,58
	Teori <sup>[13]</sup>	252,6	0,269	-	-	-
	Deneysel <sup>[5]</sup>	278	0,2443	-	-	-
$V_2PC$	Bu çalışma	370,451	0,2354	26,45	1,56	0,64
	Teori <sup>[15]</sup>	357,6	0,2297	-	1,52	-
$\alpha - V_3AsC_2$	Bu çalışma	309,3974	0,2729	18,39	1,87	0,54
$\alpha - V_3GeC_2$	Bu çalışma	291,4885	0,2677	16,31	1,82	0,55
$\alpha - V_3PC_2$	Bu çalışma	363,1864	0,2559	23,53	1,71	0,58
$\beta - V_3AsC_2$	Bu çalışma	174,8461	0,2996	8,98	2,16	0,46
$\beta - V_3GeC_2$	Bu çalışma	122,0277	0,3658	3,99	3,39	0,29
$\beta - V_3PC_2$	Bu çalışma	132,0489	0,3893	3,51	4,18	0,24
$\alpha - V_4AsC_3$	Bu çalışma	362,8641	0,2553	23,57	1,71	0,58
$\alpha - V_4GeC_3$	Bu çalışma	340,0241	0,2536	22,27	1,70	0,59
$\alpha - V_4PC_3$	Bu çalışma	438,0771	0,229	32,19	1,51	0,66

Çizelge 8. 4. (devam)  $V_{n+1}AC_n$  (A=As, Ge, C ve n=1, 2, 3) bileşikleri için hesaplanan Young modülü E (GPa), Poisson oranı  $\nu$ , Sertlik  $H_v$  (GPa), B/G ve G/B oranları ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar

$\beta$ -V <sub>4</sub> GeC <sub>3</sub>	Bu çalışma	299,8966	0,2761	17,54	1,90	0,53
$\beta$ -V <sub>4</sub> PC <sub>3</sub>	Bu çalışma	351,348	0,2774	20,41	1,91	0,52

Young modülü değerlerinden bu malzemelerin sert olduğu söylenebilir. Young modülü değerlerine bakıldığında sertlik; n=1 için hesaplanan bileşiklerde  $V_2PC > V_2AsC > V_2GeC$  şeklinde, n=2 için hesaplanan bileşiklerin kararlı olan  $\alpha$  fazlarında  $\alpha-V_3PC_2 > \alpha-V_3AsC_2 > \alpha-V_3GeC_2$  şeklindedir. n =2 için hesaplanan kararsız olan  $\beta$  fazlarında ise sıralama farklılık göstermektedir. n=3 için hesaplanan bileşiklerde  $\alpha$  fazlarında sıralama  $\alpha-V_4PC_3 > \alpha-V_4AsC_3 > \alpha-V_4GeC_3$  şeklinde,  $\beta$  fazlarında ise  $\beta-V_4PC_3 > \beta-V_4AsC_3 > \beta-V_4GeC_3$  şeklindedir. Buradan  $V_{n+1}PC_n$  (n=1, 2, 3) bileşiğinin görece olarak diğer bileşiklere göre daha sert bir yapıya sahip olduğunu söyleyebiliriz.

B/G oranı 1,75'den azsa malzemenin kırılğan, yüksek ise malzemenin esnek (sünek) olduğu söylenir[98]. n=1 için hesaplanan bileşiklerden  $V_2AsC$  sünek,  $V_2GeC$  ve  $V_2PC$  kırılğan karakter sergiler. n=2 hesaplanan bileşiklerde  $\alpha-V_3PC_2$  kırılğan,  $\alpha-V_3AsC_2$  ve  $\alpha-V_3GeC_2$  sünek karakter sergiler. n =2 için hesaplanan kararsız olan  $\beta$  fazlarının  $\alpha$  fazlarıyla uyumsuz olduğu gözlemlendi. n=3 için hesaplanan bileşiklerde  $\alpha-V_4AsC_3$ ,  $\alpha-V_4GeC_3$  ve  $\alpha-V_4PC_3$  kırılğan yapıda,  $\beta-V_4AsC_3$ ,  $\beta-V_4GeC_3$  ve  $\beta-V_4PC_3$  sünek yapıdadır.  $\beta$  fazlarının sertlikleri  $\alpha$  fazlarına göre daha düşük olduğu için sünek karakter sergilemeleri beklenen bir özelliktir.

Bileşiklerin G/B oranı ile ilgili olarak;  $G/B \approx 1,1$  ise kovalent,  $G/B \approx 0,6$  ise iyonik olduğu söylenir[98]. Çalışılan tüm bileşiklerin G/B oranı  $\approx 0,6$  civarında olduğundan tamamında iyonik karakter daha baskındır. Bu aynı zamanda elektronik bant yapılarından ve kısmi durum yoğunluğu grafiklerinden ulaştığımız sonucu da destekler.

Poisson oranı değerleri  $\approx 0,25$  civarında olduğundan tüm bileşiklerde iyonik karakterin baskın olduğu söylenebilir.

Mikrosertlik değerleri <15 GPa ise yapı yumuşak, 15GPa ile 40 GPa arasında ise yapı sert, >40 GPa ise yapı süper serttir [99]. Hesaplanan tüm bileşikler için mikrosertlik değerleri



15GPa ile 40 GPa arasında olduğundan tamamı sert yapıdadır. Bu da young modülü değerleri ile birbirini destekler.

Zener anizotropi faktörlerinin hesaplanmasında,

$$A = \frac{C_{44}}{C_{66}}, \quad A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R}, \quad A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \quad (8.12)$$

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{23}} \quad (8.13)$$

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \quad (8.14)$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}} \quad (8.15)$$

eşitlikleri kullanıldı. Debye sıcaklığı ve ses hızlarının hesaplanmasında ise,

$$V_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}}, \quad V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad V_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (8.16)$$

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} V_m \quad (8.17)$$

eşitlikleri kullanıldı. Elde edilen değerler diğer teorik ve deneysel çalışmalarla birlikte çizelge 8. 5’de verildi.

Çizelge 8. 5.  $V_{n+1}AC_n$  ( $A=As, Ge, C$  ve  $n=1, 2, 3$ ) bileşikleri için hesaplanan elastik anizotropi değerleri ( $A_1, A_2$  ve  $A_3$ ), bulk modülü ve kayma modülünün elastik anizotropi yüzdeleri ( $A_K$  ve  $A_B$ ), Debye sıcaklığı  $\theta_D$  (K), ve enine, boyuna ve ortalama ses hızları ( $V_l, V_t, V_M$  m/s) değerleri ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar

Yapı	Referans	A	$A_1=A_2$	$A_3$	$A_K$	$A_B$	$\theta_D$	$V_l$	$V_t$	$V_M$
$V_2AsC$	Bu çalışma	1,5524	1,9508	1	0,1	4,8	630,8	7652	4352	4838
$V_2GeC$	Bu çalışma	1,6641	1,8650	1	0,1	5,6	608,8	7530	4198	4674
	Teori <sup>[13]</sup>	2,5296	-	-	-	-	565	6864	3858	4293
$V_2PC$	Bu çalışma	1,6038	1,9726	1	0,3	4,2	791,8	9084	5354	5933
	Teori <sup>[15]</sup>	1,95	-	-	-	-	766	8755	5186	5744
$\alpha -V_3AsC_2$	Bu çalışma	1,2233	1,597	1	0,0	3,1	681,4	8130	4566	5081
$\alpha -V_3GeC_2$	Bu çalışma	1,2585	2.12	1	0,1	5,6	636,4	7642	4265	4748
$\alpha -V_3PC_2$	Bu çalışma	1,4107	2,0360	1	0,2	4,8	788,2	9114	5198	5777
$\beta -V_3AsC_2$	Bu çalışma	-3,4832	-2,6045	1	0,4	2,6	565	7148	3884	4333
$\beta -V_3GeC_2$	Bu çalışma	0,1067	0,1128	1	-0,0	5,4	543,9	7051	3709	4147
$\beta -V_3PC_2$	Bu çalışma	0,1499	0,1957	1	0,1	23,7	515	7318	3362	3789
$\alpha -V_4AsC_3$	Bu çalışma	1,2235	1,3635	1	0,0	1,3	758,8	8667	5011	5562
$\alpha -V_4GeC_3$	Bu çalışma	1,0534	1,1374	1	-0,0	1,3	760,7	8686	5035	5588
$\alpha -V_4PC_3$	Bu çalışma	1,3129	1,5651	1	0,1	1,8	879,9	9650	5752	6367
$\beta -V_4AsC_3$	Bu çalışma	1,0523	1,3890	1	-0,0	2,0	699,6	8344	4610	5137
$\beta -V_4GeC_3$	Bu çalışma	0,9574	1,2255	1	0,0	1,3	687,2	8288	4532	5054
$\beta -V_4PC_3$	Bu çalışma	1,1206	1,5554	1	0,1	2,8	778,4	9096	5067	5642

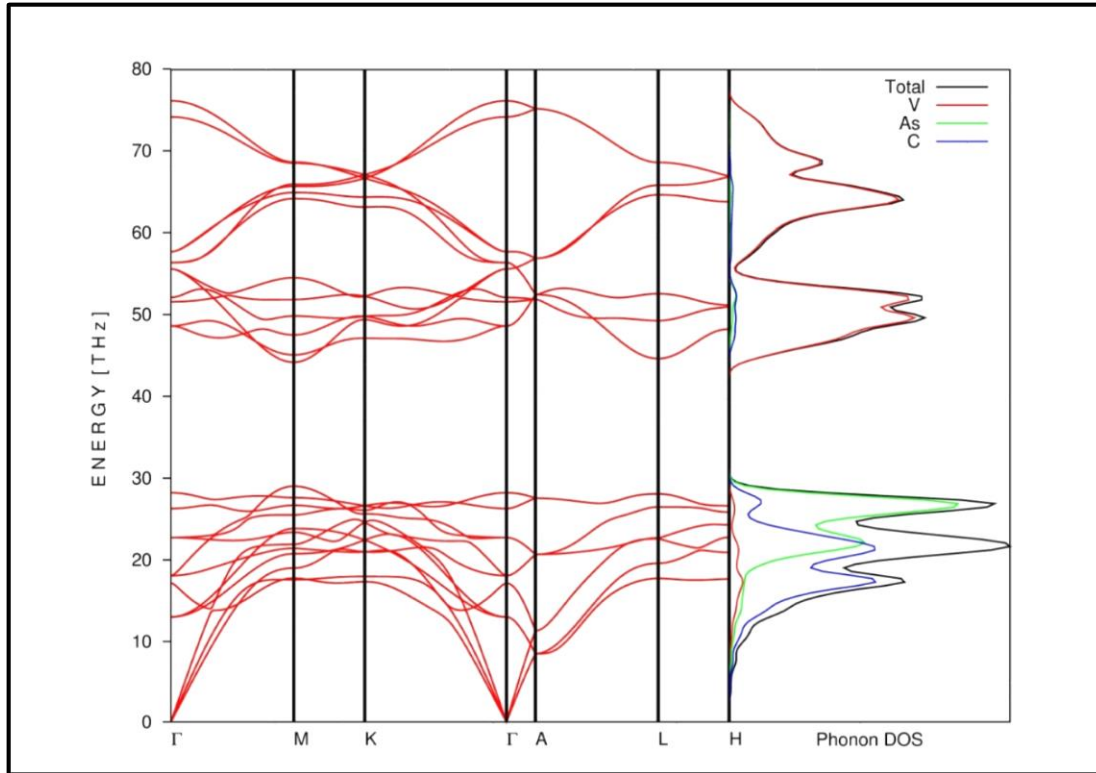
Çalışılan tüm bileşiklerin anizotropik olduğu söylenebilir.

#### 8.4. Dinamiksel Özellikler

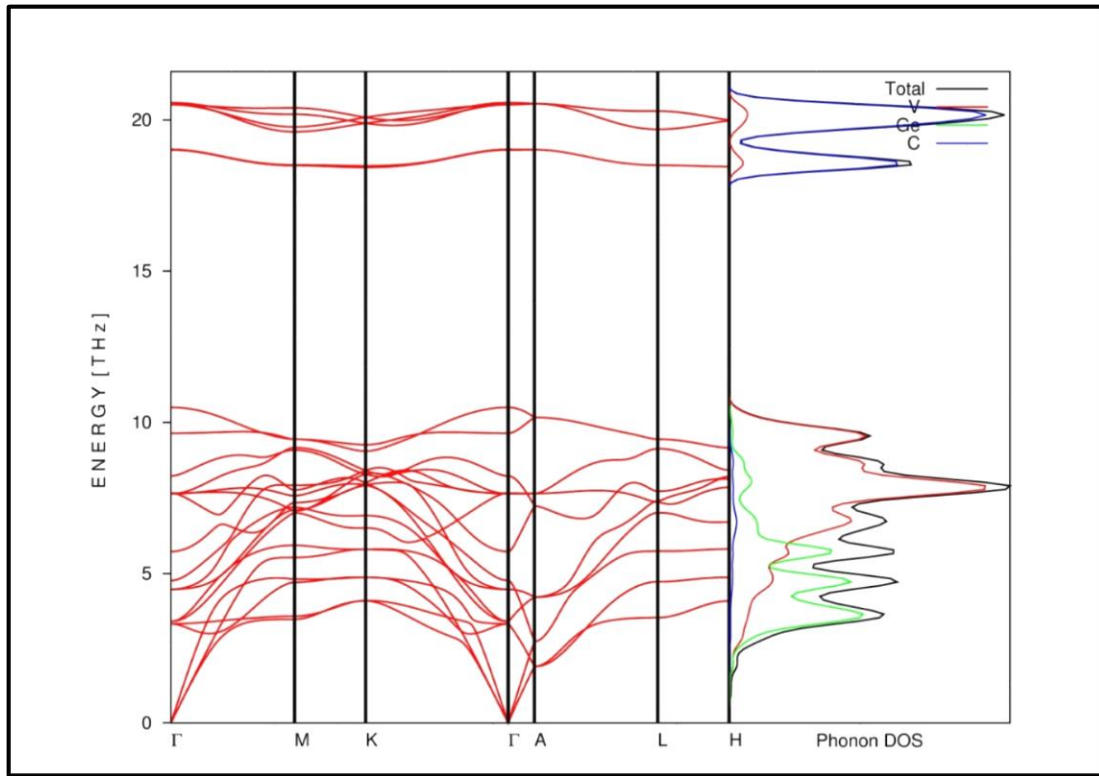
$M_{n+1}AX_n$  ( $M=V$ ,  $A=As$ ,  $Ge$ ,  $P$ ,  $X=C$ ,  $n=1, 2, 3$ ) alaşımlarının fonon dispersiyon eğrileri, VASP program paketinden elde edilen kuvvetleri kullanarak *Phonopy* programı yardımıyla hesaplanmıştır.

##### 8.4.1. Fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu

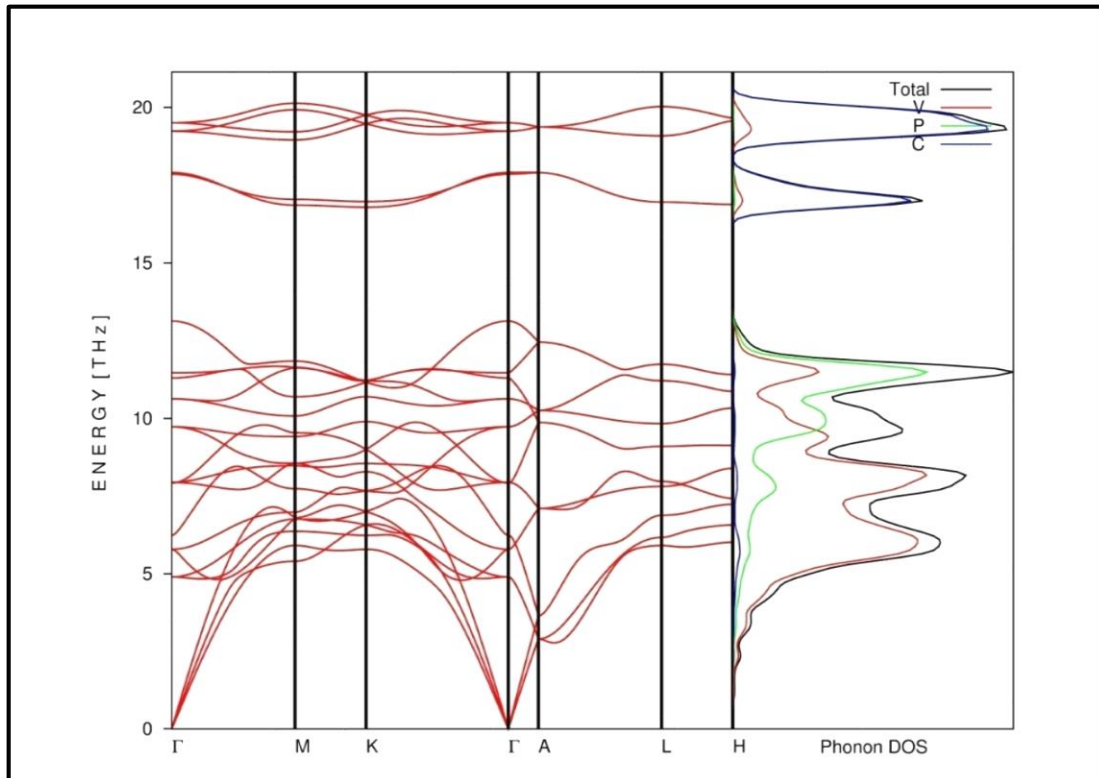
Çalışılan alaşımlar için yüksek simetri yönlerine karşılık gelen fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri aşağıda verilmiştir.



Şekil 8.42. V<sub>2</sub>AsC için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi

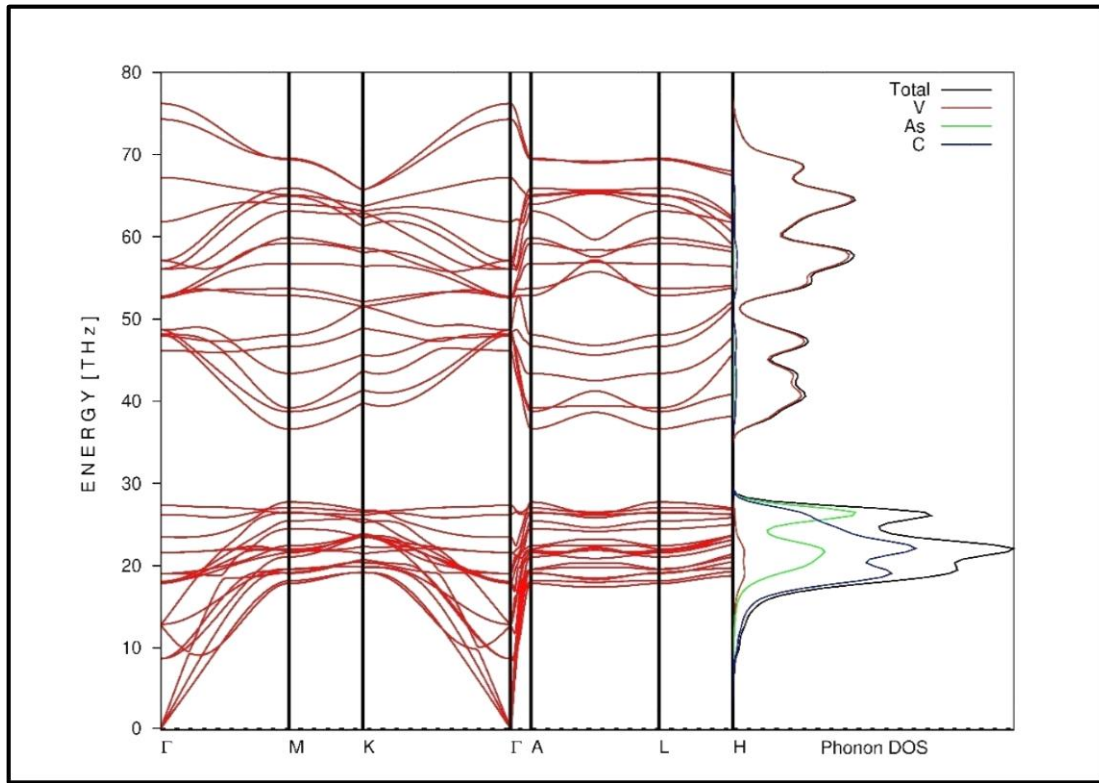


Şekil 8.43.  $V_2GeC$  için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi

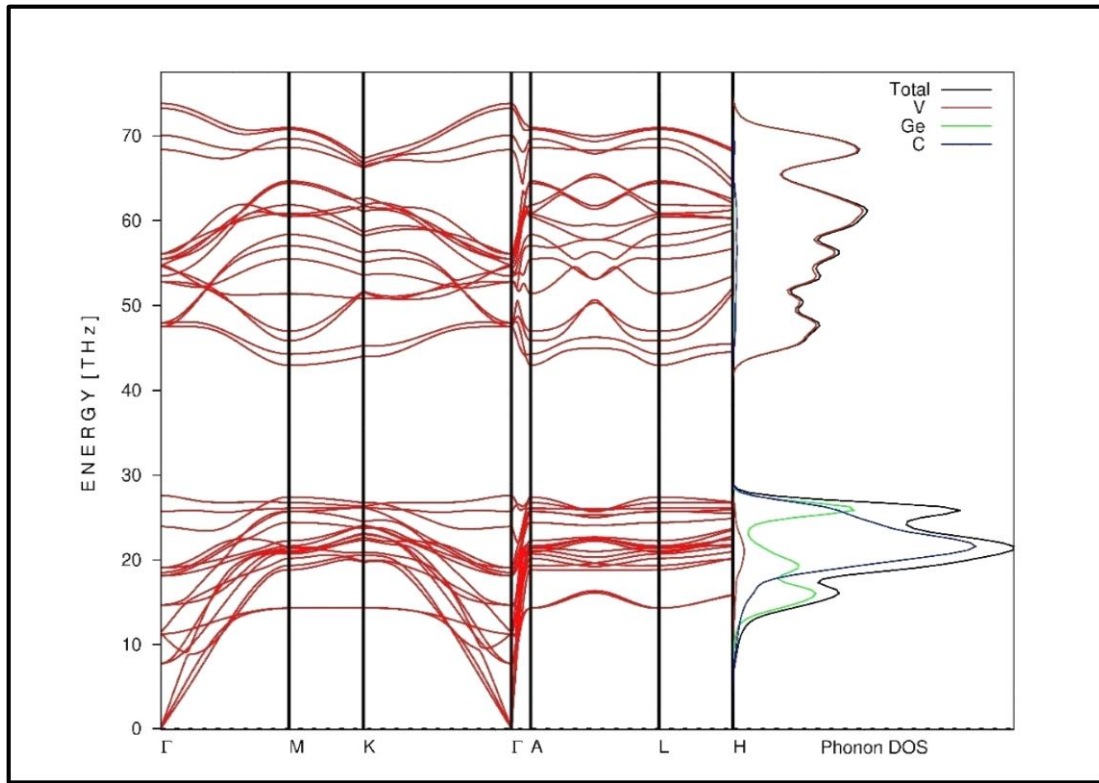


Şekil 8. 44.  $V_2PC$  için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi

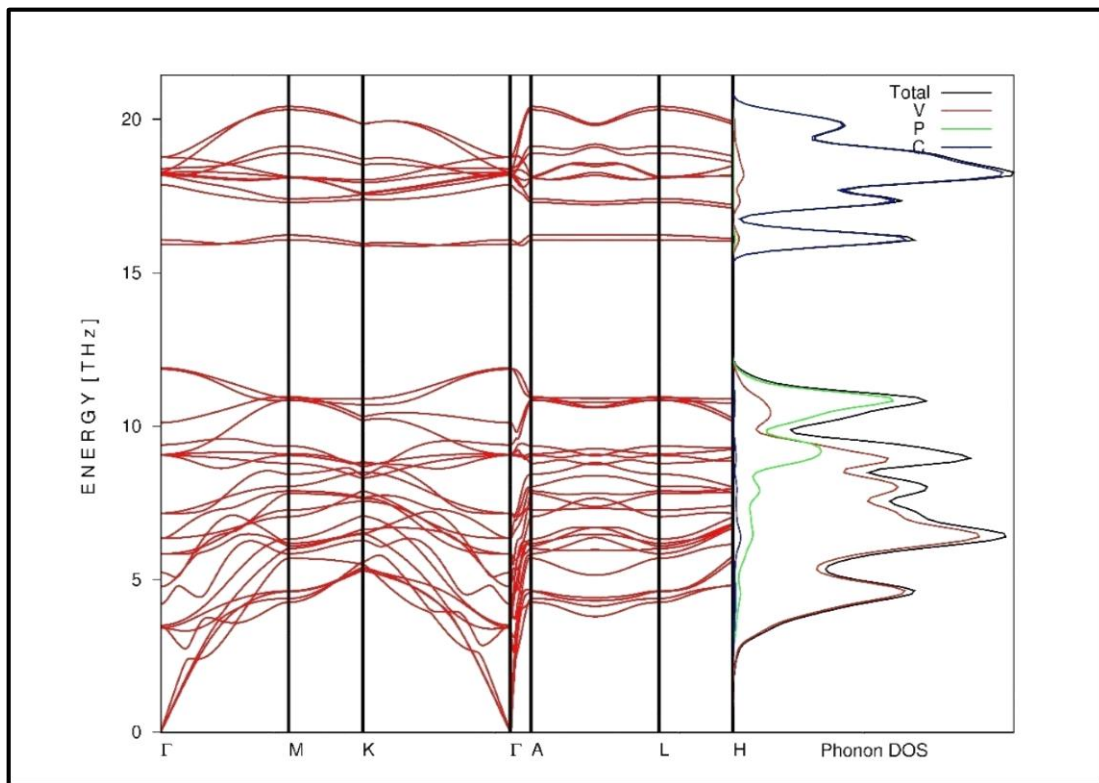
$n=1$  için çizilen  $V_2AsC$ ,  $V_2GeC$  ve  $V_2PC$  bileşiklerine ait fonon dispersiyon eğrilerinde optik ve akustik modlar arasında bir boşluk olduğu görülmekte ve bu boşluk  $V_2AsC$ 'den  $V_2PC$ 'ye doğru gidildikçe azalmaktadır. Bu durum bileşiği oluşturan elementlerin kütle oranları farkından kaynaklanmaktadır.  $n=1$  için hesaplanan bileşiklerinin ilkel hücresinde 8 tane atom mevcuttur ve her atomun üç tane serbestlik derecesi olduğundan herhangi bir dalga vektörü için 24 tane frekans değeri bulunur. Fonon dispersiyonun  $\Gamma -M$  yönünde fonon modları dejenere olmadığından 24 adet fonon modu bulunurken A-H yönünde TA ve TO fonon modlarının ikili dejenere olması sonucunda 12 adet fonon modu görülmektedir. Ayrıca boyuna ve enine optik dallar  $\Gamma$  simetri noktasında ise üst üste gelmişlerdir.  $n=1$  için çalışılan bileşiklere ait fonon dispersiyon eğrilerinde negatif frekans gözlenmediğinden tamamı dinamiksel olarak kararlıdır.



Şekil 8.45.  $\alpha -V_3AsC_2$  için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi

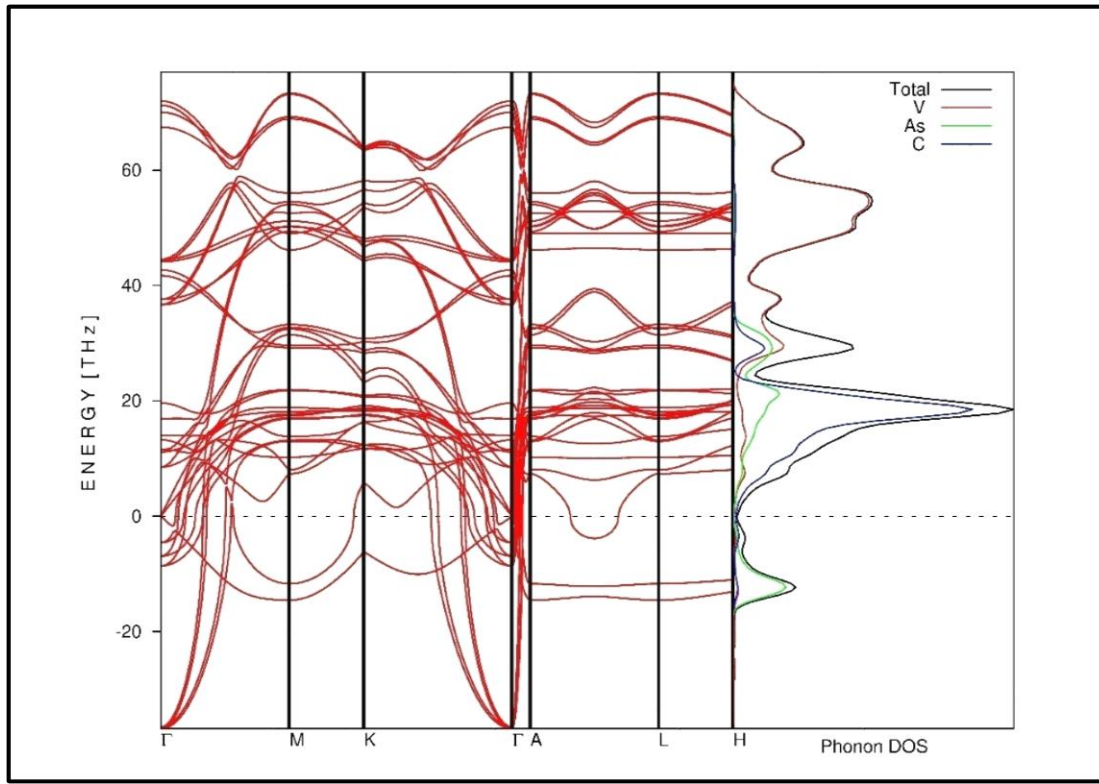


Şekil 8.46.  $\alpha$ - $V_3GeC_2$  için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



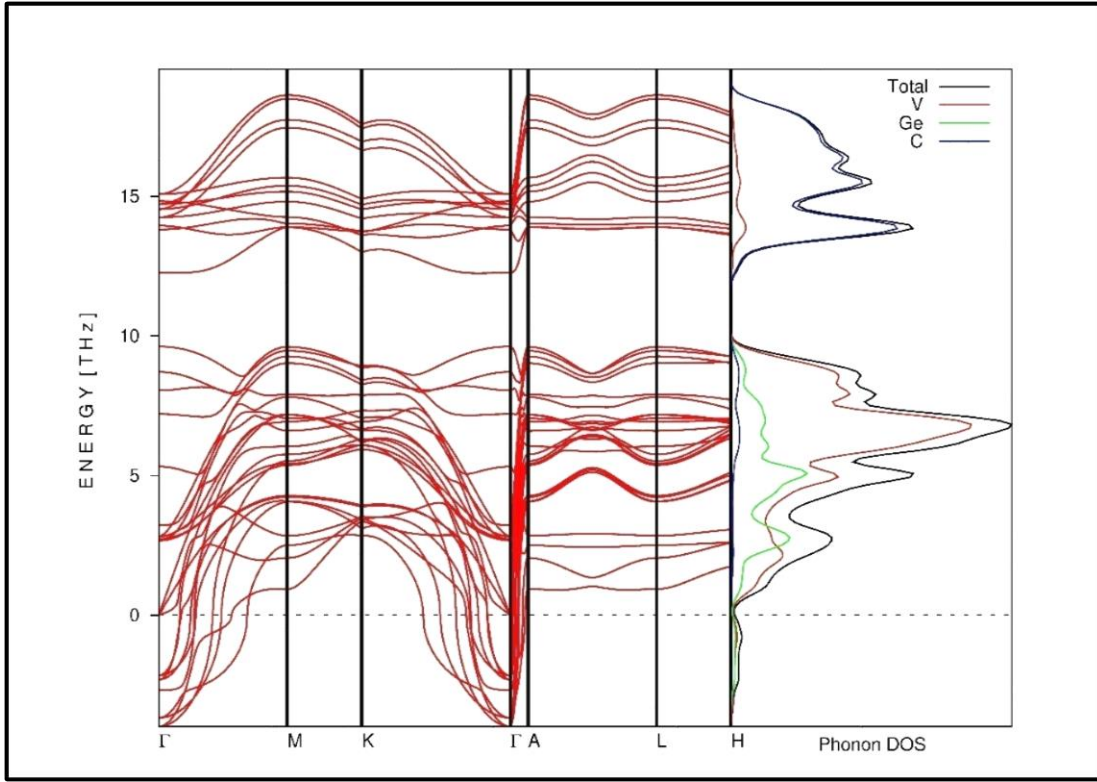
Şekil 8.47.  $\alpha$ - $V_3PC_2$  için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi

$n=2$  için çizilen  $\alpha\text{-V}_3\text{AsC}_2$ ,  $\alpha\text{-V}_3\text{GeC}_2$  ve  $\alpha\text{-V}_3\text{PC}_2$  bileşiklerine ait fonon dispersiyon eğrilerinde optik ve akustik modlar arasında bir boşluk olduğu görülmektedir. Bu durum bileşiği oluşturan elementlerin kütle oranları farkından kaynaklanmaktadır.  $n=2$  için hesaplanan bileşiklerinin ilkel hücresinde 12 tane atom mevcuttur ve her atomun üç tane serbestlik derecesi olduğundan herhangi bir dalga vektörü için 36 tane frekans değeri bulunur. Boyuna ve enine optik dallar  $\Gamma$  simetri noktasında ise üst üste gelmişlerdir.  $n=2$  için çalışılan  $\alpha$  fazına ait bileşiklerin fonon dispersiyon eğrilerinde negatif frekans gözlenmediğinden tamamı dinamiksel olarak kararlıdır.

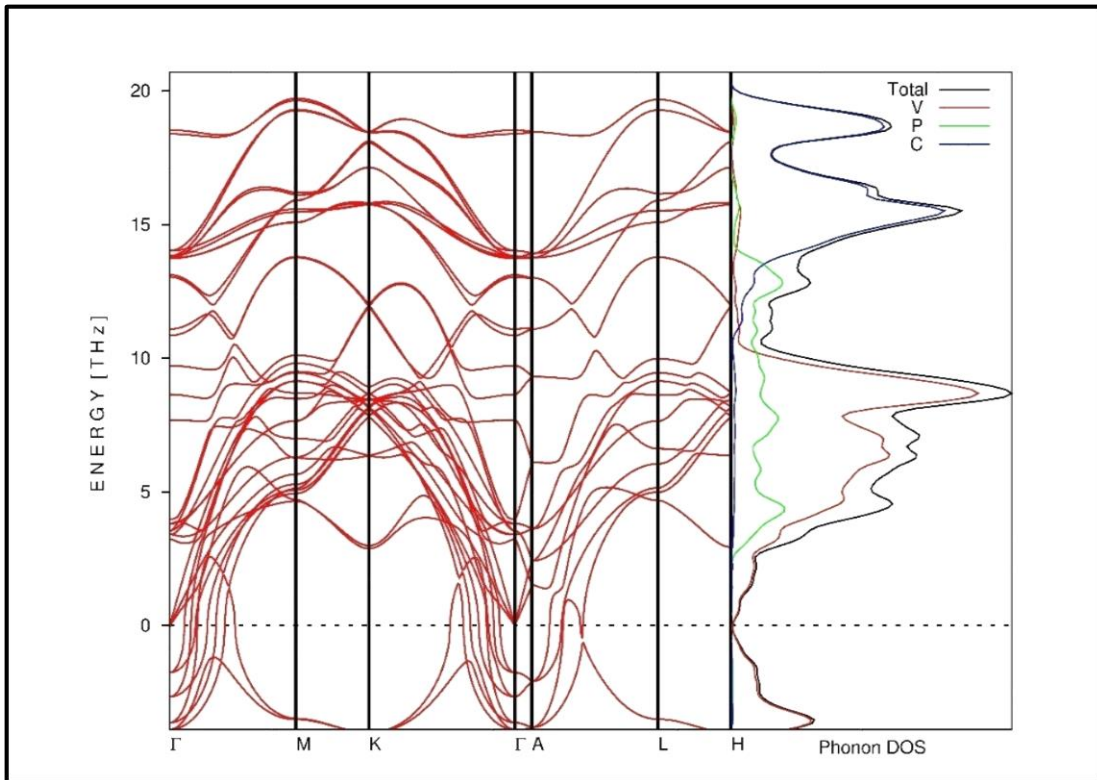


Şekil 8.48.  $\beta\text{-V}_3\text{AsC}_2$  için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi





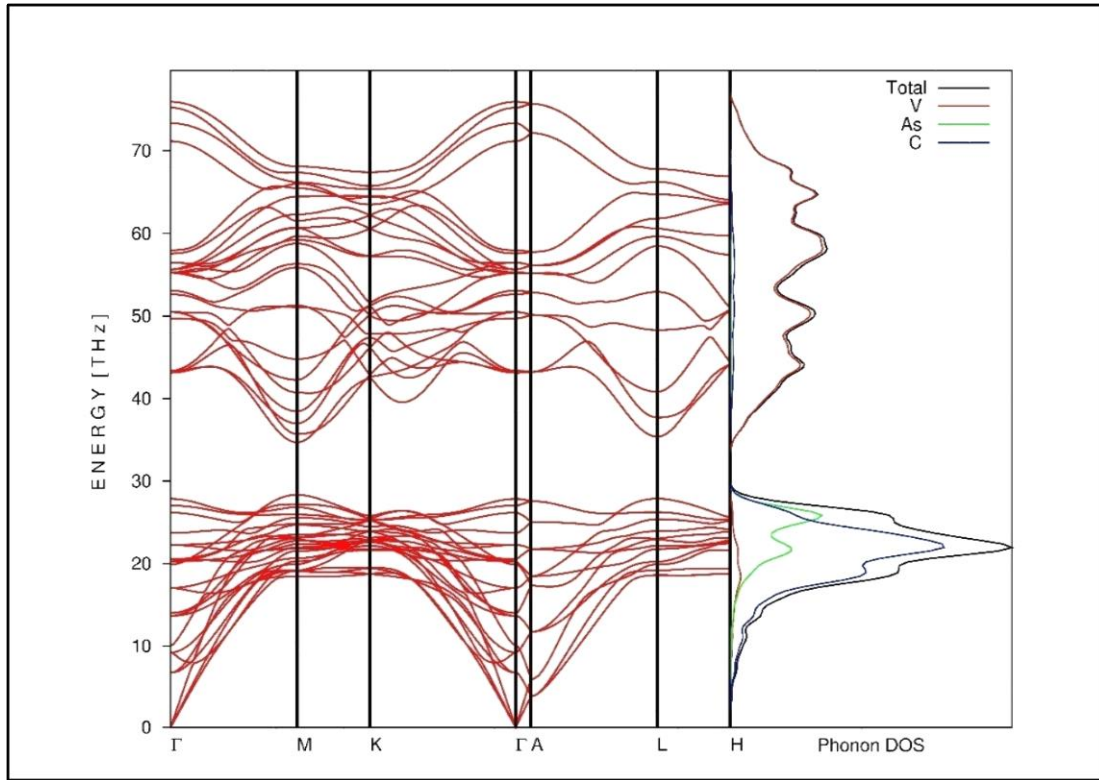
Şekil 8. 49.  $\beta$ - $V_3GeC_2$  için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



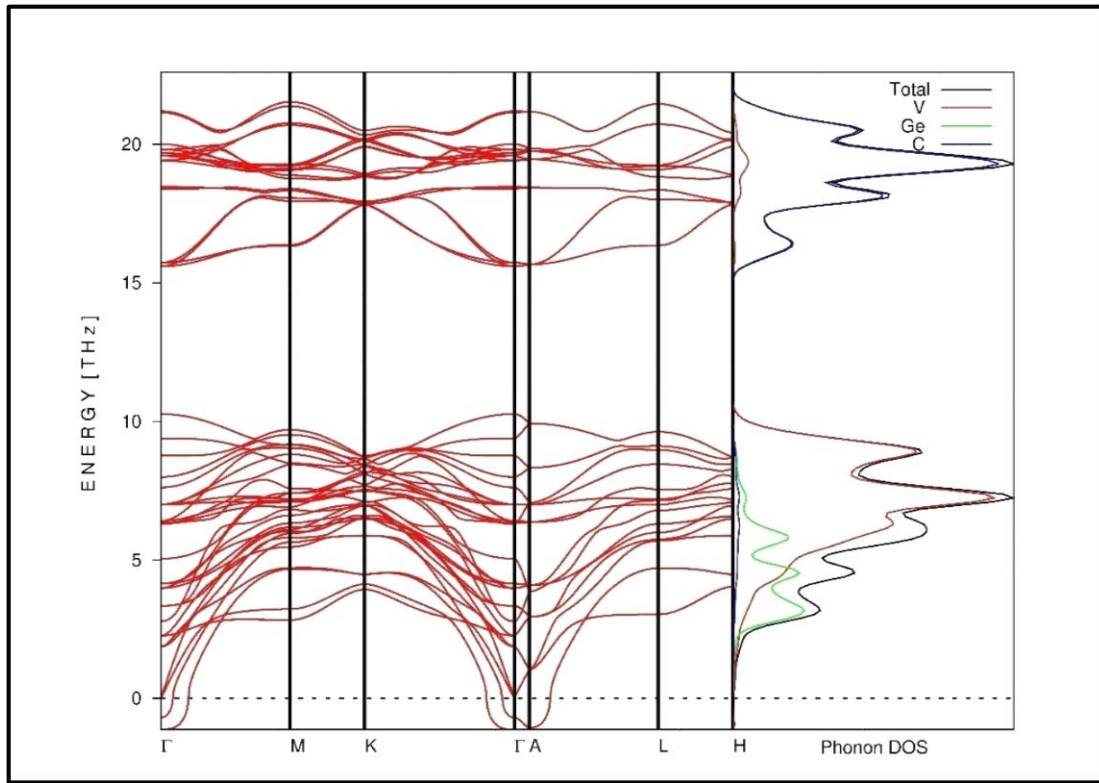
Şekil 8. 50.  $\beta$ - $V_3PC_2$  için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



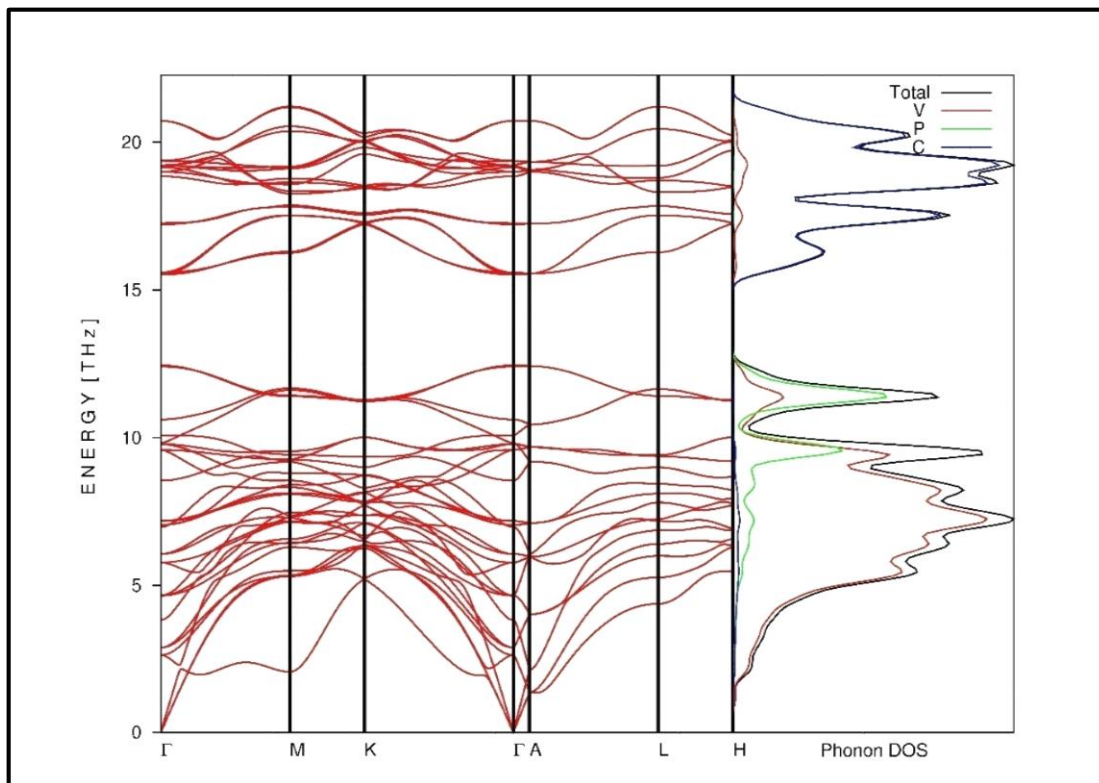
$n=2$  için çizilen  $\beta\text{-V}_3\text{AsC}_2$ ,  $\beta\text{-V}_3\text{GeC}_2$  ve  $\beta\text{-V}_3\text{PC}_2$  bileşiklerine ait fonon dispersiyon eğrilerinde negatif frekans gözlemlendiğinden bu yapılar dinamik olarak kararlı değildir. Bu bilgi mekaniksel ve enerjistik olarak kararlı olmayan  $\beta$  fazına ait bileşikler için beklenen bir sonuçtur.



Şekil 8.51.  $\alpha\text{-V}_4\text{AsC}_3$  için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi

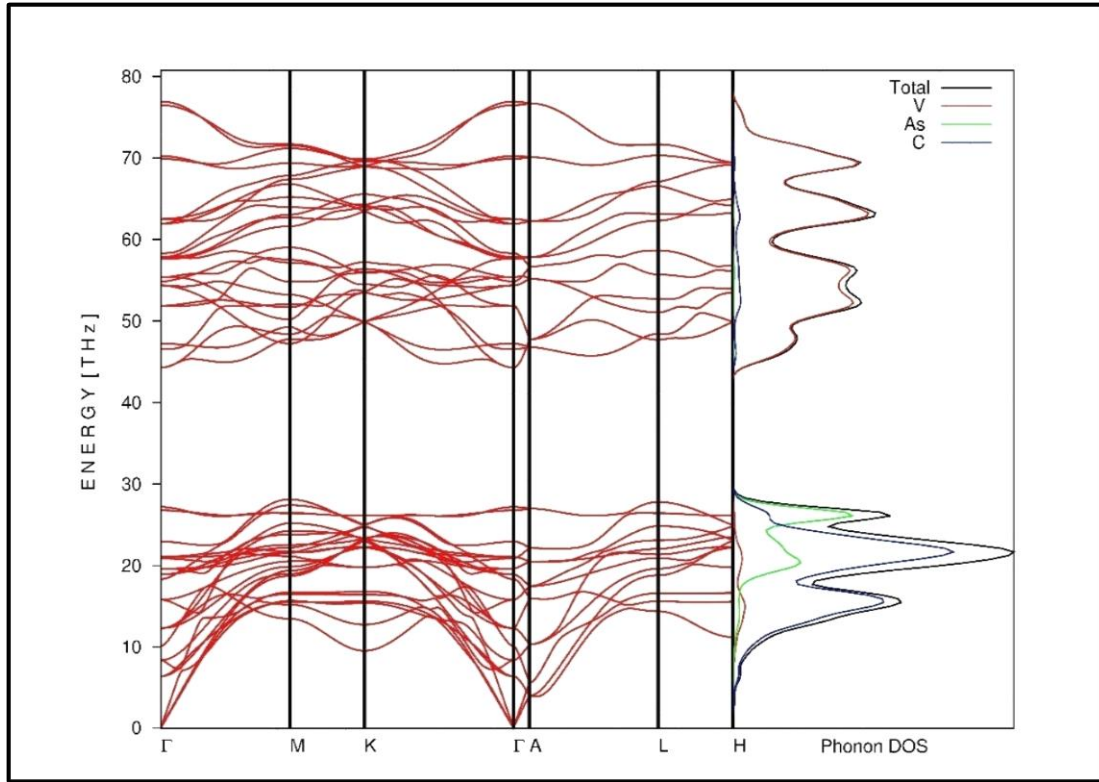


Şekil 8.52.  $\alpha$ - $V_4GeC_3$  için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi

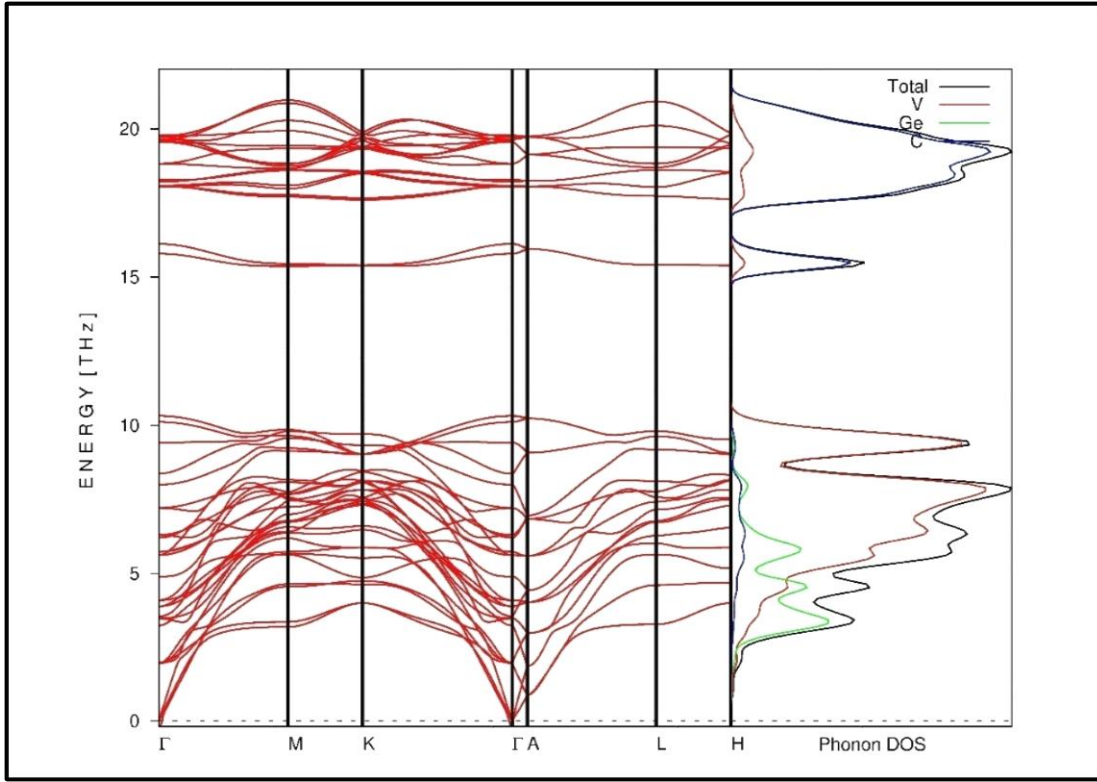


Şekil 8.53.  $\alpha$ - $V_4PC_3$  için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi

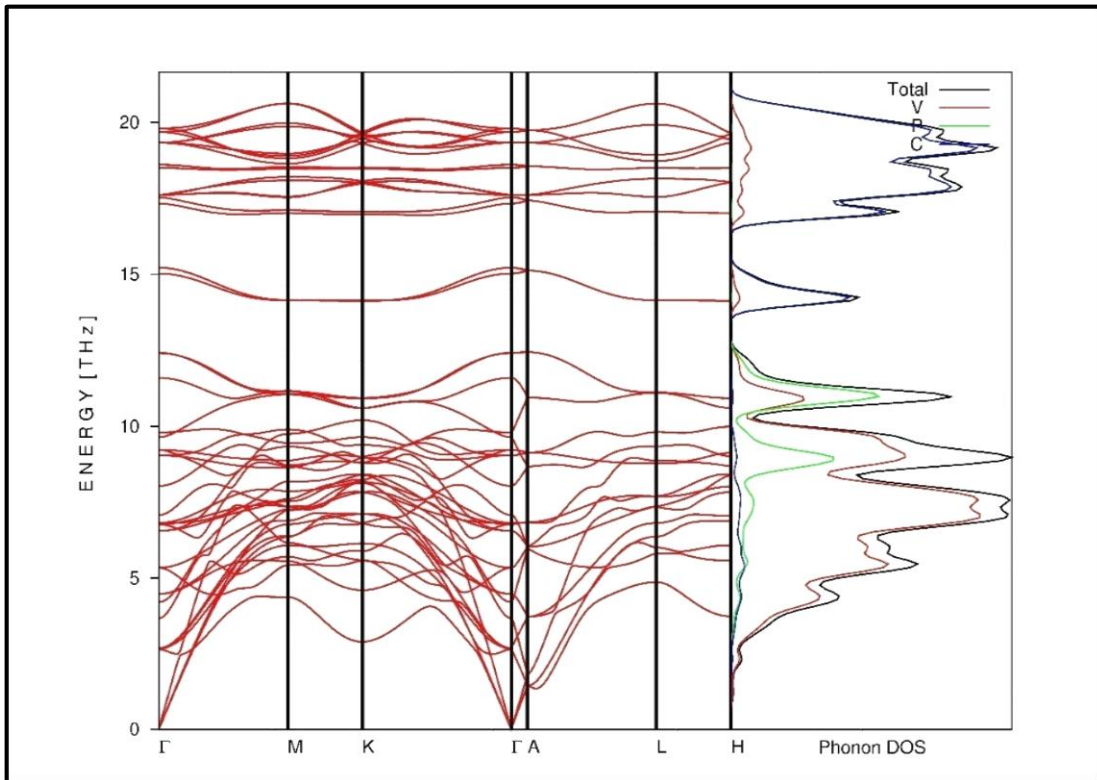
$n=3$  için çizilen  $\alpha$ - $V_3AsC_3$ ,  $\alpha$ - $V_4GeC_3$  ve  $\alpha$ - $V_4PC_3$  bileşiklerine ait fonon dispersiyon eğrilerinde optik ve akustik modlar arasında bir boşluk olduğu görülmektedir. Bu durum bileşiği oluşturan elementlerin kütle oranları farkından kaynaklanmaktadır.  $n=3$  için hesaplanan bileşiklerinin ilkel hücrelerinde 16 tane atom mevcuttur ve her atomun üç tane serbestlik derecesi olduğundan herhangi bir dalga vektörü için 48 tane frekans değeri bulunur. Fonon dispersiyonunun  $\Gamma$ -M yönünde fonon modları dejenere olmadığından 48 adet fonon modu bulunurken A-H yönünde TA ve TO fonon modlarının ikili dejenere olması sonucunda 24 adet fonon modu görülmektedir. Ayrıca boyuna ve enine optik dallar  $\Gamma$  simetri noktasında ise üst üste gelmişlerdir.  $n=3$  için çalışılan  $\alpha$  fazına ait bileşiklerin fonon dispersiyon eğrilerinde  $\alpha$ - $V_4GeC_3$  bileşiğine ait grafikte negatif frekans gözlemlendiğinden dinamiksel olarak kararsızdır,  $\alpha$ - $V_4AsC_3$  ve  $\alpha$ - $V_4PC_3$  bileşiklerinde ise negatif frekans gözlemlenmediğinden dinamiksel olarak kararlıdır.  $n=3$  için çalışılan  $\alpha$  fazına ait bileşiklerin fonon dispersiyon eğrilerinde  $\alpha$ - $V_4GeC_3$  bileşiğine ait grafikte negatif frekans gözlemlendiğinden dinamiksel olarak kararsızdır,  $\alpha$ - $V_4AsC_3$  ve  $\alpha$ - $V_4PC_3$  bileşiklerinde ise negatif frekans gözlemlenmediğinden dinamiksel olarak kararlıdır.



Şekil 8.54.  $\beta$ - $V_4AsC_3$  için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



Şekil 8.55.  $\beta$ - $V_4GeC_3$  için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



Şekil 8.56.  $\beta$ - $V_4PC_3$  için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi

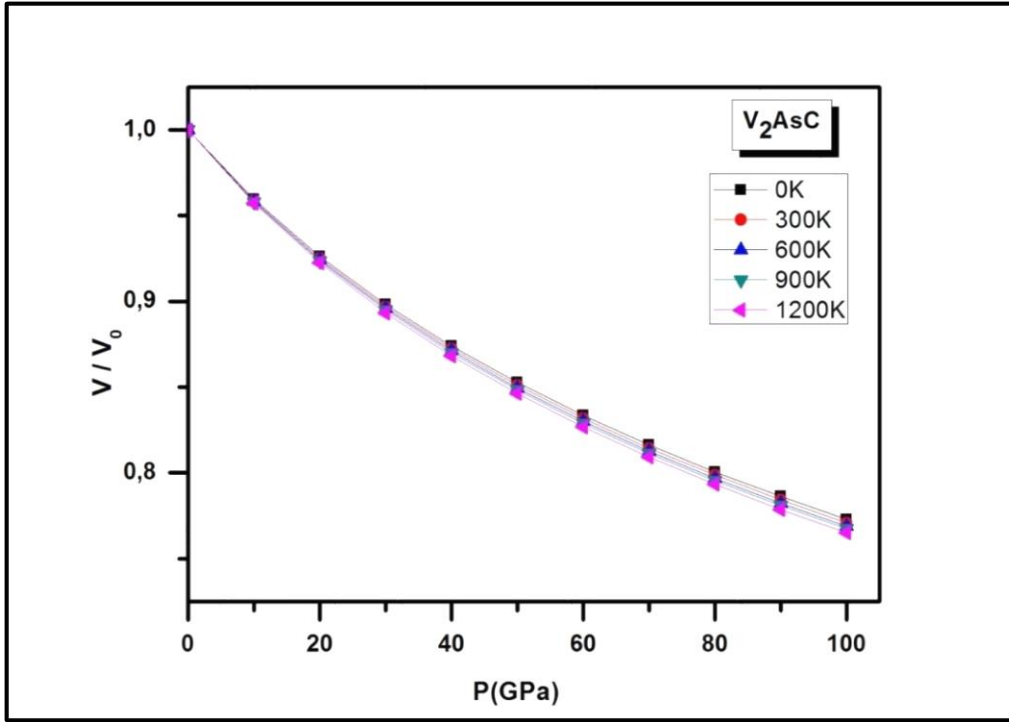
$n=3$  için çizilen  $\beta$ - $V_3AsC_3$ ,  $\beta$ - $V_4GeC_3$  ve  $\beta$ - $V_4PC_3$  bileşiklerine ait fonon dispersiyon eğrilerinde optik ve akustik modlar arasında bir boşluk olduğu görülmektedir. Bu durum bileşiği oluşturan elementlerin kütle oranları farkından kaynaklanmaktadır.  $n=3$  için hesaplanan bileşiklerinin ilkel hücresinde 16 tane atom mevcuttur ve her atomun üç tane serbestlik derecesi olduğundan herhangi bir dalga vektörü için 48 tane frekans değeri bulunur. Fonon dispersiyonun  $\Gamma$ -M yönünde fonon modları dejenere olmadığından 48 adet fonon modu bulunurken A-H yönünde TA ve TO fonon modlarının ikili dejenere olması sonucunda 24 adet fonon modu görülmektedir. Ayrıca boyuna ve enine optik dallar  $\Gamma$  simetri noktasında ise üst üste gelmişlerdir.  $n=3$  için çalışılan  $\beta$  fazına ait bileşiklerin fonon dispersiyon eğrilerinde negatif frekans gözlenmediğinden tamamı dinamiksel olarak kararlıdır.

### 8. 5. Termodinamik Özellikler

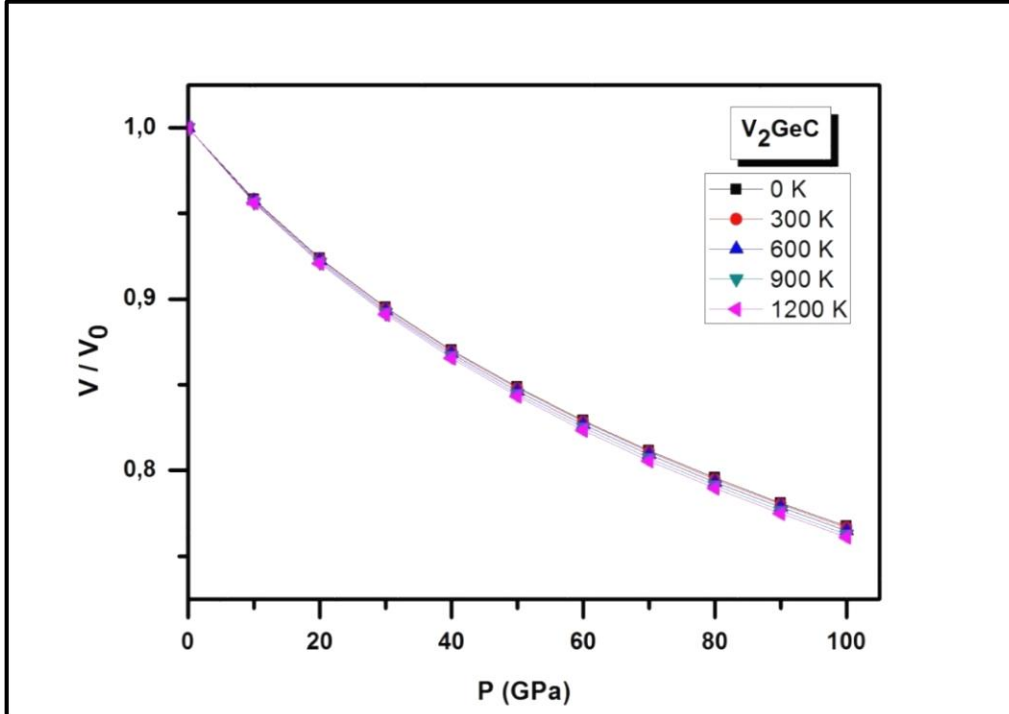
$M_{n+1}AX_n$  ( $M=V$ ,  $A=As$ ,  $Ge$  ve  $P$ ,  $X=C$ ,  $n=1, 2, 3$ ) alaşımlarının termodinamik özellikleri yarı-harmonik (quasi-harmonik) Debye modelle hesaplandı. Termodinamik özelliklerin sıcaklık ve basınçla ilişkisi incelenirken Gibbs kodu ve VASP paket programı kullanıldı. Tüm termodinamik hesaplamalarda 0-12000 K sıcaklık aralığı kullanıldı. Bu konu ile ilgili ayrıntılı bilgiye 7. bölümde yer verildi.

#### V/V<sub>0</sub> oranının basınçla değişimi:

Aşağıda her bileşik için indirgenmiş hacmin farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi incelendi. Çizilen grafikler incelendiğinde basınç arttıkça V/V<sub>0</sub> oranının azaldığı görüldü. Ayrıca sıcaklık arttıkçada indirgenmiş hacmin basınçla değişimi azalmaktadır. Belli basınç altında kristal yapılar bozulduğundan, hesaplamalarda her alaşım için kararlılık durumunu bozmayacak basınçlar alındı. Hesaplamalarımız (0-100)GPa aralıklarında yapılmıştır

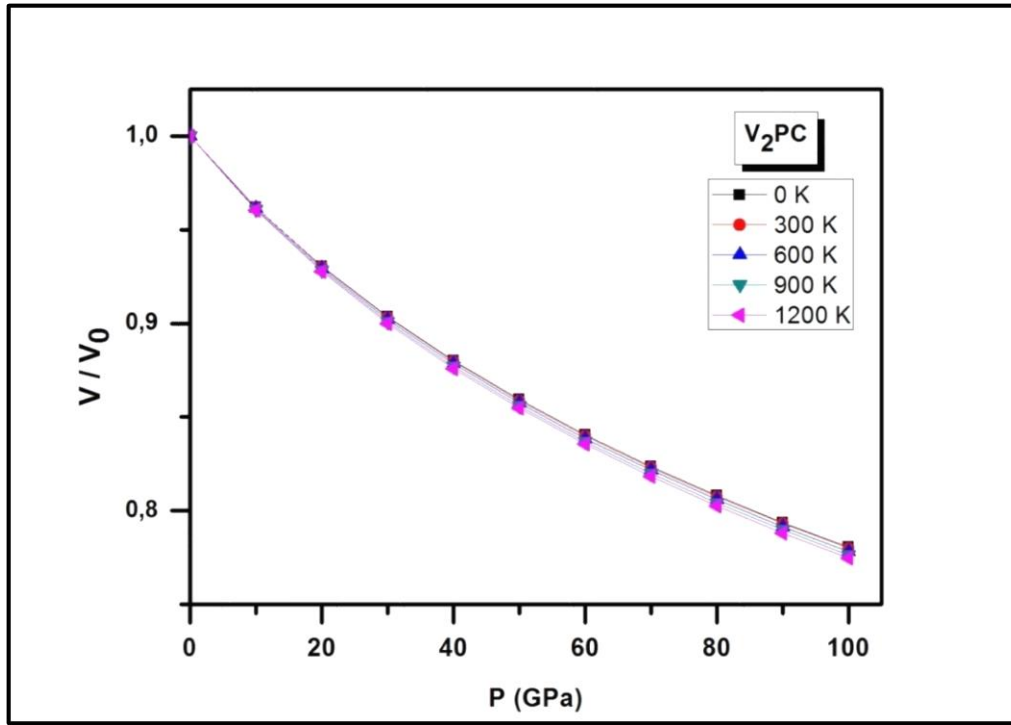


Şekil 8.57.  $V_2AsC$  bileşiğinin farklı sıcaklıklarda  $V/V_0$  oranının basınçla değişimi

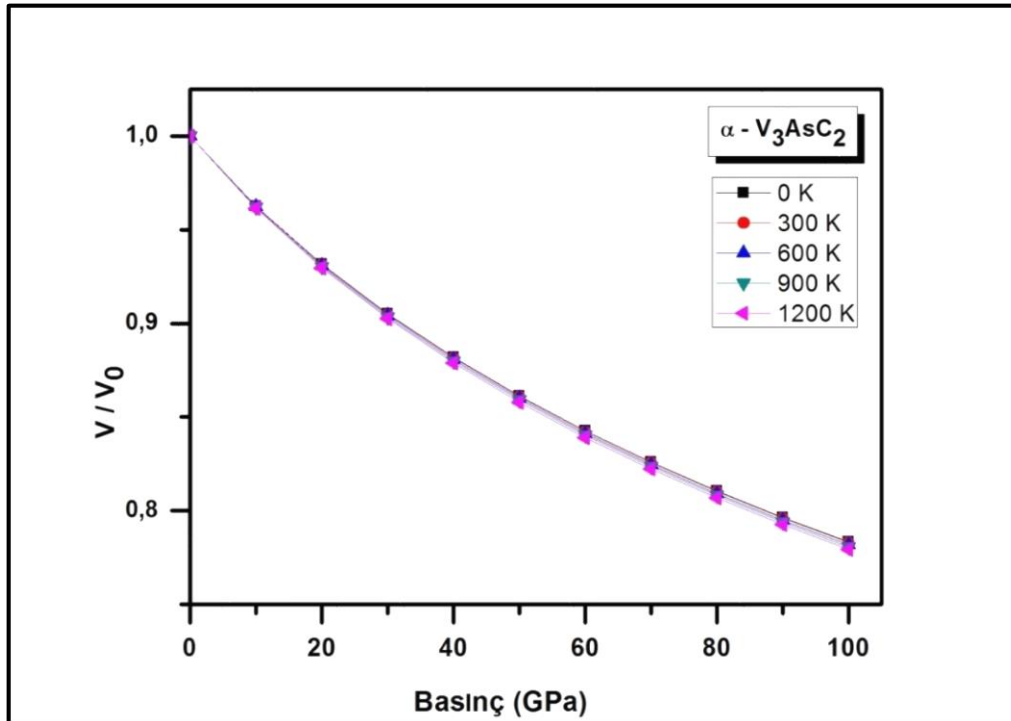


Şekil 8.58.  $V_2GeC$  bileşiğinin farklı sıcaklıklarda  $V/V_0$  oranının basınçla değişimi

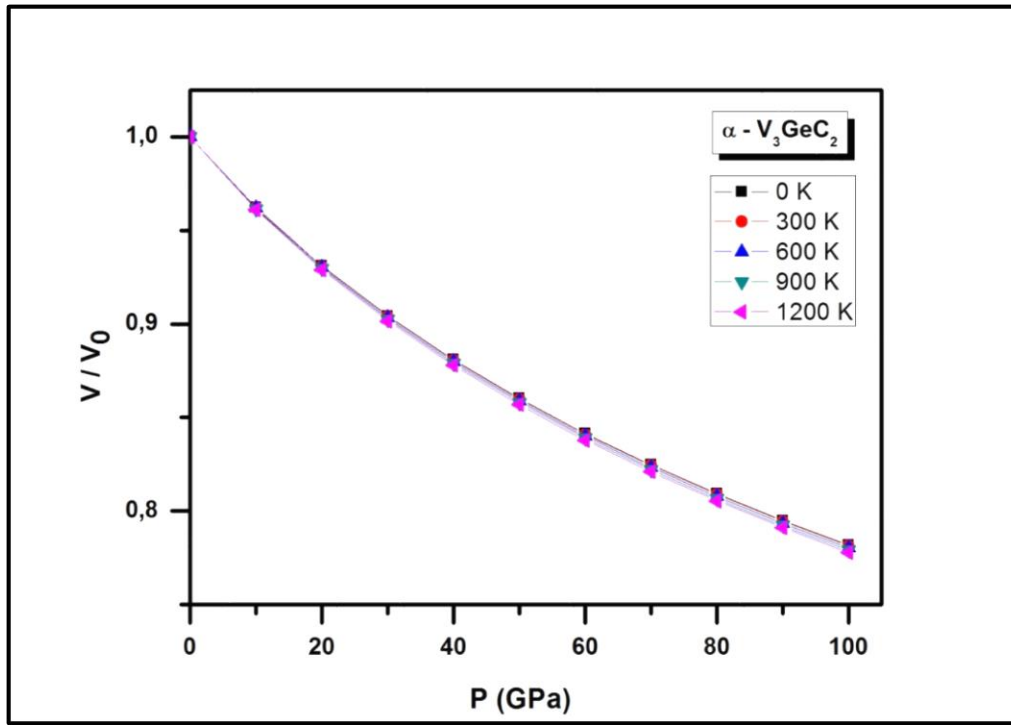




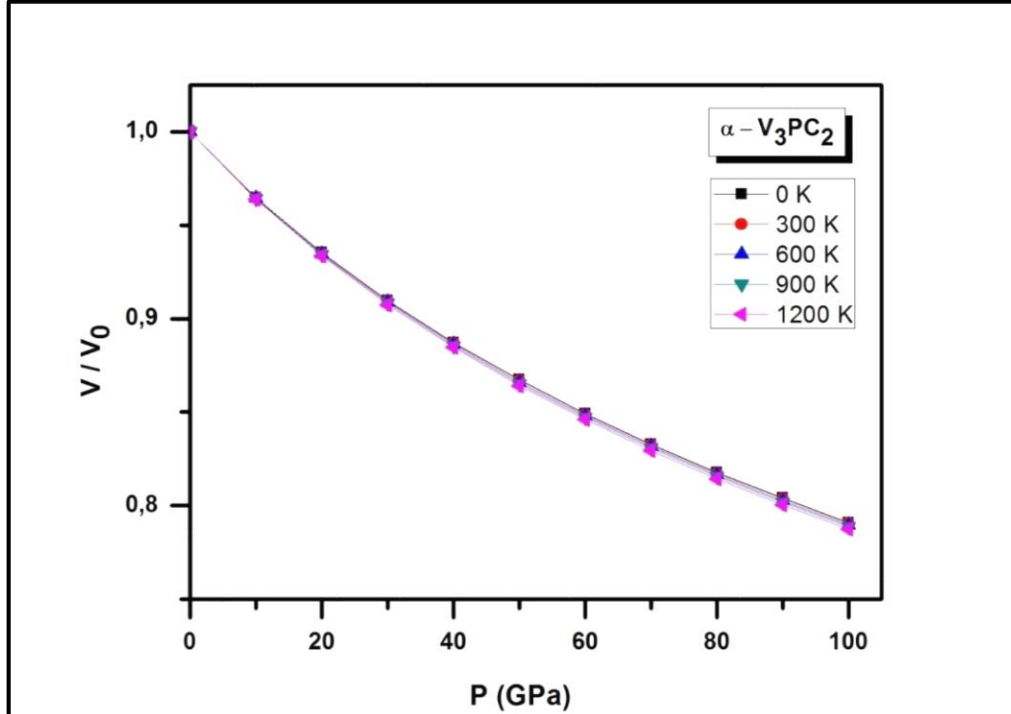
Şekil 8.59.  $V_2PC$  bileşiğinin farklı sıcaklıklarda  $V/V_0$  oranının basınçla değişimi



Şekil 8.60.  $\alpha-V_3AsC_2$  bileşiğinin farklı sıcaklıklarda  $V/V_0$  oranının basınçla değişimi

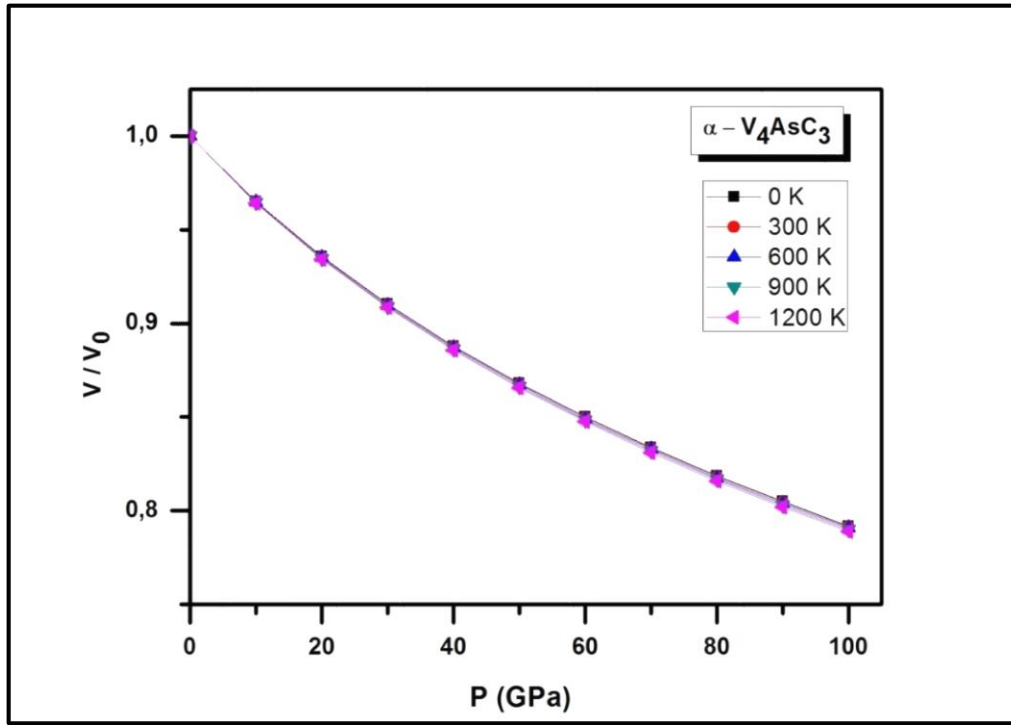


Şekil 8.61.  $\alpha$ - $V_3GeC_2$  bileşiğinin farklı sıcaklıklarda  $V/V_0$  oranının basınçla değişimi

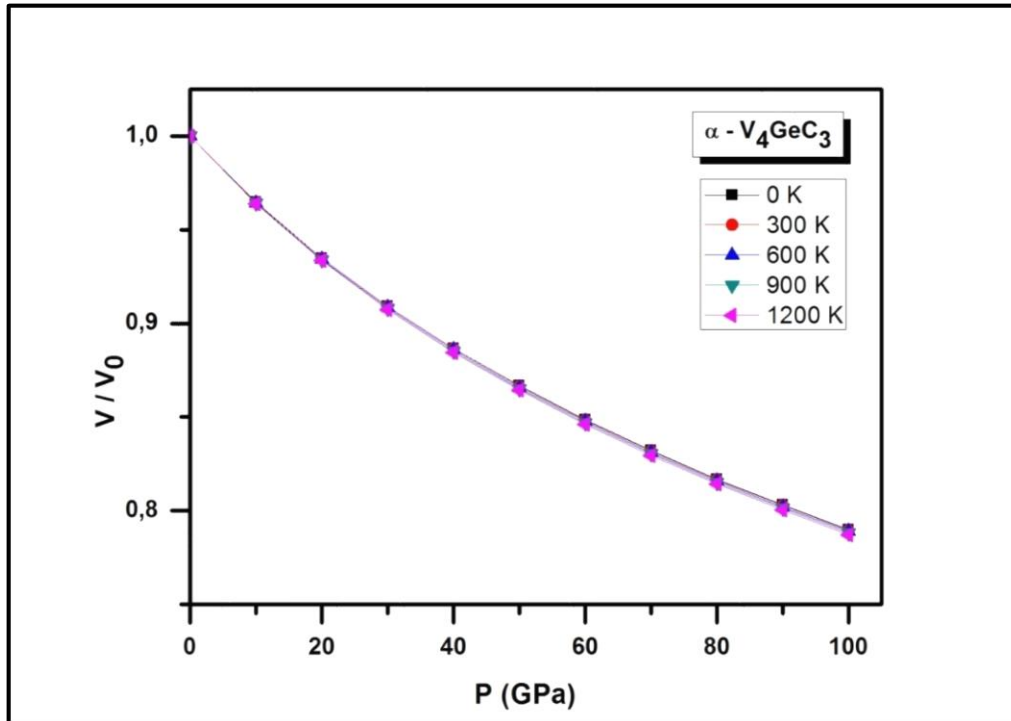


Şekil 8.62.  $\alpha$ - $V_3PC_2$  bileşiğinin farklı sıcaklıklarda  $V/V_0$  oranının basınçla değişimi

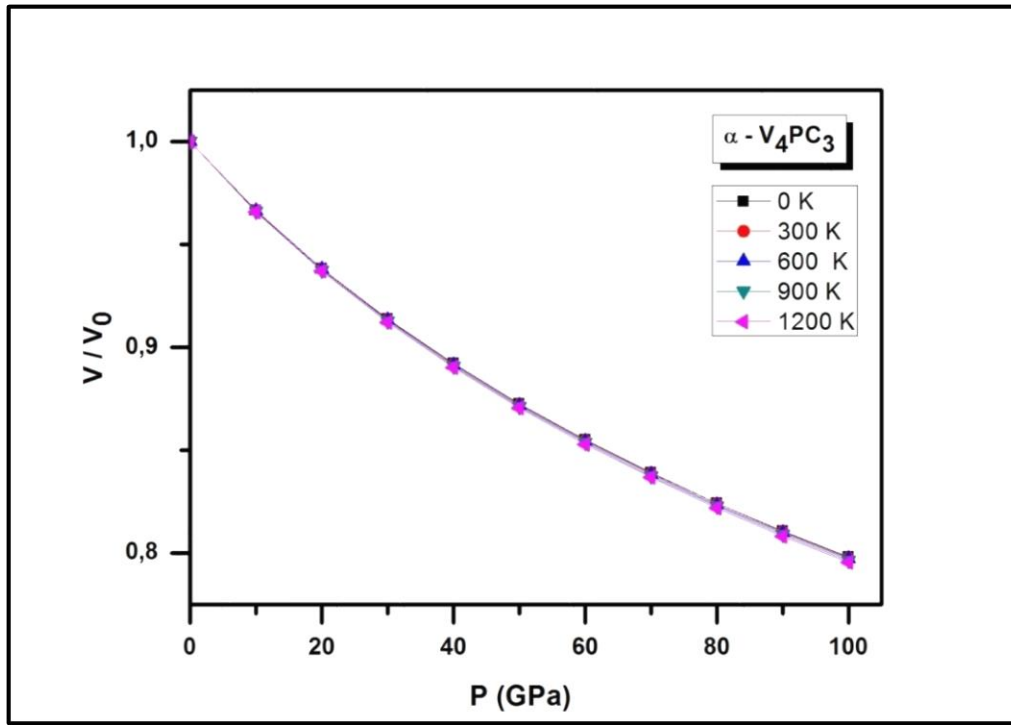




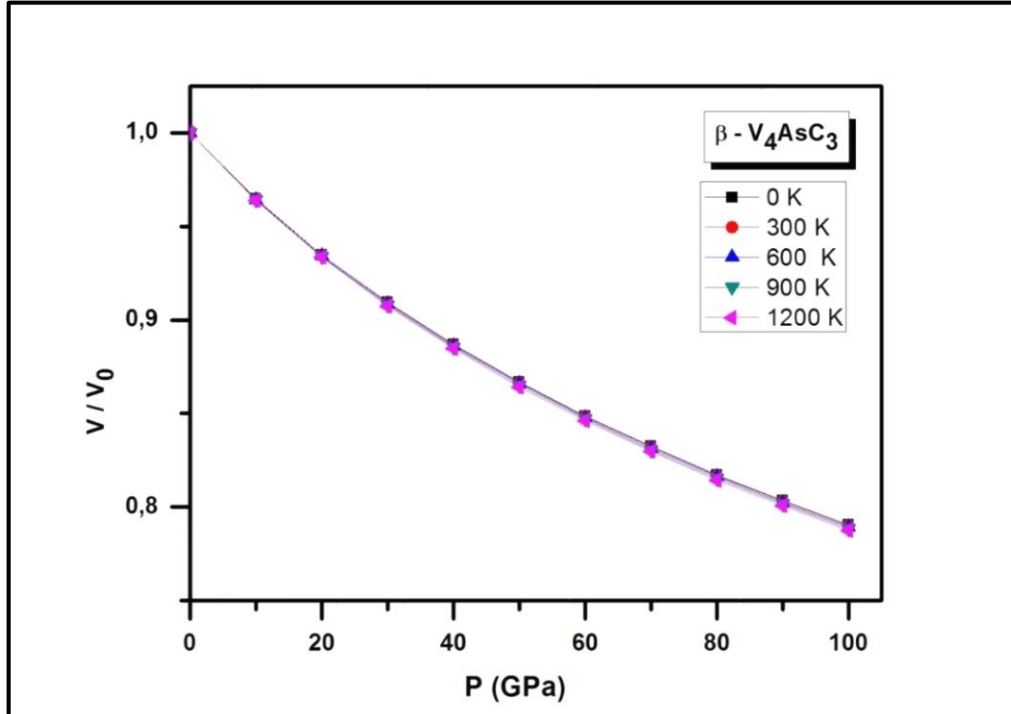
Şekil 8.63.  $\alpha - V_4AsC_3$  bileşiğinin farklı sıcaklıklarda  $V/V_0$  oranının basınçla değişimi



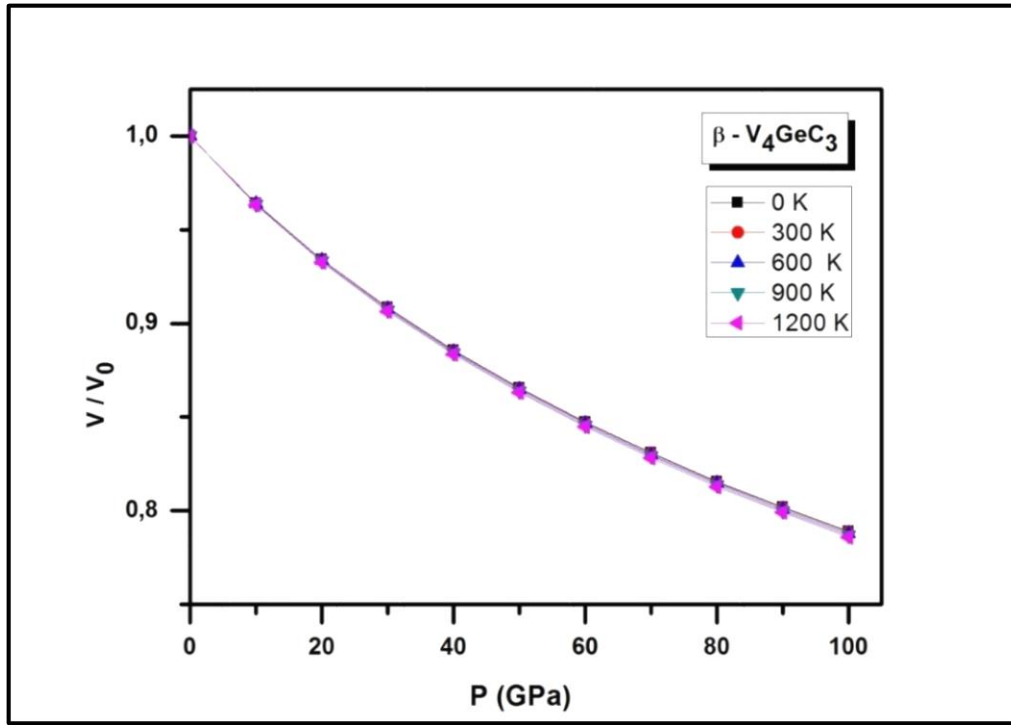
Şekil 8.64.  $\alpha - V_4GeC_3$  bileşiğinin farklı sıcaklıklarda  $V/V_0$  oranının basınçla değişimi



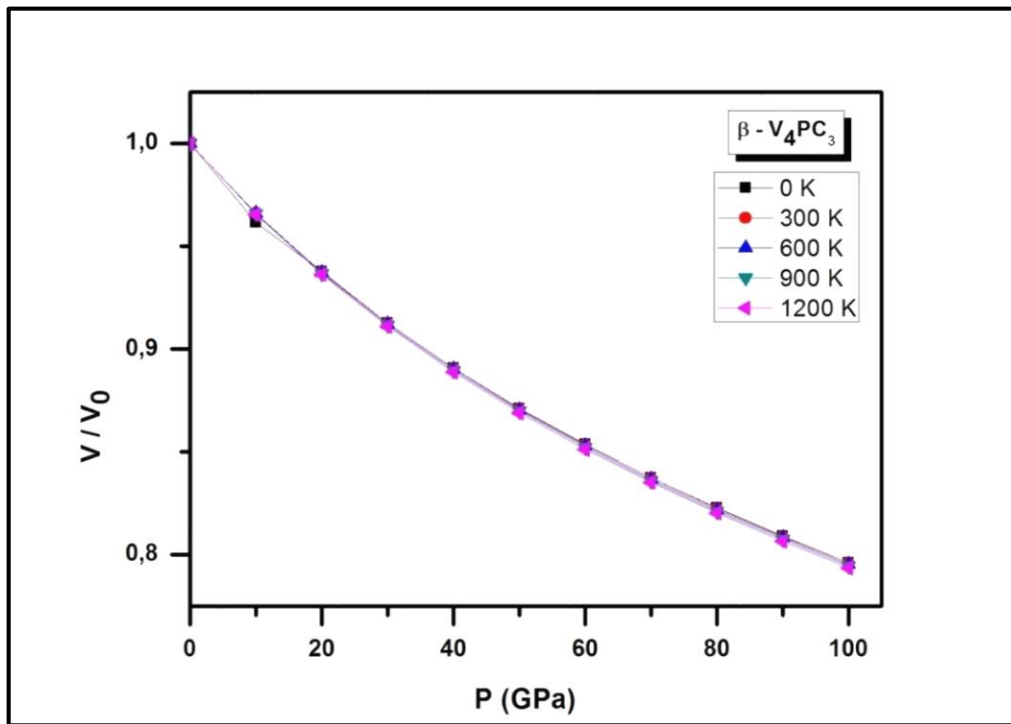
Şekil 8.65.  $\alpha$ - $V_4PC_3$  bileşiğinin farklı sıcaklıklarda  $V/V_0$  oranının basınçla değişimi



Şekil 8.66.  $\beta$ - $V_4AsC_3$  bileşiğinin farklı sıcaklıklarda  $V/V_0$  oranının basınçla değişimi



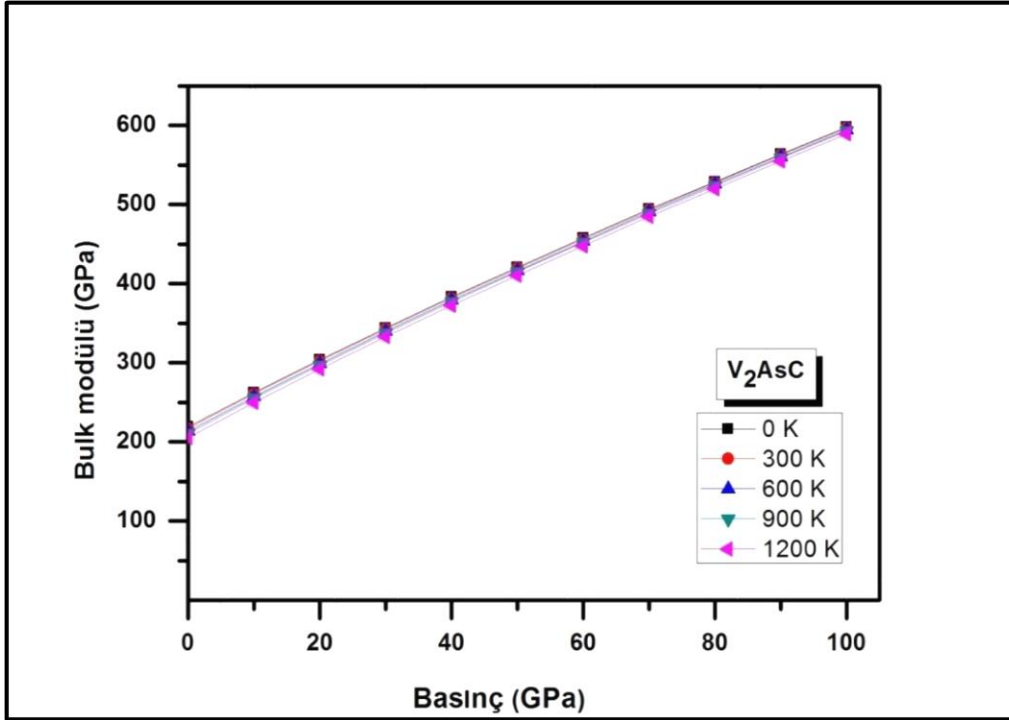
Şekil 8.67.  $\beta - V_4GeC_3$  bileşiğinin farklı sıcaklıklarda  $V/V_0$  oranının basınçla değişimi



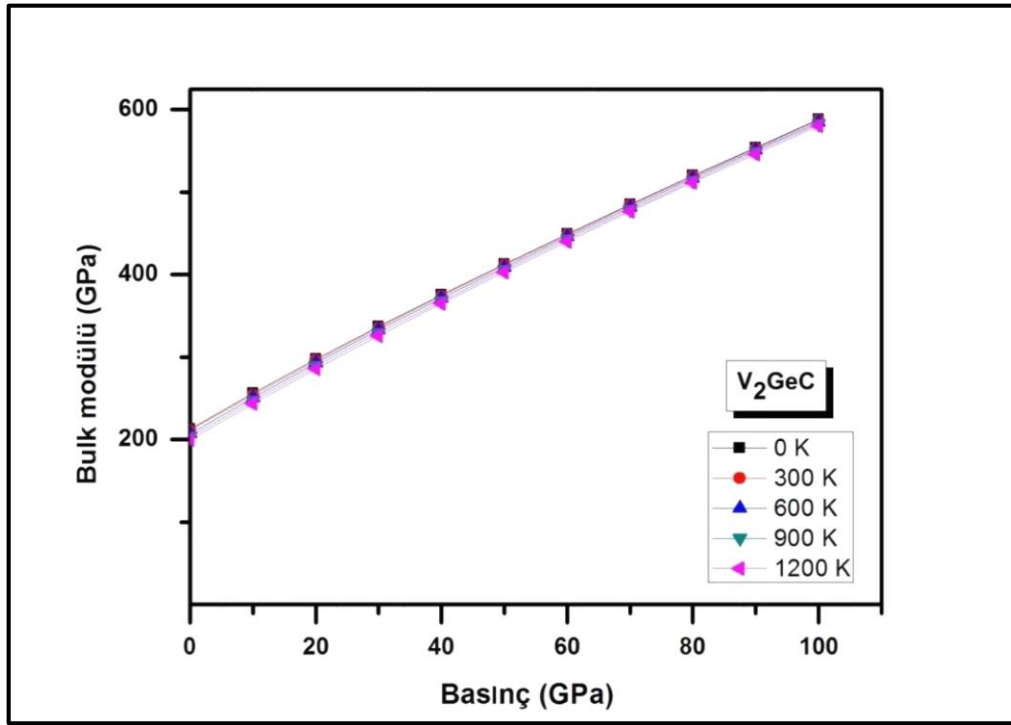
Şekil 8.68.  $\beta - V_4PC_3$  bileşiğinin farklı sıcaklıklarda  $V/V_0$  oranının basınçla değişimi

Bulk modülünün basınçla değişimi:

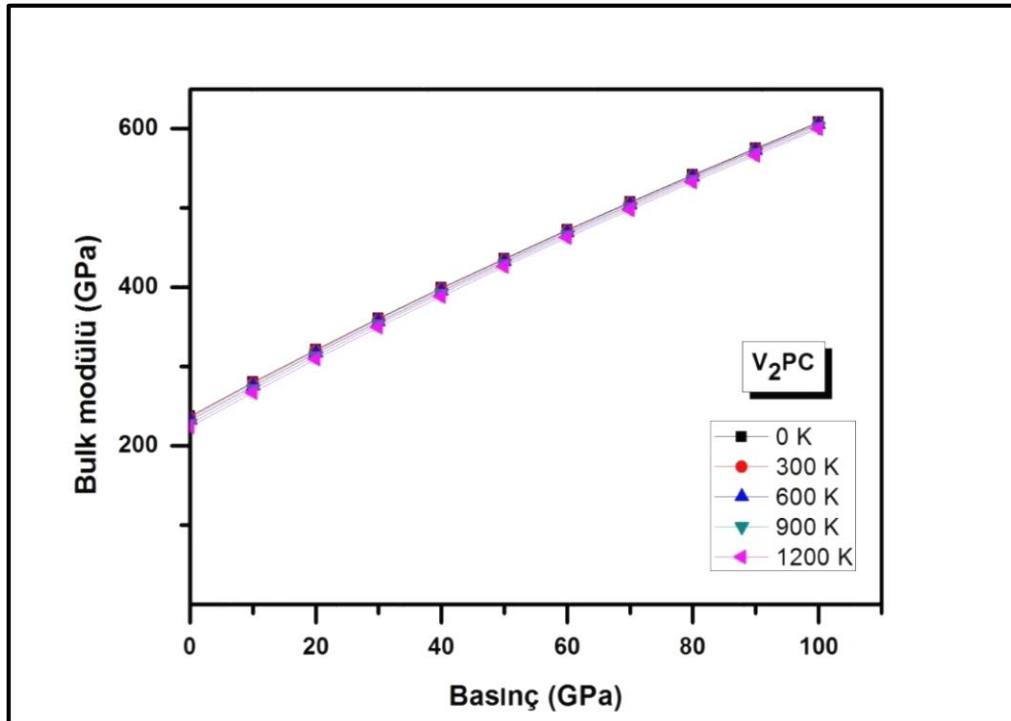
Aşağıda her bileşik için farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi incelendi. Tüm bileşiklerin bulk modülleri basınçla hızlı bir şekilde hemen hemen lineer olarak artarken, sıcaklıkla değişim çok yavaş bir şekilde azaldığı görülmüştür.



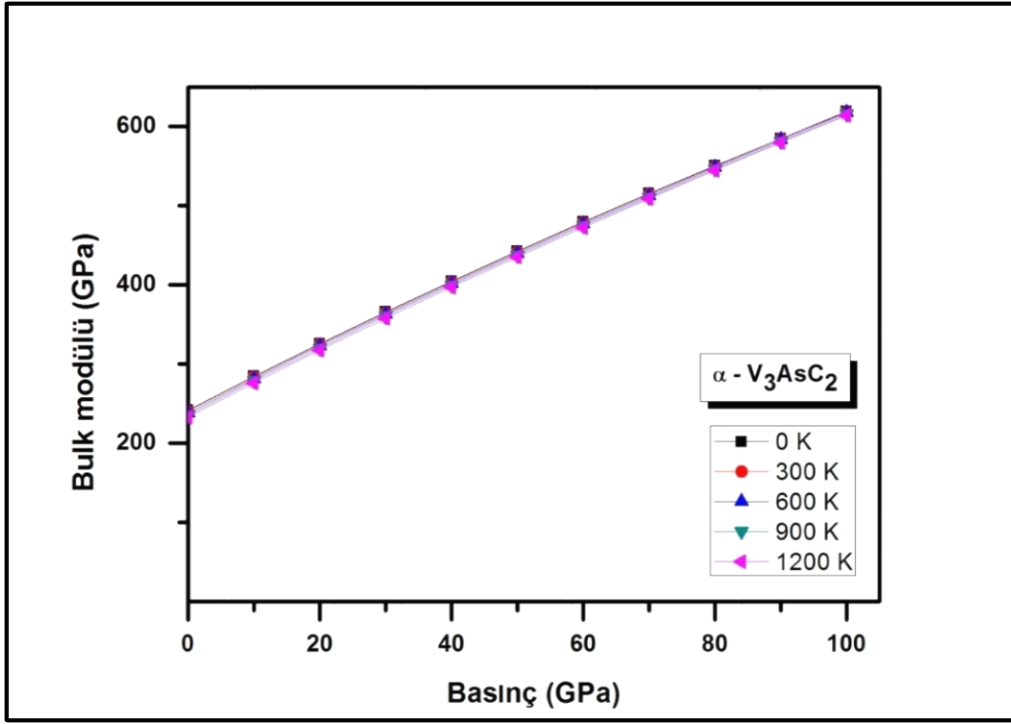
Şekil 8.69.  $V_2AsC$  bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi



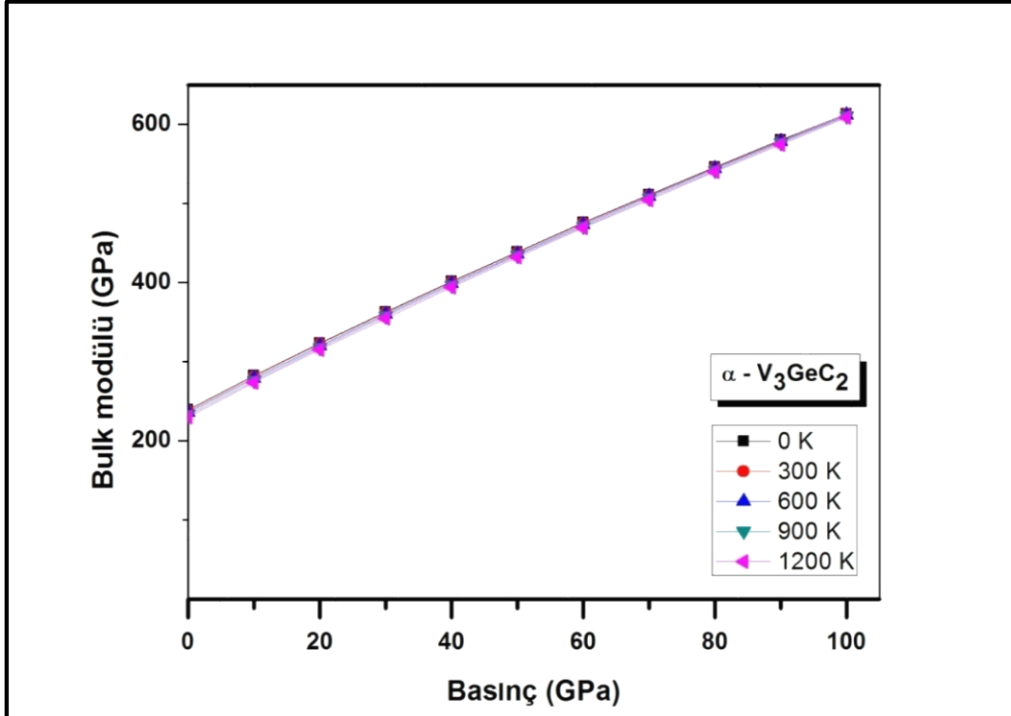
Şekil 8.70. V<sub>2</sub>GeC bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi



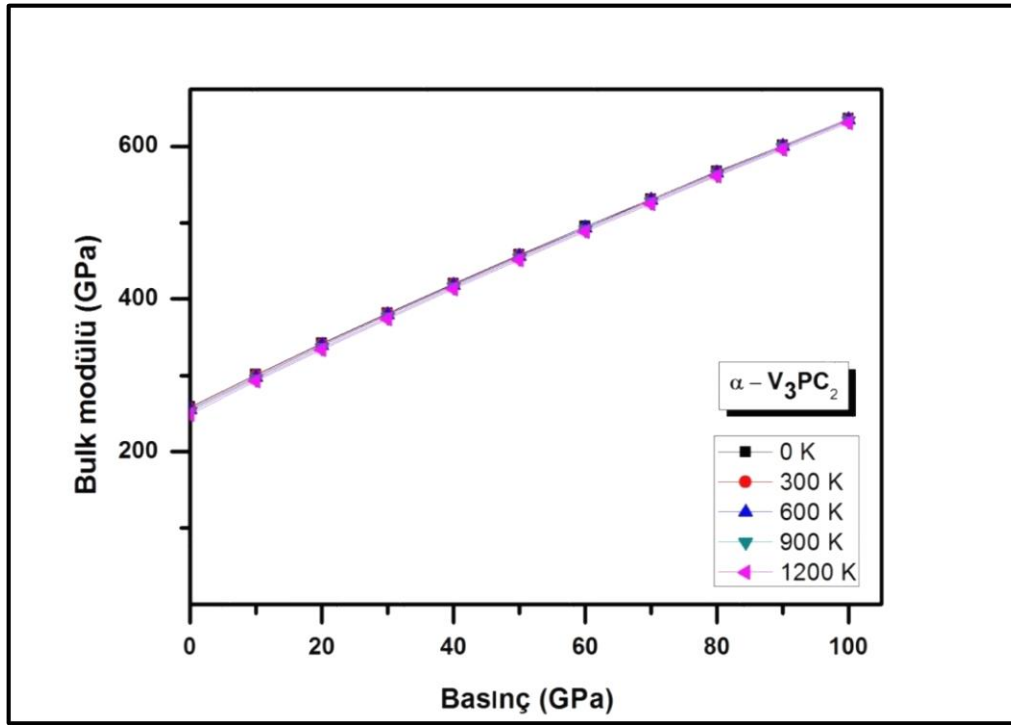
Şekil 8.71. V<sub>2</sub>PC bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi



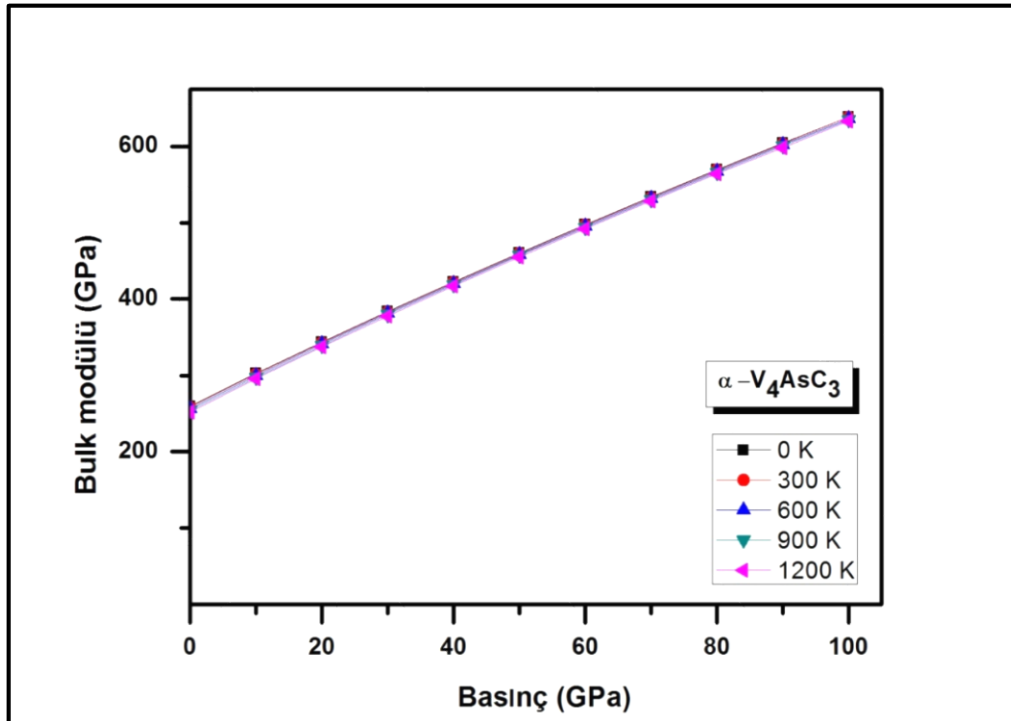
Şekil 8.72.  $\alpha$ - $V_3AsC_2$  bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi



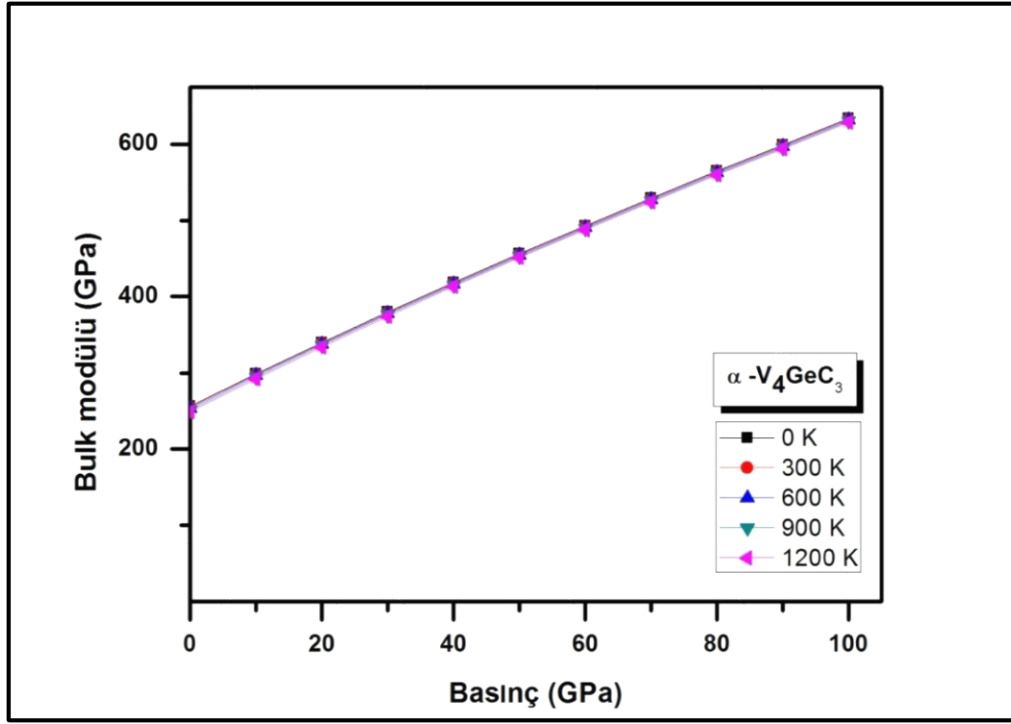
Şekil 8.73.  $\alpha$ - $V_3GeC_2$  bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi



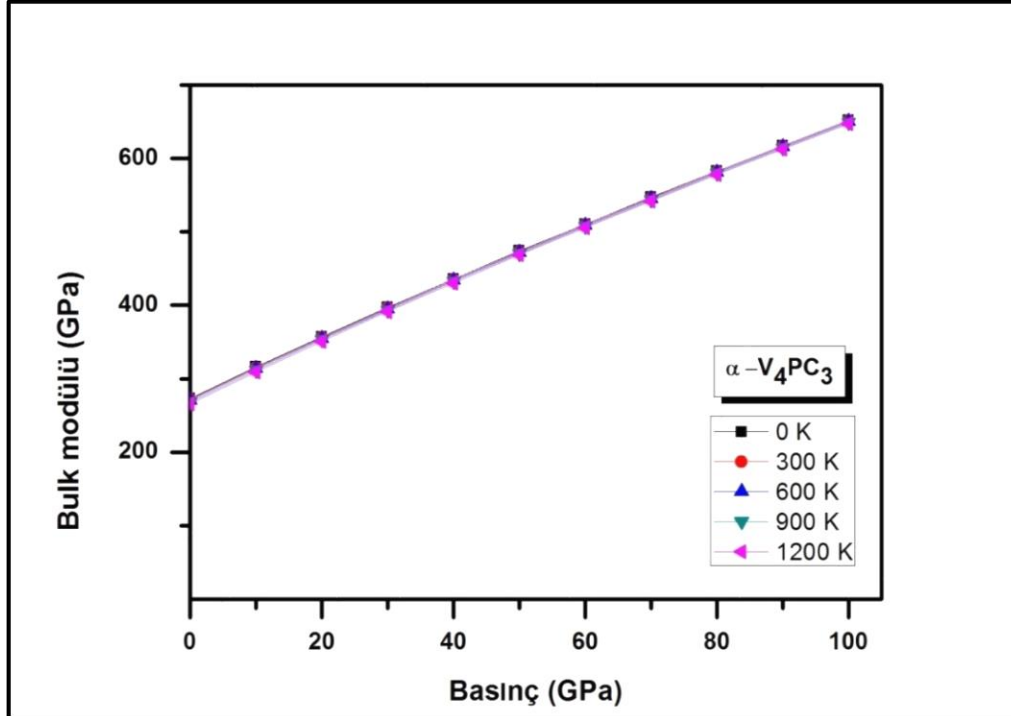
Şekil 8.74.  $\alpha\text{-V}_3\text{PC}_2$  bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi



Şekil 8.75.  $\alpha\text{-V}_4\text{AsC}_3$  bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi

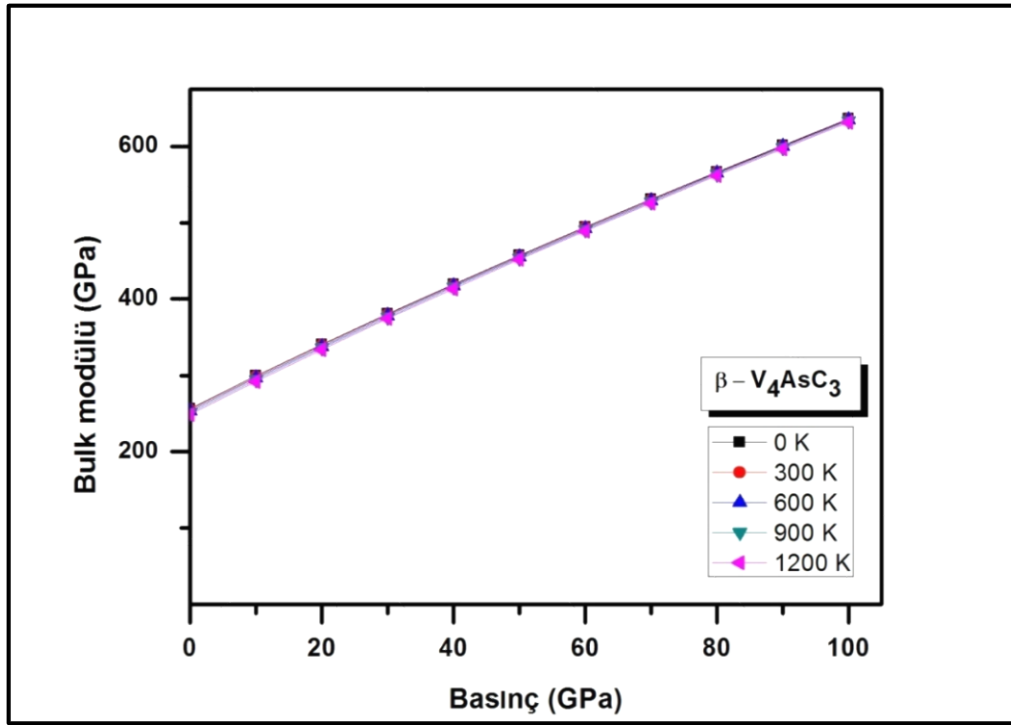


Şekil 8.76.  $\alpha\text{-V}_4\text{GeC}_3$  bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi

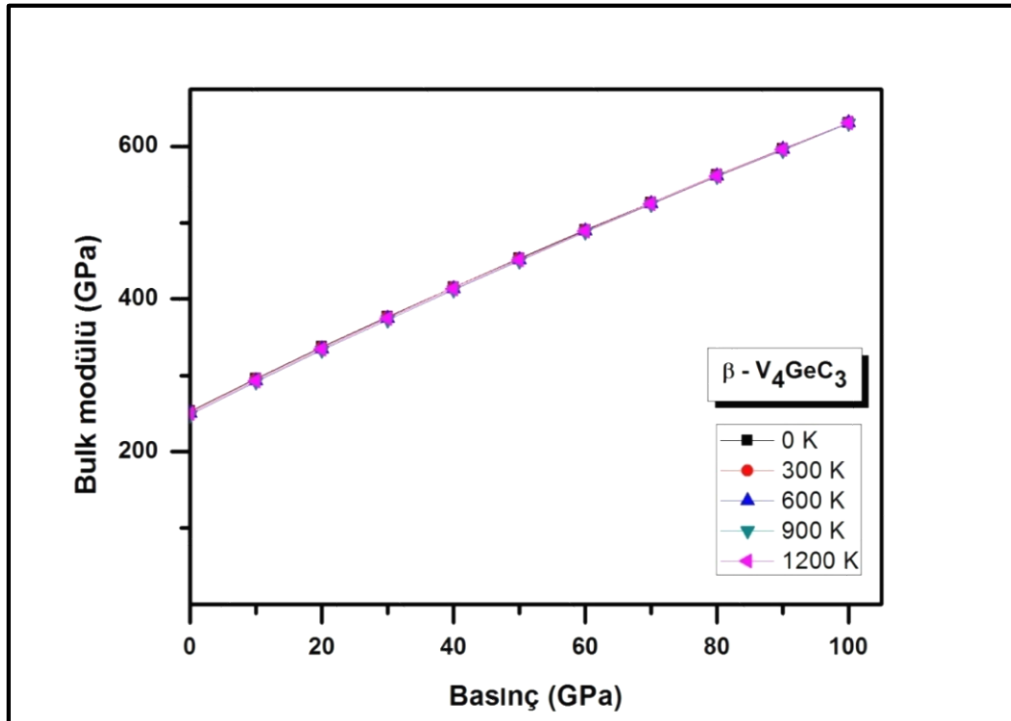


Şekil 8.77.  $\alpha\text{-V}_4\text{PC}_3$  bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi

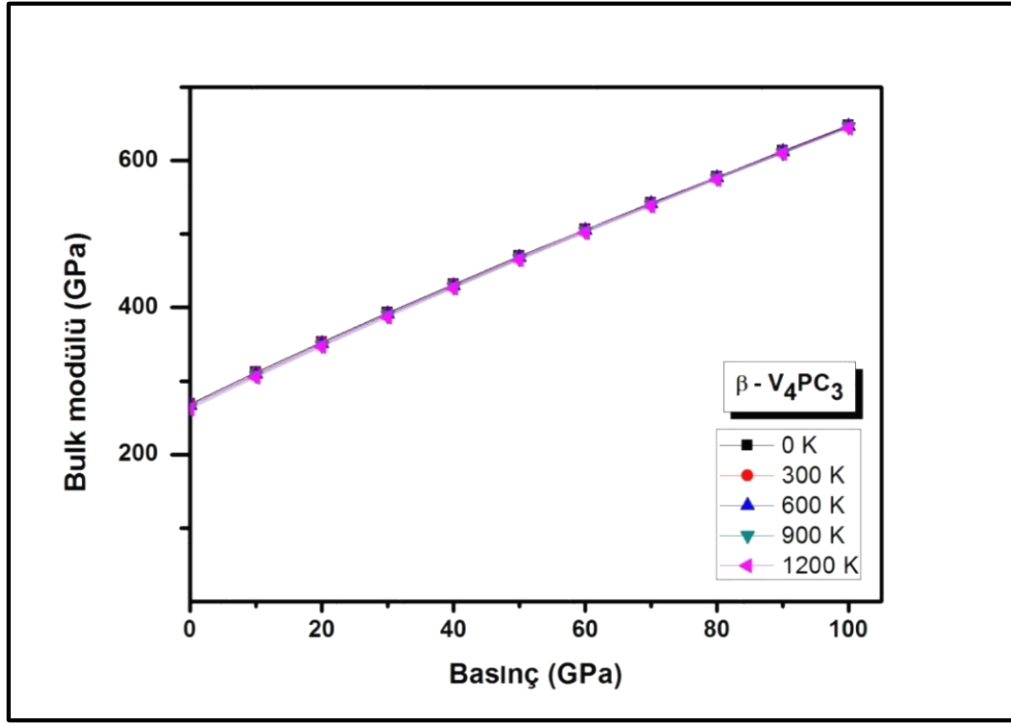




Şekil 8.78.  $\beta$ - $V_4AsC_3$  bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi



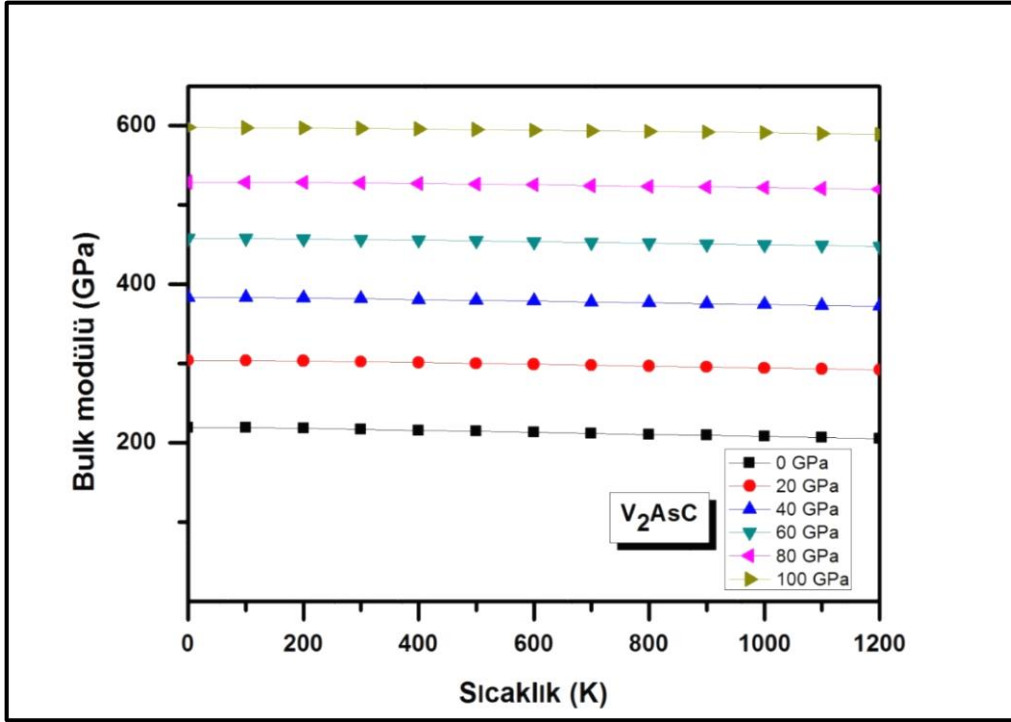
Şekil 8.79.  $\beta$ - $V_4GeC_3$  bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi



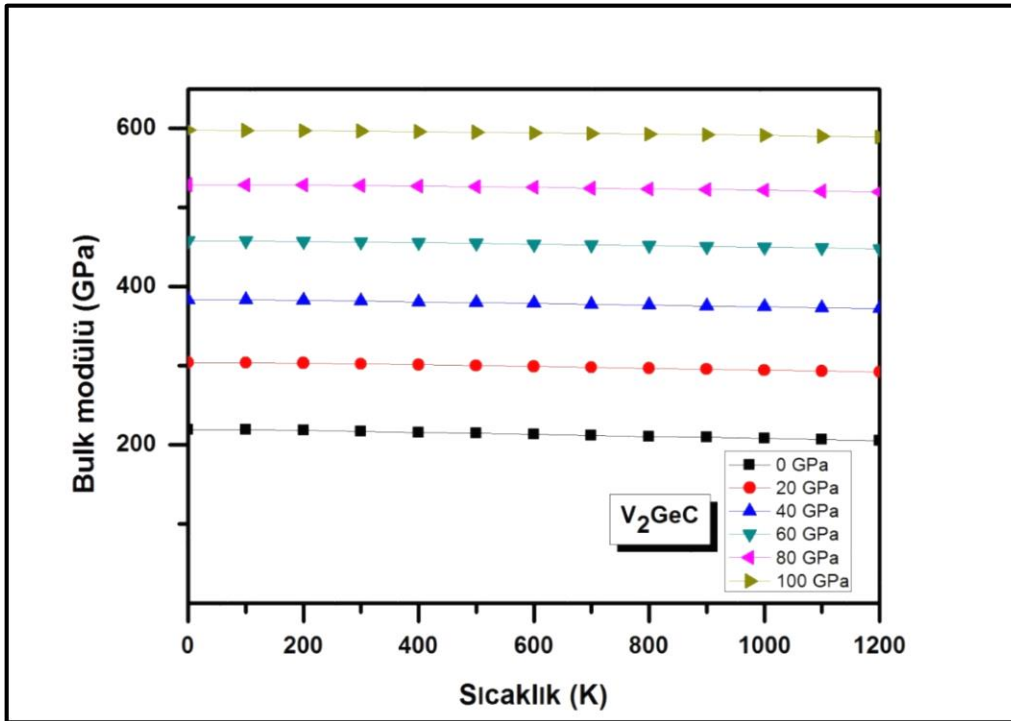
Şekil 8.80.  $\beta$ - $V_4PC_3$  bileşiğinin farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi

Bulk modülünün sıcaklıkla değişimi:

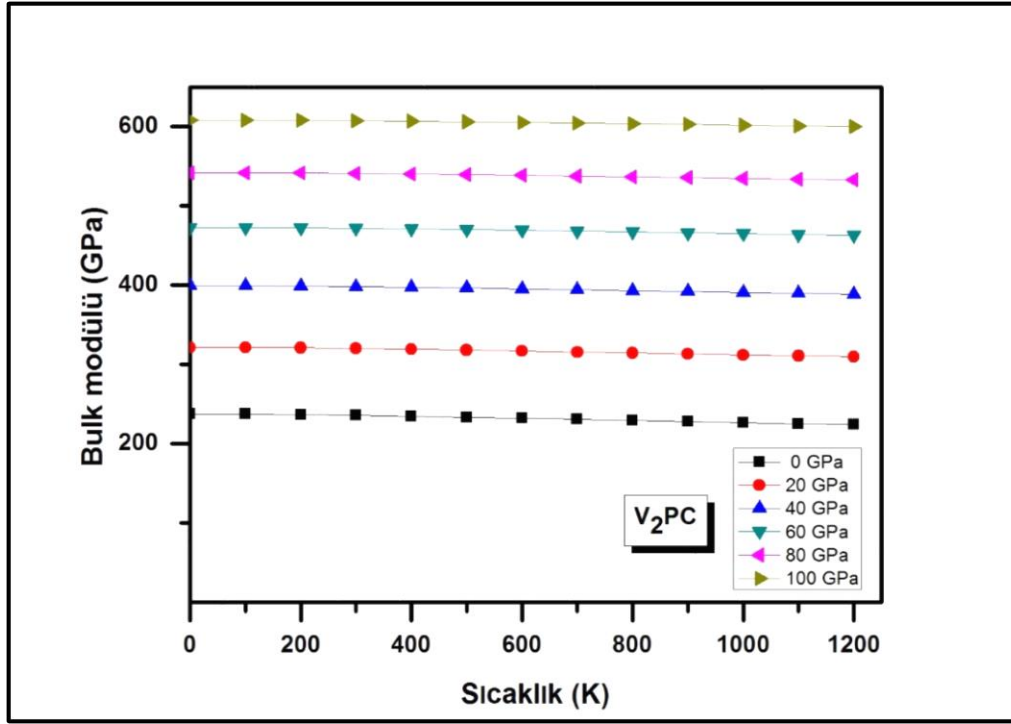
Aşağıda her bileşik için bulk modülünün sıcaklıkla değişimi grafikleri verilmiştir. Çizilen grafikler incelendiğinde bulk modüllerinin sıcaklık arttıkça çok çok yavaş bir şekilde azalırken, basınç artışıyla hızlı bir şekilde arttığı görülmüştür.



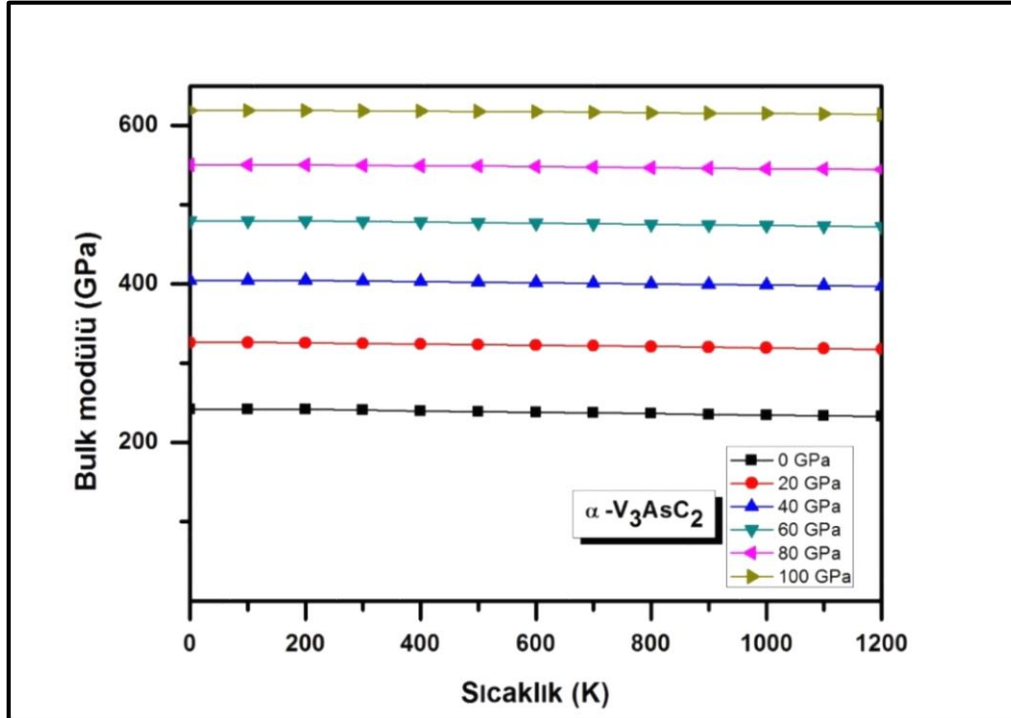
Şekil 8.81.  $V_2AsC$  bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi



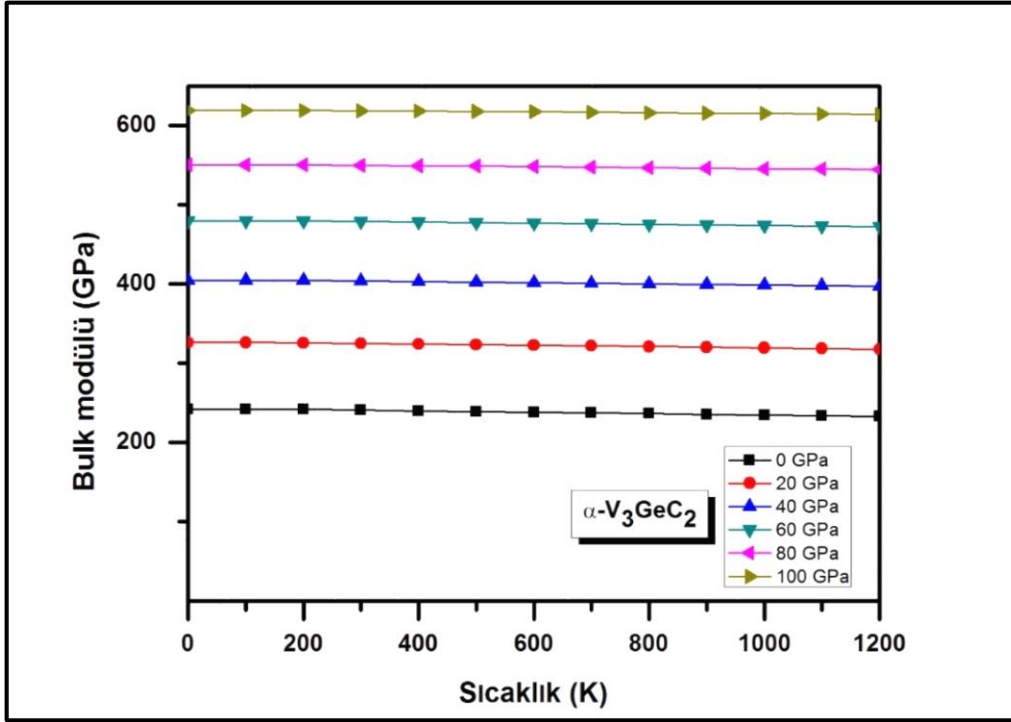
Şekil 8.82.  $V_2GeC$  bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi



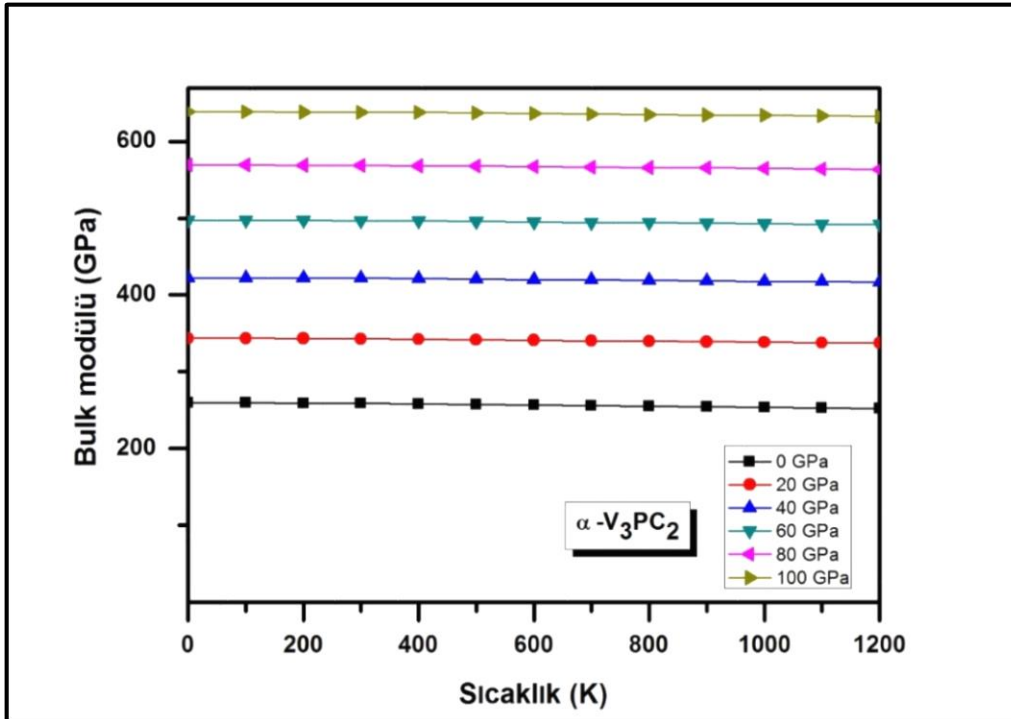
Şekil 8.83.  $V_2PC$  bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi



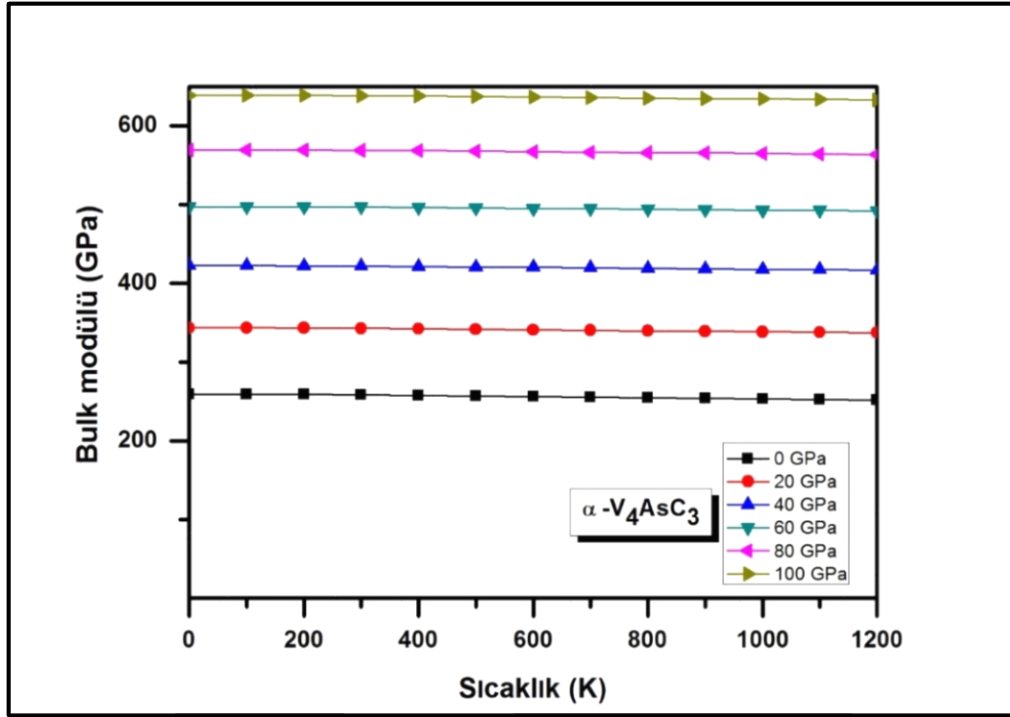
Şekil 8.84.  $\alpha-V_3AsC_2$  bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi



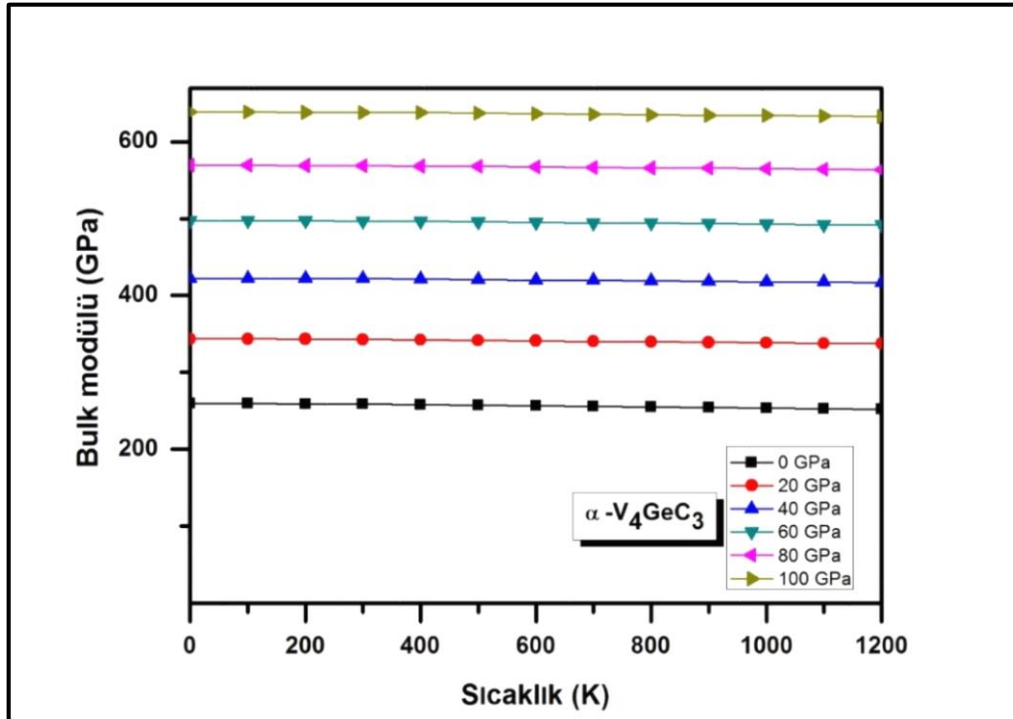
Şekil 8.85.  $\alpha$ -V<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub> bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi



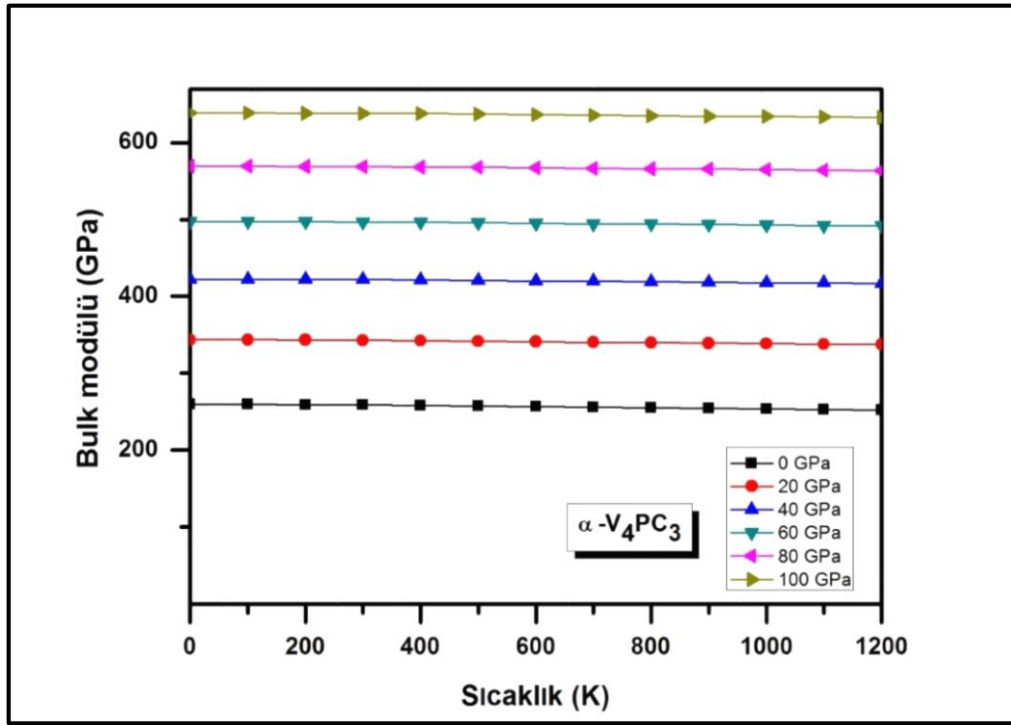
Şekil 8.86.  $\alpha$ -V<sub>3</sub>PC<sub>2</sub> bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi



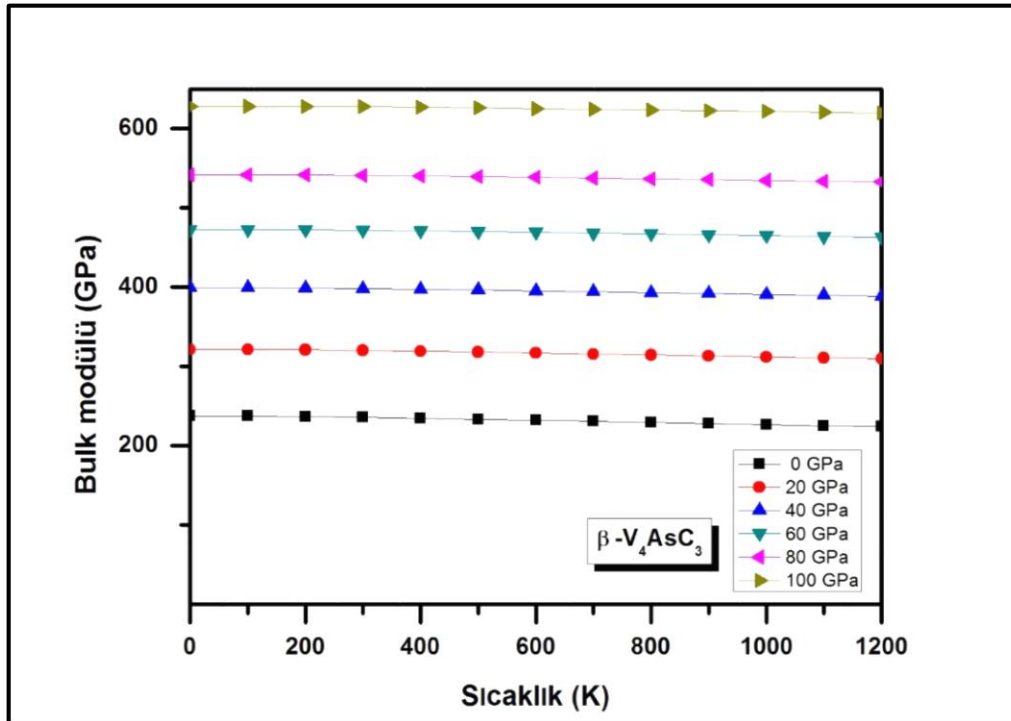
Şekil 8.87.  $\alpha$ -V<sub>4</sub>AsC<sub>3</sub> bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi



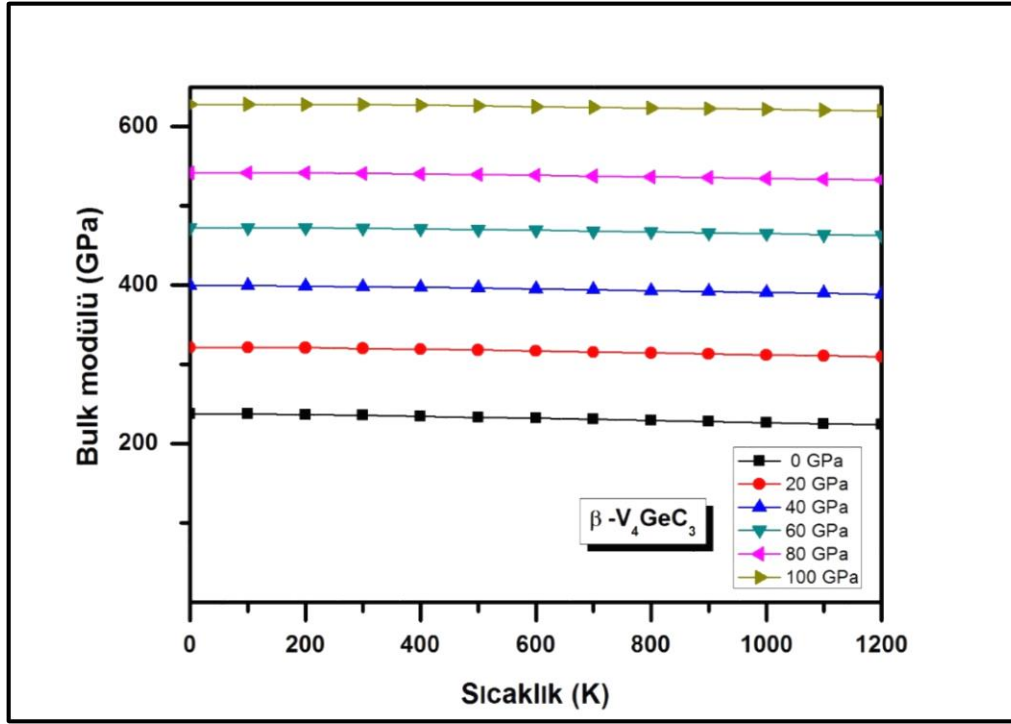
Şekil 8.88.  $\alpha$ -V<sub>4</sub>GeC<sub>3</sub> bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi



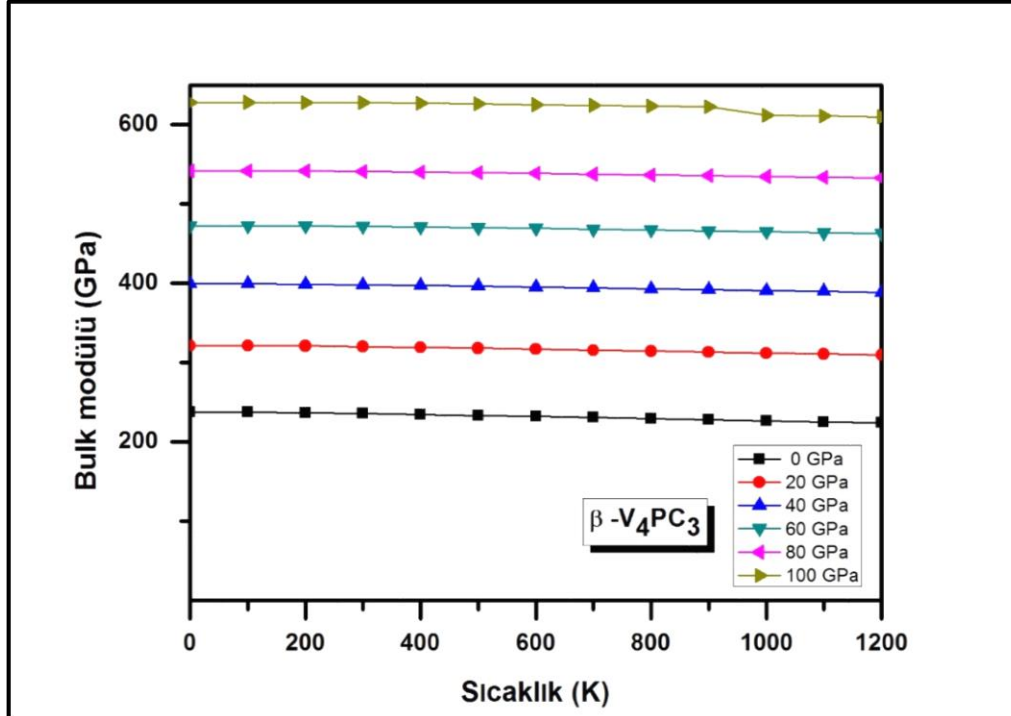
Şekil 8.89.  $\alpha$ - $V_4PC_3$  bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi



Şekil 8.90.  $\beta$ - $V_4AsC_3$  bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi



Şekil 8.91.  $\beta$ - $V_4GeC_3$  bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi

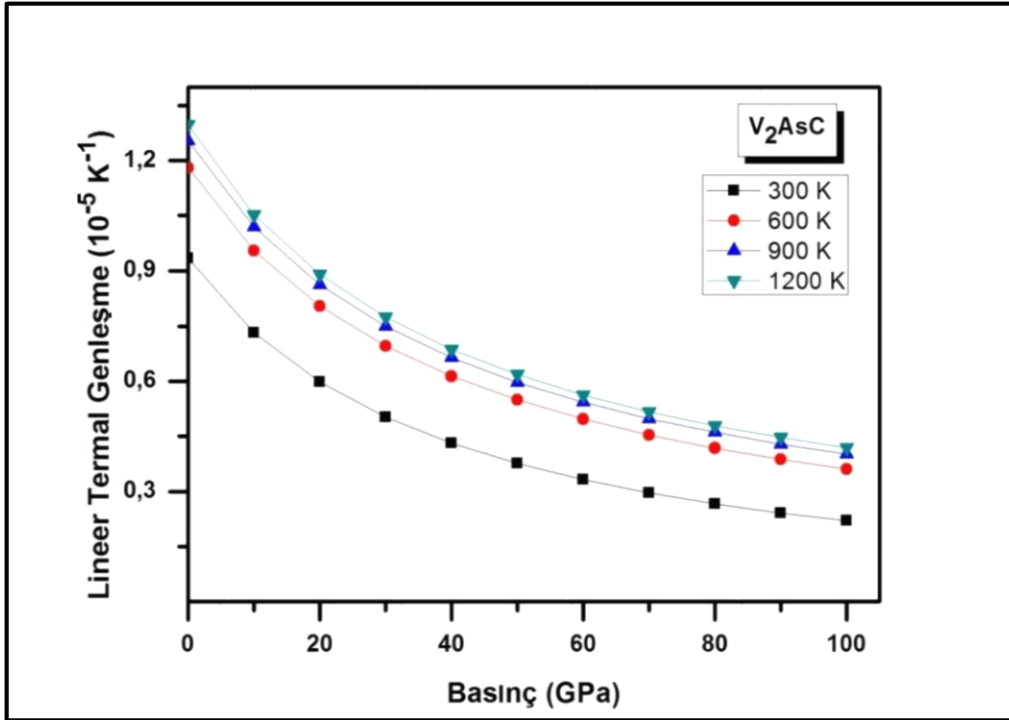


Şekil 8.92.  $\beta$ - $V_4PC_3$  bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi

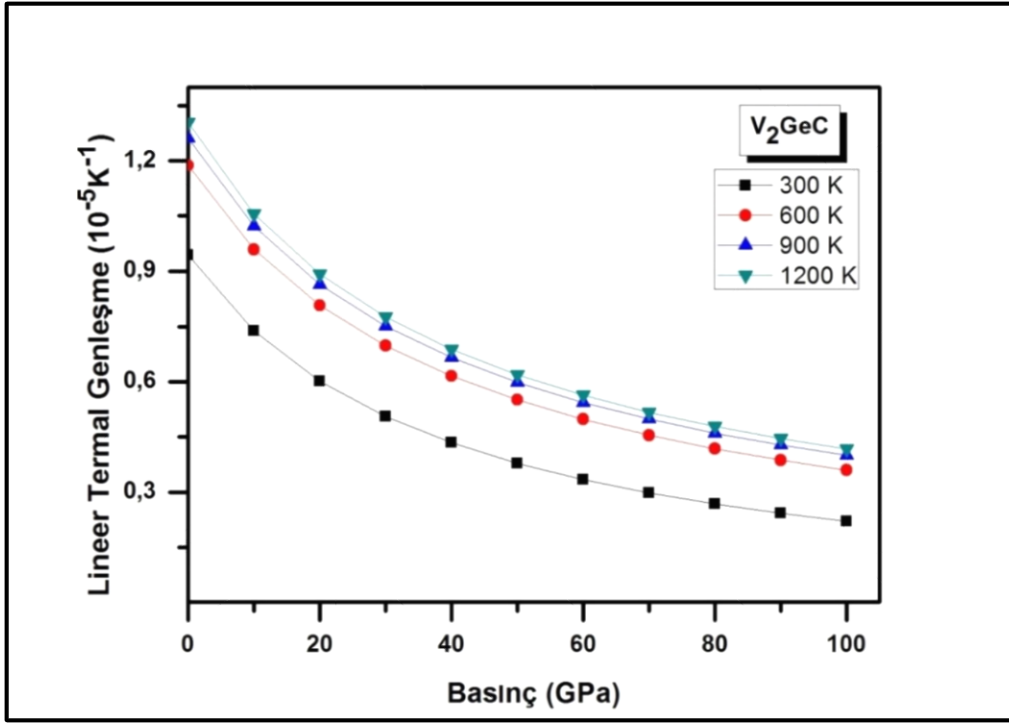


Lineer termal genişlemenin basınçla değişimi:

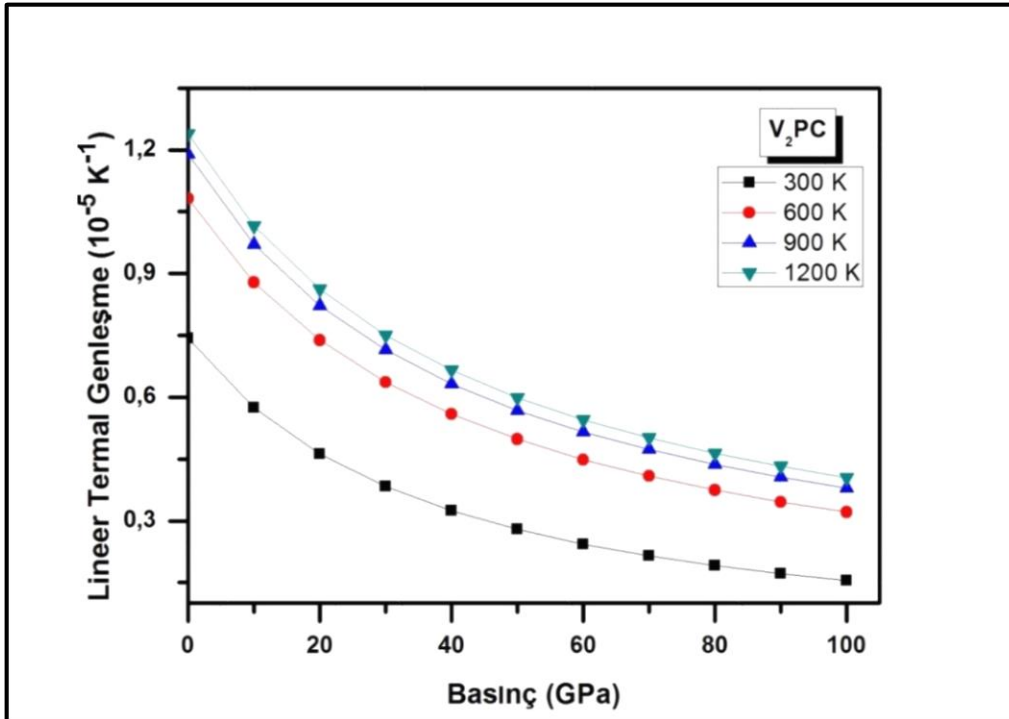
Aşağıda her bileşik için lineer termal genişlemenin basınçla değişimi grafikleri verilmiştir. Çizilen grafiklerden açıkça görülüyor ki basınç arttıkça termal genişleme azalıyor ve basınç azaldıkça artıyor. Ayrıca sıcaklık arttıkça termal genişleme katsayısının çok yavaş bir şekilde artışı görülmektedir.



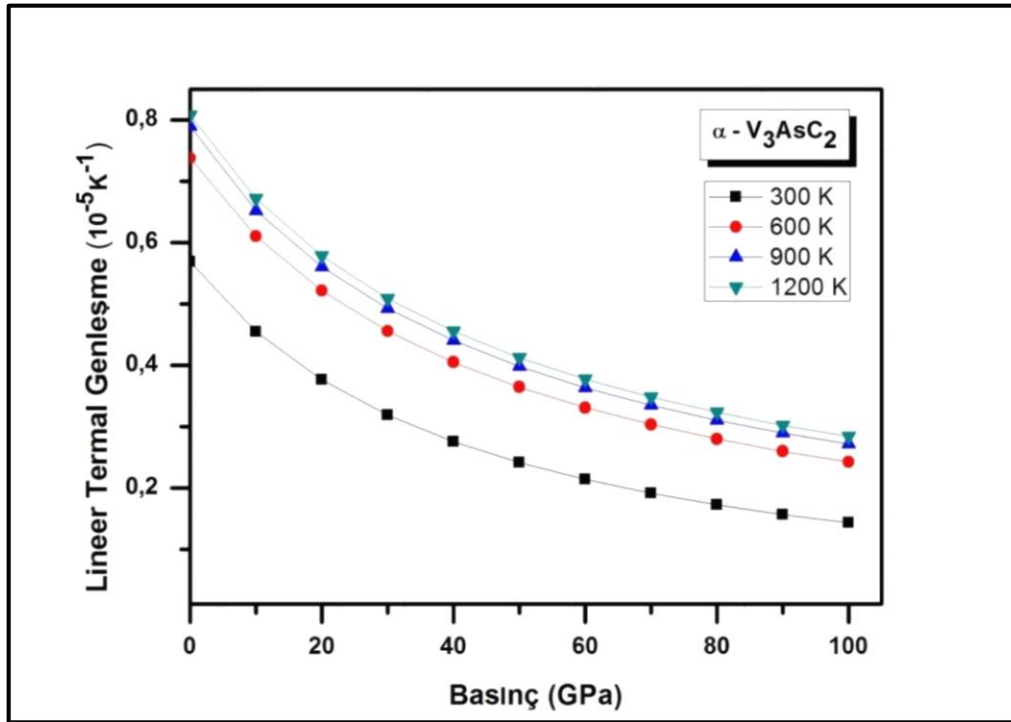
Şekil 8.93.  $\text{V}_2\text{AsC}$  bileşiğinin lineer termal genişleme katsayısının farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



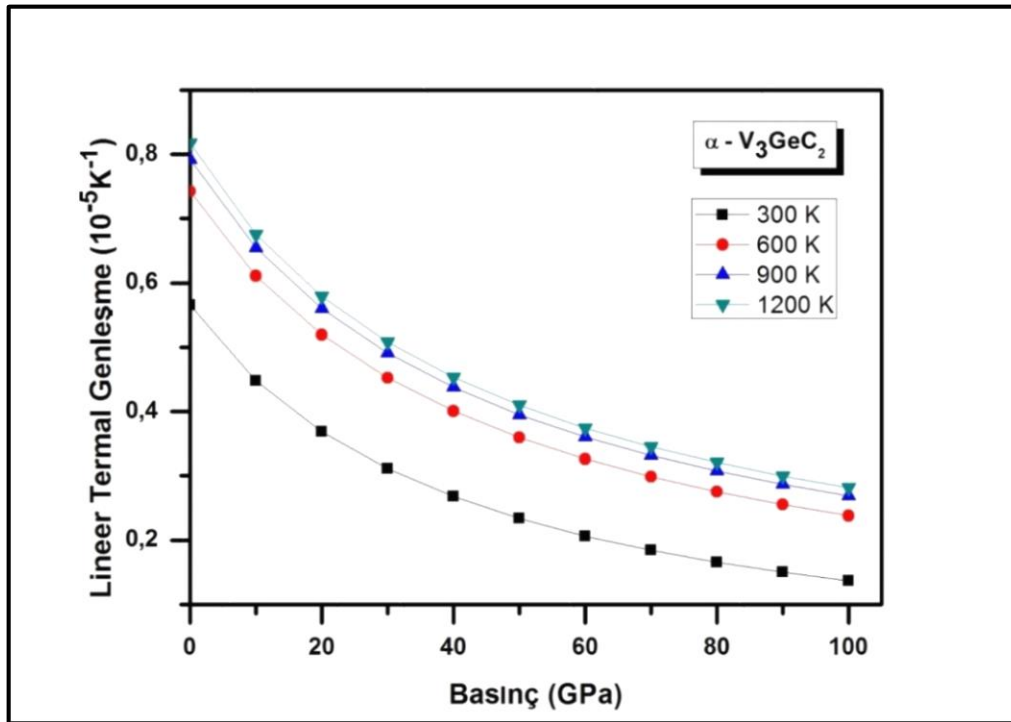
Şekil 8.94. V<sub>2</sub>GeC bileşiğinin lineer termal genişleme katsayısının farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



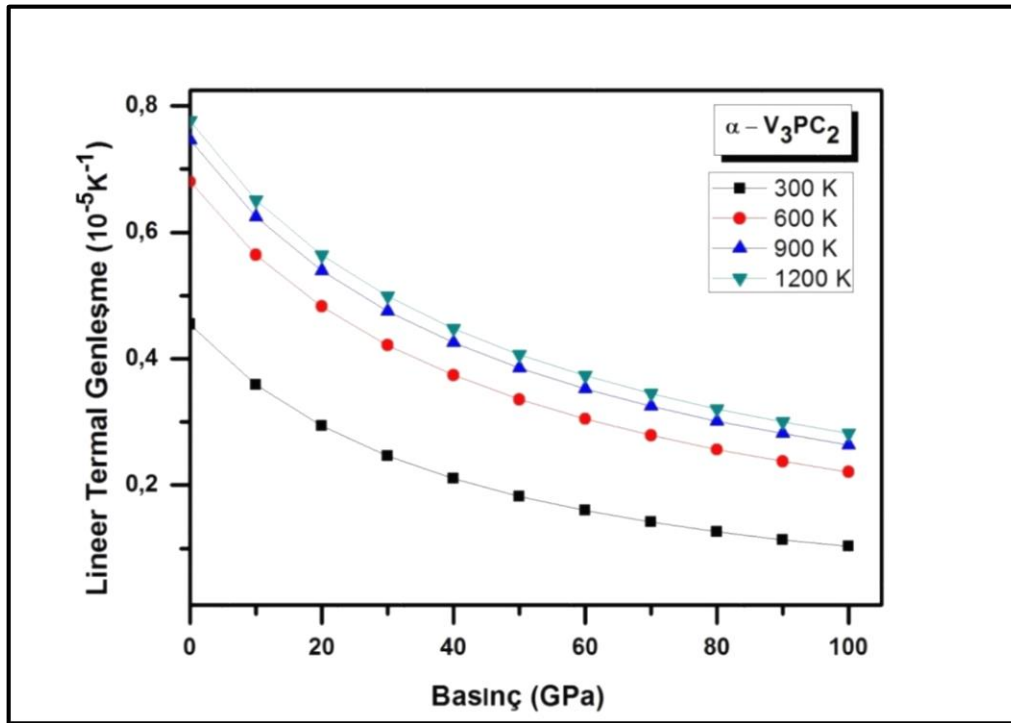
Şekil 8.95. V<sub>2</sub>PC bileşiğinin lineer termal genişleme katsayısının farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



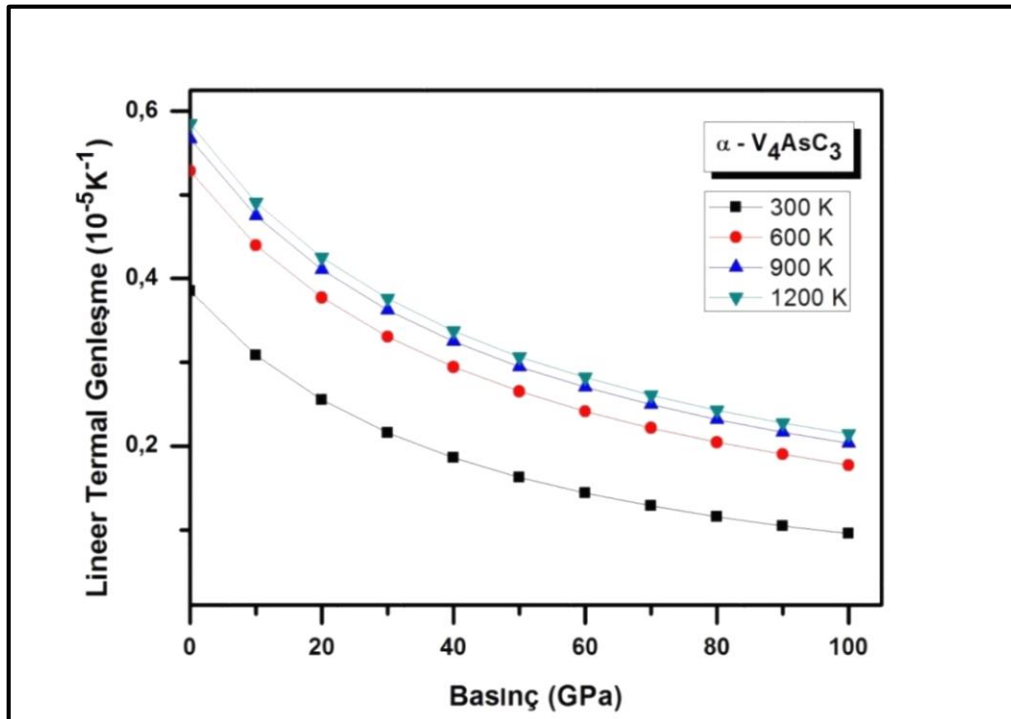
Şekil 8.96.  $\alpha\text{-V}_3\text{AsC}_2$  bileşiğinin lineer termal genişleme katsayısının farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



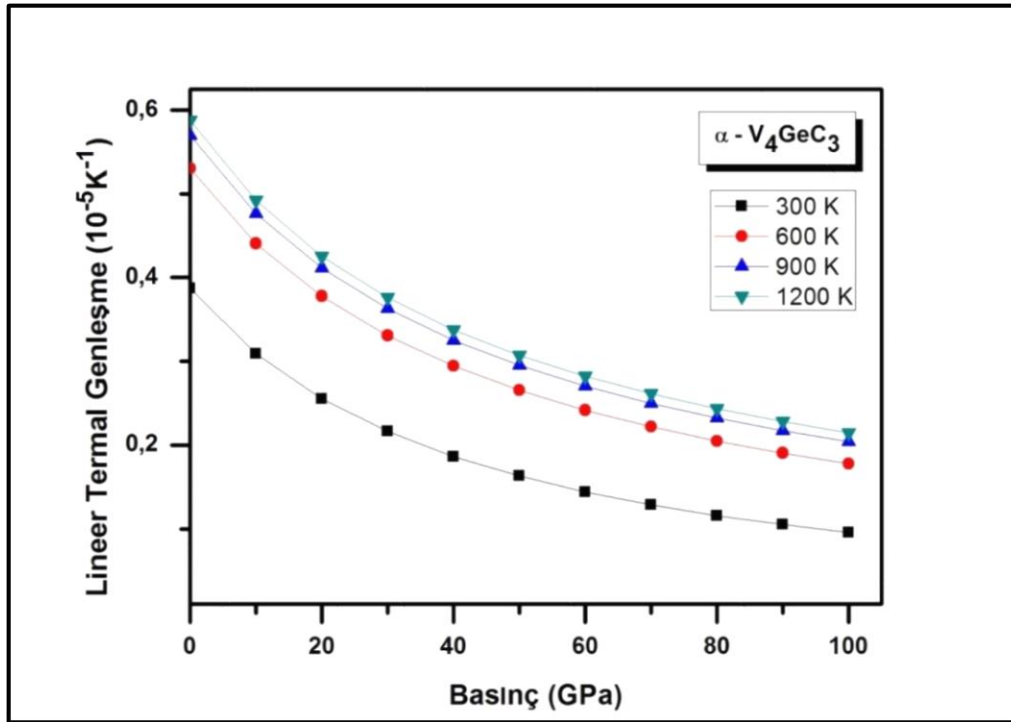
Şekil 8.97.  $\alpha\text{-V}_3\text{GeC}_2$  bileşiğinin lineer termal genişleme katsayısının farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



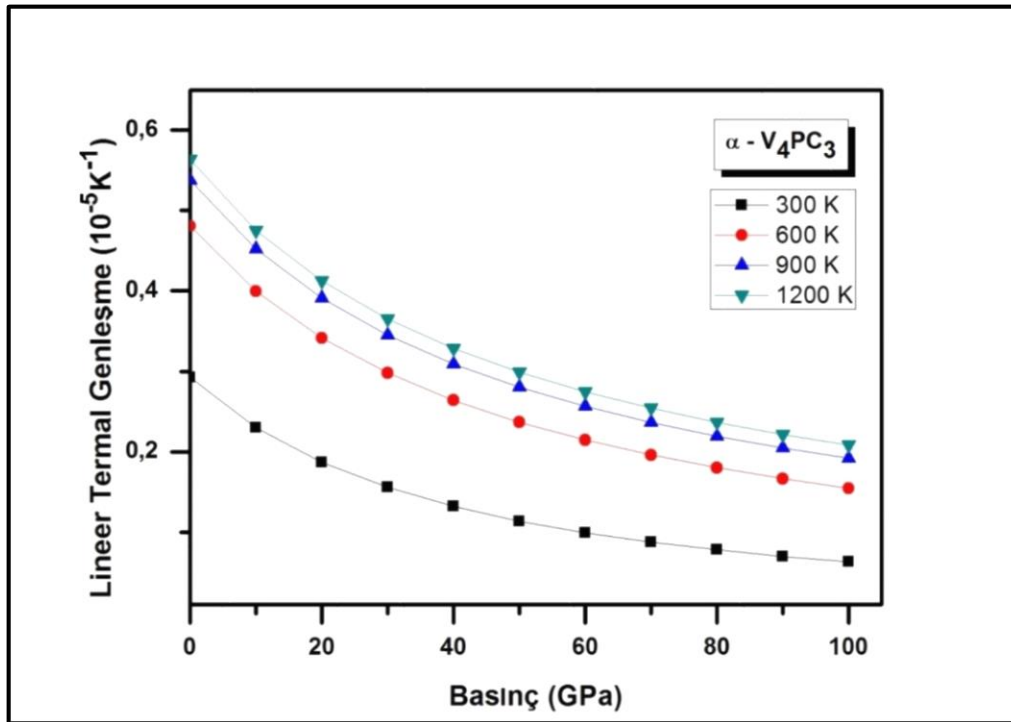
Şekil 8.98.  $\alpha\text{-V}_3\text{PC}_2$  bileşiğinin lineer termal genişleme katsayısının farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



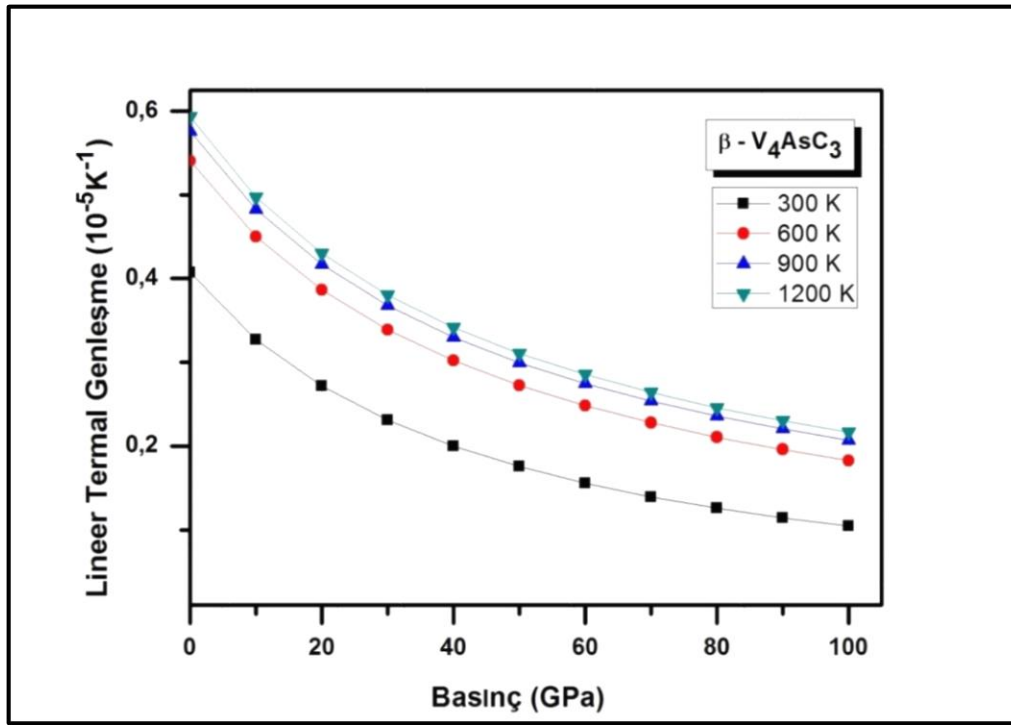
Şekil 8.99.  $\alpha\text{-V}_4\text{AsC}_3$  bileşiğinin lineer termal genişleme katsayısının farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



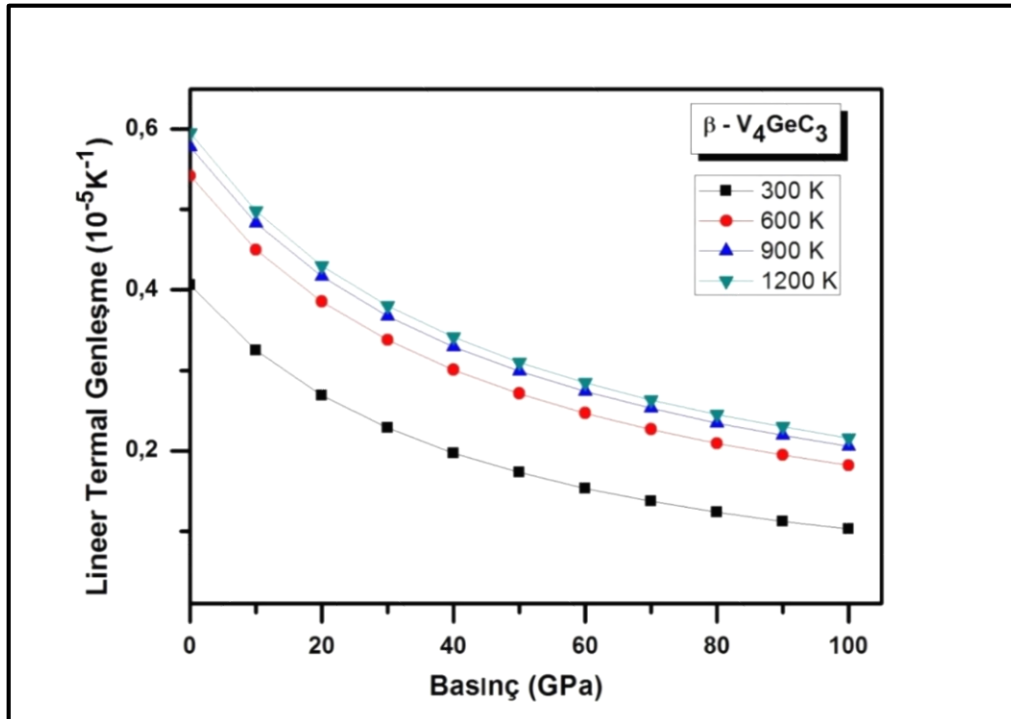
Şekil 8.100.  $\alpha\text{-V}_4\text{GeC}_3$  bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



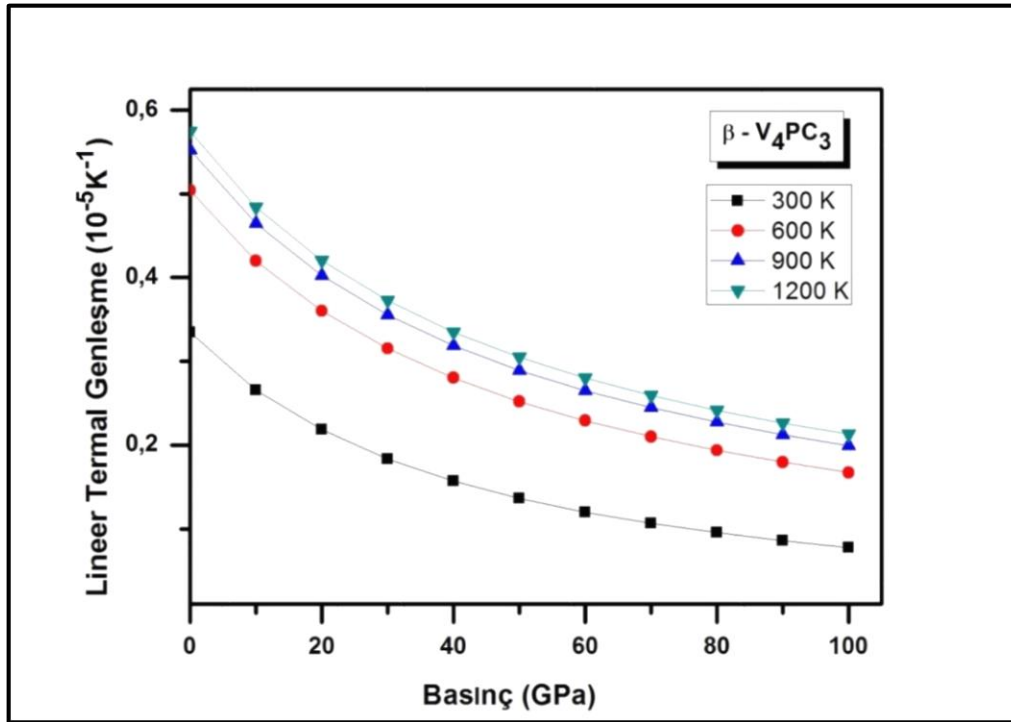
Şekil 8.101.  $\alpha\text{-V}_4\text{PC}_3$  bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



Şekil 8.102.  $\beta\text{-V}_4\text{AsC}_3$  bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



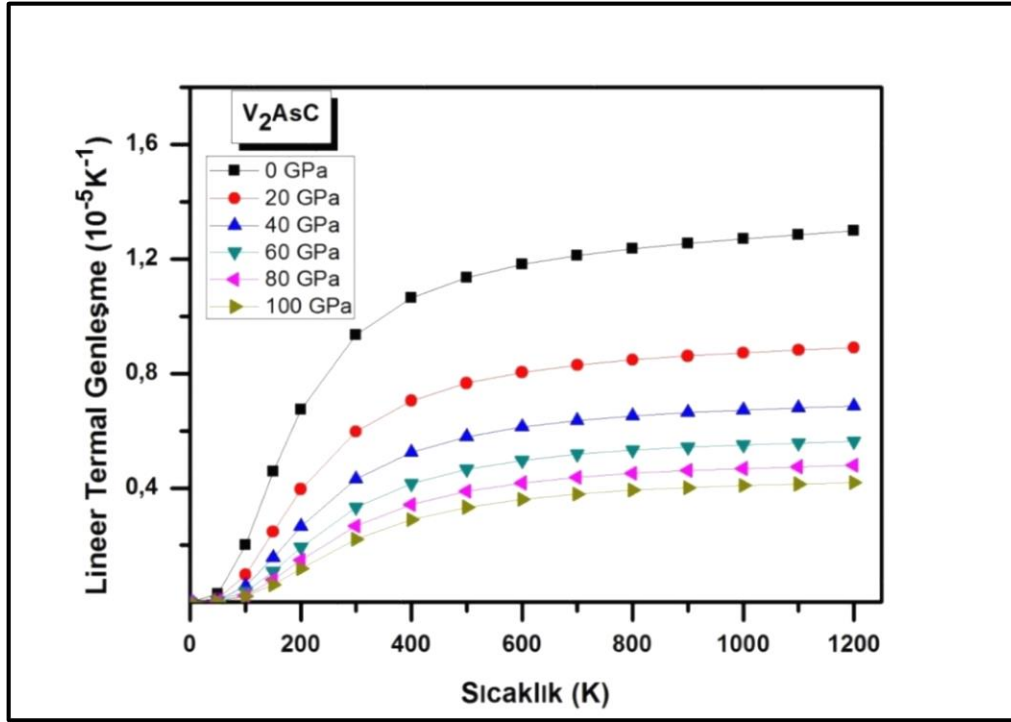
Şekil 8.103.  $\beta\text{-V}_4\text{GeC}_3$  bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



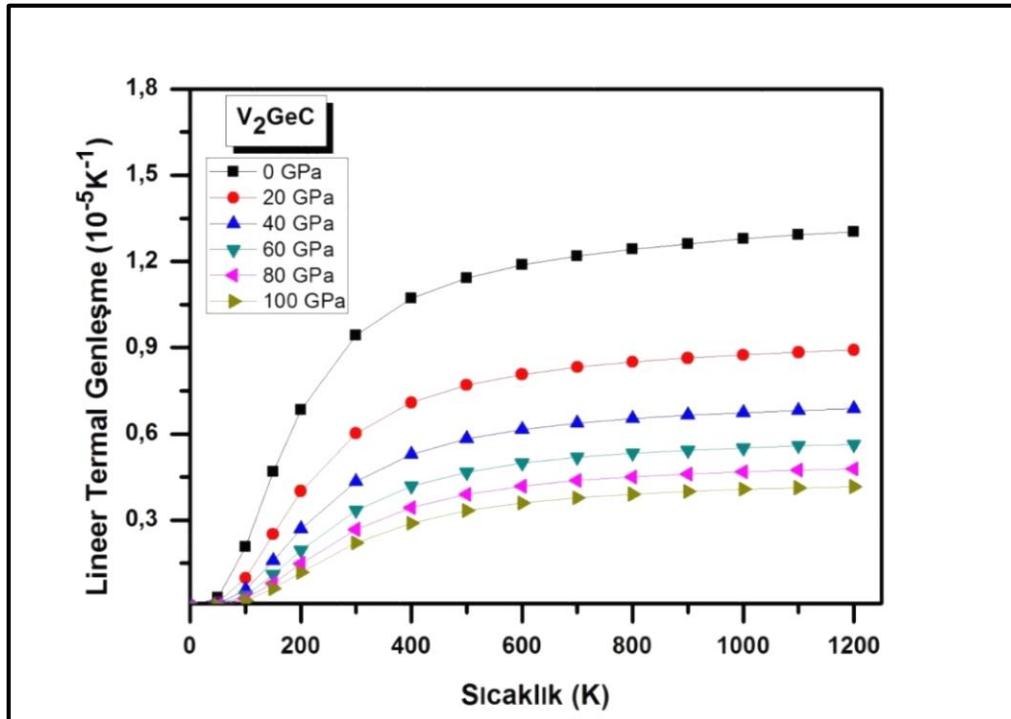
Şekil 8.104.  $\beta\text{-V}_4\text{PC}_3$  bileşiğinin lineer termal genişleme katsayısının farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi

Lineer termal genişlemenin sıcaklıkla değişimi:

Aşağıda tüm bileşikler için farklı basınçlarda lineer termal genişleme katsayısının sıcaklıkla değişimi grafiklerle gösterildi. Çizilen grafiklerden görülüyor ki basınç arttıkça lineer termal genişleme azalıyor ve en yüksek değere  $P=0$  GPa değerinde ulaşıyor. Ayrıca lineer termal genişleme, düşük sıcaklıklarda (yaklaşık  $T < 400$  K) hızlı artış gösteriyor ve yaklaşık  $T > 400$  K den yüksek değerlerde daha yavaş artış gösterir.

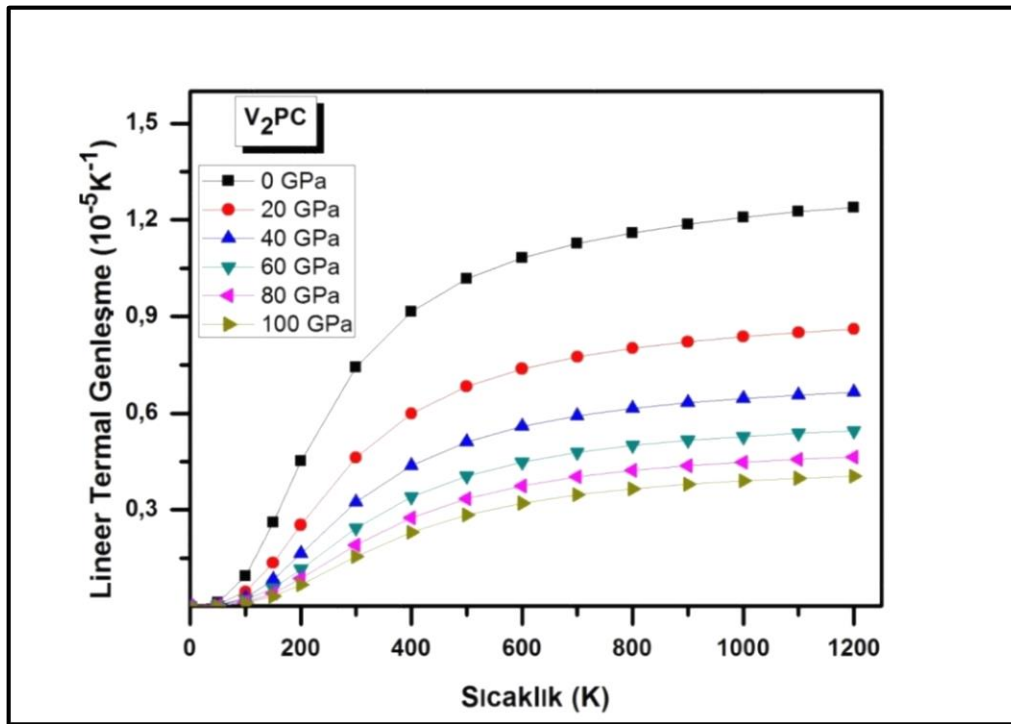


Şekil 8.105. V<sub>2</sub>AsC bileşiğinin linear termal genleşme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi

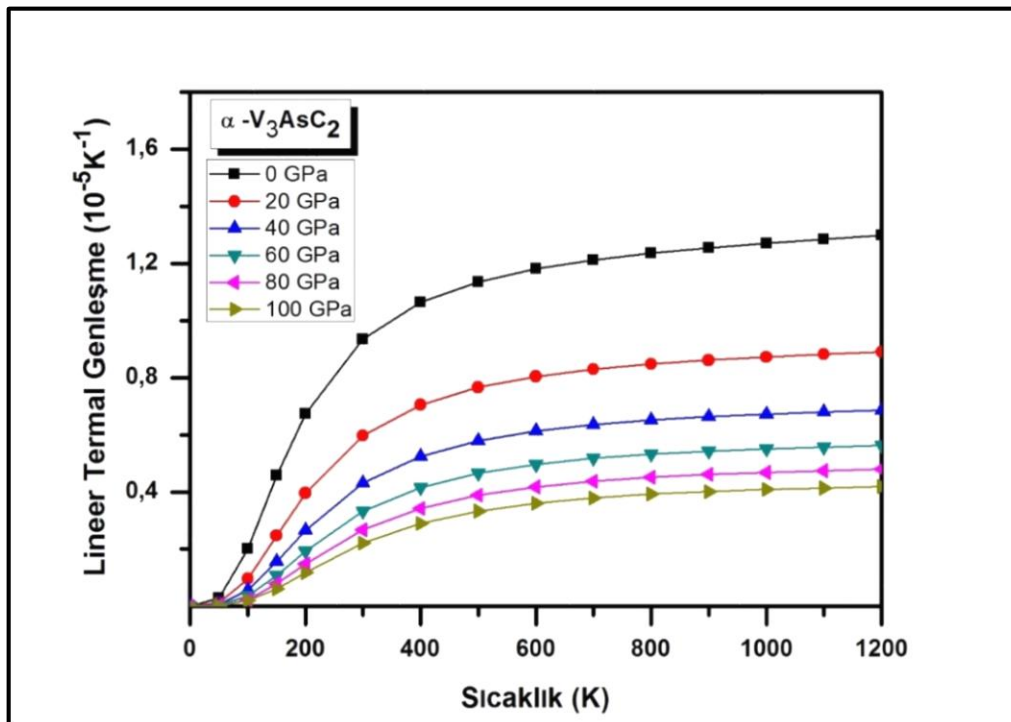


Şekil 8.106. V<sub>2</sub>GeC bileşiğinin linear termal genleşme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi

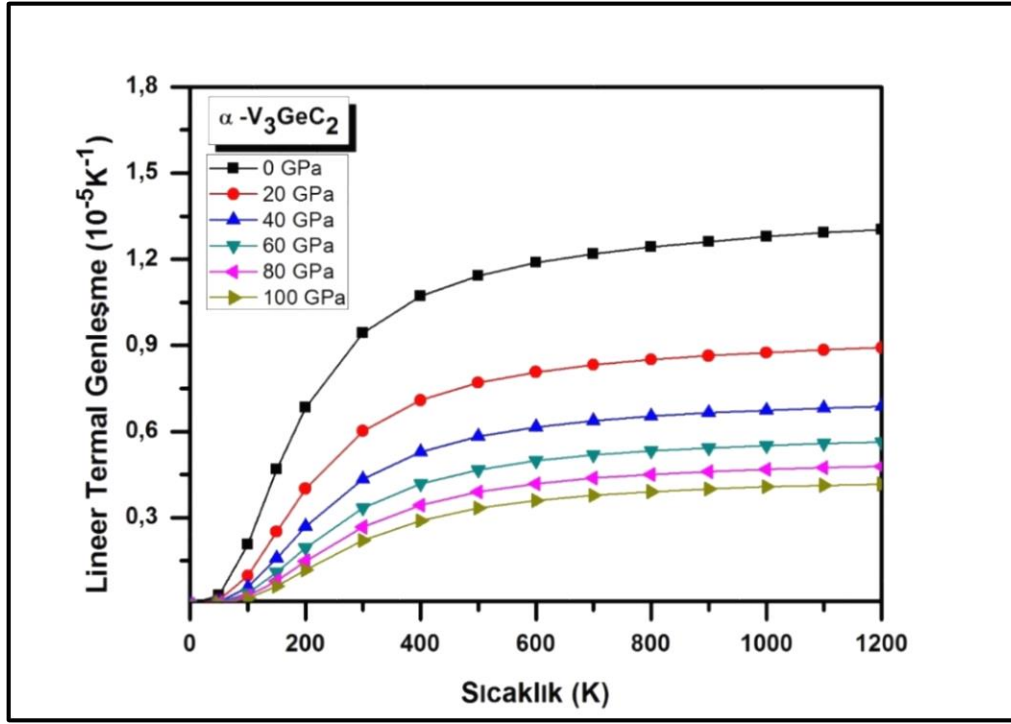




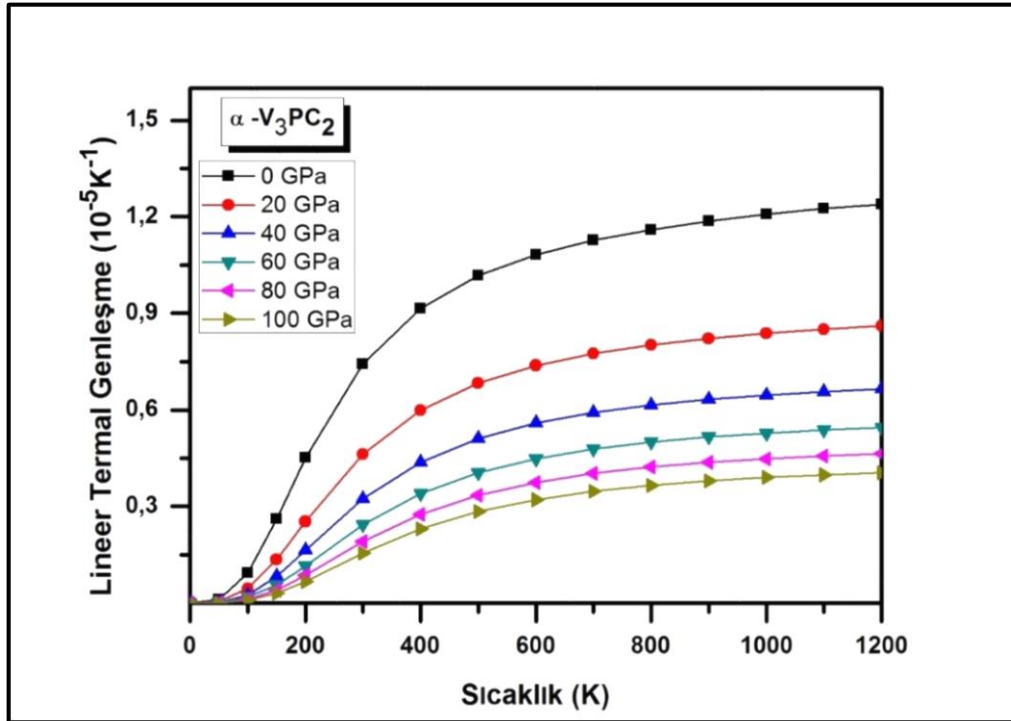
Şekil 8.107. V<sub>2</sub>PC bileşiğinin lineer termal genişleme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi



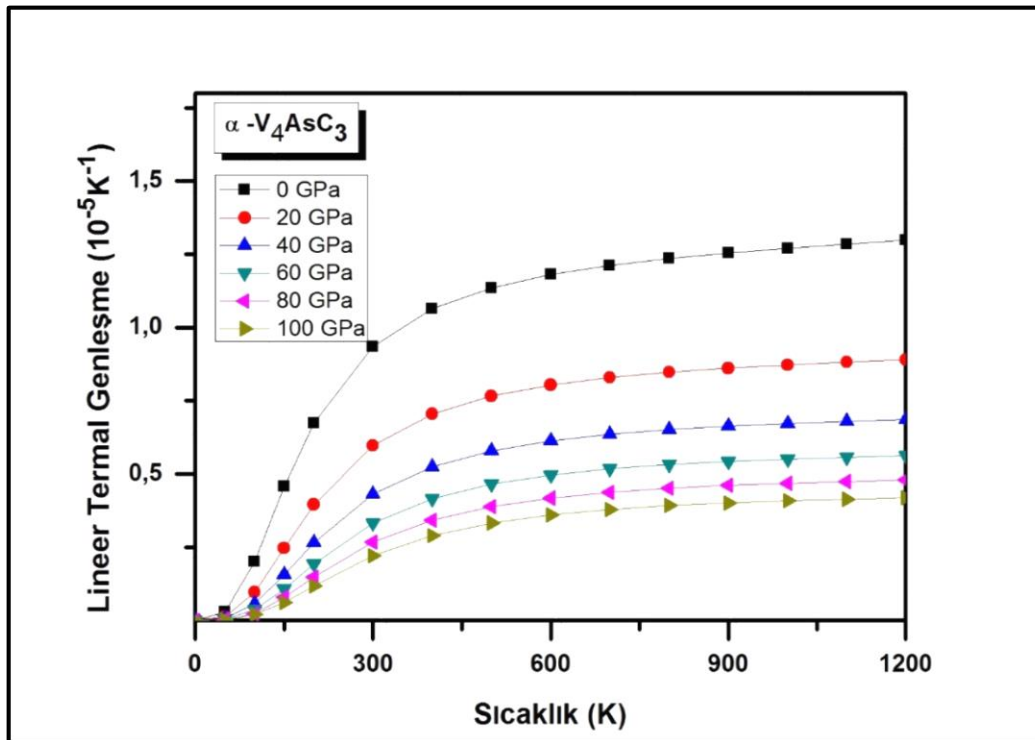
Şekil 8.108.  $\alpha$ -V<sub>3</sub>AsC<sub>2</sub> bileşiğinin lineer termal genişleme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi



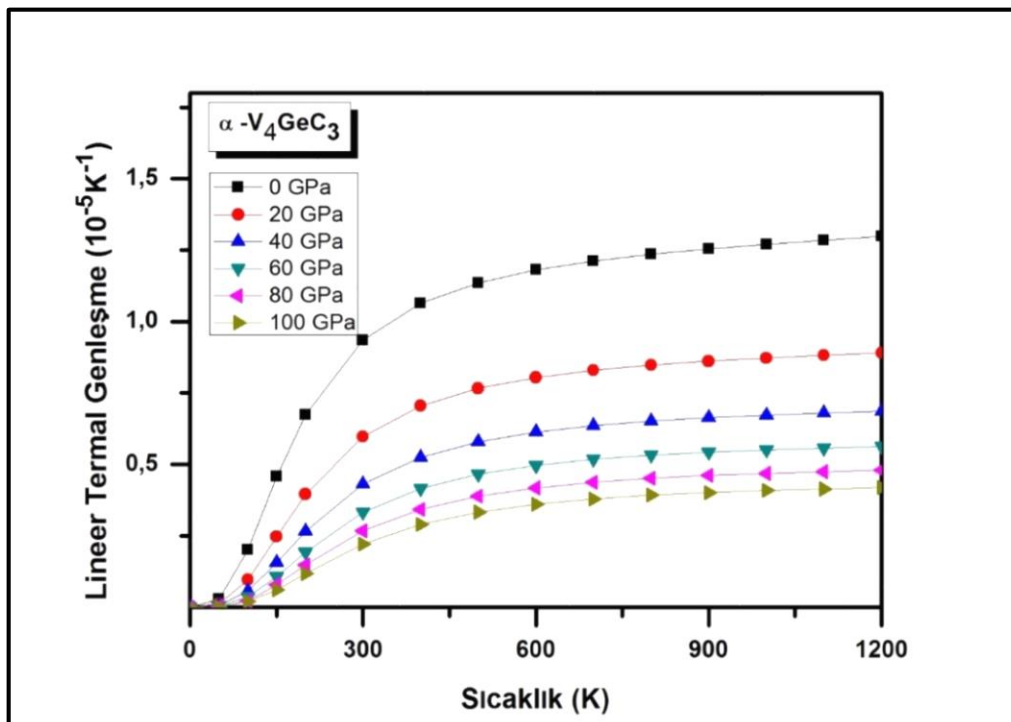
Şekil 8.109.  $\alpha$ -V<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub> bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi



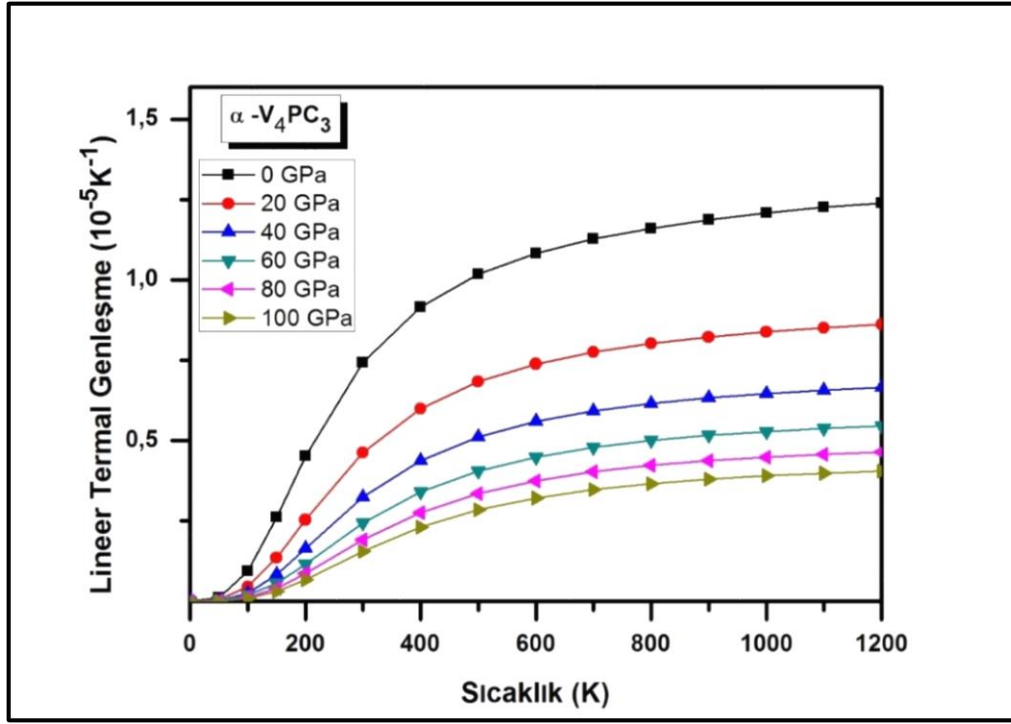
Şekil 8.110.  $\alpha$ -V<sub>3</sub>PC<sub>2</sub> bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi



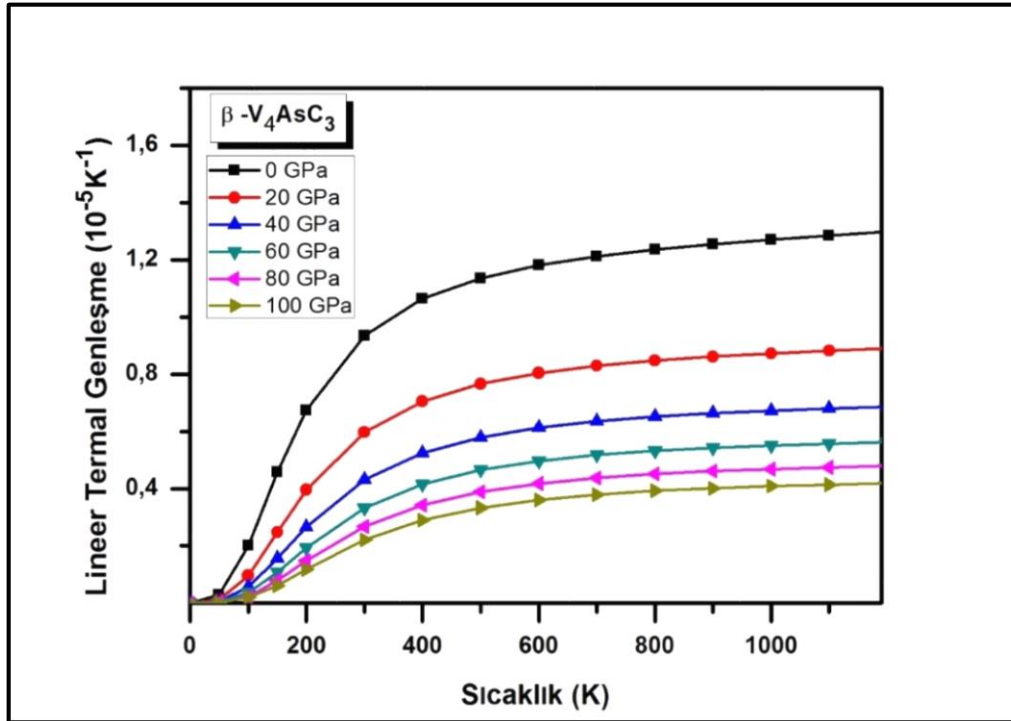
Şekil 8.111.  $\alpha\text{-V}_4\text{AsC}_3$  bileşiğinin lineer termal genişleme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi



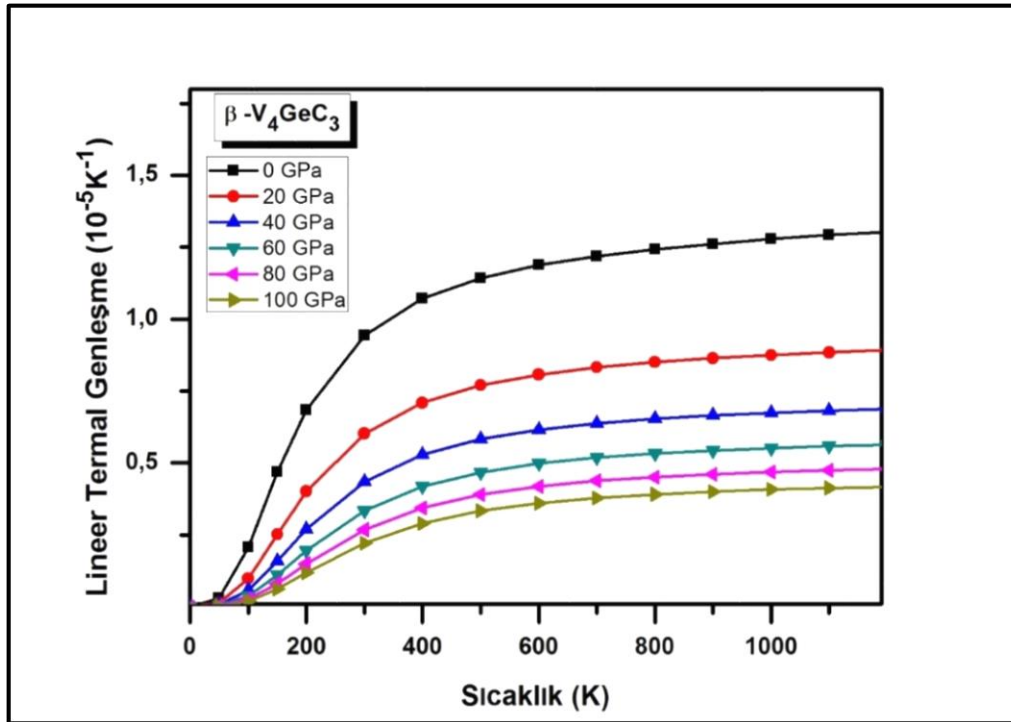
Şekil 8.112.  $\alpha\text{-V}_4\text{GeC}_3$  bileşiğinin lineer termal genişleme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi



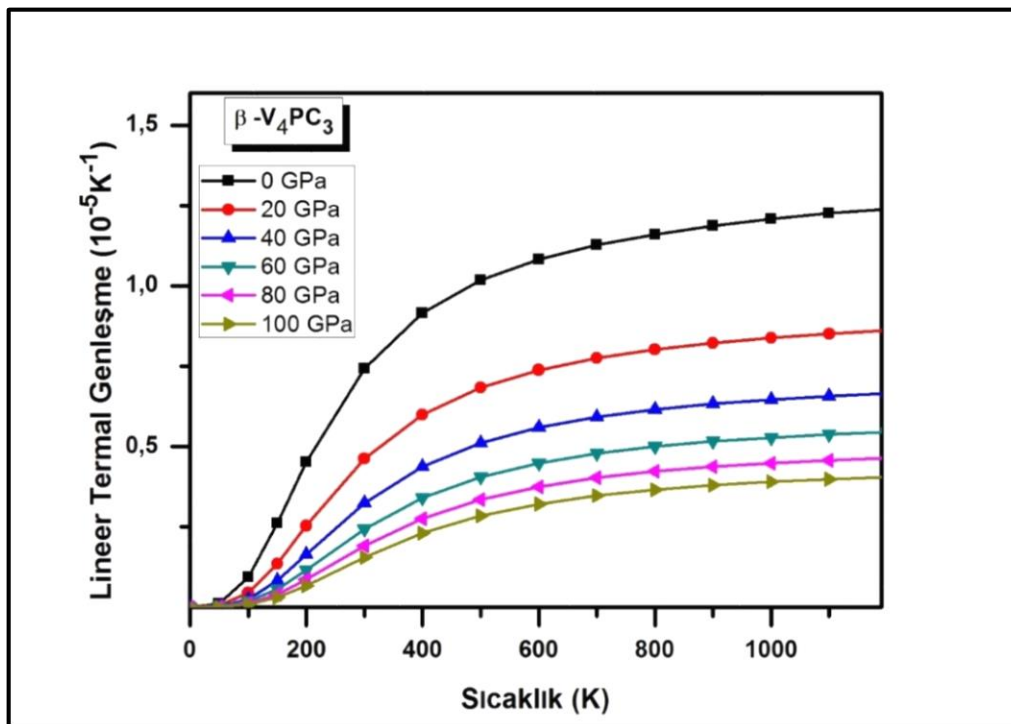
Şekil 8.113.  $\alpha\text{-V}_4\text{PC}_3$  bileşiğinin lineer termal genişleme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi



Şekil 8.114.  $\beta\text{-V}_4\text{AsC}_3$  bileşiğinin lineer termal genişleme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi



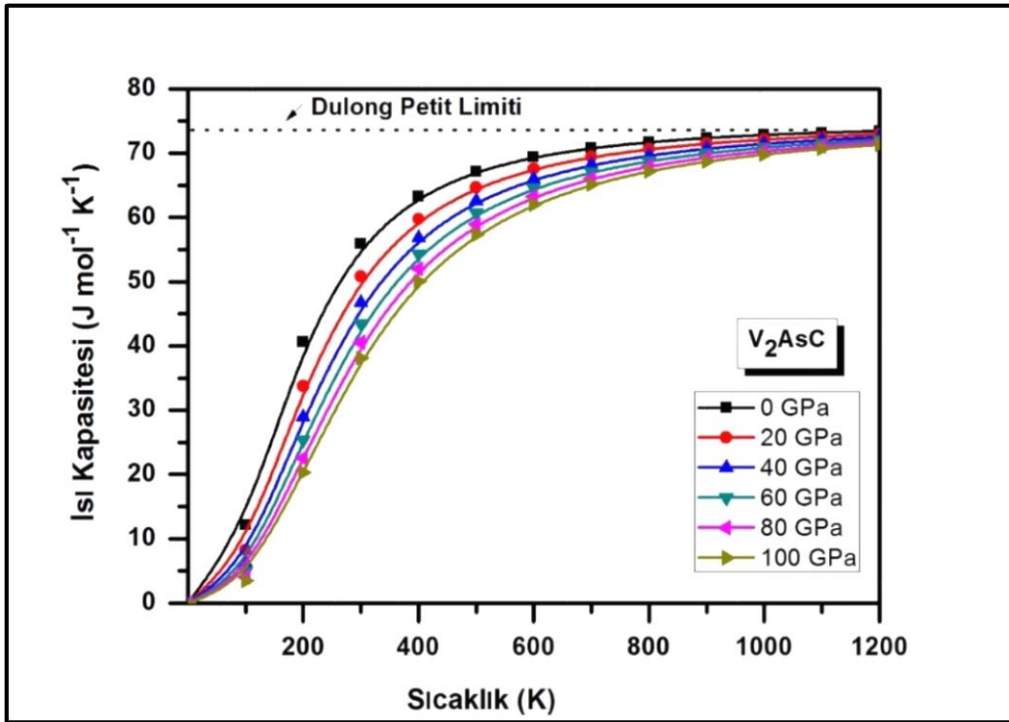
Şekil 8.115.  $\beta\text{-V}_4\text{GeC}_3$  bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi



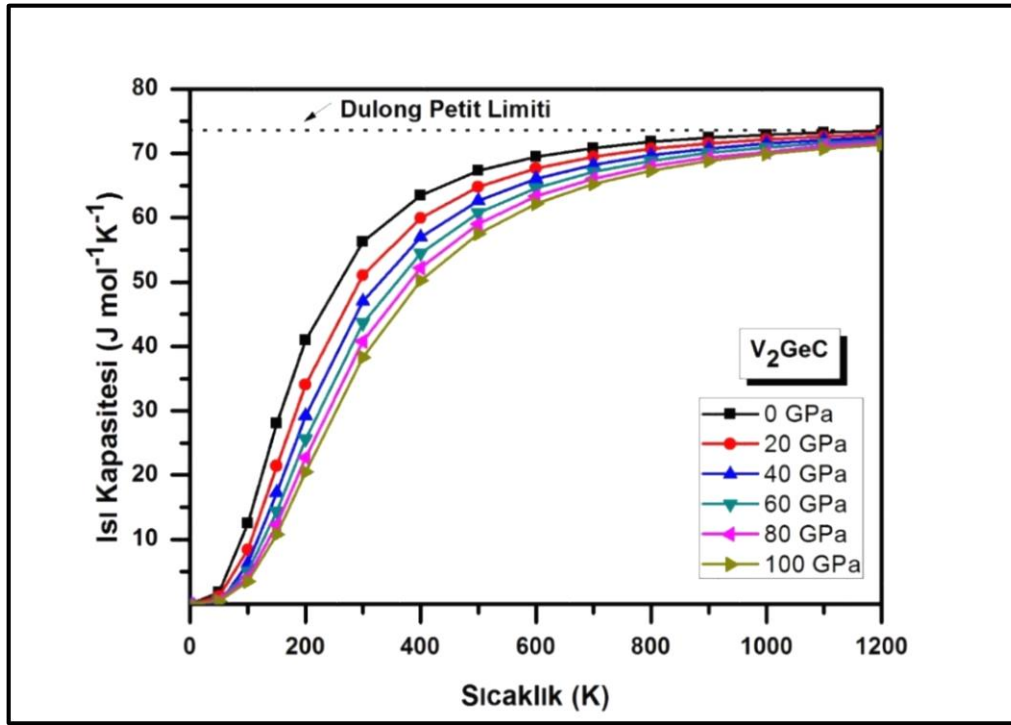
Şekil 8.116.  $\beta\text{-V}_4\text{PC}_3$  bileşiğinin lineer termal genleşme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi

Isı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi:

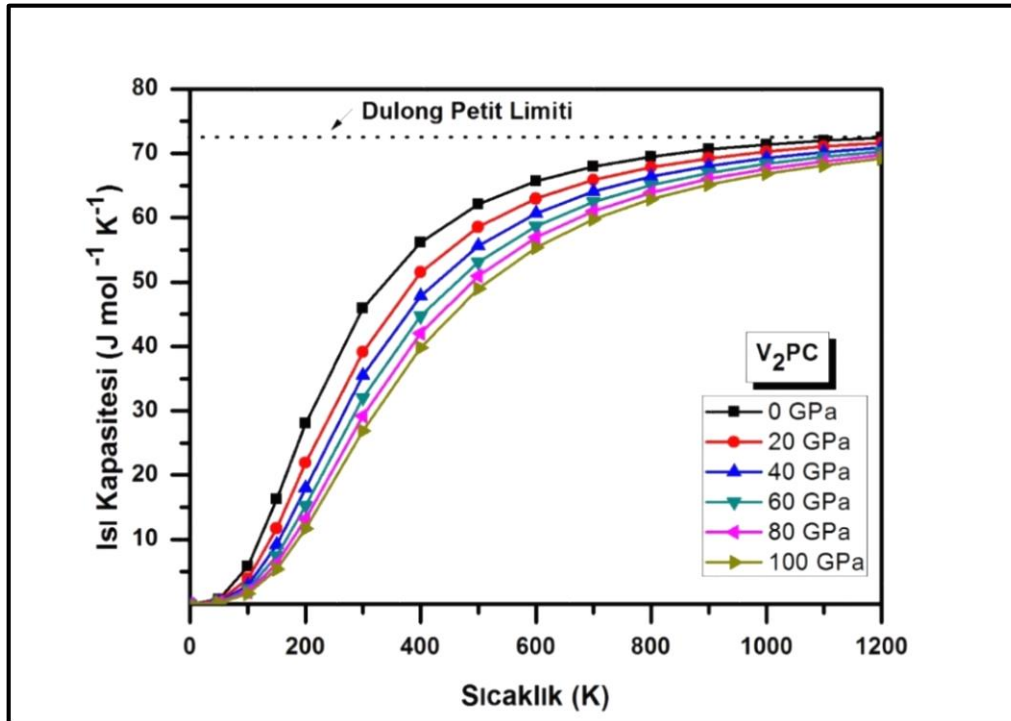
Aşağıda tüm bileşikler için farklı basınçlarda ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi grafiklerle gösterilmiştir. Anharmonik etkiyi azaltmak için sıcaklık 1200K'de sınırlı tutuldu. Bu grafiklere bakıldığında ısı kapasitesi düşük sıcaklık bölgelerinde  $(Cv)T^3$  yaklaşımını gösteriyor. Tüm bileşikler için ısı kapasitesi yaklaşık  $T < 1000$  K değerlerde çok hızlı artarken, yaklaşık  $T > 1000$  K değerlerde çok yavaş değişir ve hemen hemen  $(C_v(T) \sim 3R)$  Dulong–Petit limitine ulaşıyor.



Şekil 8.117. V<sub>2</sub>AsC bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi

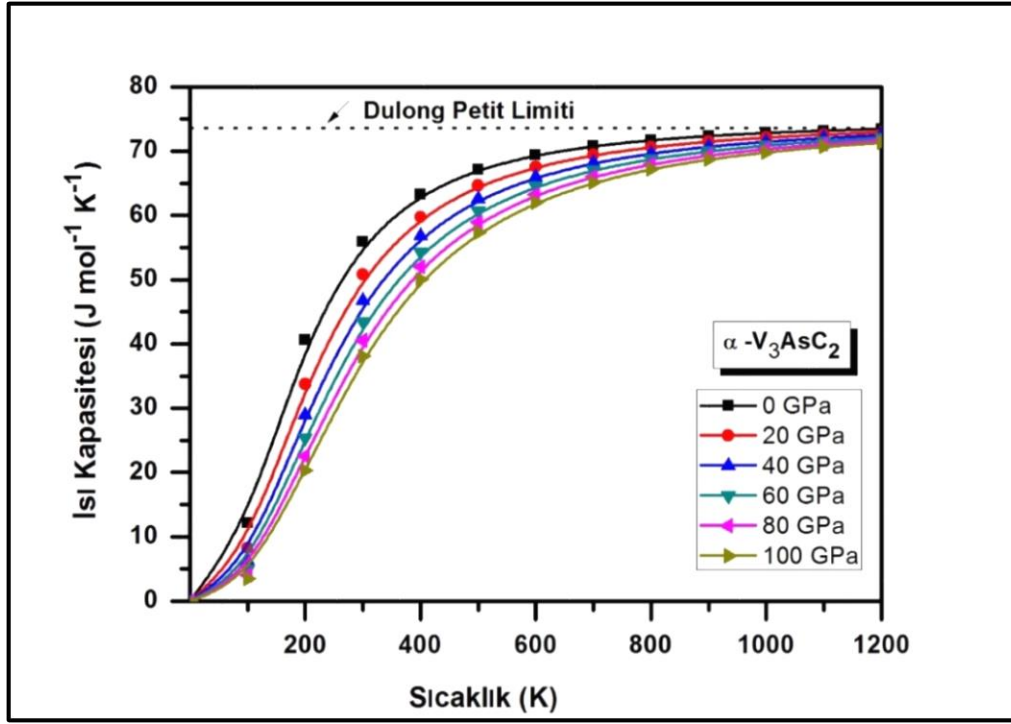


Şekil 8.118.  $V_2GeC$  bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi

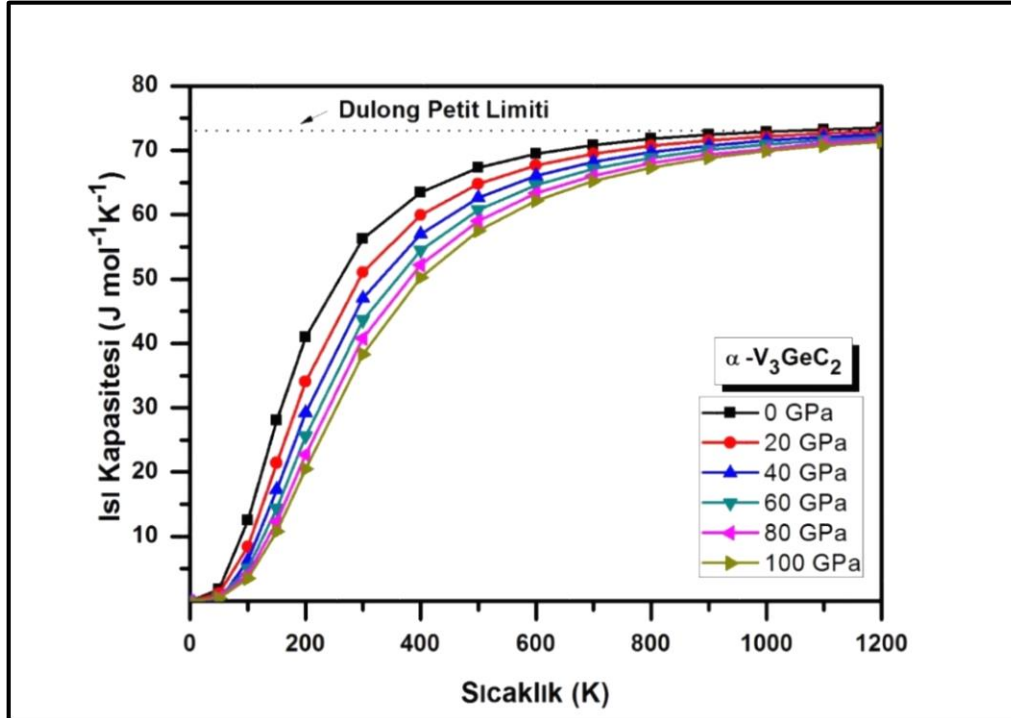


Şekil 8.119.  $V_2PC$  bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi



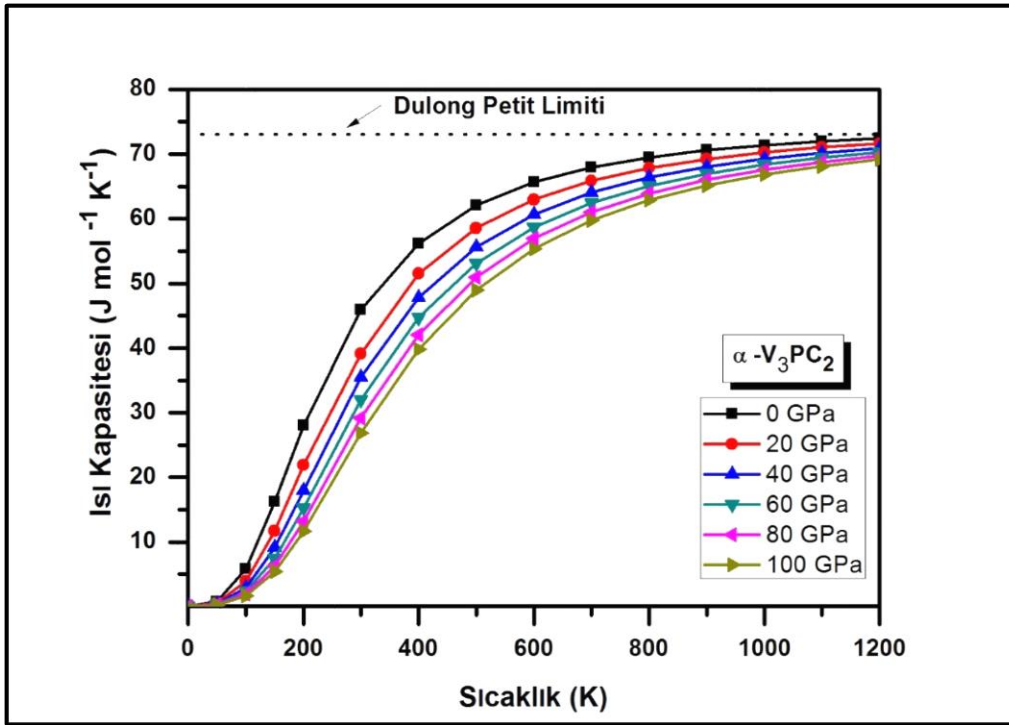


Şekil 8.120.  $\alpha\text{-V}_3\text{AsC}_2$  bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi

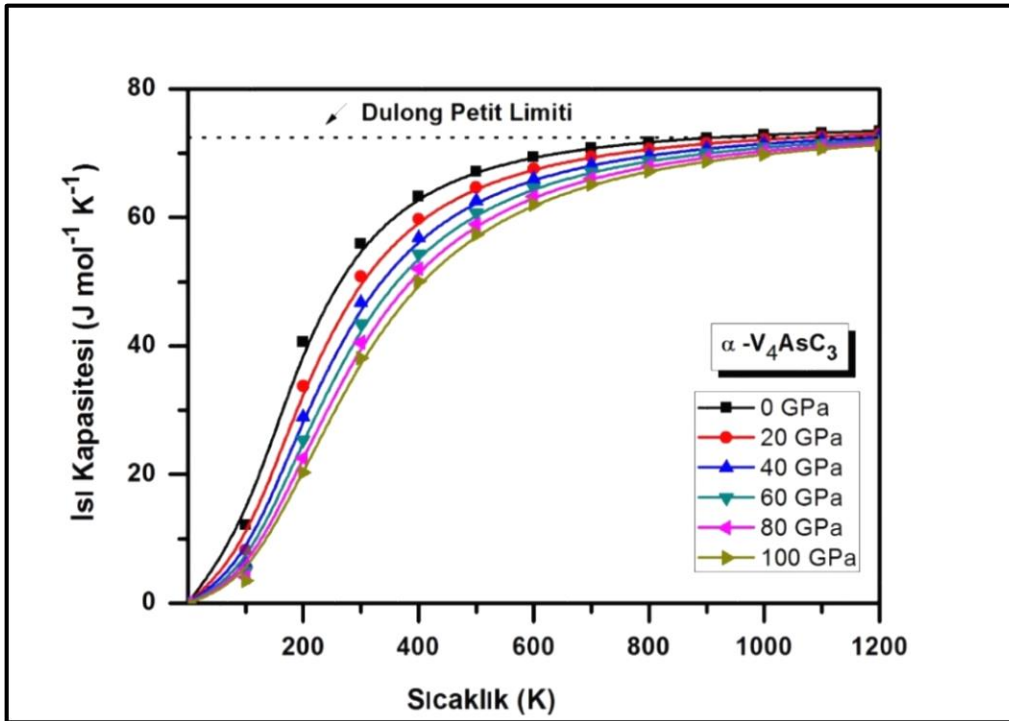


Şekil 8.121.  $\alpha\text{-V}_3\text{GeC}_2$  bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi

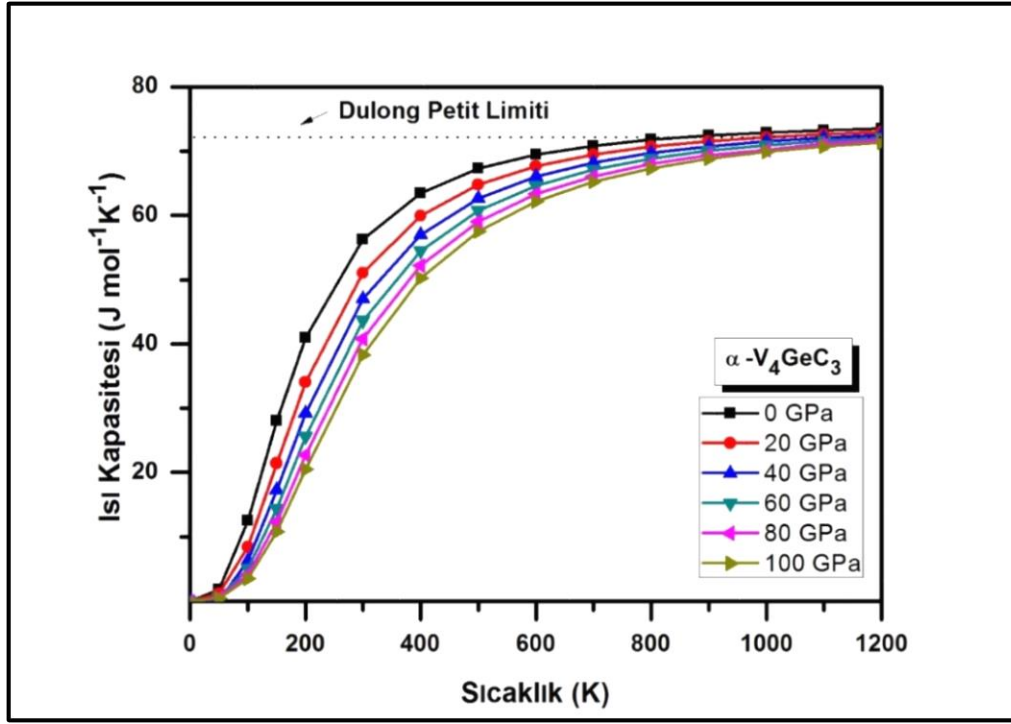




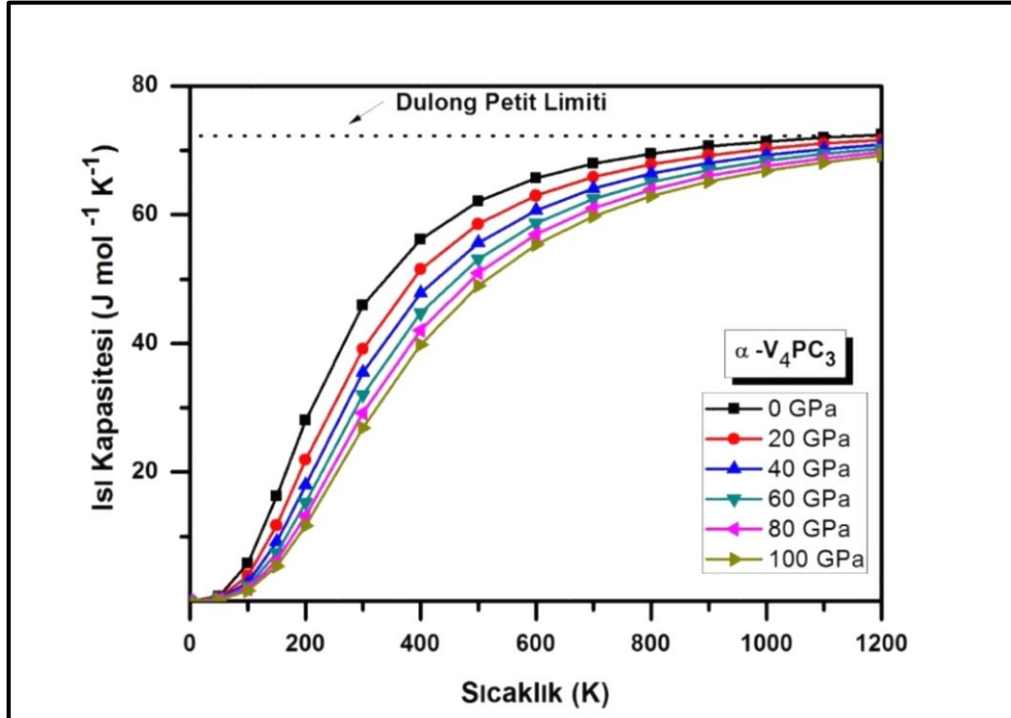
Şekil 8.122.  $\alpha\text{-V}_3\text{PC}_2$  bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi



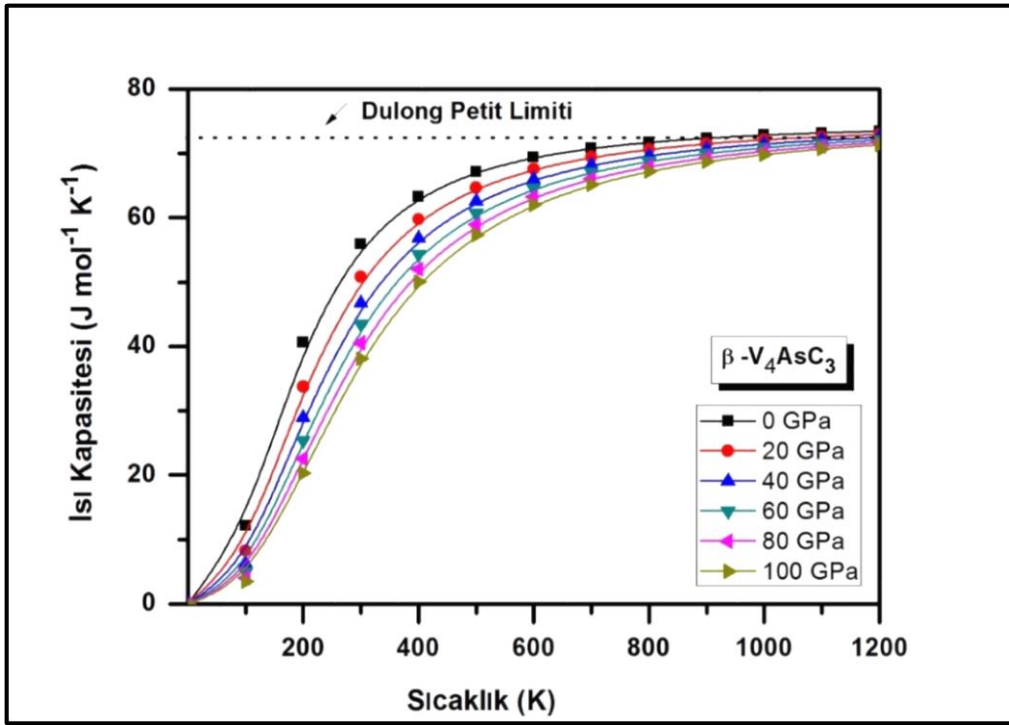
Şekil 8.123.  $\alpha\text{-V}_4\text{AsC}_3$  bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi



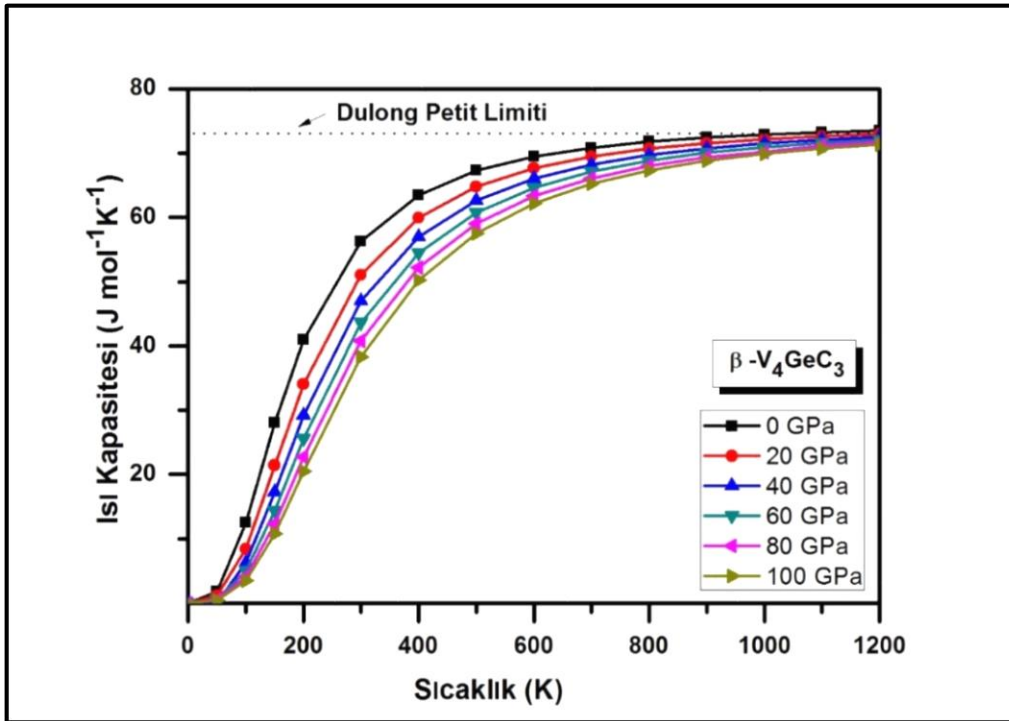
Şekil 8.124.  $\alpha\text{-V}_4\text{GeC}_3$  bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi



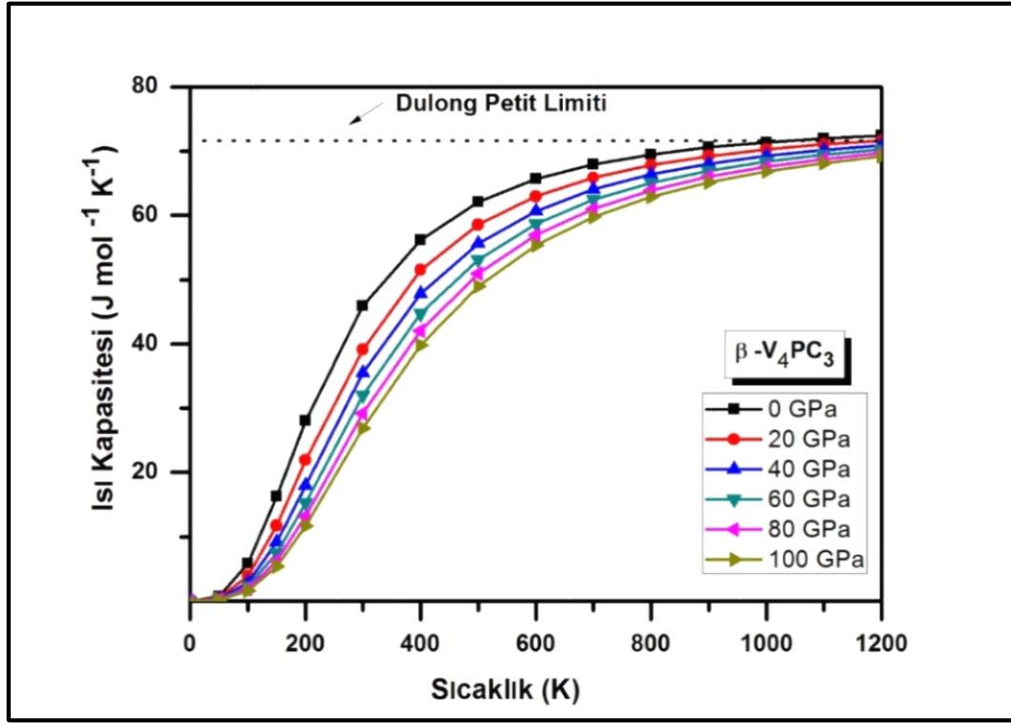
Şekil 8.125.  $\alpha\text{-V}_4\text{PC}_3$  bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi



Şekil 8.126.  $\beta\text{-V}_4\text{AsC}_3$  bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi



Şekil 8.127.  $\beta\text{-V}_4\text{GeC}_3$  bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi



Şekil 8.128.  $\beta\text{-V}_4\text{PC}_3$  bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi

## 9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tamamen teorik yöntemlerle gerçekleştirdiğimiz bu çalışmada genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) altında düzlem-dalga ultrasoft pseudopotansiyel ve yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayanan ab-initio metodla hekzagonal  $P6_3/mmc$  (#194) fazında  $M_{n+1}AX_n$  ( $M=V$ ,  $A=As$ ,  $Ge$ ,  $P$ ,  $X=C$ ,  $n=1, 2, 3$ ) türü bileşiklerinin bazı yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özellikleri araştırıldı. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Hekzagonal  $P6_3/mmc$  (#194) fazındaki  $M_{n+1}AX_n$  ( $M=V$ ,  $A=As$ ,  $Ge$ ,  $P$ ,  $X=C$ ,  $n=1, 2, 3$ ) türü bileşikler için örgü parametreleri, bulk modülleri ve bulk modüllerinin basınca göre birinci türevleri hesaplandı.  $M_{n+1}AX_n$  ( $M=V$ ,  $A=As$ ,  $Ge$ ,  $P$ ,  $X=C$ ,  $n=1$ ) türü bileşikler için mevcut teorik ve deneysel çalışmalar ile karşılaştırıldı ve uyumlu olduğu görüldü.  $M_{n+1}AX_n$  ( $M=V$ ,  $A=As$ ,  $Ge$ ,  $P$ ,  $X=C$ ,  $n=2$  ve  $3$ ) için türü bileşikler için ilk defa bu çalışmada hesaplandı.
- İlk defa bu çalışmada  $M_{n+1}AX_n$  ( $M=V$ ,  $A=As$ ,  $Ge$ ,  $P$ ,  $X=C$ ,  $n=1, 2, 3$ ) bileşiklerin oluşum entalpileri hesaplandı ve elde edilen sonuçlar başka çalışmalarla karşılaştırılmadı.  $M_{n+1}AX_n$  ( $M=V$ ,  $A=As$ ,  $Ge$ ,  $P$ ,  $X=C$ ,  $n=2$  alfa ( $\alpha$ ) fazı için) incelenen bileşiklerin oluşum entalpileri pozitif olup kararsızdırlar. Diğer tüm bileşiklerin oluşum entalpileri negatif olup kararlı yapıya sahip oldukları görüldü.
- $M_{n+1}AX_n$  ( $M=V$ ,  $A=As$ ,  $Ge$ ,  $P$ ,  $X=C$ ,  $n=2$  ve  $3$ ) bileşikleri alfa fazı ( $\alpha$ ) ve beta fazı ( $\beta$ ) olarak incelendi.  $n=2$  için beta ( $\beta$ ) fazı kararsız bulundu. Enerji- Hacim grafiklerinden alfa ( $\alpha$ ) fazının beta ( $\beta$ ) fazından daha kararlı olduğu görüldü.
- Çizilen enerji-hacim grafiklerinde kararlılığın  $n=1$  için  $V_2PC > V_2AsC > V_2GeC$  şeklinde,  $n=2$  için  $\alpha-V_3PC_2 > \alpha-V_3AsC_2 > \alpha-V_3GeC_2$  şeklinde,  $n=3$  için  $\alpha-V_4PC_3 > \alpha-V_4AsC_3 > \alpha-V_4GeC_3$  ve  $\beta-V_4PC_3 > \beta-V_4AsC_3 > \beta-V_4GeC_3$  şeklinde olduğu görüldü.
- Bileşiklerin bant yapıları ve durum yoğunluğu (DOS) eğrileri çizildi. Çizilen bu grafiklere bakarak  $M_{n+1}AX_n$  ( $M=V$ ,  $A=As$ ,  $Ge$ ,  $P$ ,  $X=C$ ,  $n=1, 2, 3$ ) bileşiklerinin metalik karaktere sahip olduğu görüldü. Aynı zamanda bileşiklerin kararlı yapıları için kısmi ve toplam durum yoğunluğu (DOS) eğrilerini de çizerek elementlerin ayrı ayrı s, p ve d orbitallerinden durum yoğunluğuna gelen katkıları inceledi. Bileşiklerde iyonik karakter baskın özellik göstermekte olup çok az miktarda kovalent karakterde bulunmaktadır.

- Bileşiklerin elastik sabitleri çok bilinen stres-strain (zor-zorlanma) ilişkisini orantı katsayısı olarak alan yöntemle hesaplandı. Enerjetik olarak kararlı yapıya sahip bileşiklerin elastik sabitlerinin Born kararlılık kriterlerini sağladığı yani mekaniksel olarak kararlı olduğu görüldü.
- Elastik sabitlerinden yararlanarak Young Modülü, Shear Modülü, Zener Anizotropi Faktörü, Poisson Oranı ve mikrosertlik dereceleri hesaplandı.  $M_{n+1}AX_n$  ( $M=V$ ,  $A=As$ ,  $Ge$ ,  $P$ ,  $X=C$ ,  $n=1$  için) bileşiklerinin sonuçları daha önceki çalışmalarla kıyaslandı ve uyumluluk gözlemlendi.  $M_{n+1}AX_n$  ( $M=V$ ,  $A=As$ ,  $Ge$ ,  $P$ ,  $X=C$ ,  $n=2$  ve  $3$  için) bileşiklerin bu özelliklerinin hesabı ilk kez bu çalışmada yapıldı.
- Titreşimsel özellikler ise PHONOPY kodu yardımıyla  $M_{n+1}AX_n$  ( $M=V$ ,  $A=As$ ,  $Ge$ ,  $P$ ,  $X=C$ ,  $n=1, 2, 3$ ) bileşikleri için ilk defa bu çalışmada incelendi, fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri çizildi. Mekaniksel olarak kararlı bulunan bileşiklerin dinamiksel kararlılığı da gösterildi.
- $M_{n+1}AX_n$  ( $M=V$ ,  $A=As$ ,  $Ge$ ,  $P$ ,  $X=C$ ,  $n=1, 2, 3$ ) bileşikleri için bazı termodinamik özelliklerin basınç sıcaklık ilişkisini incelerken indirgenmiş hacmin, bulk modülünün, lineer termal genişlemenin, ısı kapasitesinin basınçla değişimi ve bulk modülünün, lineer termal genişlemenin sıcaklıkla değişimi incelendi.
- Termodinamik özelliklerden olan Boyuna, Enine, Ortalama Ses Hızları, Debye ve sıcaklığı bileşiklerin  $M_{n+1}AX_n$  ( $M=V$ ,  $A=As$ ,  $Ge$ ,  $P$ ,  $X=C$ ,  $n=1$ ) için daha önce çalışılmış olup bu çalışmadaki değerlerin önceki çalışmalarla uyumlu olduğu görüldü.  $M_{n+1}AX_n$  ( $M=V$ ,  $A=As$ ,  $Ge$ ,  $P$ ,  $X=C$ ,  $n=2$  ve  $3$  için) incelenen bileşikler için sonuçlar ilk defa bu çalışmada hesaplandı.

Bu çalışmada incelediğimiz özelliklerin ileride yapılacak araştırmalar için sağlam veriler oluşturacağını, sanayi ve teknolojiye önemli kullanım alanları olan bu bileşikler hakkında güvenilir bilgiler sunacağını umut ediyoruz.

## KAYNAKLAR

1. Eklund, P., Beckers, M., Jansson, U., Högberg and H., Hultman, L. (2010). The  $M_{n+1}AX_n$  Phases: Materials Science and Thin-Film Processing. *Thin Solid Films*, 518, 1851-1878.
2. Barsoum, M. W. and El-Raghy, T. (2001). The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials. *American Scientist*, 89, 334-343.
3. Bulun, G. (2010). *3d-geçiş metali Ni katkılı  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ve 4f-lantanit Gd katkılı  $Zn_{1-x}Gd_xO$  bileşiklerinin yapısal ve manyetik özellikleri*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 19.
4. Ramzan. M., Lebègue. S. and Ahuja. R. (2011). Hybrid exchange-correlation functional study of the structural, electronic, and mechanical properties of the MAX phases. *Applied Physics Letters*, 98.
5. Ze-Jin, Y., Yun-Dong, G., Rong-Feng, L. and Xiang-Dong, Y. (2012). First-principles calculation of the lattice compressibility, elastic anisotropy and thermodynamic stability of  $V_2GeC$ . *Chinese Physics B*, 21(3).
6. 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.
7. Kresse, G. and Hafner, J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47, 558-561.
8. Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6, 15-50.
9. Kresse, G. and Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59, 1758-1775.
10. Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54.
11. İnternet: Vasp Kullanım Kılavuzu, 2014 Vasp Manual. URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fcms.mpi.univie.ac.at%2Fvasp%2Fvasp+&date=2014-07-04>, Son Erişim Tarihi: 02.03.2014.
12. Faraoun, H.I., Abderrahim, F.Z. and Esling, C. (2013). First principle calculations of MAX ceramics  $Cr_2GeC$ ,  $V_2GeC$  and their substitutional solid solutions. *Computational Materials Science*, 74, 40-49.
13. Bouhemadou, A. (2009). Calculated structural, electronic and elastic properties of  $M_2GeC$  (M =Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta and W). *Applied Physics A*, 96, 959–967.
14. Medkour. Y., Roumili. A., Boudissa. M., Maouche. D., Louail. L. and Gamoura. A. (2010). Electronic properties and pressure effect on the structural behaviour of  $M_2AC$  (M = V, Nb and A = P, As). *Computational Materials Science*, 48, 174–178.

15. Bouhemadou. A., Khenata. R. and Binomran. S. (2011). Structural parameters, electronic structures, elastic stiffness and thermal properties of  $M_2PC$  ( $M=V, Nb, Ta$ ). *Physica B*, 406, 2851–2857.
16. Liao. T., Wang. J. and 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 Material Research*, 24(2).
17. Manoun, B., Amini, S., Gupta, S., Saxena, S.K. and Barsoum, M.W. (2007). On the compression behavior of  $Cr_2GeC$  and  $V_2GeC$  up to quasi-hydrostatic pressures of 50 GPa. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19, (7pp).
18. Leaffer. O. D., Gupta. S., Barsoum. M. W. and Spanier. J. E. (2007). On Raman scattering from selected  $M_2AC$  compounds. *Journal Materials Research*, 22(10).
19. Barsoum. M. W. (2000). The  $M_{n+1}AX_n$  phases: A new class of solids; Thermodynamically stable nanolaminates. *Progress Solid State Chemistry*, 28, 201.
20. Phatak. N. A., Saxena. S. K., Fei. Y. and Hu. J. (2009). Synthesis of a new MAX compound  $(Cr_{0.5}V_{0.5})_2GeC$  and its compressive behavior up to 49 GPa. *Journal of Alloys and Compounds*, 475, 629–634.
21. Scabarozzi. T. H., Amini. S., Leaffer. O., Ganguly. A., Gupta. S., et al. (2009). Thermal expansion of select  $M_{n+1}AX_n$  ( $M =$  early transition metal,  $A =$  A group element,  $X = C$  or  $N$ ) phases measured by high temperature x-ray diffraction and dilatometry. *Journal of Applied Physics*, 105.
22. Lofland, S. E., Hettinger, J. D., Harrell, K., Finkel, P., Gupta. S., Barsoum. M.W. and Hug, G. (2004). Elastic and electronic properties of select  $M_2AX$  phases. *Applied Physic Letters*, 84(4).
23. Aydoğan, Ş., (2011). *Katıhal Fiziği*. Türkiye: Nobel Yayın Dağıtım Ticaret Limited Şirketi, 41-69.
24. İnternet: Kimyasanal.net, Kristal Yapılar. URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.kimyasanal.net%2Fkonugoster.php%3Fyazi%3Dxrftvkz0zs&date=2014-07-04>, Son Erişim Tarihi: 04.06.2014.
25. Durlu, T. N. (1992). *Katıhal Fiziğine Giriş* (Üçüncü baskı). Türkiye: Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 1-65.
26. Ergün, A.H. (2012). *Bazı  $AB_2$  Tipi Sert Bileşiklerin Temel fiziksel Özelliklerinin İlk İlkeler Yöntemiyle İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 7.
27. Kittel, C. (1996). *Introduction to Solid State Physics*. Newyork: **John Wiley and Sons**, 1-19.



28. Sürücü, G. (2009). *Bazı A3B (L12) Tipi Alaşımların Yapısal, Elektronik, Elastik, Termodinamik ve Titreşimsel Özelliklerinin Ab İnitio Yöntemlerle İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 4.
29. İnternet: Sadece Fizik, Bravais Yapılar. URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.justphysics.com%2Fbravais-lattice.html&date=2014-07-04>, Son Erişim Tarihi: 04.07.2014.
30. Sarıkaya, Y. (1997). *Fizikokimya*, Ankara: Gazi Kitapevi, 1151s.
31. İnternet: Gaziantep Üniversitesi, EP364 solid state physics introduction course. URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.gantep.edu.tr%2F~bgonul%2Fdersnotlari%2Fss%2Fchapter1.ppt+&date=2014-07-04>, Son Erişim Tarihi:02.05.2014.
32. Dikici, M. (1993). *Katıhal Fiziğine Giriş*. Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, 1-19.
33. İnternet: Afyon Kocatepe Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü. Yrd. Doç. Dr. Aytekin Hitit Ders Notları, URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2FYrd.+Do%C3%A7.+Dr.+Aytekin+Hitit+Ders+Notlar%C4%B1+&date=2014-07-04>. Son Erişim Tarihi: 04.04.2014.
34. Ivanovskii, A. L. and Enyashin, A. N. (2013). Graphene-like transition-metal nanocarbides and nanonitrides. *Russian Chemical Reviews*, 82(8), 735 ± 746.
35. Deligöz, E. (2007). *Bazı İkili (CdS, CdSe, CdTe, CdF<sub>2</sub>, AlBi, BBi) Bileşiklerin Yapısal, Elektronik, Elastik, Termodinamik ve Titreşimsel Özelliklerinin Ab-initio Yöntemle İncelenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 15.
36. Murnaghan, F.D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceeding of The National Academy of Science*, USA 30, 244-247.
37. Mehl, M.J., Singh, D.J. and Papaconstantopoulos, D.A. (1993). Properties of ordered intermetallic alloys: first-principles and approximate methods. *Materials Science and Engineering: A*, 170, 49-57.
38. Page, Y. L. and Saxe, P. (2001). Symmetry-general least-squares extraction of elastic coefficients from ab initio total energy calculations. *Physical Review B*, 63, 174103.
39. Page, Y. L. and Saxe, P. (2002). Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress. *Physical Review B*, 65, 104104.
40. Nielsen, O. H. and Martin, R. C. (1983). First-Principles Calculation of Stress. *Physical Review Letters*, 50, 697–700.

41. Özişik, H. (2011). *GeI<sub>2</sub>, Re<sub>2</sub>C, La-Bi ve Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln=Sc, Y, La-Lu) Bileşiğinin Yapısal, Elektronik, Mekanik ve Titreşimsel Özelliklerinin Ab-initio Yöntemlerle İncelenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 17.
42. Shein, I. R. and Alexander, L. I. (2008). Elastic properties of mono- and polycrystalline hexagonal AIB<sub>2</sub>-like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 415218-415226.
43. Voigt, W. (1928). *Lehrburch der Kristallphysik*. Teubner: Leipzig.
44. Reuss, A. (1929). Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik. Applied Mathematics and Mechanics*, 9, 49-58.
45. Wu, Z., Zhao, E., Xiang, H., Hao, X., Liu, X. and Meng, J. (2007). Crystal structures and elastic properties of superhard IrN<sub>2</sub> and IrN<sub>3</sub> from first principles. *Physical Review B*, 76, 054115.
46. R. Hill. (1952). The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. *Proceedings of the Physical Society of London*, 65, 349-354.
47. Tunçel, E. (2007). *Baryum Çalkojenlerin Yapısal, Termodinamik, Elastik ve Elektronik Özelliklerinin Ab-initio Yöntemle İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 26.
48. Pugh, S.F. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philosophical Magazine Series*, 7(45), 823-843.
49. Zoroddu, A., Bernardi, F. and Ruggerone, P. (2000). First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: comparison of local and gradient-corrected density-functional theory. *Condensed Matter*, 56, 2-8.
50. Oppenheimer, JR. and Born, M. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annals of Physics*, 84, 457.
51. Kaplan, S. (2010). *ZrX (X=Zn, Os, Ru, Pt) Bileşiklerinin Sezyum Klorür Yapıda Yapısal, Elektronik ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İle İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 74.
52. Hartree D. R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24, 89-110.
53. Fock, V. (1930). Näherungs methode zur Lösung des quanten-mechanischen Mehrkörper probleme. *Zeitschrift für Physik*, 61, 126-148.
54. Slater, J. C. (1930). Note on Hatree's Method. *Physical Review*, 35, 210-211.

55. S., Kurth, M A L Marques, and E K U Gross, Freie. (2005). *Introduction to Condensed Matter Physics*, World Scientific: NJ, USA.
56. Fermi E. (1927). A statistical method for determining some properties of the atom. *Rend. Accad.*, 6, 602-607.
57. Thomas L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23, 542-550.
58. Fermi E. (1928). A statistical method for the determination of some properties of atoms. II. Application to the periodic system of the elements. *Zeitschrift für Physik*, 48, 73-79.
59. Dirac, P. A. M. (1930). Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom. *Proceedings of the Cambridge philosophical society*, 26, 376-385.
60. Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136, B864-B871.
61. Feng, D. and Jin, G. (2005). *Introduction to Condensed Matter Physics*. World Scientific Publishing, 301-317.
62. Kohano, J. and Gidopoulos, N. (2003). *The Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry "Density Functional Theory: Basics, New Trends and Applications"*, John Wiley and Sons, 25(26), 532-568.
63. Kohn, W. and Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140, 1133A.
64. Ceperley, D. M. and Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45, 566-569.
65. Herman, F., Van Dyke, J. P. and Ortenburger, I.P. (1969). Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-elektron system. *Physical Review Letters*, 22, 807-811.
66. Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J. and Fiolhais, C. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46, 6671.
67. Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J. and Fiolhais, C. (1993). Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 48, 4978.
68. Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77, 3865-3868.

69. Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., Zhou, X. and Burke, K. (2008). Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Physical Review Letters*, 100, 136406.
70. Hammer, B., Hansen, L.B. and Norskov, J. K. (1999). Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Physical Review B*, 59(11), 7413-7421.
71. Armiento, R. and Mattson, A. E. (2005). Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory. *Physical Review B*, 72, 085108.
72. Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., Arias, T. A. and Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64, 1045-1097.
73. Özışık, H. (2012). *NaIn, NaTl, Na-As, K-As ve Rb-As Bileşiklerinin Yapısal, Mekanik ve Elektronik Özelliklerinin Ab-initio Yöntemlerle Hesaplanması*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 14.
74. Martin, R. M. (2004). *Electronic Structure*. Cambridge: Cambridge University Press, 73- 85.
75. Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*. ABD: Harcourt college Publishers, 826s.
76. Chadi, D. J. and Cohen, M. L. (1973). Special Points in the Brillouin Zone. *Physical Review B*, 8, 5747-5753.
77. Monkhorst, H. and Pack, J. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13, 5188-5192.
78. Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A. and Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative Minimization Techniques for *ab-initio* Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. *Reviews Modern Physics*, 64, 1045-1097.
79. Blochl, P. E. (2003). Projector augmented wave method: *ab initio* molecular dynamics with full wave functions. *Bulletin of Materials Science*, 26, 33-41.
80. Marder, M.,P. (2000). *Condensed Matter Physics*. New York: **John Wiley and Sons**. 228-229.
81. Levine, I. N. (2000). *Quantum Chemistry*. Upper Saddle River New Jersey: Prentice Hall, 5-43.
82. Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54, 11169-11186.

83. Baroni, S., de Gironcoli, S., Dal Corso, A. and Giannozzi, P. (2001). Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*, 73(2), 515-562.
84. Baroni, S., Giannozzi, P. and Testa, A. (1987). Green's-function approach to linear response in solids. *Physical Review Letters*, 58(18), 1861-1864.
85. Giannozzi, P., Gironcoli, S., Pavone, P. and Baroni, S. (1991). Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Physical Review B*, 43(9), 7231-7242.
86. Gonze, X. and 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.
87. 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.
88. Quong, A. A. and Klein, B. M. (1992). Self-consistent screening calculation of interatomic force constants and phonon dispersion curves from firstprinciples - application to aluminum. *Physical Review B*, 46(17), 10734-10737.
89. Gonze, X., Allan, D. C. and Teter, M. P. (1992). Dielectric tensor, effective charges, and phonons in alpha-quartz by variational density-functional perturbation theory. *Physical Review Letters*, 68(24), 3603-3606.
90. Wei, S. and Chou, M. Y. (1992). Ab initio calculation of force constants and full phonon dispersions. *Physical Review Letters*, 69(19), 2799-2802.
91. Wei, S. and Chou, M. Y. (1994). Phonon dispersions of silicon and germanium from first-principles calculations. *Physical Review B*, 50(4), 221-226.
92. Walle, A. V. and Ceder, G. (2002). The effect of lattice vibrations on substitutional alloy thermodynamics. *Reviews of Modern Physics*, 74(1), 11-45.
93. Kunc, K. and Martin, R. M. (1982). Ab initio force constants of GaAs-a new approach to calculation of phonons and dielectric properties. *Physical Review Letters*, 48(6): 406-409.
94. Isaev, E. I., Lichtenstein, A. I., Vekilov, Y. K., Smirnova, E. A., Abrikosov, I. A., Simak, S. I., Ahuja, R. and Johansson, B. (2004). Ab initio phonon calculations for L12 Ni3Al and B2 NiAl. *Solid State Communications*, 129, 809-814.
95. Karki, B. B., Wentzcovitch, R. M., Gironcoli, S. and Baroni, S. (2000). Highpressure lattice dynamics and thermoelasticity of MgO. *Physical Review B*, 61, 8793-8800.
96. Drummond, N. D. and Ackland, G. J. (2002). Ab initio quasiharmonic equations of state for dynamically stabilized soft-mode materials. *Physical Review B*, 65, 184104-14.

97. Toga A., Oba F. and Tanaka I. (2008). First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and  $\text{CaCl}_2$ -type  $\text{SiO}_2$  at high pressures. **Physical Review B**, 78, 134106.
98. Parlinski K., Li Z. Q. and Kawazoe Y. (1997). First-Principles Determination of the Soft Mode in Cubic  $\text{ZrO}_2$ . **Physical Review Letters**, 78, 4063-4066.
99. Wu, E. J. (2002). *Applications of lattice dynamics theory: Calculating vibrational entropy in alloys and dielectric losses in ceramics*, Doktora Tezi, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts (2002).
100. Ackland, G. J. (2002). Calculation of free energies from ab initio calculation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 14, 2975–3000.
101. Kresse, G., Furthmüller, J. and Hafner, J. (1995). Ab initio Force Constant Approach to Phonon Dispersion Relations of Diamond and Graphite. **Europhysics Letters**, 32, 729.
102. Dario, A., Price, G. D. and Gillan, M. J. (2001). Thermodynamics of hexagonal-closepacked iron under Earth's core conditions. **Physical Review B**, 64, 045123.
103. Maradudin, A.A., Montroll, E.W., Weiss, G.H. and Ipatova, I.P. (1971). *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*. New York: Academic Press, 35-230.
104. Poirier, J. P. (1991). *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*. England: Cambridge University Press, 5-89.
105. İnternet: Oviedo Üniversitesi,  
[URL:http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fweb.uniovi.es%2Fqcg%2Fmab%2Ftesis.html++&date=2014-07-04](http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fweb.uniovi.es%2Fqcg%2Fmab%2Ftesis.html++&date=2014-07-04). Son Erişim Tarihi:14.03.2014.
106. Francisco, E., Recio, J. M., Blanco, M. A. and Pendás, M. A. (1998). Quantum Mechanical Study of Thermodynamic and Bonding Properties of  $\text{MgF}_2$ . **Journal of Physical Chemistry**, 102, 1595-1601.
107. Francisco, E., Blanco, M. A. and Sanjurjo, G. (2001). Atomistic simulation of  $\text{SrF}_2$  polymorphs. **Physical Review B**, 63, 094107-094116.
108. Terada, Y., Ohkubo, K., Miura, S., Sanchez J. M. and Mohri, T. (2003). Thermal conductivity and thermal expansion of L12 intermetallic compounds based on rhodium. **Journal of Alloys And Compounds**, 354, 202-207.
109. Chen, K., Zhao, L. R., Tse, J. S. and Rodgers, J. R. (2004). Elastic properties of platinum Rh and  $\text{Rh}_3\text{X}$  compounds. **Physics Letters A**, 331, 400-403.

**EKLER**

EK-1. VASP paket programı ve çalışabilmesi için gerekli olan dosyalar.

G. Kresse, J. Furthmüller ve J. Hafner tarafından geliştirilen Viyana ab simülasyon paketi yoğunluk fonksiyon teorisi çerçevesinde PAW metodu, pseudopotansiyeller ve düzlem dalga baz setleri kullanarak hesaplama yapan bir programdır. Bu program kullanılarak pek çok farklı alanda,

- yapı ve faz durumu
- mekanik ve dinamik özellikleri hesaplamada
- sıvılarda
- yarı kristallerde ve camlarda
- manyetizma ve manyetik nano yapılarda
- yarı iletkenler ve yalıtkanlarda,
- yüzey fiziğinde
- ince filmlerde
- kimyasal reaksiyon
- kataliz

hesaplama yapılabilir. VASP paket programını çalıştırmak dört giriş dosyasıyla mümkündür. Bunlar INCAR, KPOINTS, POSCAR ve POTCAR dosyalarıdır.

### **INCAR**

Vasp paket programında hesaplama türünü ve gerekli parametreleri içeren dosyadır. Bu dosyada en sık kullanılan parametreleri içeren örnek bir INCAR dosyası aşağıda verilmiştir.

SYSTEM = V2AsC\_Bulk (Sistemin ismi)

ISTART = 0 (0: Yeni bir iş çalıştır)

ICHARGE= 2 (2: Atom yükleri, 11: Band ve DOS hesabı)

LREAL = auto (Gerçek alan kullanmak)

IBRION = 2 (2: İyonların taban durumunda optimize olması 6: Elastik hesabı için)

ISIF = 3 (3: İyon+Hacmin optimize olması, 5: elastik için)

NSW = 80 (80: iyonlar için adım sayısı, 0: Band ve elastik)

POTIM = 0.05 (Atomların 0.05 hareket ettirilmesi)



EK-1. (devam)VASP paket programı ve çalışabilmesi için gerekli olan dosyalar.

ENCUT = 800 (Kesilim enerjisi)

Bu nitelikler çalışılan malzemeye ve incelenecek özelliklere göre değişebilir.

### **POSCAR**

Bu dosya yapının tahmin edilen örgü geometrisini ve atomik koordinatlarının bilgisini içerir.

Örnek olarak V<sub>2</sub>AsC bileşiğine ait POSCAR dosyası aşağıdaki gibidir:

V<sub>2</sub>AsC\_BULK (sistemin ismi)

2.2573 (örgü sabiti)

1.0000 -0.57735 -0.0000 ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  örgü vektörleri)

-0.0000 1.15470 0.0000

0.0000 0.00000 4.0971

V As C

4 2 2(atom sayısı)

Direct

0.33333 0.6666 0.0908

0.66666 0.3333 0.5908

0.66666 0.3333 0.9091

0.33333 0.6666 0.4091

0.33333 0.6666 0.7500

0.66666 0.3333 0.2500

-0.00000 0.0000 0.0000

-0.00000 0.0000 0.5000

### **KPOINTS**

KPOINTS, Brillouin bölgesi için kaç tane k noktasının kullanılacağını tanımlar ve bunun için üç farklı yol vardır.

1. K noktalarını açıkça girerek
2. K noktalarını üreten Brillouin bölgesi için tetrahadron metodu.
3. K noktalarını otomatik olarak seçerek (Monkhorst-Pack)

EK-1. (devam)VASP paket programı ve çalışabilmesi için gerekli olan dosyalar.

Monkhorst

0

Monkhorst

16 16 5

0 0 0

### **POTCAR**

POTCAR, Pseudopotansiyel yöntemle oluşturulmuş potansiyeldir.

Örnek potansiyel;

PAW\_PBE As 06Sep2000

5.000000000000000000

parameters from PSCTR are:

VRHFIN =As: s2p3

LEXCH = PE

EATOM = 170.0753 eV, 12.5002 Ry

TITEL = PAW\_PBE As 06Sep2000

LULTRA = F use ultrasoft PP ?

IUNSCR = 1 unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no

RPACOR = 1.900 partial core radius

POMASS = 74.922; ZVAL = 5.000 mass and valenz

RCORE = 2.100 outmost cutoff radius

RWIGS = 2.300; RWIGS = 1.217 wigner-seitz radius (au A)

ENMAX = 208.680; ENMIN = 156.510 eV

ICORE = 3 local potential

LCOR = T correct aug charges

LPAW = T paw PP

EAUG = 462.758

DEXC = -.108

RMAX = 3.192 core radius for proj-oper

RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere

RDEP = 2.140 radius for radial grids

EK-1. (devam)VASP paket programı ve çalışabilmesi için gerekli olan dosyalar.

QCUT = -3.916; QGAM = 7.833 optimization parameters

Description

1 E TYP RCUT TYP RCUT

0 .000 23 2.100

0 .000 23 2.100

1 .000 23 2.100

1 .000 23 2.100

2 .000 23 2.100

3 -.100 7 2.100

Error from kinetic energy argument (eV)

NDATA = 100

STEP = 20.000 1.050

27.8 25.6 24.6 22.5 21.5 19.6 17.9 17.1

15.5 14.0 13.3 12.0 10.8 9.72 8.73 7.82

7.00 6.25 5.58 4.69 4.17 3.71 3.11 2.76

2.44 2.04 1.70 1.50 1.25 1.04 .862 .716

.594 .493 .409 .339 .264 .219 .170 .140

.109 .838E-01 .644E-01 .493E-01 .375E-01 .284E-01 .213E-01 .148E-01

.110E-01 .763E-02 .537E-02 .417E-02 .321E-02 .267E-02 .236E-02 .225E-02

.737E-03 .616E-03 .543E-03 .503E-03 .473E-03 .447E-03 .406E-03 .356E-03

.302E-03 .252E-03 .210E-03 .185E-03 .169E-03 .158E-03 .145E-03 .130E-03

.111E-03 .938E-04 .805E-04 .715E-04 .659E-04 .606E-04 .540E-04 .460E-04

.391E-04 .345E-04 .314E-04 .289E-04 .254E-04 .218E-04 .188E-04 .169E-04

.154E-04 .138E-04 .118E-04 .103E-04

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ALTAY, Mehtap  
 Uyuğu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 17/03/1989 KAYSERİ  
 Medeni hali : Bekâr  
 e-posta : [mehtap\\_altay@hotmail.com](mailto:mehtap_altay@hotmail.com)



### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/Fizik Bölümü	2014
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Fizik Bölümü	2011
Lise	Ramazan Atıl Lisesi	2005

### Yabancı Dili

İngilizce

### Kongre Tebliğleri

#### ➤ Uluslararası kongre sunumları

1. **Altay M.**, Çolakoğlu K., Sürücü G., Deligöz E., “V<sub>2</sub>AsC bileşiminin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşimsel Özellikleri Üzerine Ab-initio Hesaplamaları”, Türk Fizik Derneği 30. Uluslararası Fizik Kongresi, 2-5 Eylül 2013 ,İstanbul-TÜRKİYE (POSTER).

#### ➤ Ulusal Toplantılar

1. **Altay M.**, Çolakoğlu K., Sürücü G., “V<sub>2</sub>GeC Bileşiminin Yapısal, Elektronik, Ab-initio Hesaplamaları”, Yoğun Madde Fiziği-Ankara Toplantısı, Bilkent Üniversitesi, 20 Aralık 2013, Ankara-TÜRKİYE (POSTER).

2. **Altay M.,**Çolakoğlu K., Öztekin Çiftci Y., Sürücü G., “V<sub>2</sub>PC Bileşiminin Yapısal, Mekanik, Elektronik, Titreşimsel ve Termodinamik Özelliklerinin Ab-initio Yöntemle İncelenmesi”, Yoğun Madde Fiziği-İzmir Toplantısı, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 5 Nisan 2014, İzmir-TÜRKİYE (SÖZLÜ).
  
3. **Altay M.,**Çolakoğlu K., Sürücü G., “Investigation of Mechanical, Electronic, Vibrational and Thermodynamic Properties of  $\alpha - V_3AsC_2$  Composite with Ab-initio”, Uluslararası Katılımlı 4. Ulusal Kristalografi Toplantısı, Dicle Üniversitesi, 17-19 Mayıs 2014, Diyarbakır-TÜRKİYE (POSTER).



*GAZİ GELECEKTİR..*