



**$W_{1-x}Tc_xB_2$ ($x=0.1\sim0.9$), Pd_3X ($X= Ti, Zr, Hf$) ALAŞIMLARININ VE $Ti_{n+1}GaN_n$
($n=1,2,3$) BİLEŞİKLERİNİN AB İNİTİO YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Gökhan SÜRÜCÜ

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2014

Gökhan SÜRÜCÜ tarafından hazırlanan “ $W_{1-x}Tc_xB_2$ ($x = 0.1\sim 0.9$), Pd_3X ($x = Ti, Zr, Hf$) Alaşımlarının ve $Ti_{n+1}GaN_n$ ($n=1,2,3$) Bileşiklerinin Ab Initio Yöntemlerle İncelenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Yoğun Madde Fiziği Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

Yoğun Madde Fiziği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Başkan: Prof. Dr. Mehmet KABAK

Katıhal Fiziği Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye: Prof. Dr. Bora ALKAN

Katıhal Fiziği Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye: Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK

Yoğun Madde Fiziği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye: Prof. Dr. Gökay UĞUR

Yoğun Madde Fiziği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Tez Savunma Tarihi: 17/06/2014

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora 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.

Gökhan SÜRÜCÜ

17/06/2014

$W_{1-x}Tc_xB_2$ ($x = 0.1 \sim 0.9$), Pd_3X ($X = Ti, Zr, Hf$) ALAŞIMLARININ VE $Ti_{n+1}GaN_n$ ($n=1,2,3$)
BİLEŞİKLERİNİN AB INITIO YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

(Doktora Tezi)

Gökhan SÜRÜCÜ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2014

ÖZET

Bu çalışmada, değişen x kompozisyon oranına göre $W_{1-x}Tc_xB_2$ ($x = 0.1 \sim 0.9$) alaşımların, $M_{n+1}AX_n$ faz tipi $Ti_{n+1}GaN_n$ ($n= 1, 2, 3$) bileşiklerin ve Pd_3X ($X= Ti, Zr, Hf$) alaşımların yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özellikleri Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı (GGA) kullanılarak yoğunluk fonksiyoneli teorisine (DFT) dayalı olarak hesaplandı. Özellikle, incelenen alaşım ve bileşiklerin örgü parametreleri, bant yapıları, elastik sabitleri, kayma modülü, Young modülü ve Poison oranı, anizotopi katsayıları gibi bazı temel fiziksel parametreleri hesaplanarak yorumlandı. Ayrıca, bazı alaşım ve bileşiklerin fonon dispersiyon eğrileri ve fonon durum yoğunlukları hesaplandı. Elde edilen bulgular mevcut deneysel ve teorik değerlerle karşılaştırıldı. Kullanılan yöntemin incelenen alaşımların ve bileşiklerin fiziksel özelliklerini belirlemede doğru sonuçlar verdiği görüldü.

Bilim Kodu : 202.1.147

Anahtar Kelimeler : $W_{1-x}Tc_xB_2$, Pd_3X , $Ti_{n+1}GaN_n$, mekanik, elektronik, elastik, termodinamik, fonon, DFT

Sayfa Adedi : 87

Danışman : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

THE INVESTIGATION OF $W_{1-x}Tc_xB_2$ ($x = 0.1\sim 0.9$), Pd_3X ($x = Ti, Zr, Hf$) ALLOYS AND
 $Ti_{n+1}GaN_n$ ($n=1, 2, 3$) COMPOUNDS USING AB-INITIO METHODS

(Ph. D. Thesis)

Gökhan SÜRÜCÜ

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2014

ABSTRACT

In this study, the structural, electronic, elastic, thermodynamic, and vibrational properties were calculated by using the General Gradient Approximation (GGA) with ab-initio methods based on density functional theory (DFT) for $W_{1-x}Tc_xB_2$ ($x = 0.1\sim 0.9$) alloys according to changing x composition ratio, $M_{n+1}AX_n$ phase type $Ti_{n+1}GaN_n$ compounds, and Pd_3X ($x = Ti, Zr, Hf$) alloys. Specifically, some fundamental physical quantities such as lattice parameters, band structures, elastic constants, shear modulus, Young's modulus, and Poisson's ratio of the investigated compounds and alloys were computed and interpreted. The phonon dispersion curves and the phonon density of states of some compounds and alloys were, also, calculated. The obtained results were compared with the existing experimental and other theoretical ones. Our overall results showed that the used methods have given the satisfactory description for the physical properties of the studied alloys and compounds.

Science Code : 202.1.147

Key Words : $W_{1-x}Tc_xB_2$, Pd_3X , $Ti_{n+1}GaN_n$, mechanical, electronic, elastic, thermodynamic, phonon, DFT

Page Number : 87

Supervisor : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında ve yayına dönüştürülmesinde büyük desteğini gördüğüm ve Doktora öğrenimim boyunca birikimleriyle beni yönlendiren, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımın her aşamasında benden bilgi ve yardımını esirgemeyen, her alanda desteğini yanımda hissettiğim hocalarım Prof. Dr. Yasemin ÖZTEKİN ÇİFTÇİ ve Doç. Dr. Engin DELİGÖZ'e; çalışmalarımın daha verimli bir şekilde tamamlamamı sağlayan Prof. Dr. Bora ALKAN ve Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK'a teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan "Gazi Üniversitesi Fotonik Araştırma Merkezi" Müdürü Sayın Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK'e, gülyüzleri ve sabırları için Fotonik Araştırma Merkezi çalışanlarına teşekkür ederim.

Bugüne kadar bana her konuda destek vererek sabırlarını esirgemeyen sevgili eşime sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim. Çalışmalarım sırasında hiçbir zaman dualarını eksik etmeyen saygıdeğer aileme teşekkür ederim.

Ayrıca, bu tez çalışması Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) tarafından 2011K120290 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Faik SÜRÜCÜ'ye

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİ VE METOTLAR	5
2.1. Ab-İnitio Teknikleri	5
2.1.1. Kuantum teorisini çoklu elektron sistemlerine uygulamak neden zordur?.....	5
2.1.2. İlişkileri göz ardı etmek: Hartree-Fock teorisi	7
2.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)	8
2.3. Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisine Yaklaşımlar	11
2.4. Pseudopotansiyeller.....	13
2.5. Temel Setler ve Periyodik Sınır Durumları	14
2.6. Atomik Kuvvetler ve Stress Tensörleri.....	16
2.7. Sanal Kristal Yaklaşımı (VCA)	18
2.8. CASTEP Paket Programı	19
2.9. VASP Paket Programı.....	20
2.10. Yapısal Özelliklerin Hesaplanması	21
2.11. Mekanik Özelliklerin Hesaplanması	22
2.12. Sertlik	26
2.13. Titreşimsel Özelliklerin Hesaplanması	26

	Sayfa
2.13.1. Fonon frekanslarının hesaplanma metotları	27
2.13.2. Fonon durum yoğunluğu	29
2.13.3. Termodinamik özelliklerin hesaplanması.....	30
2.14. Oluşum Enerjisinin Hesaplanması	31
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	32
3.1. $W_{1-x}Tc_xB_2$ Alaşımlarının Yapısal, Elastik ve Elektronik Özellikleri	32
3.1.1. Yapısal özellikler.....	32
3.1.2. Elektronik özellikler	34
3.1.3. Elastik özellikler.....	36
3.2. Tin+1GaNnBileşiklerinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşimsel Özellikleri.....	40
3.2.1. Yapısal özellikler.....	40
3.2.2. Elektronik özellikler	42
3.2.3. Elastik özellikler.....	46
3.2.4. Titreşimsel özellikler	48
3.3.5. Termodinamik özellikler	51
3.3. Pd_3X Alaşımlarının Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşimsel Özellikleri	54
3.3.1. Yapısal özellikler.....	54
3.3.2. Elektronik özellikler	56
3.3.3. Elastik özellikler.....	58
3.3.4. Titreşimsel özellikler	62
3.3.5. Termodinamik özellikler	65
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	68
KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ	82

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Hesaplamalarda kullanılan k-point grid değerleri	22
Çizelge 3.1. $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımları için hesaplanan örgü sabitleri (a ve c, Å), oluşum enerjisi (ΔH_f , eV/f.u.), Pseudogap (eV), işgal edilen durum genişliği W_{occ} (eV), bağlı durumlar W_b (eV), Fermi seviyesindeki elektron sayısı n (Fermi).....	34
Çizelge 3.2. $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımları için hesaplanan elastik sabitleri (C_{ij} , GPa).....	37
Çizelge 3.3. $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımları için hesaplanan bulk modülü (B, GPa), Kayma modülü (G, GPa), Young's modülü (E, GPa), Poisson's oranı (ν) ve Sertlik (H_v , GPa).....	38
Çizelge 3.4. $Ti_{n+1}GaN_n$ bilekleri için hesaplanan örgü sabitleri (a ve c, Å), atomik konumlar ve oluşum enerjisi (ΔH_f , eV/f.u.)	42
Çizelge 3.5. $Ti_{n+1}GaN_n$ bileşikleri için hesaplanan işgal edilen durum genişliği (W_{occ} , eV) ve bağlı durumlar (W_b , eV).....	43
Çizelge 3.6. $Ti_{n+1}GaN_n$ için hesaplanan elastik sabitleri (C_{ij} , GPa) değerleri	47
Çizelge 3.7. $Ti_{n+1}GaN_n$ bileşikleri için hesaplanan Bulk modülü (B, GPa), Kayma modülü (G, GPa), Young's modülü (E, GPa), Poisson's oranı (ν), ve Sertlik (H_v , GPa) değerler.....	48
Çizelge 3.8. Pd_3X (X= Ti, Zr, Hf) alaşımları için hesaplanan örgü sabitleri (a ve c, Å) ve oluşum enerjisi (ΔH_f , kJ/atom).	55
Çizelge 3.9. Pd_3X (X= Ti, Zr, Hf) alaşımları için hesaplanan elastik sabitleri (C_{ij} , GPa), bulk modülü (B, GPa), isotropik kayma modülü (G, GPa), G/B oranı, Young's modülü (E, GPa) ve Poisson's oranı (ν) değerleri	60
Çizelge 3.10. Pd_3X (X= Ti, Zr, Hf) alaşımları için hesaplanan farklı düzlemlerde elastik anisotropi faktörleri (A_1 , A_2 ve A_3) ve Sertlik (H_v , GPa) değerleri.....	62

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımlarının örgü sabitlerinin VEC değerine göre değişim eğrisi.....	33
Şekil 3.2. $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımlarının fermi seviyesindeki elektron sayısının VEC değerine göre değişim eğrisi.	35
Şekil 3.3. $W_{0.9}Tc_{0.1}B_2$ alaşımının valans yük yoğunluğu haritası.....	36
Şekil 3.4. $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımlarının elastik sabitlerinin VEC değerine göre değişim eğrisi.....	38
Şekil 3.5. $Ti_{n+1}GaN_n$ bileşiklerinin α ve β fazdaki kristal yapı modelleri.....	41
Şekil 3.6. Ti_2GaN için kısmi durum yoğunluğu eğrileri.....	44
Şekil 3.7. $\alpha-Ti_3GaN_2$ için kısmi durum yoğunluğu eğrileri.....	44
Şekil 3.8. $\beta-Ti_3GaN_2$ için kısmi durum yoğunluğu eğrileri.....	45
Şekil 3.9. $\alpha-Ti_4GaN_3$ için kısmi durum yoğunluğu eğrileri.....	45
Şekil 3.10. $\beta-Ti_4GaN_3$ için kısmi durum yoğunluğu eğrileri.....	46
Şekil 3.11. Ti_2GaN bileşiğinin Fonon dağılım eğrisi.....	49
Şekil 3.12. $\alpha-Ti_3GaN_2$ bileşiğinin Fonon dağılım eğrisi.....	49
Şekil 3.13. $\beta-Ti_3GaN_2$ bileşiğinin Fonon dağılım eğrisi.....	50
Şekil 3.14. $\alpha-Ti_4GaN_3$ bileşiğinin Fonon dağılım eğrisi.....	50
Şekil 3.15. $\beta-Ti_4GaN_3$ bileşiğinin Fonon dağılım eğrisi.....	51
Şekil 3.16. $Ti_{n+1}GaN_n$ bileşiklerinin sıcaklığa göre entalpi değişim eğrileri.....	52
Şekil 3.17. $Ti_{n+1}GaN_n$ bileşiklerinin sıcaklığa göre entropi değişim eğrileri.....	52
Şekil 3.18. $Ti_{n+1}GaN_n$ bileşiklerinin sıcaklığa göre serbest enerji değişim eğrileri.....	53
Şekil 3.19. $Ti_{n+1}GaN_n$ bileşiklerinin sıcaklığa göre ısı kapasitesi değişim eğrileri.....	53
Şekil 3.20. Pd_3Ti için kısmi durum yoğunluğu eğrileri.....	56
Şekil 3.21. Pd_3Zr için kısmi durum yoğunluğu eğrileri.....	57
Şekil 3.22. Pd_3Zr için kısmi durum yoğunluğu eğrileri.....	57
Şekil 3.23. Pd_3Hf alaşımının (110) yüzeyi için yük yoğunluğu haritası.....	58

Şekil	Sayfa
Şekil 3.24. Pd ₃ Ti alaşımının Fonon dağılım ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.	63
Şekil 3.25. Pd ₃ Zr alaşımının Fonon dağılım ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.	64
Şekil 3.26. Pd ₃ Hf alaşımının Fonon dağılım ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.....	64
Şekil 3.27. Pd ₃ X alaşımlarının sıcaklığa göre serbest enerji değişim eğrileri.	66
Şekil 3.28. Pd ₃ X alaşımlarının sıcaklığa göre entropi değişim eğrileri.	66
Şekil 3.29. Pd ₃ X alaşımlarının sıcaklığa göre serbest enerji değişim eğrileri.	67

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklama

B	Bulk Modülü
C_{ij}	Elastik sabitleri
σ_i	Zor tensörü
ϵ_i	Zorlanma tensörü
E	Young's Modülü
G	Kayma (Shear) modülü
ν	Poisson oranı
V	Hacim
A_i	Elastik anizotropi
C_v	Sabit hacimde ısı kapasitesi
H	Entalpi
ΔH_f	Oluşum enerjisi
S	Entropi

Kısaltmalar

Açıklama

DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
DFPT	Yoğunluk Fonksiyoneli Pertürbasyon Teorisi
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
PAW	İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package
CASTEP	Cambridge Sequential Total Energy Package
XC	Değiş-Tokuş
VEC	Valans elektron konsantrasyonu
VCA	Sanal Kristal Yaklaşımı

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında $W_{1-x}Tc_xB_2$ ($x=0.1\sim 0.9$), Pd_3X ($x= Ti, Zr, Hf$) alaşımlarının ve $Ti_{n+1}GaN_n$ ($n=1,2,3$) bileşiklerinin çeşitli fiziksel özellikleri ab-initio metotlar kullanılarak hesaplanmıştır. Ab-initio metot, malzemelerin yapısal, elektronik, mekanik ve titreşimsel özelliklerini deneysel sonuçlarla uyum bir şekilde doğru olarak hesaplayan güncel ve güçlü bir hesaplama tekniğidir.

Bu kapsamda $W_{1-x}Tc_xB_2$ ($x=0.1\sim 0.9$) alaşımlarının incelenmesindeki amaç; bor veya karbür tabanlı malzemelerin, aşınmaya dayanıklı kaplamaya sahip kesme ve cilalama aletleri gibi sayısız teknolojik uygulama alanına sahip oldukları için pratik önem taşıyan yüksek sertlikte malzemelerin yeni bir grubu olarak hem deneysel olarak hem de teorik olarak ilgi çekmeye başlamasındandır [1, 2]. Bu malzemeler ayrıca, yüksek erime sıcaklığı, çok iyi oksitlenme direnci, difüzyon katsayısı, iyi termal ve elektriksel iletkenlik gibi kendine özgün fiziksel ve kimyasal özellikler sergilerler [3, 4]. Maalesef, doğal olarak sınırlı kaynağa sahip olduğu veya yüksek basınç altında sentezlendikleri için bor ile geçiş-metalleriyle oluşturulan alaşımların çoğu pahalıdır [5]. Bu yüzden, sert ya da süper-sert yeni malzemelerin tasarlanması için yoğun çalışmaların yürütülmesi gerekmektedir. Diğer elementler ile katkılanmış geçiş metali borürleri veya karbürleri, katkısız sistemlere göre daha iyi özelliklere sahip olabilirler [5]. Bu bağlamda, Tu ve Wang [5] $Os_xW_{1-x}B_2$ ve $Re_xW_{1-x}B_2$ alaşımlarının yapısal ve elastik özelliklerini incelemişlerdir. Bulgularına göre $Re_{0.4}W_{0.6}B_2$, $x=6$ için yüksek bulk ve shear modülü değerlerine sahiptir ve süper-sert bir malzeme olabilir. ReB_2 yapısındaki $Os_{0.5}W_{0.5}B_2$ alaşımı Gu ve ekibi tarafından sentezlenmiştir [6]. $Re_{0.5}W_{0.5}B_2$ ve $Os_{0.5}Re_{0.5}B_2$ alaşımlarının yapısal, elektronik ve mekanik özellikleri ab-initio hesaplamaları kullanılarak Du ve Wang tarafından çalışılmıştır [7]. $Re_xW_{1-x}C$ alaşımlarının mekanik ve elektriksel özelliklerinin bileşim (x) bağımlılığı Zhang ve grubu tarafından araştırılmıştır [8]. Bu çalışma sonucunda, bu alaşımların $x=0.23$ değeri için 311 GPa'lık en yüksek shear değerine sahip olduğunu bulmuşlardır. Son zamanlarda TcB_2 bileşikleri, sert malzeme olarak özel bir ilgi çekmektedir [9-12]. Bu bağlamda x kompozisyon oranına göre, $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımlarının yapısal, elektronik ve elastik özellikleri ile DFT ilk kez bu çalışmada hesaplandı.

Bu tez çalışmasının bulgular ve tartışmalar bölümünde, metalik ve seramik özellikler arasında ilişki kuran, yüksek sıcaklıklara dayanıklı, oksitlenmeye ve termal şoklamaya

direnç gösteren, iyi bir termal ve elektriksel iletkenlik özelliklere sahip MAX faz (burada, $M = \text{Sc, Ti, V, Cr}$ veya Mn ; $A = \text{Al}$ veya Ga ; $X = \text{C}$ veya N) yapısındaki bileşiklerden olan [13-15] $\text{Ti}_{n+1}\text{GaN}_n$ ($n=1, 2, 3$)'nin fiziksel özelliği incelenmiştir. $M_{n+1}AX_n$ fazlarının bazı fiziksel özellikleri farklı araştırma grupları tarafından incelenmiştir. MAX fazlı bileşiklerde, C içeren bileşikler Ti ile maksimum kararlılığa ulaşılırken, N içeren bileşiklerde ise V elementi kullanıldığında maksimum kararlılığa ulaştığı bilgisi Dahlqvist ve grubu [16] tarafından yapılan çalışmada sunulmuştur. Keast ve grubu [17], n 'nin farklı değerleri için α ve β fazlarını içeren $M_{n+1}AX_n$ sistemlerinin kararlılık durumlarını araştırmış ve Ti_2SiC , Ti_2SiN ve Ti_3AlN_2 kararlı bileşik olma potansiyeline sahip olduğunu söylemişlerdir.

$M_2\text{GaN}$ ($M = \text{Ti, V}$ ve Cr) yapısal, elektronik ve elastik özellikleri açısından sistematik olarak Bouhemadou tarafından incelenmiştir [18]. Yang ve grubu [14] ise, 1000 GPa'a kadar yüksek basınçlar uyguladığı Ti_2GaN bileşiğinin sıkıştırılabilirlik ve elektronik özelliklerini kapsamlı bir şekilde incelemiştir. Diğer taraftan Manoun ve grubu, MAX fazlarından Ga içeren çok kristalli Ti_2GaN ve Cr_2GaC 'nin yapısal ve mekanik özelliklerinin basınç bağımlılığını deneysel olarak ölçmüştür [19]. Shein ve Ivanovskii [20], yeni keşfedilen ara katkılı MAX fazlarından hazırlanan malzemelerin temsili grubunun yapısal ve elektronik özellikleri ile ilgili kararlılıklarını sistematik olarak çalışmıştır. Dahası, $M_{n+1}AX_n$ fazının grafen-benzeri yapılar için kullanılabilirliği gibi önemli bir sonuca ulaşmışlardır. Faz kararlılığı ve özellikleri üzerindeki kimyasal rolü aydınlatılabilmek için MAX fazının katı çözeltileri deneysel olarak sistematik olarak Eklund ve grubu [21] tarafından incelenmiştir.

M_2AX fazını geliştirmek için birçok teorik ve deneysel çalışma gerçekleştirilmiş olmasına rağmen, $\text{Ti}_{n+1}\text{GaN}_n$ bileşiklerinin mekanik, elektrik ve dinamik özelliklerinin incelendiği sistematik bir çalışma bulunmamaktadır. Bu yüzden, bu çalışmada $\text{Ti}_{n+1}\text{GaN}_n$ bileşiklerinin yapısal, mekanik, elektronik ve dinamik özellikleri ab-initio hesaplamalarıyla incelenmiştir.

Bu tez çalışmasının bir başka bölümünde de, d kabuğu tümüyle dolu ($4d^{10}$) tek geçiş elementi ve istisnai güçlü metalik bağ sergileyen Paladyum (Pd) elementinin Titanyum (Ti), Zirkonyum (Zr) ve Hafniyum (Hf) elementleriyle yaptığı alaşımlar incelendi [22]. Malzeme işlemedeki son gelişmeler, artık seramiklerin kullanımının düşünüldüğü yapısal uygulamalarda intermetaliklerin faydalı olabileceğini öngörmektedir [23]. Bu alaşımların bazı önemli özellikleri alaşım eklenmesi, yönelime bağlı katılma ve tek kristal kullanımı ile geliştirilebilir olmalarıdır [24,25]. Pd-X ($X = \text{Ti, Zr, Hf}$) alaşımlarının mekaniksel

özelliklerinin mühendislik ve tıp alanları için teknolojik önemleri [26,27], kısmen şekil hafıza etkileri [28-30], tersinir hidrojen depolama özellikleri [31,32] ve aşınmaya karşı direnci artırma özellikleri [33,34] yüzünden son yıllarda artan bir ilgi görmektedir. Pd-X (X= Ti, Zr, Hf) sistemi üzerine önceden yapılan çalışmalar, yük yoğunluğu dalgaları [35-38], örgü değişimleri [38-45], martensitik dönüşümler ve süperiletkenlik gibi çeşitli ilginç olayları ortaya koymuştur. Bu fiziksel olaylar genellikle Fermi yüzeyinin düzensizliği ile alakalıdır ve bazı özgün ve faydalı özellikleri meydana getirirler [46]. Yaklaşık 50 yıl önce, geçiş elementleri arasında oluşan ikili intermetalik bileşiklerin çok kararlı olacağı Brewer [47] tarafından öngörülmüştür. Neredeyse yapılan tüm deneysel ve teorik çalışmalar, bu tür bileşiklerin oluşumu ile ilgili yüksek negatif oluşum enerjisi göstermiştir [48] ve bu büyüklük geçiş metali bileşenlerinin atomları arasında istisnai bir yakınlık göstergesidir [49]. İkili paladyum ve platince zengin 4A grubu erken geçiş metalleri (Titanyum, Zirkonyum ve Hafniyum) içeren alaşımlar için birim hücre parametreleri deneysel olarak Ellner [49] tarafından ölçülmüştür. $TiPd_3$ 'nin iki kararlı kristal yapıda bulunduğu bilinmektedir: hekzagonal $TiNi_3$ -tip ($hP16, D0_{24}$) [50-52] ve kübik $AuCu_3$ -tip ($cP4, L1_2$) yapılarıdır [53]. Pd_3Ti alaışımının elektronik özellikleri ve bazı ilgili yüzey yapıları, "LCAO d-band" modeli ile Pick ve grubu tarafından incelenmiştir [55]. Gua ve grubu tarafından Pd-Zr sisteminin termodinamik özellikleri ve faz diyagramları, hesaplama optimizasyonu prosedürü kullanılarak CALPHAD tekniği yardımıyla incelenmiştir [55]. Gua ve grubu, periyodik cetveldeki IV grubu (Ti, Zr, Hf) ile VIII grubu (Rh, Pd, Pt) arasındaki elementlerden yüksek sıcaklık direkt sentezleme kalorimetresi ile 1477 ± 2 K'de oluşturulan on alaışımın standart oluşum enerjilerini deneysel olarak incelemiştir [48]. Pd_3Ti ve Pd_3Zr 'yi içeren Pd-Ti ve Pd-Zr sistemleri ile ilgili yapılan son çalışmalar şu şekilde sıralanabilir: Chen ve grubu, Ti-Pb alaşım sistemi ve ilişkili sistemlerin taban durumu faz kararlılıkları, oluşum enerjileri, elektronik ve elastik özelliklerini ab-initio yoğunluk foksiyoneli yaklaşımını kullanarak araştırmışlardır [56]. Pd_3Hf 'yide içeren 4d ve 5d geçiş metallerinin bazılarının standart oluşum enerjileri, yüksek sıcaklık 1373 ± 2 K' de direkt sentezlemeyle Meschel ve ekibi tarafından deneysel olarak ölçülmüştür [57]. Pd-Ti sisteminin termodinamik özellikleri, literatürde mevcut olan deneysel bilgilerden CALPHAD tekniği kullanılarak teorik olarak optimize edilmiştir [57]. Hu ve grubu [46] tarafından deneysel olarak elde edilen kararlı durumlar için ilk prensipler tekniği kullanılıp, Pd-Zr sisteminin elektronik, elastik ve yapısal özellikleri hesaplanmıştır. Kristal yapıları, oluşum enerjileri, bulk modülü, elastik sabitleri, fonon frekansları gibi temel malzeme özelliklerinin bilinmesi, fizikçi, kimyacı ve malzeme bilimcileri için hayati önem taşımaktadır. Bu çalışmanın amacı, ab-initio hesaplamaları

yardımıyla var olan bilgilere ek olarak Pd_3X ($X= Ti, Zr, Hf$) sisteminin bazı fiziksel özellikleri ile ilgili bilgileri sağlamaktır. Özellikle, Pd_3X ($X= Ti, Zr, Hf$) sisteminin, mekanik, örgü dinamik ve sıcaklığa bağımlı termodinamik özellikleri üzerinde yoğunlaşmıştır.

Bu tez çalışması aşağıdaki şekilde bölümlere ayrıldı. 2. Bölümünde, hesaplamalarda kullanılan yoğunluk fonksiyoneli teorisi, simülasyonların yapıldığı CASTEP ve VASP programları hakkında özet bilgi verildi. Ayrıca, hesaplamalarda kullanılan metotların teorisi kısaca verildi. 3. Bölümde ise kullanılan materyal ve metot tanıtıldı. 4. Bölümde elde edilen sonuçlar ve yorumları verildi.

2. TEORİ VE METOTLAR

Tezin bu bölümünde, çalışmalarda kullanılan kuantum mekaniksel hesaplamaların temelini oluşturan yoğunluk fonksiyoneli teorisine (DFT) ilişkin bilgiler M. J. Gillan [58] ve orada verilen kaynaklardan derlenmiştir. Daha sonra, hesaplamalarda kullanılan CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) [12] ve VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [59-63] paket programları ile bu çalışmalarda izlenen yol ve yöntemlerle ilgili kısa bilgiler verilmiştir.

Son olarak, çalışılan yapıların yapısal, elektronik, mekanik, titreşimsel ve termodinamik özelliklerini hakkında çeşitli kaynaklardan derlenen bilgiler verilmiştir [64-66].

2.1. Ab-Initio Teknikleri

Burada ilk olarak, çoklu elektron sistemlerinin kuantum mekanikleri üzerinde kısa bir hatırlatma yapılacak ardından yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT)'nin iki temel teoremi üzerinde durulacaktır. Teorinin uygulanmasında kullanılan düzen, pseudopotansiyel (sözde-potansiyel) yöntemlerine vurgu yapılarak aktarılacaktır.

2.1.1. Kuantum teorisini çoklu elektron sistemlerine uygulamak neden zordur?

DFT'nin temel amacı, \mathbf{r}_i ($i=1,2,\dots,N$) konumlarındaki N çekirdeklerinin elektrostatik alanında etkileşim halindeki elektronlar için taban-durum toplam enerjisini $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ hesaplamaktır. Bu toplam enerji fonksiyonu kullanılarak tüm termodinamik veriler dahil olmak üzere çok büyük ölçekteki diğer özellikler de hesaplanabilmektedir. Eğer kuantum mekanik denklemleri herhangi bir yaklaşım kullanılmadan uygulanabilirse, $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ fonksiyonu tam olarak hesaplanabilecek ve bu hesaplar maddelerin deneysel yöntemle yapılan ölçümlerine kıyasla daha doğru bir sonuç verecektir. Maalesef teori ve uygulama arasında büyük farklılıklar bulunmaktadır. Yalnızca tek elektron içeren çekirdek ve elektron sistemleri uygulamada tam olarak hesaplanabilmektedir.

Hidrojen atomunun izin verilen E_n enerjisini ve buna karşılık gelen elektronun dalga fonksiyonu $\psi(r)$ 'yi bulmak hesaplanması gereken Schrödinger denklemi şu şekildedir:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_n(\mathbf{r})+V(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r})=E_n\psi_n(\mathbf{r}). \quad (2.1)$$

Bu denklemde \hbar , Planck sabiti h 'nin 2π 'ye bölünmesinden elde edilmektedir. $V(\mathbf{r})$ ise protonun elektrostatik alanındaki elektron potansiyelini göstermektedir:

$$V(\mathbf{r})=-e^2/4\pi\epsilon_0 r \quad (2.2)$$

Burada r , elektron ve proton arasındaki uzaklığı göstermektedir (Uluslararası Standart (SI) birimler kullanılmaktadır). Bu denklem kalem ve kağıt kullanılarak çözülebilir. Taban durum enerjisi ve $\psi_n(\mathbf{r})$ özdeğerleriyle birlikte E_n özdeğerlerini hesaplamak için iyi bilinen formüller bulunmaktadır.

Tek elektrondan fazla elektronu olan atomlar göz önüne alındığında kuantum mekanik denklemini tam olarak çözmek imkânsız hale gelmektedir. Üstelik birçok atoma sahip sistemlerde durum daha vahim görünmektedir. Helyum atomu zaten zordur. Burada iki elektron bulunmaktadır. Bu elektronlar hem çekirdeğin elektrostatik çekiminden hem de kendi elektrostatik itmesinden etkilenmektedir. Asıl sorun bu itme durumudur. Herhangi bir itme durumu olmasaydı her iki elektron birbirleri yokmuş gibi davranabilirlerdi. Böylece (Eş 2.1 deki gibi) kolay olan tek elektronlu bir problem çözüyor olacaktık. İtme kuvveti olmadığında iki elektron da kendi dalga fonksiyonlarına sahip olacaklar ve iki elektronlu sistemin dalga fonksiyonu $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ tek elektron dalga fonksiyonu biçiminde ifade edilebilecekti. Bunu yaparken elektronların fermiyonlar olduğunu göz önünde bulundurmanız gerekmektedir. Bu da iki elektron yer değiştirdiğinde toplam dalga fonksiyonunun elektronların işaretini değiştirmesi gerektiği anlamına gelmektedir. “Değişim simetrisi”nin gerekliliğini yerine getirmek için elektronları spin yönlendirmemiz gerekmektedir. Örneğin, her iki elektron yukarı spin durumunda alınırsa etkileşimli olmayan elektronun $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ fonksiyonu şu şekilde verilebilir:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)=\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2)-\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1) \quad (2.3)$$

Burada ψ_a ve ψ_b iki uzaysal dalga fonksiyondur. Bu değişim simetrisi, Pauli dışarılama ilkesinin temelini oluşturmaktadır. Bu ilkeye göre iki elektron aynı kuantum durumunda bulunamaz ve aynı spin'e sahip olan bu elektronlar aynı yerde olamazlar. Eşitlik 3'te $\mathbf{r}_1=\mathbf{r}_2$ olması durumunda $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ortadan kalkacaktır.

Elektronlar arasındaki itme, bu basitliği tamamen bozmaktadır. Denklemdede ifade edilen durum yerine gerçekte dalga fonksiyonu, elektron konumlarının oldukça karmaşık fonksiyonudur ve tam olarak hesaplanması mümkün değildir. Bu da elektronların bağımsız hareket etmediği sonucunu karşımıza çıkarmaktadır. Elektronların hareketi birbiriyle ilişkilidir. Bu da tek bir elektrondan fazla elektrona sahip sistemlerin kuantum hesaplamalarını yaparken karşımıza çıkan temel sorundur.

2.1.2. İlişkileri göz ardı etmek: Hartree-Fock teorisi

Elektronlar arasındaki itmeyi göz ardı etmek basit değildir. İki elektron arasındaki uzaklığı 1Å olarak alırsak bu elektronların elektrostatik etkileşim enerjisi kabaca 14 eV olacaktır. Eğer bu büyüklükte bir enerjiyi göz ardı edersek tamamen yanlış bir sonuç elde etmiş oluruz. Ancak etkileşimlerini göz ardı etmek yerine, ilk adım olarak bunların birbiriyle olan ilişkisini göz ardı edebiliriz. Korelasyonu göz ardı etmek, Eş. 2.3'te iki elektronlu sistemde olduğu gibi tüm dalga fonksiyonunu anti-simetrik formda varsaymak anlamında gelmektedir. Yanlış olmakla birlikte bunu yaparak elimizden gelenin en iyisini yapmış oluruz. Bu fikir bizi Hartree-Fock teorisine götürür. Bunun nedenlerinden biri kuantum mekaniğinin değişkenlik ilkesi koşullarından kaynaklanmaktadır. Buna göre eğer sistemin toplam enerjisi yaklaşık dalga fonksiyonu kullanılarak hesaplanırsa, sonucun doğru taban durum enerjisinin üzerinde olacağı garanti altına alınmış olacaktır. Hartree-Fock teorisi denklemleri, doğru taban durum enerjisine en yakın dalga fonksiyonunun bileşke formda olduğu yaklaşım sonucunu verecektir. Bu denklemler bağımsız hareket eden tek elektronlu Schödinger denklemlerine benzemektedir. Ancak normal tek-elektronlu Schödinger denklemlerinde görünen $V(\mathbf{r})$ potansiyeli bu kez elektronlar tarafından işgal edilen (occupy) kuantum durumlarına bağlıdır.

Hartree-Fock teorisi çok-elektronlu atomlar için oldukça iyi sonuçlar vermektedir ve çoklu-atomlar içeren bazı tür sistemlerde oldukça başarılıdır. Ancak çoğu madde için elektron ilişkilerinin yadsınması bir yaklaşım gerçekleştirmeyi zor hale getirmektedir. Birçok atomu barındıran sistemlerde sayısal kuantum hesaplamaları yapılabilmesi için daha kesin sonuçlar veren yaklaşımların yapılmasına ihtiyaç vardır ve DFT bu gibi bir yaklaşımın formüle edilebilmesi için gerekli teorik çerçeveyi bize sağlamaktadır.

2.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

DFT, $V(\mathbf{r})$ potansiyeli tarafından hareket eden etkileşimli elektronlar sisteminin taban durum enerjisi olan E_0 'yi bulmak için cevaplar bulmayı hedefler. Elektronlar arası etkileşim, bildiğimiz üzere $e^2/4\pi\epsilon_0 r$ elektrostatik potansiyeli olup \mathbf{r} elektronlar arasındaki uzaklığı göstermektedir. Öncelikle DFT pratikte doğal olarak uygulandığında $V(\mathbf{r})$ atomik çekirdek nedeniyle alanı temsil etmesine rağmen burada $V(\mathbf{r})$ 'e tamamen isteğe bağlı bir değer verilmektedir. Kuantum mekanik DFT formülasyonunun ayırt eden özelliği, taban durumunda elektronların yoğunluk dağılımına $n(\mathbf{r})$ odaklamasıdır ki bu da $V(\mathbf{r})$ 'ye dayanmaktadır. $n(\mathbf{r})$, uzayda herhangi bir \mathbf{r} konumu olup, bu noktadaki ölçülemeyecek kadar küçük hacimde elektronu bulma olasılığı $n(\mathbf{r})d\mathbf{v}$ olarak ifade edilmektedir.

DFT'nin tamamı iki temel teorem üzerine oturmaktadır. İlk teorem, taban durum yoğunluğu $n(\mathbf{r})$ ile potansiyel $V(\mathbf{r})$ arasındaki ilişki ile ilgilidir. Taban durumun dejenere olmadığı varsayıldığında açıkça görülmektedir ki $n(\mathbf{r})$ yalnızca $V(\mathbf{r})$ tarafından belirlenmektedir. Bunun tersi de doğru olup şu teoreme ulaşılmaktadır:

- Teorem 1: Bir sabitten daha fazla değişen iki potansiyel $V_1(\mathbf{r})$ ve $V_2(\mathbf{r})$ 'in, aynı taban durum yoğunluğu $n(\mathbf{r})$ 'yi vermesi mümkün değildir.

Buna göre tamamen $V(\mathbf{r})$ tarafından belirlendiği açıkça görülen taban durum enerjisi E_0 'nin, yalnızca tek bir olası taban durum olmasından dolayı $n(\mathbf{r})$ yoğunluğu tarafından da belirlenebileceği düşünülebilir. E_0 'nin $n(\mathbf{r})$ 'nin fonksiyoneli olduğunu söyleyebiliriz. Bunu da $E_0[n(\mathbf{r})]$ olarak ifade edebiliriz.

Taban durum enerjisini iki kısma ayırmak doğru olacaktır. İlki elektronların $V(\mathbf{r})$ potansiyeli ile etkileşim enerjisidir ki bu sistem hacmi üzerindeki $V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})$ integralidir. İkincisi, $F[n(\mathbf{r})]$ olarak ifade edilmekte olup elektronların kinetik enerjisi ile bunların karşılıklı etkileşim enerjilerinin toplamından oluşmaktadır:

$$E_0[n(\mathbf{r})] = \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{v} + F[n(\mathbf{r})] \quad (2.4)$$

E_0 , $n(\mathbf{r})$ tarafından belirlendiği için aynısı $F[n(\mathbf{r})]$ için de geçerli olacaktır. DFT'nin ikinci teoremi de şu şekildedir:

- Teorem 2: $V(\mathbf{r})$ potansiyeli tarafından etkilenen sistemin doğru taban durum enerjisi, $n(\mathbf{r})$ 'ye göre eşitliğin sağ tarafının minimize edilmesiyle bulunmaktadır. Elektronların toplam sayısı sabit tutulmaktadır. Bu minimum sonucu veren yoğunluk $n(\mathbf{r})$, veri kabul edilen $V(\mathbf{r})$ ile birlikte taban durum yoğunluğunu vermektedir.

Bu iki soyut teoremin maddelerin modellemesini nasıl kökten değiştirdiğini açıklamak için Eş. 2.4'teki $F[n(\mathbf{r})]$ enerjisini iki kısma ayırmamız gerekir. İlk kısım, etkileşim halinde olmayan elektronlardan oluşan sistemin kinetik enerjisidir. Bu enerji ayarlanabilen bir dış potansiyel tarafından etkilenmektedir. Bu etkileşimli olmayan elektronlar sisteminin taban durum yoğunluğu $n(\mathbf{r})$ 'dir. Biz bunu $T[n(\mathbf{r})]$ olarak ifade ederiz. İkinci kısım ise $F[n(\mathbf{r})]$ 'dir ve $T[n(\mathbf{r})]$ tarafından hesaba katılmaz, ayrıca $G[n(\mathbf{r})]$ olarak ifade edilmektedir. Eğer elektronlar arasında herhangi bir etkileşim yoksa $G[n(\mathbf{r})]$ sıfır olacaktır. Bu anlamda $G[n(\mathbf{r})]$, elektronların karşılıklı etkileşimi nedeniyle $F[n(\mathbf{r})]$ 'nin parçasıdır. Bu tanımla birlikte, teorem 2'ye göre taban durumu elde etmek için minimize edilecek olan miktar şu şekilde ifade edilebilir:

$$E_{tot}[n(\mathbf{r})] = \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})dv + T[n(\mathbf{r})] + G[n(\mathbf{r})] \quad (2.5)$$

Taban durumda E_{tot} , $n(\mathbf{r})$ nin küçük değişimlerine $\delta n(\mathbf{r})$ bakınca sabit görünmektedir. Böylece şu eşitlik yazılabilir:

$$\int V(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r})dv + \int \frac{\delta T}{\delta n(\mathbf{r})} \delta n(\mathbf{r})dv + \int \frac{\delta G}{\delta n(\mathbf{r})} \delta n(\mathbf{r})dv = 0 \quad (2.6)$$

Ancak, $\delta n(\mathbf{r})$ değişimine yalnızca toplam elektron sayısı sabit kalacak şekilde izin verilmektedir. Bu nedenle $\int \delta n(\mathbf{r})dv = 0$ olması gerektiği şeklinde bir kısıtlama uygulanması gerekmektedir. Bu kısıtlamanın Lagrange belirsizlik çarpanı ile birleştirilmesiyle şunu elde ederiz:

$$\frac{\delta T}{\delta n(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r}) + \frac{\delta G}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu \quad (2.7)$$

Bu denklemde μ sabiti elektronların kimyasal potansiyelini ifade etmektedir.

Esas nokta şudur. Etkileşim halinde olmayan elektronlar sistemi için $G=0$ olup 7 numaralı eşitliğin sol tarafındaki üçüncü terim ortadan kalkar ve taban durumu şu eşitlik tarafından belirlenir:

$$\frac{\delta T}{\delta n(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r}) = \mu \quad (2.8)$$

Ancak Eş. 2.7'de $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})=V(\mathbf{r})+ \delta G/\delta n(\mathbf{r})$ etkin potansiyeli ile aynı forma sahiptir. Bu nedenle etkileşimli elektronlar sisteminin taban durumu şu şekilde verilmektedir:

$$\frac{\delta T}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \mu \quad (2.9)$$

Bunun anlamı, etkileşimli elektronlar sisteminin taban durum yoğunluğu olan $n(\mathbf{r})$ 'nin $V(\mathbf{r})$ potansiyelinden etkilenmesidir. Bu tam olarak etkileşim halinde olmayan elektronlar sisteminin etkin potansiyel $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})=V(\mathbf{r})+ \delta G/\delta n(\mathbf{r})$ 'den etkilenmesiyle aynıdır.

Şimdi $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ potansiyelinden etkilenen etkileşim halinde olmayan elektronlar sisteminin taban durum yoğunluğu $n(\mathbf{r})$ 'yi nasıl hesaplayacağımızı biliyoruz. Bunu yapabilmek için Schrödinger denklemini çözeceğiz ve öz fonksiyon $\psi_n(\mathbf{r})$ ile öz değerleri ϵ_n bulacağız.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_n + V_{\text{eff}}\psi_n = \epsilon_n \psi_n \quad (2.10)$$

Ardından taban durum yoğunluğu şu şekilde verilecektir:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_n f_n |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \quad (2.11)$$

Burada f_n bulunma olasılığı sayıları, Fermi enerjisinin altında ve $\epsilon_n < \mu$ durumunda 1'e; $\epsilon_n > \mu$ durumunda ise 0'a eşittir. 2 rakamının buradaki faktörü ise spin içindir. Buraya kadar aktardıklarımıza bakınca, bu şekilde hesaplanan $n(\mathbf{r})$, etkileşimli elektronlar sisteminin taban durum yoğunluğunun tamamen aynısıdır. Etkileşimli elektronlar sisteminin toplam taban durum enerjisi Eş. 2.6'da $n(\mathbf{r})$ 'nin yerine konarak hesaplanmasıyla elde edilecektir.

Bu nedenle, DFT'nin en önemli başarısı, $V(\mathbf{r})$ potansiyeli tarafından etkilenen etkileşimli ve ilişki halindeki elektronlar sisteminin, $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ potansiyeli tarafından etkilenen bağımsız

etkileşimsiz elektronlar sistemi üzerine oturtulmasıdır. Bu bağlamda, etkileşimli olmayan elektronlar için kullanılan Schrödinger denkleminin formuna sahip olan Eş. 2.10'daki denklem Kohn-Sham denklemi olarak bilinirken, $V_{eff}(\mathbf{r})$ potansiyeli de Kohn-Sham potansiyeli olarak bilinmektedir. Kohn-Sham denklemi, istikrarlı yöntem ile çözülmelidir. Kohn-Sham potansiyeli $V_{eff}(\mathbf{r})=V(\mathbf{r})+\delta G/\delta n(\mathbf{r})$, $n(\mathbf{r})$ elektron yoğunluğuna dayanmaktadır. $n(\mathbf{r})$ 'nin kendisi de Eş. 2.11 kullanılarak Kohn-Sham denkleminin çözümüne dayanmaktadır. Bu nedenle, taban durum yoğunluğu $n(\mathbf{r})$ ve bundan elde edilen $V_{eff}(\mathbf{r})$, Eş. 2.11 kullanılarak Kohn-Sham denklemi uygulandığında aynı $n(\mathbf{r})$ değerini verecektir.

DFT'nin sıcaklığın ölçülebilirliği (sonlu-finite) için önemli bir genellemesi bulunmaktadır. Bu noktada elektron sistemi belirli bir sıcaklıkta termal dengededir. Burada önemli olan bilgi, taban durum enerjisinden ziyade sistemin serbest enerjisidir. İki temel teorem burada da geçerlidir. Teorinin formu temel olarak değişmez ancak bunun bir istisnası vardır: f_n bulunma olasılığı sayıları Fermi-Dirac formülü tarafından verilmektedir. Bu genelleme gezegenlerin içindeki çok yüksek sıcaklıklar nedeniyle hâlihazırdaki incelememiz açısından yerindedir.

Bu teorik bilgilerimizi pratik bir hesaplama aracına dönüştürmek için $G[n(\mathbf{r})]$ ifadesine ihtiyacımız bulunmaktadır. $G[n(\mathbf{r})]$ ifadesine tam olarak ulaşılması mümkün görünmemektedir. Çünkü bu ifadeyi elde etmemiz çoklu-elektron sistemlerinin kuantum mekaniğini tam olarak çözmekten farksız olacaktır. Bu nedenle pratikte, bu ifadeden bahsederken en iyi yaklaşımdan söz ediyor olacağız.

2.3. Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisine Yaklaşımlar

Daha önce $G[n(\mathbf{r})]$ 'nin bazı bakımlardan yoğunluk dağılımı $n(\mathbf{r})$ olan elektron sistemlerinin karşılıklı etkileşim enerjisini temsil ettiğini ifade etmiştik. Bu etkileşim enerjisinin önemli ve büyük bir kısmı $n(\mathbf{r})$ elektron yoğunluğu ile birlikte yük dağılımının elektrostatik Coulomb enerjisidir.

Her elektronun $-e$ yüküne sahip olması nedeniyle $\rho(\mathbf{r})$ yük dağılımı $-en(\mathbf{r})$ 'ye eşit olacaktır. Bu nedenle $G[n(\mathbf{r})]$ 'nin temel kısmı $\rho(\mathbf{r})$ yük dağılımının Coulomb enerjisidir. Bu enerji genellikle E_{Har} Hartree enerjisi olarak adlandırılır ve şu şekilde verilir:

$$E_{Har} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.12)$$

$G[n(\mathbf{r})]$, iki nedenden dolayı E_{Har} gibi değildir: ilki kuantum değiş-dokuş enerjisi ve ikincisi de elektronların etkileşimli olmasıdır. $G[n(\mathbf{r})]$ ve E_{Har} arasındaki fark değiş-tokuş korelasyon enerjisi olarak adlandırılır ve E_{xc} olarak sembolize edilir.

$$G[n(\mathbf{r})] = E_{Har}[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.13)$$

Bu E_{xc} değiş-tokuş korelasyon enerjisi DFT'nin kalbidir. Çünkü önemli maddeler için toplam enerji ve taban durum yoğunluğu için E_{xc} 'ye yaklaşım daha kolay yapılmaktadır.

E_{xc} 'ye en basit yaklaşım, aynı zamanda DFT felsefesinin önemli yeteneklerini ilk kez ortaya çıkaran “yerel yoğunluk yaklaşımı” (LDA)'dır. Buna göre uzayda herhangi bir konumda değiş-dokuş korelasyon enerjisinin yoğunluğu o noktadaki elektron yoğunluğuna bağlıdır. Bu tıpkı homojen yoğunluğun etkileşimli elektronlarının sistemine benzemektedir. Bu durum, “jellium” modeli (elektron gazının kuantum mekaniksel modeli) olarak da bilinir. Yoğunluğun homojen elektron gazındaki her elektron için değiş-tokuş korelasyon enerjisi $\epsilon_{xc}(n)$ tam olarak bilinmektedir. Ardından LDA'ya göre elektronlar sistemi içinde $V(\mathbf{r})$ potansiyeli tarafından etkilenen E_{xc} , $\epsilon_{xc}(n)$ jellium koşullarında şu şekilde verilmektedir:

$$E_{xc} \simeq \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) dv \quad (2.14)$$

Son 30 yıldan fazla bir süredir dünya genelinde yüzlerce araştırma grubu tarafından toplanan uygulamalı veriler göstermiştir ki bu basit yaklaşım, özellikle çoğu jeolojinin ilgi alanına giren çok çeşitli maddelerde elektronların enerji yükünün oldukça doğru bir çözümünü vermektedir.

Birçok nedenden dolayı LDA'dan daha iyi olan E_{xc} 'ye yaklaşımlar, son 15-20 yılda keşfedilmiştir. Bunlardan muhtemelen en geniş kullanım alanına sahip olanı genelleştirilmiş gradient yaklaşımları (GGA)'dır. Çalışmalar göstermiştir ki LDA bazı durumlarda yetersiz kalmıştır. Çünkü E_{xc} 'nin $n(\mathbf{r})$ 'nin konumsal varyasyonlarının hızına olan bağımlılığına izin vermemektedir. Bunu telafi edebilmek için GGA'lar $\nabla n(\mathbf{r})$ gradientine açık bir şekilde bağımlılığı içermektedir.

Bir sonraki adımda öncelikle değiş-tokuş korelasyon enerjisi için verilen yaklaşımdan gerçek maddeler üzerindeki pratik hesaplamalara geçişin nasıl mümkün olduğunu daha açık bir şekilde göstermek gerekmektedir. Bunun için en güçlü tekniklerden biri pseudopotansiyel yöntemidir.

2.4. Pseudopotansiyeller

DFT, prensipte elektron orbitallerinin ve özdeğerlerinin nasıl hesaplanacağını göstermesine rağmen uygulamada çeşitli kavramsal ve teknik sorunlarla karşılaşmaktadır. Bunlar birçok farklı yaklaşımla çözülmeye çalışılmıştır. Hatta bunlardan bir kısmı DFT'den önce ortaya çıkmıştır. Ortaya konması gereken özelliklerden biri gerçek maddelerin içinde birbirinden oldukça farklı orbital türlerinin olduğudur. Örneğin çekirdek orbitalleri, güçlü bir şekilde çekirdek etrafında toplanmışlardır ve çok güçlü bağlama enerjilerine sahiplerdir. Bir diğer uç örnek, valans ve iletim orbitalleridir. Bunlar çekirdek orbitallerine göre daha zayıf bir bağ ile bağlıdır ve maddenin her yerine yayılmış durumdadır. Özellikle s-p bağlı ve yarı-iletken bazı maddelerde valans bandı enerjileri serbest elektronlara oldukça benzemektedir.

Pseudopotansiyel teorisi, doğruluğu ciddi bir şekilde saptırmadan temel sadeleştirmeleri elde edebilen bazı özellikleri kullanan DFT'nin yeniden formüle edilmesidir. İlk bilinmesi gereken nokta çekirdek elektronların maddenin enerjisinde çok az bir rolünün olduğuna hatta hiç rolünün olmadığıdır. Maddenin enerjisi neredeyse tamamen valans elektronlarına bağlıdır. Bu nedenle çekirdek orbitallerinin formülden çıkarılarak Kohn-Sham denkleminin yeniden yazılmasıyla en düşük enerji seviyeleri valans durumlarında olacaktır. Bu valans enerjilerinin s-p bağlı maddelerdeki serbest elektron enerjilerine benzerliği ile bağlantılıdır. Bu durum teoriye göre iki şekilde açıklanabilir. Bunlardan ilkinde göre atomik çekirdek tarafından saçılan valans elektronların içinde bulunduğu durum tam olarak zayıf valans-çekirdek potansiyelleri tarafından taklit edilebilir. Bunlar teorisinin ortaya koyduğu pseudopotansiyellerdir. İkinci yöntem, zayıf etkin valans-çekirdek pseudopotansiyel ile aynı kavrama işaret etmektedir. Burada valans elektronları merkeze çeken güçlü bir potansiyel gösterilmektedir. Bu da büyük ölçüde itici potansiyel etkisine sahip olan ortogonalite etkisi tarafından ortadan kaldırılmaktadır.

Tam sonuç şudur ki, maddenin toplam enerjisi Kohn-Sham denklemini yalnızca pseudopotansiyeller aracılığıyla atomik çekirdek ile etkileşime geçen valans elektronlar için

çözerek hesaplanabilecektir. Teorinin modern versiyonları, serbest atomlar üzerindeki DFT hesaplamaları tarafından söz konusu pseudopotansiyellerin kurgulanması için gerekli prosedürleri sağlamaktadır.

Pseudopotansiyel yönteminin bazı versiyonlarında pseudopotansiyeller “norm-conservation” özelliğine sahiptir. Bu özellik pseudopotansiyelin “transfer edilebilirliğinin” ifadesidir. Buna örnek olarak atomun bir çevreden diğerine transfer edilirken iyi bir doğruluğun sürdürülmesi verilebilir. Ancak son 10 yıldır “ultra-soft” (çok-yumuşak) olarak adlandırılan pseudopotansiyellerin kullanımı istikrarlı bir artış eğilimindedir. Bu pseudopotansiyeller en az transfer edilebilenler kadar etkilidir. Ultra-soft pseudopotansiyel ile yakından ilgili olan teknik, “projektör augmented wave” (PAW) olarak bilinen tüm-elektron tekniğidir.

DFT'nin pseudopotansiyel uygulaması çalışmaların büyük çoğunluğunda kullanılan genel yaklaşımdır. Ancak belirtmek gerekir ki çekirdek orbitallerinin konu edildiği birçok önemli yaklaşım da bulunmaktadır. Bu yaklaşımların ortak özelliği, çekirdeğe yakın bölgedeki dalga fonksiyonlarının “atomik-benzeri” yöntemlerle işleme alınmasıdır. Atomlar arasındaki bölgeler için de “serbest elektron benzeri” yöntemler kullanılmaktadır. Örnek olarak PAW tekniği verilebilir. Burada Kohn-Sham denkleminin öz fonksiyonu radyal fonksiyonlar ile çarpılan küresel harmonikler tarafından sarılan alanlar içinde ve düzlem dalgaları tarafından çevrelenen alanlar arasındaki bölgeler içinde temsil edilmektedir. Bir şekilde benzer bir yöntem de KKR (Korringa-Kohn-Rostocker) yöntemidir. Burada da düzlem dalgalarının atom merkezli alanlar içerisindeki potansiyeller tarafından çoklu dağılmasından doğan elektronik yapılar göz önüne alınmaktadır.

2.5. Temel Setler ve Periyodik Sınır Durumları

Herhangi bir kuantum mekaniksel hesaplamada temel konu dalga fonksiyonunun ifade edilmesidir. DFT durumunda bu Kohn-Sham tek-elektron orbitallerini $\psi_n(\mathbf{r})$ ifade eder. Bunun nasıl yapılacağına ilişkin iki düşünce okulu bulunmaktadır. Birinci okula göre atomların birleşimindeki elektron orbitalleri, izole atomların dalga fonksiyonundaki $\phi_\alpha(\mathbf{r})$ gibidir. Böylece ψ_n, ϕ_α 'nın süper pozisyonu olarak gösterilebilir:

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_\alpha c_{i\alpha} \phi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

Taban durumun belirlenmesi, $c_{i\alpha}$ katsayılarının belirlenmesi anlamına gelmektedir. Böylece en düşük DFT toplam enerji sonucuna ulaşılır. İkinci düşünce okuluna göre, yoğun maddedeki valans ya da iletim elektronları daha serbest hareket eder. Bunlar serbest partiküllere benzemektedirler. Serbest elektronun dalga fonksiyonu, $\exp(ik.\mathbf{r})$ 'dir. Burada k , \hbar tarafından bölünen elektron momentumudur. (Diğer bir ifadeyle k , de Broglie dalgasının dalga vektörüdür.) Bu $\exp(ik.\mathbf{r})$ düzlem dalgalarının temel fonksiyon olarak yazılması şu şekildedir:

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_k c_{nk} \exp(ik.\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

Taban durumun bulunması için kullanılması gereken katsayılar da c_{nk} 'dir.

İlgi alanımıza giren çalışmalarda DFT kodlarının büyük çoğunluğu düzlem dalga yaklaşımına dayanmaktadır. Ancak önemli bir azınlık grubunda atomik temel setler kullanılır ve bunların ayrıcalıklı bir rolü bulunmaktadır. Vurgulamamız gerekir ki pseudopotansiyeller dışında düzlem dalga temel setlerinin kullanılması tamamen imkânsızdır. Çekirdek orbitalleri aşırı derecede kısa ölçekte hızlı bir şekilde değişir. Bu nedenle bunların gösterilmesi için düzlem dalgalarının sınırlayıcı sayılarına ihtiyaç duyulmaktadır. Valans ve iletim orbitallerinin gösterilmesi benzer bir şekilde imkânsızdır çünkü ortogonalitenin de atomik çekirdek bölgesinde hızlı değişebilmesi için bunlara ihtiyacı vardır. Pseudopotansiyeller bu her iki sorunu ortadan kaldırmaktadır çünkü bu süreçte çekirdek orbitallerinin açık bir şekilde gösterilmesine ihtiyaç duyulmaz ve çekirdek alandaki pseudopotansiyellerin düzgünlüğü, bu bölgedeki valans ve iletim orbitallerinin pseudo dalga fonksiyonlarını başa çıkılabilecek kadar düzgün hale getirmektedir.

Düzlem dalga temel setlerinin kullanımı sınır durumları sorusuyla yakından ilgilidir. Yoğun madde modellemesinde, genellikle makroskopik atom düzenekleri üzerinde çalışmayı tercih ederiz. Ancak şüphesiz ki binden fazla atom için tam hesapmanın yapılması zordur. Bu sorunun çözülmesi için standart kullanılan teknik periyodik sınır durumlarıdır (pbc). Tam hesapların yapıldığı atom kurgusu, paralel yüzlü şekle sahip olan hücreler içinde bulunmaktadır. Bu hücre periyodik olarak tekrarlanır. Böylece kendisinin tam görseli tarafından çevrelenmiş olur. Bir başka ifadeyle, herhangi bir periyodikliğe sahip olmayan madde(kristal yapısı olmayan ya da sıvı sistemler örnek verilebilir), büyük ve kompleks birim hücreye sahip bir kristal gibi gösterilir. Bu nedenle pbc yöntemi bazen süper hücre

(supercell) yöntemi olarak da adlandırılmaktadır. Doğal olarak, yapay bir periyodikliğin uygulanması hesaplanan miktarlarda hatalara neden olmaktadır. Ancak söz konusu hatalar hücre büyüklüğüyle birlikte oldukça hızlı düşmektedir. Bu düşüş genellikle $1/N_{\text{hücre}}$ kadardır. Burada $N_{\text{hücre}}$ tekrarlanan hücredeki atom sayısıdır. Bu hataların her zaman test edilmesi gerekir ve $N_{\text{hücre}}$ 'in büyüklük hatalarını gözardı edilebilecek kadar büyük olmasını sağlamak için çalışılması gerekmektedir.

Düzlem dalga temel setleri pbc ile uyumludur. Çünkü söz konusu sınır durumları, uygulanan periyodiklikle orantılı olarak orbitallerin gösterimindeki (Eş. 2.16) \mathbf{k} dalga vektörünün sınırlanmasını doğal hale getirmektedir. Bu yapılırsa \mathbf{k} , süper örgü'nün ters örgü vektörleri olursa bir hata yapılır ki bu da tekrar edilen hücrenin büyüklüğü ile birlikte azalır. Bu hatanın baskısı diğer bir ifadeyle \mathbf{k} -noktası örnekleme, teknik bir sorundur.

Temek setler tartışmasını geride bırakmadan önce belirtmek gerekir ki atomik benzeri temel fonksiyonların $\phi_{\alpha}(\mathbf{r})$ (bunlara bazen pseudo-atomik orbitaller (PAO)'de denir) kullanımının bazı nedenlerden dolayı çok büyük avantajları bulunmaktadır. En önemli avantajlarından biri de bazen tam sonuçlar vermese de çok daha hızlı hesaplamalar yapabilmeleridir. Son yıllarda daha kesin, daha esnek ve daha aktarılabılır PAO'ların dizaynında önemli ilerlemeler kaydedilmiştir.

2.6. Atomik Kuvvetler ve Stress Tensörleri

DFT'nin pseudopotansiyel uygulamasının en önemli avantajı atomlar üzerindeki kuvvetlerin hesaplanmasının anlaşılır olmasıdır. Daha açık söylemek gerekirse pseudopotansiyel teori, sistemi, iyonik çekirdek ve valans elektronlarının toplanmasından oluştuğunu göz önüne aldığı için biz de iyonik merkez üzerindeki kuvvetlerden söz edebiliriz.

İyonlar üzerindeki kuvvetler hakkında iki tür düşünme biçimi bulunmaktadır. İlkine göre, bir iyon üzerindeki fiziksel kuvvet elektrostatik kuvvetlerin toplamıdır. Çünkü tüm diğer iyonik çekirdekler valans elektronları tarafından kullanılan kuvveti toplamaktadır. Diğer iyonların düzgün olması nedeniyle gücün hesaplanması yalnızca klasik elektrostatik olayıdır. Valans elektronları nedeniyle kuvvet, iyonik pseudopotansiyellerin ard arda etkileşiminden gelmektedir ve işgal edilen valans orbitallerinden $\psi_n(\mathbf{r})$ hesaplanabilir. İyonik bir merkez üzerindeki kuvveti değerlendirmenin ikinci bir yolu da söz konusu iyonun

konumuna göre (eksi) taban durum enerjisinin gradyentini söylemektir. Her iki yöntem de Hellmann-Feynman teoreminde bulunmaktadır.

İyonik kuvvetlerin Hellmann-Feynman teoremi kullanılarak hesaplanması özellikle düzlem dalga temel setleri ile kolaydır. Üstelik herhangi bir taban durum enerjisinin hesaplanması için gerekli bilgisayar çalışmalarına göre çok daha az maliyetlidir. Atomik benzeri temel setler ile birlikte kuvvetlerin hesaplanması bir ölçüde zorlaşmaktadır çünkü temel fonksiyonların atomlar ile birlikte hareket etmesi Pulay düzeltmesi olarak bilinen ek bir katkı sağlamaktadır.

Jeolojik olarak değerlendirildiğinde yüksek basınç altındaki örnek maddelere ihtiyaç duyarız. Buradaki baskı daha genel bir ifadeyle stress tensörü önemli bir büyüklüktür. İyonik kuvvetlerin iyonik konumlara göre toplam enerjinin türevi olması gibi stress tensörü de gerilime göre toplam enerjinin türevidir. Eğer iyonların \mathbf{r}_i konumunda olduğu bir sistemi ele alırsak, genel gerilimin etkisi iyonları yeni konumuna \mathbf{r}'_i kaydıracaktır. Eski pozisyona bakarak verilen bu değişim aşağıda formüle edilmektedir:

$$\mathbf{r}'_{i\alpha} = \mathbf{r}_{i\alpha} + \sum_{\beta} \epsilon_{\alpha\beta} \mathbf{r}_{i\beta} \quad (2.17)$$

Burada α vektörlerin kartezyen bileşenlerini göstermektedir. $\epsilon_{\alpha\beta}$ 3x3 matris ise gerilim tensörüdür. $\epsilon_{\alpha\beta}$ tensörünün simetrik olduğu varsayılabilir. Çünkü anti-simetrik kısım sistemin tamamen rotasyonuna neden olacaktır. Bu tanımlar altında $\sigma_{\alpha\beta}$ stress tensörü şu şekilde tanımlanabilir:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial U_{tot}}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} \quad (2.18)$$

Burada Ω , toplam enerjisi U_{tot} olan sistemin hacmine işaret etmektedir.

DFT'nin pseudopotansiyel formülasyonunda $\sigma_{\alpha\beta}$ için analitik ifade elde edilebilir. Ayrıca çok maliyetli bir hesaplama olmasına karşın toplam enerji ve kuvvetler gibi tüm stress tensörlerinin aynı anda hesaplanması işi standart bir işlemdir.

2.7. Sanal Kristal Yaklaşımı (VCA)

Aşağıda sanal kristal yaklaşımı için verdiğimiz özet bilgiler, L. Bellaiche [67] ve orada verilen kaynaklardan derlenmiştir.

İlk-prensip elektronik bant-yapı yöntemlerinin, düzensiz alaşımlar ve katı çözeltilerle ilgili çalışmalara uygulanması, alaşım düzensizliği işlemleri için bazı yaklaşımlar gerektirmektedir. Bu yaklaşımlardan olan “süper hücre yaklaşımı”, doğrudan uygulanacak yaklaşımlardan biridir. Örneğin, sanal olarak uygulanan periyodik sınır şartları içindeki bir süper hücre ‘de bir ya da daha fazla düzensiz konfigürasyon üzerine çalışmak için kullanılmaktadır. Bu tip hesaplamalar genellikle, yerel (lokal) kimyasal çevrenin dağılımını taklit edebilmek için çok büyük süper hücrelerin kullanımını gerektirmekte ve hesaplamaları oldukça zahmetli ve pahalıdır. Daha basit ve daha ucuz bir yaklaşım ise “sanal kristal yaklaşımı” (VCA) olarak bilinmektedir. Bu yaklaşımda, kristal, ilkel birim hücre periyodikliği ile çalışılmaktadır. Ancak sanal atomlar, aynı aileden olan elementler içindeki atomların davranışı arasına girmektedir. Bu teknik, elektronik bant-yapı hesaplarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir diğer yaklaşım da koherent (eş fazlı) potansiyel yaklaşımıdır (CPA). Ancak maalesef CPA ilk-prensip toplam enerji yöntemlerinin kullanımı için yeterince uygun değildir. VCA'nın bir adım ötesine gitmenin farklı bir yolu da, gerçek ve VCA potansiyelleri arasındaki farklılık içerisinde sistematik bir pertürbasyon genişlemesi sürdürebilmektedir. Bu yaklaşımın bir diğer adı da hesaplamalı simya (computational alchemy) dir. Ancak, bu yöntem bilindik VCA yöntemine göre daha karmaşık olup yoğunluk fonksiyoneli “doğrusal tepki” tekniklerinin kullanımını gerektirmektedir.

Görülmektedir ki eğer iki olası endişenin üstesinden gelinebilirse, VCA hem basitliği hem de hesaplamadaki etkinliği yönünden avantajlı konumdadır. Söz konusu endişelerden ilki VCA yaklaşımının doğruluğu sorusudur.

Önceki çalışmalar, bazı yarı iletken ve ferromanyetik maddelerde VCA'nın doğruluğunu göstermiştir. Ancak bazı alışılmadık yarıiletken sistemlerinin elektronik yapısının doğru olarak uygulanmasında yetersiz olduğu görülmüştür.

İkinci endişe ise daha çok teknik anlamdadır. Doğası gereği VCA pseudopotansiyel yaklaşımına yakından bağlıdır. Esasen pseudopotansiyeller kullanılmadıkça VCA'nın

izoelektronik yer değiştirme durumuna uygulanması sonuç vermeyecektir (örneğin aynı peryoda ait ancak Periyodik Tabloda farklı sırada olan atomlar). Ancak pseudopotansiyel yöntemlerinin olgunlaşmasıyla birlikte VCA'nın uygulanmasının doğru ya da en uygun yolunun hangisi olduğu netliğini kaybetmiştir. Lokal pseudopotansiyeller durumu için doğru uygulama: $(A_{1-x}B_x)C$ alaşımından oluşturulan sanal sistemin potansiyeli, aynı ailen AC ve BC bileşiklerinin potansiyellerinin düzensel olarak ortalanmasıyla kolaylıkla yönlendirilebilir.

$$V_{VCA}(\mathbf{r})=(1-x)V_{AC}(\mathbf{r})+xV_{BC}(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

Uygulamada, bu genellikle Fourier boşluğu içerisinde $V_{AC}(\mathbf{G})$ ve $V_{BC}(\mathbf{G})$ 'nin ortalaması ile yapılır.

CASTEP program paketinin ara yüz programı olan “Materials Studio” atom işgalini ya da karışım atomlarını belirleyerek konumsal düzensizliğin modellenmesini sağlamaktadır.

Kristaldeki atomik alanlar, iki ya da daha fazla element tipinden oluşan hibrid atom koşullarında da tanımlanabilmektedir. İlgili yoğunlaşma herhangi sayıdaki atomlar için oluşturulabilir ancak toplam yoğunlaşma %100'ü geçmemelidir.

Ayrıca, atomların büyük çoğunluğu bir tek işgale sahip olacaktır. Ancak kısmen işgal edilen ara yer konumundaki atomlar göz önüne alınırsa işgal oranını 0.0 ile 1.0 arasında belirleyebilirsiniz.

2.8. CASTEP Paket Programı

CASTEP paket programı; tasarlanan veya deneysel veriler yardımıyla kurulan bir kristal yapı için “toplam enerji, geometri optimizasyonu, elastik sabitler ve mekanik özellikler, elektronik bant yapısı, kısmi ve toplam durum yoğunluğu, atomik kuvvetler, yük yoğunluğu, manyetik moment, fonon dağılım eğrileri, termodinamik özellikler, optik özellikler, moleküler dinamik ve geçiş-durum araştırması, NMR spektrumunu, polarizabilitesini, içerdiği atomların ve bağların Mulliken popülasyonları” gibi özelliklerin hesaplamalarını başarıyla yapabilen kompleks bir pakettir. Hesaplamaları ters uzayda yapabileceği gibi reel uzayda da yapabilir.

CASTEP programı; elektron-iyon etkileşiminin pseudopotansiyelini (sözdepotansiyel) tanımlar, süper hücre yaklaşımıyla periyodik sınır şartlarını belirler, öz uyumlu elektronik minimizasyon için yinelemeli bir yol izler, düzlem dalga baz seti ve Hamiltonyen terimlerinin gelişimi için çoğunlukla hızlı Fourier dönüşümlerini kullanır. Ayrıca değiş-tokuş fonksiyonelleri için en popüler DFT yaklaşımlarının uygulamalarını esas alır.

CASTEP paket programı kuantum mekaniksel hesaplamalarda, yerel yoğunluk yaklaşımını (LDA) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımını (GGA) kullanır. Pseudopotansiyel olarak; Vanderbilt [68] tipi ultrasoft veya Troullier-Martins [69] tipi norm-conserving pseudopotansiyel kullanır. CASTEP, bir kristal yapının elektronik temel durumları bulurken geleneksel öz uyumlu alan (SCF) ve geometri optimizasyonunu BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfarb and Shannon) metodundan [12] yapar. BFGS minimizasyonunun temel avantajı, sabit dış streslerdeki optimizasyonu da kapsayacak şekilde hücre optimizasyonu yapabilmesidir. CASTEP, tasarlanan bir kristal yapının simetri özelliklerini otomatik olarak tanır.

Bu tez çalışmasında CASTEP paket programı ile yapılan hesaplamalarda “CASTEP 6.0” versiyonu kullanıldı.

2.9. VASP Paket Programı

VASP paket programı; yoğunluk fonksiyoneli teorisi çerçevesinde PAW metodu, pseudopotansiyeller (sözdepotansiyel), düzlem dalga baz setleri ve izdüşümsel birleştirilmiş dalga (Projector augmented-wave, PAW) kullanarak abinitio kuantum mekaniksel ve moleküler dinamik simülasyonları yapabilen kompleks bir paket programdır [63]. VASP temel olarak Mike Payne'in yazdığı bir programa dayanır, bundan dolayı da CASTEP program kodlarıyla aynı köklere sahiptir ancak çok erken bir aşamada bu kökten ayrı bir dallanma gösterir.

VASP paket programı CASTEP gibi yerel yoğunluk yaklaşımını (LDA) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımını (GGA) kullanır. Elektron-iyon etkileşimlerini tanımlamak için ultrasoft Vanderbilt pseudo potansiyeli (US-PP) veya PAW metodu kullanır. Kullanılan bu metotlar atom başına düşen düzlem dalga sayısında büyük bir azalma sağlarlar.

VASP, bir kristal yapının elektronik temel durumları bulurken geleneksel öz uyumlu alan (SCF) ve geometrik optimizasyonda en hızlı algoritma olarak kabul edilen RMM-DISS ve Blocked Davidson algoritmalarını kullanır. Ayrıca, tasarlanan bir kristal yapının simetri özelliklerini otomatik olarak tanır.

VASP paket programı; “toplam enerji, geometri optimizasyonu, elastik sabitler ve mekanik özellikler, elektronik bant yapısı, kısmi ve toplam durum yoğunluğu, atomik kuvvetler, yük yoğunluğu, manyetik moment, fonon dağılım eğrileri, termodinamik özellikler, optik özellikler, moleküler dinamik ve geçiş-durum araştırması, Born etkin yük tensörü, durgun dielektrik tensör, iç zorlanma tensörü ve piezoelektrik tensör” gibi temel fiziksel özellikleri başarılı bir şekilde hesaplayabilir.

Tezde yer alan hesaplamalar “VASP 5.2” versiyonu ile yapıldı.

2.10. Yapısal Özelliklerin Hesaplanması

Bu tez kapsamında yapılan hesaplamalarda elektron-elektron etkileşiminde değiş-tokuş ve korelasyon terimi için, GGA yaklaşımı çerçevesinde Perdew-Wang'91 (PW91) tipi [70] veya Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) tipi [71] fonksiyonel kullanıldı. Yapı parametreleri (örgü sabitleri, atomik koordinatlar) optimize edilirken elektron-iyon etkileşimi PAW yöntemi ile yapıya göre değişen kesilim enerjisi kullanıldı. Optimizasyonda Gamma-merkezli (GC) veya Monkhorst-Pack (MP) [72] metodu ile oluşturulan k-point gridleri kullanılarak yapıldı.

Öncelikli olarak hesaplanacak yapılar, AtomWork (İnorganic Material Database) [73], Bilbao Kristalografik Server [74] web siteleri ve literatürden elde edilen bilgilerle kuruldu.

Kurulan yapılar için test hesaplamalarından kesilim (cutoff) enerjisi ve k-point gridlerinin Çizelge 2.1’de alınmasının yeterli olduğu görüldü. Hesaplanan yapıların kararlı durumunu bulmak için, bileşiğinin örgü sabitleri ve atomik koordinatları toplam enerjideki değişim 1 meV ve atomlar arası kuvvet 10^{-8} eV/Å oluncaya kadar optimizasyon işlemi yapıldı.

CASTEP program paketi ile hesaplanan $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımları ve $Ti_{n+1}Ga_nN_{n+1}$ bileşiklerinin optimizasyonlarında başlangıç simetritlerinin korunması için atom baz setlerinin konumları sabitlendi.

VASP programı ile hesaplanan Pd₃X bileşiği için, ISIF=3 parametresi kullanıldığında, başlangıç simetrisini optimizasyon işlemi boyunca korundu.

Çizelge 2.1. Hesaplamalarda kullanılan k-point grid ve kesilim enerjisi değerleri

Bileşik/Alaşım	Yapı	Uzay Grubu (No)	K-point grid	Kesilim enerjisi
W _{1-x} Tc _x B ₂ (X=0.1~0.9)	ReB ₂ tipi	P6 ₃ /mmc, 191	20x20x8 - MP	500 eV - PBE
Pd ₃ X (X= Ti, Zr, Hf)	Ni ₃ Ti tipi	P6 ₃ /mmc, 194	11x11x6 - GC	400 eV - PBE
	L1 ₂ tipi	Pm3m, 221	10x10x10 - MP	
Ti ₂ GaN	MAX	P6 ₃ /mmc, 194	14x14x4 - MP	880 eV - PW91
α-Ti ₃ GaN ₂			10x10x2 - MP	
β-Ti ₃ GaN ₂			14x14x2 - MP	
α-Ti ₄ GaN ₃			10x10x2 - MP	
β-Ti ₄ GaN ₃			14x14x2 - MP	

2.11. Mekanik Özelliklerin Hesaplanması

Katıların elastik modülleri, onların mekaniksel ve dinamiksel olarak davranışları hakkında bilgi verir. Bir malzemenin sertliğini, mekaniksel kararlılığını ve yapıyı oluşturan atomların en yakın komşu atomları ile arasında oluşan bağ şiddetlerini, o malzemenin bir dış zorlanmaya karşı gösterdiği tepki ile hesaplanır.

Deneysel olarak bir malzemenin elastik özelliklerini tek kristal olarak gözlemek her zaman mümkün olmamaktadır. Bu bakımdan deneysel olarak gözlenebilen polikristal esneklik özellikler ile tek kristal elastik sabitleri arasındaki bağıntılar önem kazanır. Bu yüzden, esneklik sabitlerinin doğru bir şekilde hesaplanmasından elde edilen bilgiler, katının makroskopik mekaniksel özelliklerinin anlaşılmasında ve sert malzeme tasarımında çok önemli rol oynar. Bir malzemenin, bilinen kristal yapılarından yola çıkarak ab-initio toplam enerji yöntemi kullanılarak, elastik sabitlerini hesaplamak amacı ile yaygın olarak kullanılan iki farklı metot geliştirilmiştir. Bunlar; *hacim korunumu* (zor kullanılan malzemenin toplam enerjisindeki değişimin analizi, “*volume-conserving*”) [75] ve *zor-zorlanma* (stress-strain) yöntemleridir [76-78]. Bu tez kapsamında elastik modülleri “*zor- zorlanma*” yöntemi kullanılarak hesaplandı.

Hacim korunumu yönteminde, zorlanma altındaki bir malzemenin birim hücrelerinin enerjisi şu şekilde verilir;

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ij,kl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (2.20)$$

Burada U_0 , zorlanma olmadığı durumdaki enerji ve $C_{ij,kl}$ ikinci mertebeden elastik sabitleridir ve aşağıdaki eşitlik ile verilir:

$$C_{ij,kl} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \quad (2.21)$$

Hesaplamalarda kullandığımız zor-zorlama yönteminde, denge konumundaki bir malzemeye zorlanma (strain) uygulandığında (en fazla örgü sabitinin %3'ü kadar) oluşan zor (stres) analitik olarak basitçe aşağıdaki gibi verilir:

$$\sigma_i = \sum_{j=1,6} C_{ij} \varepsilon_j \quad (2.22)$$

Buradaki orantı katsayılarına (C_{ij}) elastik sabitleri denir. Elastik sabitleri aşağıda verilen Born kararlılık kriterlerini sağlamalıdır. Bu tez kapsamında sunulan kristal yapılar kübik ve hekzagonal olduğundan aşağıda bu yapılara özgü denklemler verilmiştir. Mekanik olarak kararlı bileşikler için bulk modülü (B), kayma modülü (G), Young modülü (E), elastik anizotropisi gibi makroskobik özellikler elastik sabitlerinden aşağıda verilen eşitliklerle hesaplanır. Bu eşitliklerde V ve R alt indisleri sırasıyla Voigt ve Reuss sınır değerlerini temsil eder [79, 80]. Bilindiği gibi, Voigt ve Reuss sınır değerleri, gerçek etkin elastik modüllerin üst ve alt limitleri olup, bir polikristal boyunca düzgün (uniform) zorlama altında ortalama polikristal modülleridir [81]. Bu tez kapsamında incelenen malzemelerin kararlı olduğu yapılar kübik ve hekzagonal kristal fazında olduğundan yalnızca bu yapı fazları için elastik sabitleri ve kararlılık şartları bilgileri aşağıda sunulmuştur.

Kübik yapılar için, C_{11} , C_{44} , C_{12} olmak üzere üç adet bağımsız elastik sabit vardır ve kristalin mekanik kararlı olabilmesi için aşağıda verilen kararlılık şartlarının tümünü sağlamalıdır.

Mekanik kararlılık şartları, Reuss Voigt bulk ve kayma modülleri aşağıda sırasıyla verilmiştir.

Kübik mekaniksel kararlılık şartları:

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, (C_{11} + 2C_{12}) > 0.$$

Reuss Voigt bulk ve kayma modülleri:

- $B_V = B_R = (C_{11} + 2C_{12})/3$,
- $G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5$,
- $G_R = 5(C_{11} - C_{12})C_{44}/(4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12}))$.

Hekzagonal yapılar için, C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{12} , C_{13} olmak üzere beş adet bağımsız elastik sabit vardır ve kristalin mekanik kararlı olabilmesi için verilen kararlılık şartlarının tümünü sağlamalıdır. Mekanik kararlılık şartları, Reuss Voigt bulk ve kayma modülleri aşağıda sırasıyla verilmiştir.

Hekzagonal mekaniksel kararlılık şartları:

$$C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, (C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$$

Reuss Voigt bulk ve kayma modülleri:

- $B_V = (1/9)[2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}]$,
- $G_V = (1/30)(M + 12C_{44} + 12C_{66})$,
- $B_R = C^2/M$,
- $G_R = (5/2)(C^2 C_{44} C_{66})/[3B_V C_{44} C_{66} + C^2(C_{44} + C_{66})]$,

Hesaplamaları kolaylaştırmak için kullanılan M ve C^2 işlem kısaltmaları;

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}, C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \text{ şeklinde ifade edilir.}$$

şeklindedir. Voigt ve Reuss sınır değerlerinin aritmetik ortalaması polikristal elastik modüllerinin tahmininde yaygın olarak kullanılmaktadır. Voigt-Reuss-Hill (VRH) [82] yaklaşımından elde edilen polikristal bulk modülü ve izotropik kayma (Shear) modüllerinden diğer polikristal elastik özellikler (Young modülü, Poisson oranı) hesaplanabilir.

Kayma modülü (Trigonal kayma modülü, G), G değerlerinin üst sınırına karşılık gelen Voigt's kayma modülleri (G_V) ve alt sınırına karşılık gelen Reuss's kayma modüllerinin (G_R) ortalamasıyla (Eş. 2.23) ifade edilir.

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (2.23)$$

şeklindedir [83, 84].

Young modülü (E), malzemeye bir gerilme veya sıkışma kuvveti uygulanması halinde oluşan *zor/zorlanma* (stres/strain) oranı olarak tanımlanır. Bulk modülü ve Poisson oranının hesaplanan değerlerinden ($E = 3B (1 - 2 \nu)$) hesaplanabileceği gibi

$$E = \frac{9GB}{G+3B} \quad (2.24)$$

şeklinde de hesaplanabilir.

Poisson oranı (ν), kovalent bağlanmanın derecesinin bir göstergesidir ve kristalin yanal deformasyonunun eksensel deformasyonuna oranı ile hesaplanır [85].

Poisson oranı'nın 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.

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{\left(B - \frac{2}{3}G \right)}{\left(B + \frac{1}{3}G \right)} \right] \quad (2.25)$$

Kristallerin elastik Anizotropi (A), malzemelerin çeşitli yönlerdeki fiziksel özelliklerini etkiler; örneğin çatlaklar ve çıkıklar (dislokasyonlar) elastik anizotropi tarafından etkilenen olaylardır [86]. 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. Kayma anizotropi faktörleri, $\langle 011 \rangle$ ve $\langle 010 \rangle$ yönelimleri arasında $\{100\}$ kayma düzlemleri için;

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11}+C_{33}-2C_{13}} \quad (2.26)$$

$\langle 101 \rangle$ ve $\langle 001 \rangle$ yönelimleri arasında $\{010\}$ kayma düzlemleri için;

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22}+C_{33}-2C_{23}} \quad (2.27)$$

$\langle 110 \rangle$ ve $\langle 010 \rangle$ yönelimleri arasında $\{001\}$ kayma düzlemleri için;

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11}+C_{22}-2C_{12}} \quad (2.28)$$

şekinde verilmiştir. Simetriden dolayı kübik yapılar için $A_1=A_2=A_3$ ve hekzagonal yapılar için $A_1=A_2$ 'dir.

2.12. Sertlik

Sertlik bir malzemenin önemli mekanik özelliklerinden biridir. Malzemenin çizme, aşındırma, delme veya yüzeyini herhangi bir şekilde etkileme biçimindeki dışarıdan uygulanan mekanik etkilere karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanır. Deneysel olarak sertlik, materyalin yüzeyine bir delicinin batırılması ve oluşan izin boyutunun ölçülmesiyle belirlenir [79]. Teorik olarak sertlik hesabı için farklı metodlar vardır. Bu tez çalışmasında Bulk modülü ve Kayma modülüne bağlı olarak Chen tarafından geliştirilen yarı deneysel bir formülle (Eş.2.29) hesaplamalar yapıldı [87].

$$H_V = Ck^mG^n \quad (2.29)$$

Burada; k Pung's modülü ($k=G/B$), C orantısız katsayı, m ve n sabittir. Bu sabitler: $C=1.887$, $m=1.171$ ve $n=0.591$ 'dir.

2.13. Titreşimsel Özelliklerin Hesaplanması

Herhangi bir sonlu sıcaklıkta katı malzemelerin atomları yüksek frekanslarda, frekansa nispeten düşük genlikte sürekli ve birbirleriyle uyumlu titreşim hareketi yapar. Denge durumu etrafında yapılan titreşim hareketi, atomlar arası bağlardan dolayı komşu atomlarla birlikte titreştiğinden, bağımsız değildir. Bu örgü titreşim hareketi dalgalarla temsil edilebilir.

Örgü titreşim dalgaları, kristallerin içinde yayılan elastik dalgalardır ve bu elastik dalgaların enerji kuantumuna fonon denir. Bazen titreşim dalgalarının kendilerine de fonon denir. Bir örgü dalgasının enerjisi $\hbar\omega$ ile ifade edilir ve $\hbar\omega$ katları şeklinde değişir. Bundan dolayı aynı enerji seviyesinde sonsuz sayıda fonon bulunabilir.

Örgü titreşimleri, termal genişleme ve ısı iletimi gibi doğrusal olmayan özellikleri yanı sıra iç ve serbest enerji, entropi, ısı kapasitesinin temel termodinamik fonksiyonları hakkında da bilgi verir. Çünkü katıların ısı enerjisi soğurması atomların titreşim enerjisindeki artışla gerçekleşir.

Günümüzde bir malzemenin titreşim özelliklerini incelemeye hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymayan ve özellikle metaller ve yarıiletkenler için deney sonuçları ile çok iyi uyum gösteren ab initio metodunun kullanılmaktadır. Raman ve sinkrotron spektroskopisi, Nötron saçılması deneyleri, optik, kızılötesi metotları örgü dinamiği teorisinin daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunur.

Kuantum mekaniksel yaklaşımda Doğrusal tepki (Linear response) [88] ve Direkt metod (süper hücre, sonlu yer değiştirme, frozen fonon metodu gibi de adlandırılır) [89, 90] yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.13.1. Fonon frekanslarının hesaplanma metotları

Fonon frekanslarının hesaplanmasında önemli olan kuvvet sabiti matrisini elde etmektir. Bu matrisi elde etmede, belirli bir enerji modeli ve belirli bir metoda ihtiyaç duyulur. Yaygın olarak kullanılan metodlar; Linear response (Doğrusal tepki) ve Direkt metod (süper hücre, frozen fonon, sonlu yer değiştirme metodu gibi de adlandırılır)'dur [88, 91-103].

Doğrusal tepki metodu (Linear response), optimize edilmiş bir kristal yapıya doğrudan pertürbasyon (tedirginlik) uygulanarak kristalin enerjisindeki ani değişimlerden (türevlerden) hesaplanır. Bu pertürbasyonlar, elektrik alan, atomik yer değiştirmeler ve vb. olabilir. Dalga fonksiyonu ve yük yoğunluğunun birinci dereceden türevleri (ψ' ve ρ') hesaplandığından lineer terimi kullanılır. Fonon durumunda, pertürbasyonlar atomik yer değiştirmelerdir ve dinamik matris (ikinci dereceden pertürbasyon) direkt olarak \mathbf{q} uzayında hesaplanır.

Böylece, enerji modeli içinde Doğrusal tepki metodu, tüm kuvvet sabitlerini içeren dinamik matrisin tam çözümünü verir. Genel olarak Doğrusal tepki hesaplamasında dinamik matrisler ters örgü uzayında \mathbf{q} noktalarının sayısı için hesaplanır. Daha sonra fonon durum yoğunluğu, Brillouin bölgesi smearing prosedürü yoluyla elde edilir [104]. Birçok farklı \mathbf{q}

noktaları için fonon frekansları ve özvektörleri isteniyorsa, Fourier dönüşümü [92] yöntemi kullanılarak elde edilir. Bu yöntemde, hesaplanan dinamik matrisler kullanılarak gerçek uzaysal kuvvet sabitleri hesaplanır. Bu kuvvet sabitleri kullanılarak herhangi bir \mathbf{q} noktası için dinamik matris, fonon frekansları ve özvektörleri hesaplanabilir. Bu metodda, kristalin kuvvet sabiti matrisleri, elektronik altsistemin (subsystem) Doğrusal tepki yoluyla türetilir. Hellmann-Feynman kuvvet teoremi, kuvvet sabitlerinin belirlenmesinde önemlidir.

Direkt metod (Süper hücre metodu) uygulanırken, ilk olarak ilgili pertürbasyonlar ve denklemler ile süper hücrenin oluşturulmasını gerekir. Daha sonra hesaplamaları en aza indirmek için uygun pertürbasyonlar seçilir. Kristal yapıda bulunan bir atom küçük bir miktar yer değiştirilerek uygulanan bu pertürbasyon sonucunda tüm yönelimlerde ve kristali yapıyı oluşturan tüm atomlar üzerindeki kuvvetler hesaplanır. Süper hücre kuvvet sabitleri, klasik kuvvet sabitlerinden farklıdır. Çünkü bunlar süper hücrenin periyodik sınır şartlarını hesaba katar. Direkt metod, herhangi bir enerji modeli için de uygulanabilir.

Süper hücre ve Doğrusal tepki yönteminin her ikisinin de avantajları ve dezavantajları vardır. Doğrusal tepki yöntemi fonon dispersiyon eğrilerini nokta-nokta hesaplarken süper hücre yönteminden daha doğru sonuç verdiği kabul edilir. Doğrusal tepki yönteminde nokta nokta hesaplama yaparken, dinamik matris doğrudan hesaplanır. Kuvvet sabitlerinde bir eksiklik olmaz. Süper hücre yönteminde kuvvet sabitleri için bir “yuvarlama” yapılır, dolayısı ile eksik kuvvet sabitleri kaçınılmazdır. Bununla birlikte, kendi sınırlamalarına rağmen, Süper hücre yöntemi de makul sonuçlar verir. Doğrusal tepki yöntemi ve Süper hücre yöntemleri kullanılarak yapılan fonon hesaplamalarının sonuçları birbirine çok yakın olur [95]. Doğrusal tepki yöntemi anharmonik terimleri içermez. Süper hücre metodunda ise anharmonik terimler harmonik terimlere fit edilerek bulunabilmektedir. Süper hücre metodunda kuvvet sabitleri fit edildiğinden, Lineer tepki yönteminde sonuçlar daha tam (exact) olarak (verilen dalga fonksiyonu için) elde edilir. Süper hücre metodu nispeten daha kolay bir metoddur. İntermetalikler için süper hücre metodu, oksitler ve yarıiletkenlerin fonon hesaplamalarında Doğrusal tepki metodunun daha uygun olduğu düşünülür.

Bu tez çalışmasında titreşimsel özellikler; $Ti_{n+1}GaN_n$ bileşikleri için CASTEP program paketinin uygulamalarından olan “Direkt metod” [90] kullanılarak, VASP 5.2 program paketiyle hesaplamaları yapılan Pd_3X alaşımları için ise DFPT [91, 96, 105, 106] ve PHONOPY [105] yazılımı kullanılarak hesaplandı. CASTEP ile hesaplamaları yapılan W_1 .

$x\text{Tc}_x\text{B}_2$ alaşımlarında “sanal kristal yaklaşımı (VCA)” kullanıldığından bu alaşımların titreşim özellikleri incelenememiştir.

2.13.2. Fonon durum yoğunluğu

Normal modların frekans dağılımı fonon durum yoğunluğu ($g(w)$) ile tanımlar. Fonon durum yoğunluğu

$$g(w) = \frac{1}{nd\Delta w} \sum_{q,j} \delta_{\Delta w}(w - w(\mathbf{q}, j)) \quad (2.30)$$

ile verilir [89]. Burada,

$$\delta_{\Delta w}(x) = \begin{cases} 1, & -\frac{\Delta w}{2} < x \leq \frac{\Delta w}{2} \\ 0, & \text{diğer durumda} \end{cases} \quad (2.31)$$

'dir. $w(\mathbf{q}, j)$ ise \mathbf{q} dalga vektörlü j modunun fonon frekansıdır. Toplam (σ), birinci Brillouin bölgesi ve tüm fonon dalları (j) üzerinden alınır. \mathbf{q} dalga vektörünün yoğunluğunun Brillouin bölgesinde homojen olarak dağıldığı düşünülür. n , dalga vektörünün örnekleme sayısını gösterir. d , dinamik matrisin boyutudur ve aynı zamanda $d=r$ (r , birim hücredeki sebestlik derecesinin sayısıdır) fonon dallarının sayısıdır. Fonon durum yoğunluğu aşağıdaki gibi normalize edilir:

$$\int dw g(w) = 1 \quad (2.32)$$

Fonon durum yoğunluğu ($g(w)$), kristalde sıfırdan bir maksimuma kadar değer alır. $w=0$ civarında, $g(w)$, w^2 ile orantılı olduğundan $\mathbf{q}=\Gamma$ civarında akustik fononlar doğrusal olur. Basit kristallerde, bu w^2 ile olan orantılılık frekans aralığının önemli bir kısmını kapsayabilir, fakat kompleks kristallerde ise bu orantılılık sadece $w=0$ civarı ile sınırlıdır. Düz (yataysı) değişim gösteren fonon dispersiyon eğrileri, $g(w)$ 'da keskin pikler olarak gözlenir. İçerdiği atomlar arasında büyük kütle farkı olan basit kristallerde, ağır atomların oluşturduğu titreşimler düşük-frekanslı fonon bandına, hafif atomlardan meydana gelen titreşimler yüksek-frekanslı fonon bantları oluşturur. Bantlar bir frekans aralığı ile ayrılmış olabilir. Kristaldeki her bir atomun titreşiminin durum yoğunluğuna katkısı, kısmi fonon durum yoğunluğu olarak tanımlanır. i -doğrultusu boyunca hareket eden μ atomunun titreşimlerini tanımlamak için $g_{\mu,i}(w)$ kısmi fonon durum yoğunluğu kullanılır:

$$g_{i,\mu}(w) = \frac{1}{nd\Delta w\Delta} \sum_{q,j} |e_i(\mathbf{q}, j; \mu)|^2 \delta_{\Delta w}(w - w(\mathbf{q}, j)) \quad (2.33)$$

Kısmi fonon durum yoğunluğu

$$\int dw g_{i,\mu}(w) = \frac{1}{r} \quad (2.34)$$

gibi normalize edilir. Burada r , ilkel birim hücredeki serbestlik derecesi sayısıdır.

2.13.3. Termodinamik özelliklerin hesaplanması

Bilindiği gibi, ab initio fonon hesapları $T = 0$ K ile sınırlıdır ve kristallerinin termodinamik özellikleri fonon yardımıyla ayrıntılı olarak belirlenebilir. Gibbs serbest enerji ifadesinde $G(T, P) = F(T, V) + PV$, kristalin serbest enerji $F(T, V)$ kristal temel durum enerji $E(V)$ ile fonon serbest ($F_{phon}(T, V)$) enerjilerinin toplamıdır. Burada sıcaklık (T), fonon serbest enerjisi ifadesinde hesaplamalara girer. Her bir ilkel birim hücre için fononlardan, *quasi harmonik yaklaşımda* sıcaklığa bağlı iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi ifadeleri aşağıdaki eşitlikler yoluyla hesaplanabilir [89].

$$E = \frac{1}{2} r \int_0^{w_{max}} [g(w)(\hbar w) \coth\left(\frac{\hbar w}{2k_B T}\right)] dw \quad (2.35)$$

$$F = r k_B T \int_0^{w_{max}} g(w) \ln \left[2 \sinh\left(\frac{\hbar w}{2k_B T}\right) \right] dw \quad (2.36)$$

$$S = r k_B \int_0^{w_{max}} g(w) \left\{ \left(\frac{\hbar w}{2k_B T}\right) \left[\coth\left(\frac{\hbar w}{2k_B T}\right) - 1 \right] - \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar w}{2k_B T}\right) \right] \right\} dw \quad (2.37)$$

$$C_v = r k_B \int_0^{w_{max}} g(w) \left(\frac{\hbar w}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(-\frac{\hbar w}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(-\frac{\hbar w}{k_B T}\right) - 1\right]^2} dw \quad (2.38)$$

Burada r birim hücrenin serbestlik derecesi, \hbar Planck sabiti, k_B Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır.

Bu tez çalışmasında termodinamik özellikler, Pd₃X alaşımları için PHONOPY yazılımı ve Ti_{n+1}GaN_n bileşikleri için de CASTEP programının uygulaması kullanılarak hesaplandı.

2.14. Oluşum Enerjisinin Hesaplanması

Oluşum enerjisi (entalpisi) , bir malzemenin kararlılığını belirlemek için kullanılabilir [107]. A_xB_y kimyasal formülüne sahip katı bir bileşiğin veya alaşımın oluşum enerjisi aşağıdaki ifadeyle hesaplanır [108]:

$$\Delta H_f = E_{toplam} - (xE_{katı}^A + yE_{katı}^B) \quad (2.39)$$

Burada, E_{top} birim hücrenin toplam enerjisi E_A^{bulk} ve E_B^{bulk} ise sırasıyla A ve B atomlarının taban durum kristal yapılarındaki enerjileridir.

$A_{1-x}B_xC$ kimyasal formülüne sahip bir bileşiğin veya alaşımın oluşum enerjisi, farklı kompozisyon oranları için ise Eş. 2.40'daki gibi hesaplanır.

$$\Delta H_f = E_{toplam}^{W_{1-x}Tc_xB_2} - [(1-x)E_{katı}^W + xE_{katı}^{Tc} + 2E_{katı}^B] \quad (2.40)$$

Oluşum enerjilerinin negatif çıkması, yapıların sentezlenebilir olduğunu gösterir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, $W_{1-x}Tc_xB_2$ ($x = 0.1 \sim 0.9$) alaşımlarının yapısal, elektronik ve elastik özellikleri, $Ti_{n+1}GaN_n$ bileşiğinin yapısal, elektronik, mekanik, termodinamik ve titreşimsel özellikleri CASTEP paket programı kullanılarak ve Pd_3X ($X = Ti, Zr, Hf$) alaşımlarının yapısal, elektronik, mekanik, termodinamik ve titreşimsel özellikleri VASP paket programı kullanılarak incelendi.

3.1. $W_{1-x}Tc_xB_2$ Alaşımlarının Yapısal, Elastik ve Elektronik Özellikleri

$W_{1-x}Tc_xB_2$ ($x = 0.1 \sim 0.9$) alaşımlarının birim hücredeki valans elektron konsantrasyonuna (VEC) göre yapısal, elastik ve elektronik özellikleri incelendi. Değişen x ($0.1 \sim 0.9$) kompozisyon oranına karşı VEC değişimi Eş. 3.1'deki formülden hesaplandı. VEC değerine göre araştırılan özellikler ilgili bölümlerde yorumlandı.

$$VEC = \frac{((1-x) \cdot W + x \cdot Tc + 2 \cdot B)}{3} \quad (3.1)$$

Eş. 3.1'de atomların VEC değerleri; W için 6, Tc için 7 ve B için 3 alınmıştır.

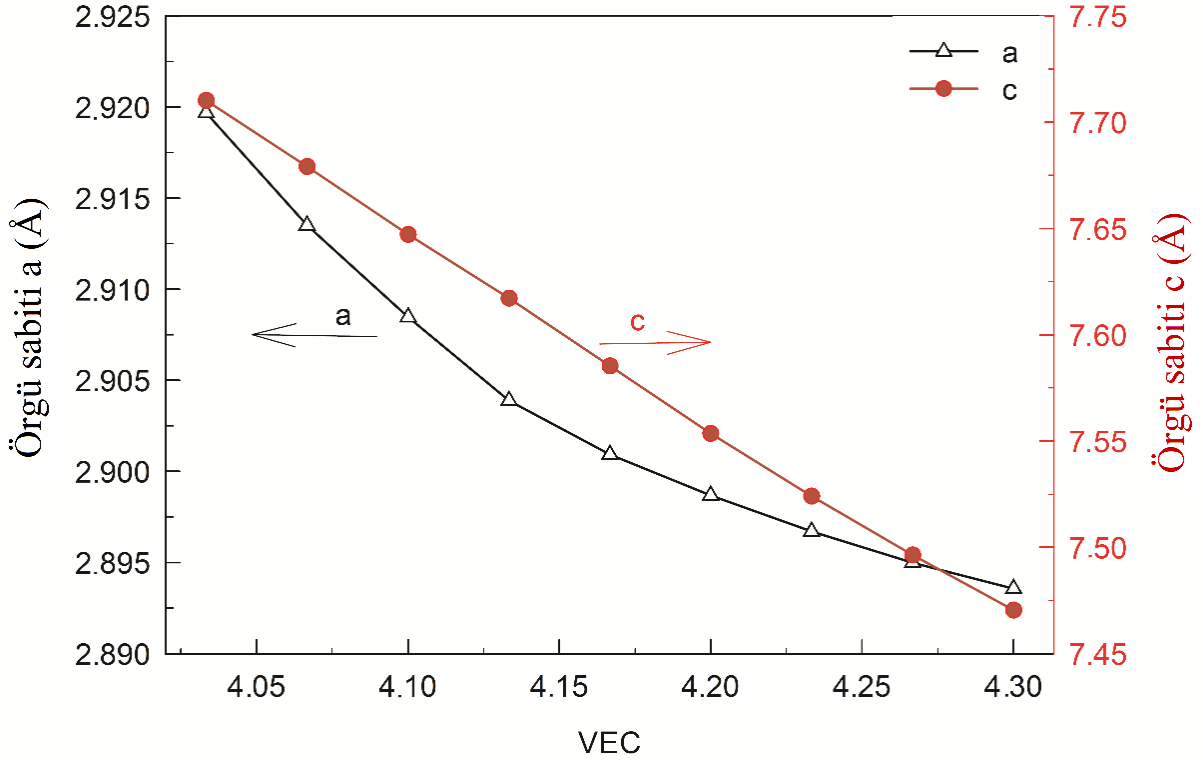
3.1.1. Yapısal özellikler

$W_{1-x}Tc_xB_2$ ($x = 0.1 \sim 0.9$) alaşımları modellenirken, WB_2 alaşımı ReB_2 yapıda ($P6_3/mmc$) sabit tutulup, birim hücrede azalan W atomun yerine Tc atomunu 0.0'dan 1.0'e kadar 0.1 adım oranında artırılarak değiştirilerek etkisini araştırıldı.

Optimize edilen alaşımların örgü parametrelerinin VEC ve x kompozisyon orana göre değişimleri Çizelge 3.1 ve Şekil 3.1'de sırasıyla sunulmuştur.

Alınan her x değeri için hesaplanan örgü parametreleri beklenen şekilde değişim göstermiştir. VEC ve x katkı oranına göre; a örgü parametresi hemen hemen üstel olarak azalırken, c örgü parametresi lineer olarak azalır. Bu değişimin nedeni; W atomunun yarıçapının Tc atomunun yarıçapından büyük olmasından dolayı sonuç sürpriz değildir.

Örgü parametrelerindeki bu değişim $Os_xW_{1-x}B_2$ ve $Re_xW_{1-x}B_2$ alaşımlarıyla benzer davranış göstermiştir [5].



Şekil 3.1. $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımlarının örgü sabitlerinin VEC değerine göre değişim eğrisi

Ayrıca, $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımları için her x değeri karşılık hesaplanan oluşum enerjisi aşağıdaki (Eş. 3.2) formülden hesaplanmış ve Çizelge 3.1’de sunulmuştur.

$$\Delta H_f = E_{toplama}^{W_{1-x}Tc_xB_2} - [(1-x)E_{katı}^W + xE_{katı}^{Tc} + 2E_{katı}^B] \quad (3.2)$$

Burada, en düşük oluşum enerjisi $x=0.1$ ($\Delta H_f = -0.425$ eV/f.u) değeri için elde edilmiştir. Böylece yapılan hesaplamalardan görülüyor ki en kararlı yapılardan biri $W_{0.9}Tc_{0.1}B_2$ alaşımıdır. $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımları için Çizelge 3.1’de sunulan bu değerleri karşılaştırabilecek deneysel veya teorik veri bulunmadığından gelecekte yapılacak araştırmalar için bir referans niteliğindedir.

Çizelge 3 1. $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımları için hesaplanan örgü sabitleri (a ve c, Å), oluşum enerjisi (ΔH_f , eV/f.u.), Pseudogap (eV), işgal edilen durum genişliği W_{occ} (eV), bağlı durumlar W_b (eV), Fermi seviyesindeki elektron sayısı n (Fermi).

X	VEC	a	c	ΔH_f	Pseudogap	W_{occ}	W_b	W_{occ}/W_b	n
0.1	4.033	2.920	7.710	-0.425	-0.272	14.154	13.882	1.020	0.893
0.2	4.067	2.913	7.679	-0.202	-0.366	14.259	13.893	1.026	1.166
0.3	4.100	2.910	7.647	-0.024	-0.491	14.269	13.779	1.036	1.336
0.4	4.133	2.904	7.617	0.111	1.358	14.309	15.667	0.913	1.502
0.5	4.167	2.901	7.585	0.295	1.203	14.508	15.712	0.923	1.768
0.6	4.200	2.900	7.554	0.222	1.236	14.260	15.497	0.920	1.842
0.7	4.233	2.897	7.524	0.166	1.192	14.260	15.452	0.923	1.839
0.8	4.267	2.895	7.496	0.005	1.155	14.198	15.353	0.925	1.874
0.9	4.300	2.894	7.471	-0.295	0.971	14.069	15.040	0.935	1.656

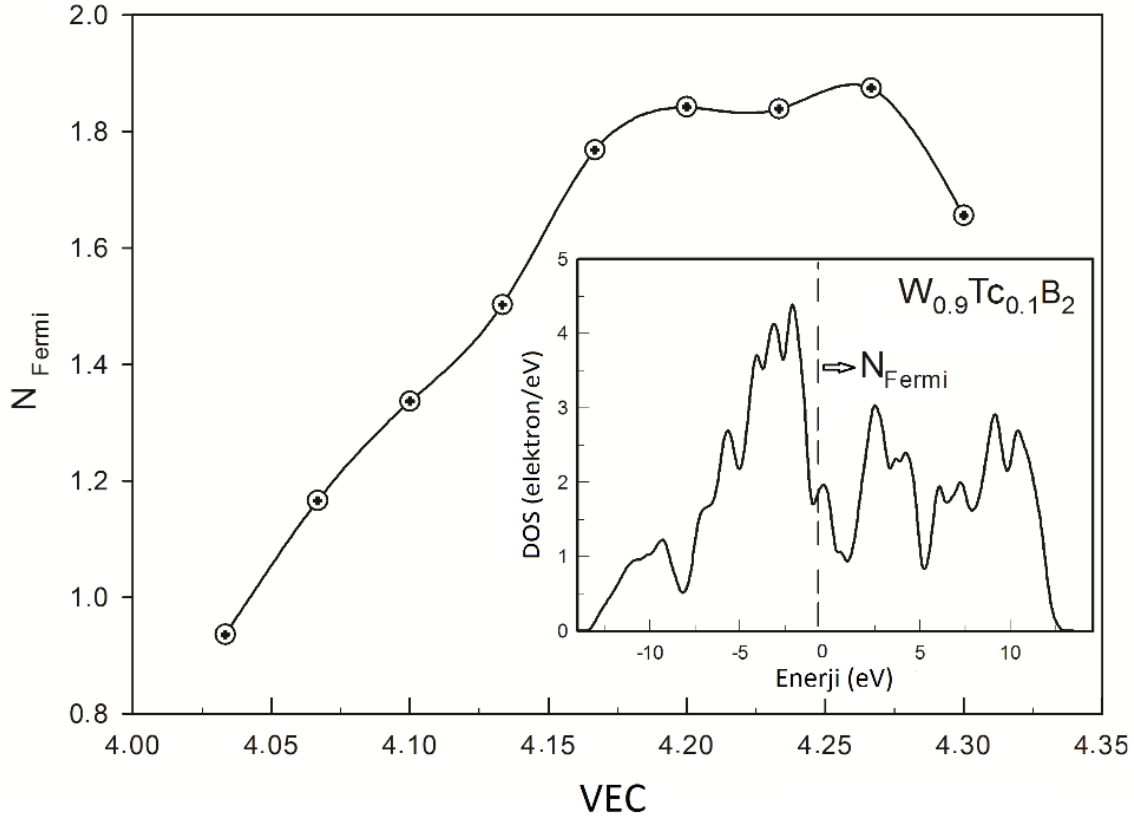
3.1.2. Elektronik özellikler

$W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımları için elektronik band yapılarıyla uyuşan DOS (durumlar yoğunluğu) yüksek simetrikli yönler boyunca tüm x oranlarına göre hesaplandı ve $W_{0.9}Tc_{0.1}B_2$ alaşımı için Şekil 3.2'nin içerisinde verildi. $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımları için yapılarına DOS hesaplamalarında, tüm x kompozisyon oranlarında metalik karakterde olduğu görüldü.

Fermi seviyesindeki elektron sayısının (N_{Fermi}) VEC değerine göre değişimi Şekil 3.2'de verildi. En düşük VEC değeri ve en düşük elektron sayısına ($n=0.893$) $W_{0.9}Tc_{0.1}B_2$ alaşımı sahip olduğundan beklenildiği gibi en karardır. Bu sonuç oluşum enerjisi ile uyumludur.

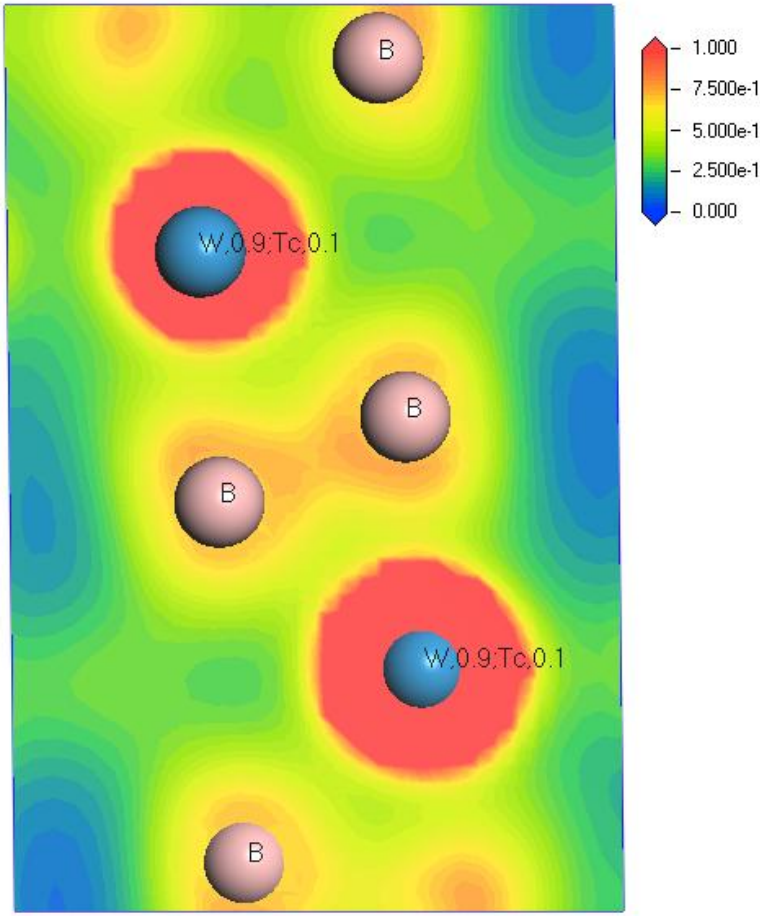
Öte yandan, Band dolgu teorisine göre; eğer bir malzemede bağ (anti-bağ) sayısı artarsa (azalır) o malzemenin kararlılığı artar [81, 109]. Bu yüzden elektronların işgal ettiği durum genişliği (W_{occ})'nin elektronların bağlı durumuna (W_b) oranı o malzemenin kararlılığı hakkında bilgi verir. Bu oran 1.0'a ne kadar yakınsa o kadar karardır. $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımlarının Fermi seviyesi civarında oluşan en yakın “yalancı band vadisi” (W_p , pseudogap), işgal edilen durum genişliği (W_{occ}) ve bağlı durumlar (W_b) Çizelge 3.1'de

sunulmuştur. Band dolgu teorisine göre hesaplanan W_{occ}/W_{boran} larından 1.0'a en yakın değeri $W_{0.9}Tc_{0.1}B_2$ alaşımı (1.02) aldığından en karardır.



Şekil 3.2. $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımlarının fermi seviyesindeki elektron sayısının VEC değerine göre değişim eğrisi.

Ayrıca $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımlarının bağ yapısını analiz etmek için yük yoğunlukları hesaplandı. $W_{0.9}Tc_{0.1}B_2$ alaşımı için elde edilen valans yük yoğunluğu (110) düzleminde Şekil 3.3'de çizildi. B atomları arasındaki elektron yoğunluğu artarken, $W_{0.9}Tc_{0.1}$ ve B atomları arasındaki elektron yoğunluğunu azalıyor. Böylece, hesaplanan $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımlarının yük yoğunluğu gösteriyor ki; yapıda hem kovalent hem de iyonik bağ vardır. Ancak, kovalent bağ iyonik bağdan daha baskındır.



Şekil 3.3. $W_{0.9}Tc_{0.1}B_2$ alaşımının valans yük yoğunluğu haritası.

3.1.3. Elastik özellikler

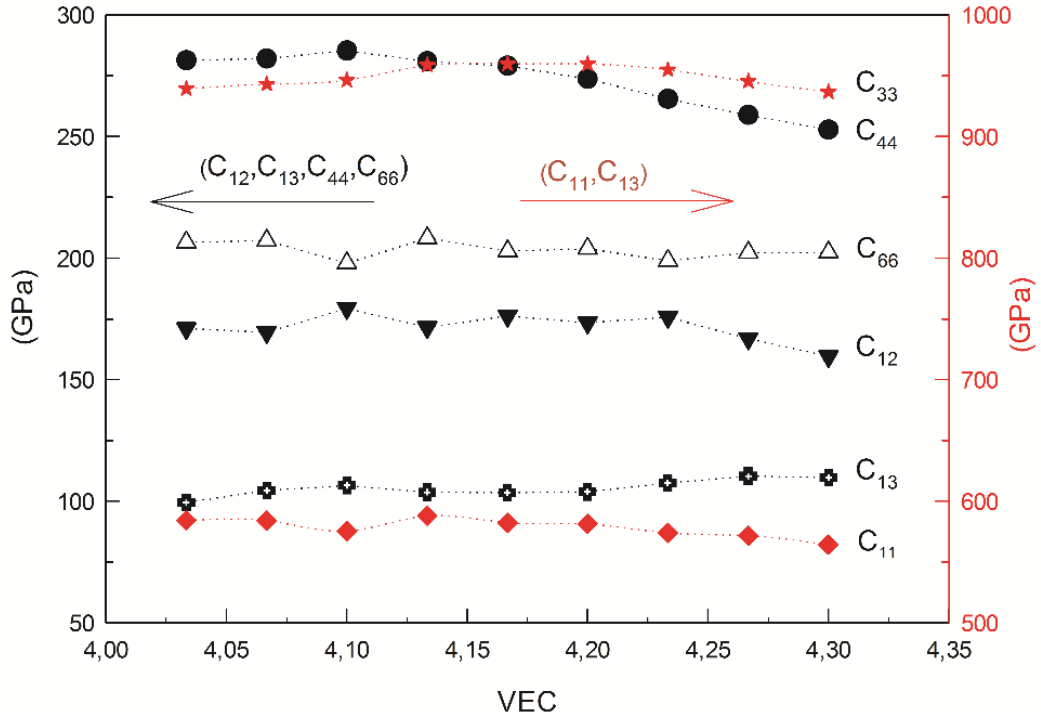
$W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımları için “zor-zorlama” metodu kullanılarak hesaplanan elastik sabitler Çizelge 3.2 ve Şekil 3.4’te verildi. Tüm x kompozisyon oranı için, sıfır sıcaklık ve sıfır basınç altında Bölüm 2.11’de verilen mekanik kararlılık şartlarını sağladığı görüldü.

Tüm x kompozisyon oranı için, C_{33} en büyük değere sahipken C_{13} en düşük değere sahiptir. Ayrıca tüm x oranlarında $C_{11} > C_{33}$ olduğundan, $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımları a eksenini boyunca sıkıştırılabilirliği daha yüksektir. Öte yandan, tüm x kompozisyon oranlarında $C_{44} > C_{66}$ olduğundan (001) düzlemindeki makaslama (shear) (100) düzlemindeki makaslama dan daha kolaydır [110].

Çizelge 3.2. $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımları için hesaplanan elastik sabitleri (C_{ij} , GPa).

X	$C_{ij} \rightarrow$	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
	VEC ↓						
0.1	4.033	584.225	171.114	99.458	939.369	281.429	206.555
0.2	4.067	584.065	169.532	104.365	943.142	282.112	207.266
0.3	4.100	575.249	179.448	106.415	946.419	285.326	197.901
0.4	4.133	588.094	171.518	103.644	958.847	281.004	208.288
0.5	4.167	582.147	176.278	103.497	959.898	279.180	202.934
0.6	4.200	581.348	173.502	103.784	959.913	273.782	203.923
0.7	4.233	573.825	175.787	107.459	955.041	265.547	199.019
0.8	4.267	571.623	166.985	110.283	945.425	258.932	202.319
0.9	4.300	564.238	159.535	109.627	936.900	252.798	202.352

Bölüm 2.11’de ayrıntılı olarak anlatılan Voigt-Reuss-Hill (VRH) yaklaşımından elde edilen polikristal bulk modülü ve izotropik Shear modüllerinden diğer polikristal elastik özellikler (Young modülü, Poisson oranı) hesaplandı ve Çizelge 3.3’de verildi.



Şekil 3.4. $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımlarının elastik sabitlerinin VEC değerine göre değişim eğrisi.

Çizelge 3.3. $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımları için hesaplanan bulk modülü (B, GPa), Kayma modülü (G, GPa), Young's modülü (E, GPa), Poisson's oranı (ν) ve Sertlik (H_v , GPa).

X	VEC	B	G	E	ν	B/G	H_v
0.1	4.033	312.438	262.798	615.755	0.171	1.189	40.117
0.2	4.067	314.325	263.031	616.991	0.173	1.195	39.898
0.3	4.100	315.719	259.348	610.797	0.178	1.217	38.722
0.4	4.133	316.901	264.122	620.092	0.174	1.200	39.807
0.5	4.167	316.629	260.764	613.793	0.177	1.214	38.962
0.6	4.200	315.837	259.156	610.492	0.178	1.219	38.654
0.7	4.233	315.577	252.891	598.738	0.184	1.248	37.065
0.8	4.267	313.092	251.019	594.245	0.184	1.248	36.925
0.9	4.300	308.301	247.947	586.590	0.183	1.243	36.793

İzotropik Kayma modülü ve Bulk modülü katıların sertliğinin bir ölçüsüdür. Bulk modülü (B), uygulanan hidrostatik basınç altında hacim değişimine karşı gösterilen direncin bir ölçüsüdür. Kayma (Shear) modülü, makaslama zorlanmasına karşı malzemenin tepkisidir

ve tersinir deformasyonlara direncinin bir ölçüsüdür. Bu yüzden izotropik Shear modülü, bulk modülüne göre sertliği daha iyi tahmin eder. Çizelge 3.3’de hesaplanan Bulk modülü değerine en yüksek (316.901 GPa) $W_{0.4}Tc_{0.6}B_2$ alaşımı sahipken, en düşük (308.301 GPa) $W_{0.1}Tc_{0.9}B_2$ alaşımı sahiptir. Öte yandan, Bulk modülü 100 GPa’dan büyük malzemeler sert malzemeler olduğundan düşük sıkıştırılabilirliğe sahiptir. $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımının sıkıştırılabilirlik oranı, artan W konsantrasyon oranı arttıkça neredeyse lineer olarak artar.

Young modülü (E), gerilme zoruna (tensile stres) karşılık gelen gerilme zorlanmasının (tensile strain) oranı olarak ifade edilir. Malzeme sert ise Young modülü yüksektir. Burada, hesaplanan ve Çizelge 3.3’de sunulan en yüksek Young modülüne (620 GPa) $W_{0.6}Tc_{0.4}B_2$ ($VEC = 4.133$) alaşımı sahiptir.

Ayrıca, Eş. 2.10’dan hesaplanan sertlik (H_v) değerleri Çizelge 3.3’de sunuldu. $W_{0.9}Tc_{0.1}B_2$ alaşımı yüksek sertliğe (40.117 GPa) sahipken, $W_{0.1}Tc_{0.9}B_2$ alaşımı en düşük sertliğe (36.793 GPa) sahiptir.

Burada $W_{0.9}Tc_{0.1}B_2$ alaşımı süper sertliktir ($H_v \geq 40$ GPa).

Genel olarak, Poisson oranı kovalent malzemeler için 0.1 ve iyonik malzemeler için 0.25 dir. Hesaplanan tüm x oranlarında en küçük Poisson oranına (0.171) $W_{0.1}Tc_{0.9}B_2$ sahipken, en yüksek değere (0.183) $W_{0.9}Tc_{0.1}B_2$ alaşımı sahiptir. Poisson oranı aynı zamanda bağlanma kuvvetlerinin karakteristiğini de gösterir. Çizelge 3.3’de sunulan Poisson oranı değerleri, x ve VEC değeri arttıkça artmaktadır ve atomlar arasındaki bağlar kovalentten iyonik karaktere doğru geçme eğilimi göstermektedir.

B/G oranı sertlik için önemli bir kriterdir ve bu değer 1.75’den küçükse malzeme gevrek (kırılgan), yüksek ise sünek olduğu söylenir.

Bir malzeme, kırılmaya kadar çok az veya hiç plastik deformasyon göstermiyorsa *gevrek*, üzerine uygulanan çekme gerilmesine karşı, malzemede kırılma noktasına kadar oluşabilecek plastik deformasyona *süneklik* denir. Süneklik; ya uzama ya da kesit alanda daralma olarak ifade edilir.

Buna göre, $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımının hepsi kırılıgandır ve en düşük B/G oranına $W_{0.9}Tc_{0.1}B_2$ alaşımı sahiptir. Kovalent ve iyonik malzemeler için sırasıyla önerilen G/B değerleri 1.1 ve

0.8'dir. G/B oranı da bu alaşımların x oranı arttıkça iyonik karakterinin baskın hale geldiğini destekler.

Bu çalışmanın literatüre çeşitli katkılarının yanında, asıl olarak detaylı incelenen elektronik yapısı ilk kez bu tezde rapor edilmiştir. Bu çalışmanın büyük bir kısmı *Solid State Communications* dergisinde yayınlandı [111].

3.2. $Ti_{n+1}GaN_n$ Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşimsel Özellikleri

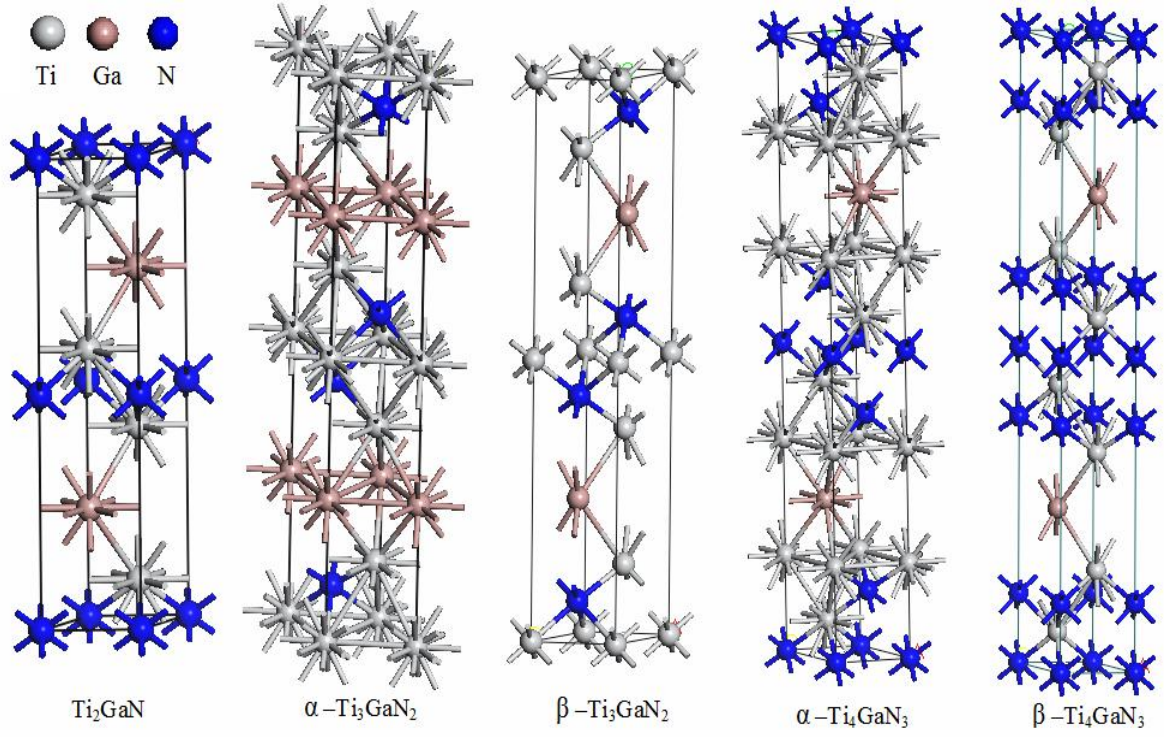
MAX fazlar $M_{n+1}AX_n$ genel formülüne sahip katmanlı üçlü bileşikler grubudur. $M_{n+1}AX_n$ faz tipi bileşikler hekzagonal yapıda (P63/mmc) iki farklı formda (α , β) kristalleşirler [15]. Bu tez kapsamında çalışılan $Ti_{n+1}GaN_n$ ($n= 1, 2$ ve 3) bileşiklerinin yapısal, elektronik, mekanik, termodinamik ve titreşimsel özellikleri incelenmiştir.

3.2.1. Yapısal özellikler

$Ti_{n+1}GaN_n$ bileşiklerinin farklı kristal formlarda (Ti_2GaN , α - Ti_3GaN_2 , β - Ti_3GaN_2 , α - Ti_4GaN_3 ve β - Ti_4GaN_3) optimize edilen yapıları için atomik konumları (Şekil 3.5) ve örgü parametreleri (a , c) Çizelge 3.4'de diğer teorik ve deneysel çalışmalarla birlikte sunuldu.

İncelenen bileşiklerden Ti_2GaN bileşiği hakkında az sayıda teorik [18,19] çalışma yapılmıştır. Ancak, diğer bileşikler için herhangi bir teorik veya deneysel çalışma olmadığından, sonuçlar Ga yerine Si ve Al içeren çalışma [17] ile karşılaştırılmıştır. Hesaplanan değerler [17-19] değerler ile uyum içindedir.

$Ti_{n+1}GaN_n$ bileşiklerinin her bir kristal yapısı için hesaplanan oluşum enerjileri de Çizelge 3.4'de listelenmiştir. Hesaplanan tüm oluşum enerjileri negatiftir. Oluşum enerjilerinin negatif çıkması bu yapıların sentezlenebilir olduğunu gösterir. İncelenen bileşikler arasında en düşük oluşum enerjisine ($\Delta H_f = -1.54$ eV/f.u) α - Ti_4GaN_3 bileşiği sahip olduğundan, bu bileşik en kararlıdır.



Şekil 3.5. Ti_{n+1}Ga_n bileşiklerinin α ve β fazdaki kristal yapı modelleri.

Çizelge 3.4. $Ti_{n+1}GaN_n$ bilekleri için hesaplanan örgü sabitleri (a ve c , Å), atomik konumlar ve oluşum enerjisi (ΔH_f , eV/f.u.).

Malzeme	a	c	Atomik konumlar		ΔH_f
Ti_2GaN	3.02 3.00 ^[19] 3.02 ^[17] 2.99 ^[17] 2.99 ^[17]	13.31 13.33 ^[19] 13.32 ^[17] 12.88 ^[17] 13.64 ^[17]	Ti 4f (1/3, 2/3, 0.088) Ga 2d (1/3, 2/3, 3/4) N 2a (0, 0, 0)	Ti 4f (1/3, 2/3, 0.092) ^[17] Ti 4f (1/3, 2/3, 0.085) ^[17]	-1.25
$\alpha-Ti_3GaN_2$	3.01 2.99 ^[17] 3.00 ^[17]	18.21 17.84 ^[17] 18.49 ^[17]	Ti ₁ 2a (0, 0, 0) Ti ₂ 4f (2/3, 1/3, 0.130) Ga 2b (0, 0, 1/4) N 4f (1/3, 2/3, 0.069)	Ti ₂ 4f (2/3, 1/3, 0.136) ^[17] Ti ₂ 4f (2/3, 1/3, 0.129) ^[17] N 4f (1/3, 2/3, 0.069) ^[17] N 4f (1/3, 2/3, 0.068) ^[17]	-1.42
$\beta-Ti_3GaN_2$	2.99 2.96 ^[17] 2.99 ^[17]	18.47 18.09 ^[17] 18.67 ^[17]	Ti ₁ 2a (0, 0, 0) Ti ₂ 4f (2/3, 1/3, 0.129) Ga 2d (2/3, 1/3, 1/4) N 4f (1/3, 2/3, 0.068)	Ti ₂ 4f (2/3, 1/3, 0.136) ^[17] Ti ₂ 4f (2/3, 1/3, 0.128) ^[17] N 4f (1/3, 2/3, 0.068) ^[17] N 4f (1/3, 2/3, 0.067) ^[17]	-1.40
$\alpha-Ti_4GaN_3$	3.00 3.00 ^[17] 3.00 ^[17]	23.22 22.58 ^[17] 23.51 ^[17]	Ti ₁ 4e (0, 0, 0.155) Ti ₂ 4f (2/3, 1/3, 0.054) Ga 2c (2/3, 1/3, 1/4) N ₁ 2a (0, 0, 0) N ₂ 4f (2/3, 1/3, 0.106)	Ti ₁ 4e (0, 0, 0.160) ^[17] Ti ₁ 4e (0, 0, 0.154) ^[17] Ti ₂ 4f (2/3, 1/3, 0.055) ^[17] Ti ₂ 4f (2/3, 1/3, 0.054) ^[17] N ₂ 4f (2/3, 1/3, 0.109) ^[17] N ₂ 4f (2/3, 1/3, 0.106) ^[17]	-1.54
$\beta-Ti_4GaN_3$	2.98 2.99 ^[17] 2.98 ^[17]	23.60 22.87 ^[17] 23.60 ^[17]	Ti ₁ 4f (1/3, 2/3, 0.055) Ti ₂ 4f (2/3, 1/3, 0.657) Ga 2c (1/3, 2/3, 1/4) N ₁ 2a (0, 0, 0) N ₂ 4f (2/3, 1/3, 0.110)	Ti ₁ 4f (1/3, 2/3, 0.055) ^[17] Ti ₁ 4f (1/3, 2/3, 0.054) ^[17] Ti ₂ 4f (2/3, 1/3, 0.159) ^[17] Ti ₂ 4f (2/3, 1/3, 0.154) ^[17] N ₂ 4f (2/3, 1/3, 0.107) ^[17] N ₂ 4f (2/3, 1/3, 0.105) ^[17]	-1.46

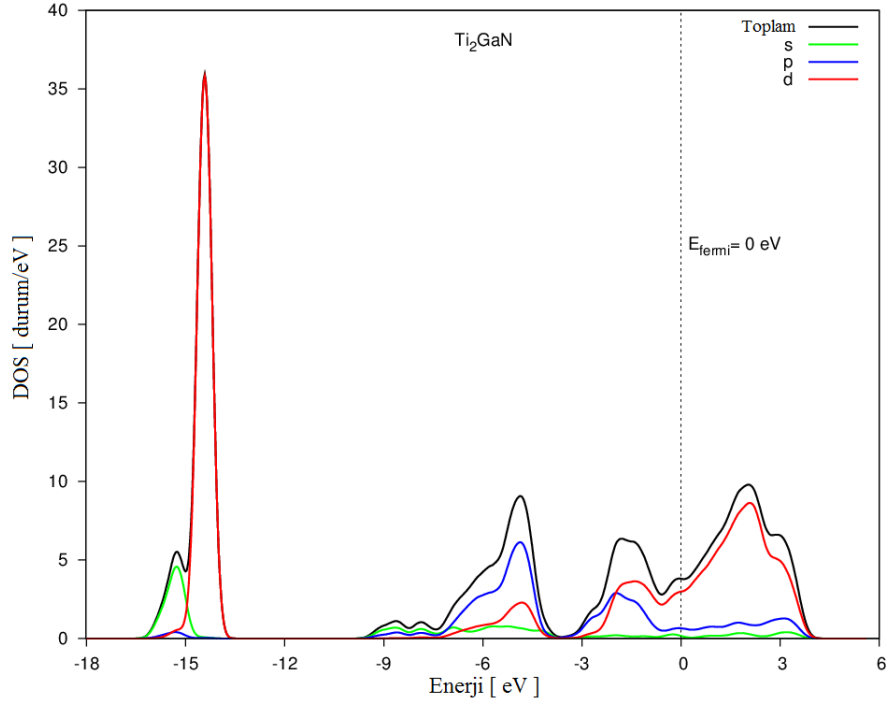
3.2.2. Elektronik özellikler

$Ti_{n+1}GaN_n$ bileşiklerinin için denge konumunda hesaplanan örgü sabitleri kullanılarak hesaplanan, yüksek simetri yönlerine karşılık gelen toplam durum yoğunluğu (DOS) ve kısmi durum yoğunluğu (PDOS) hesaplandı ve Şekil 3.6-3.7-3.8-3.9 ve 3.10' de verildi. Tüm bileşikler için Fermi seviyesinde DOS değeri sıfırdan farklı olduğundan, bileşiklerin metalik karakterde olduğu görüldü. Fermi seviyesi civarında en büyük katkı Ti'nin d orbitalinden gelmektedir.

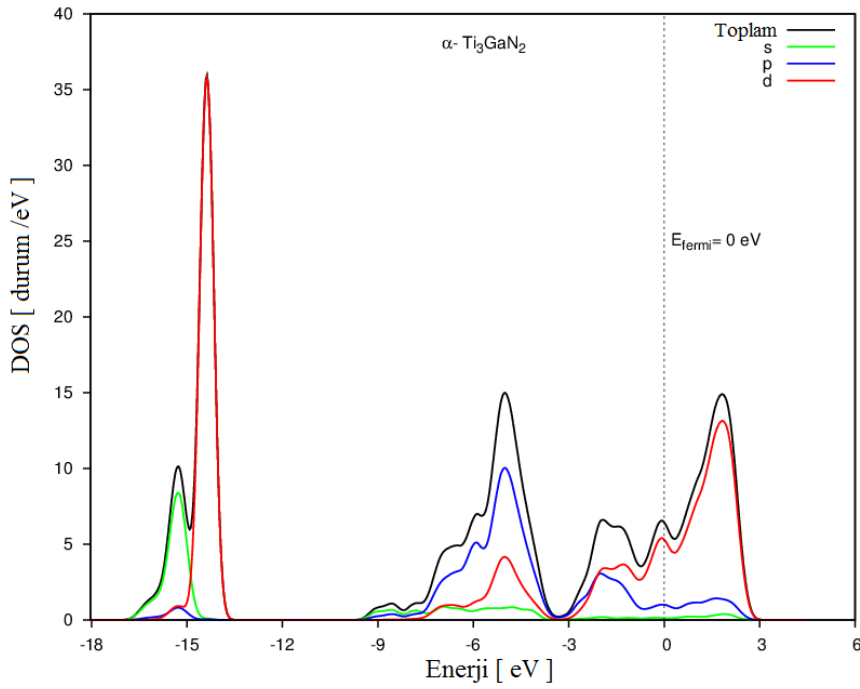
Öte yandan, Band dolgu teorisi [81, 109] kullanılarak hesaplanan DOS eğrilerinden bileşiklerin elektronik olarak kararlılık durumları tartışıldı. Band dolgu teorisine göre; eğer bir malzemede bağ (anti-bağ) sayısı artarsa (azalırsa) o malzemenin kararlılığı artar. Bu yüzden elektronların işgal ettiği durum genişliği (W_{occ})'nin elektronların bağlı durumuna (W_b) oranı 1.0'a ne kadar yakınsa malzeme o kadar kararlıdır. Bu çalışma için DOS eğrilerinden elde edilen W_{occ} / W_b değerleri Çizelge 3.5'te verilmiştir. $Ti_{n+1}GaN_n$ bileşikleri için elde edilen tüm değerler 1.0'a çok yakındır. Bu yüzden, incelenen tüm bileşikler kararlıdır.

Çizelge 3 5. $Ti_{n+1}GaN_n$ bileşikleri için hesaplanan işgal edilen durum genişliği (W_{occ} , eV) ve bağlı durumlar (W_b , eV).

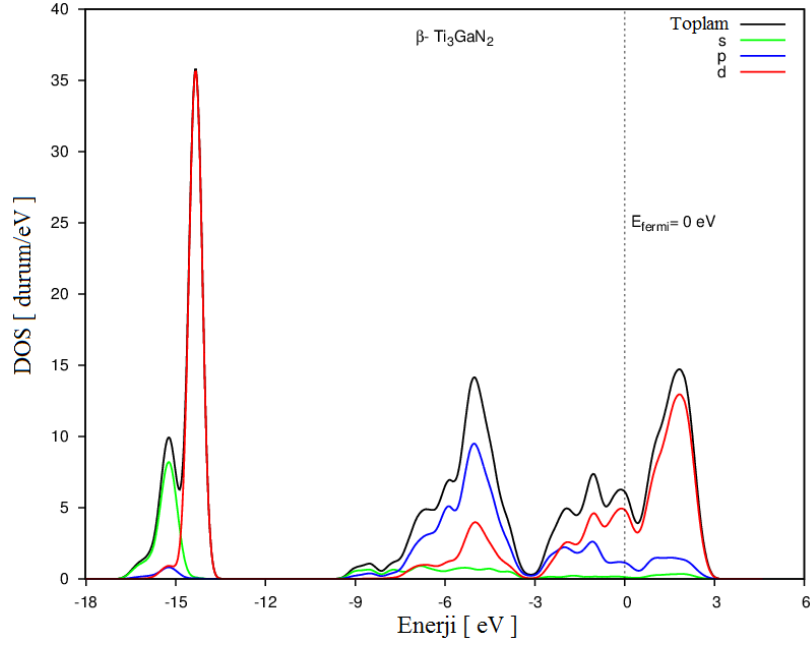
	W_{occ}	W_b	W_{occ}/W_b
Ti_2GaN	10.30	9.70	1.06
$\alpha-Ti_3GaN_2$	10.20	9.40	1.09
$\beta-Ti_3GaN_2$	10.10	10.30	0.99
$\alpha-Ti_4GaN_3$	10.25	10.23	1.00
$\beta-Ti_4GaN_3$	10.33	10.32	1.00



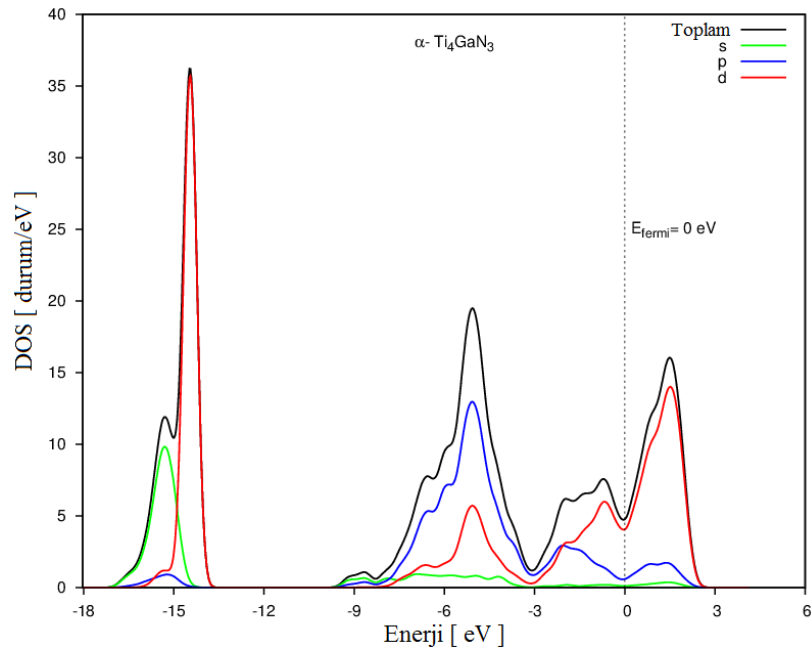
Şekil 3.6. Ti_2GaN için kısmi durum yoğunluğu eğrileri.



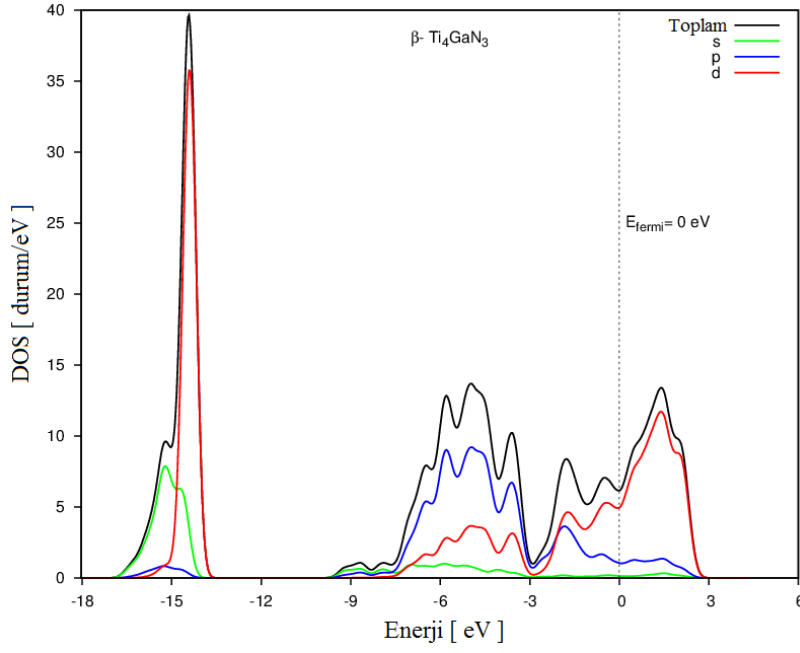
Şekil 3.7. $\alpha\text{-Ti}_3\text{GaN}_2$ için kısmi durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 3.8. β -Ti₃GaN₂ için kısmi durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 3.9. α -Ti₄GaN₃ için kısmi durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 3.10. β -Ti₄GaN₃ için kısmi durum yoğunluğu eğrileri.

3.2.3. Elastik özellikler

$Ti_{n+1}GaN_n$ bileşikleri için “zor-zorlama” metodu kullanılarak elastik sabitler hesaplandı. İncelenen tüm bileşik ve fazların sıfır sıcaklık ve sıfır basınç altında Bölüm 2.11’de verilen mekanik kararlılık şartlarını sağladığı görüldü.

Tek kristal elastik sabitlerinden elde edilen polikristal (makro yapı) elastik modülleri Çizelge 3.6’da sunuldu. Ti₂GaN bileşiği için hesaplanan elastik sabitleri ile diğer teorik [2, 7] çalışmaların uyum içinde olduğu görüldü.

Diğer fazlar için Çizelge 3.6’da sunulan elastik sabitleri ile karşılaştırılabilecek deneysel veya teorik veri bulunmadığından, hesaplanan bu değerler gelecekte yapılacak araştırmalar için bir referans niteliğindedir.

Çizelge 3.6. $Ti_{n+1}GaN_n$ için hesaplanan elastik sabitleri (C_{ij} , GPa) değerleri.

Malzeme	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
Ti_2GaN	299.90	77.28	91.83	275.80	126.22
	297 ^[2]	83 ^[2]	91 ^[2]	273 ^[2]	119 ^[2]
	296 ^[7]	84 ^[7]	92 ^[7]	275 ^[7]	119 ^[7]
α - Ti_3GaN_2	337.49	82.80	123.64	308.25	133.98
β - Ti_3GaN_2	344.21	91.85	99.73	334.66	110.46
α - Ti_4GaN_3	401.37	103.38	108.72	357.78	154.70
β - Ti_4GaN_3	400.00	100.49	101.01	389.62	117.96

Çizelge 3.6'da sunulan α - Ti_4GaN_3 bileşiğinin C_{11} , C_{12} ve C_{44} elastik sabitleri, diğer bileşiklerin değerlerinden büyüktür. Ayrıca $Ti_{n+1}GaN_n$ bileşiklerinin tümü için; $C_{11} > C_{33}$ olduğundan, [1010] ve [0110] yönleri boyunca sıkıştırılmazlık [0001] yönüne göre daha güçlüdür. Diğer bir ifadeyle [1010] ve [0110] bağlama gücü [0001] yönüne göre daha güçlüdür [112].

Voigt-Reuss-Hill (VRH) [82] yaklaşımından elde edilen polikristal bulk modülü ve izotropik Shear (Kayma) modüllerinden diğer polikristal elastik özellikler (Young modülü, Poisson oranı) hesaplandı ve Çizelge 3.7'de verildi.

Kayma (shear) modülü plastik deformasyona karşı direnci gösterirken, Bulk modülü kırılma noktasına olan mesafeyi belirtir. α - Ti_4GaN_3 bileşiği en yüksek bulk ve modülüne sahiptir. Bir malzemede, Young's modülü arttıkça kovalent karakter de artar [83]. Böylece, tüm fazlar arasında α - Ti_4GaN_3 bileşiğinin kovalent karakteri daha baskındır.

Genel olarak, Poisson oranı Kovalent materyaller için 0,1 ve iyonik materyaller için 0,25 dir. Bu bileşikler için ortalama Poisson oranı 0.22 civarında olduğundan, atomik bağlanmada iyonik karakter daha baskındır. Poisson oranı aynı zamanda bağlanma kuvvetlerinin karakteristiğini de gösterir.

B/G oranı sertlik için önemli bir kriterdir ve bu değer 1.75'den küçükse malzeme gevrek (kırılgan), yüksek ise sünektir. Buna göre, $Ti_{n+1}GaN_n$ bileşiklerinin B/G oranlarının tümü 1.75'den küçük olduğundan, incelenen bileşikler kırılgandır.

$Ti_{n+1}GaN_n$ bileşiklerinin Eş. 2.10'dan hesaplanan sertlik (H_V) değerleri Çizelge 3.7'de listelenmiştir. Çizelge 3.7'de gösterildiği gibi incelenen tüm bileşikler sert malzemelerdir ($H_V > 10$ GPa). En kararlı yapı olan α - Ti_4GaN_3 bileşiği en serttir.

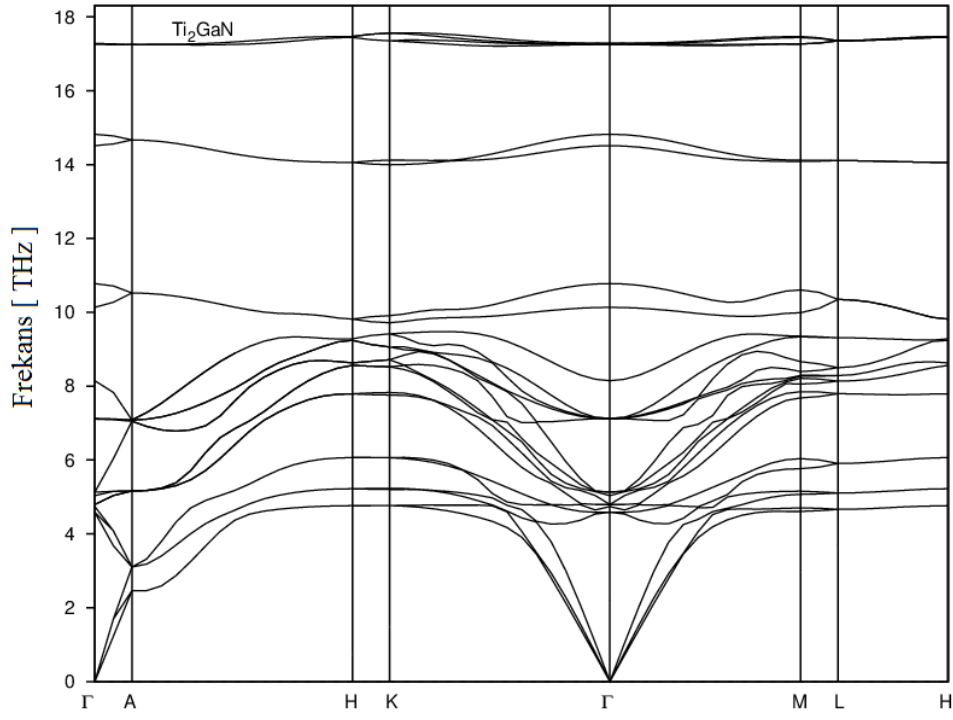
Çizelge 3. 7. $Ti_{n+1}GaN_n$ bileşikleri için hesaplanan Bulk modülü (B, GPa), Kayma modülü (G, GPa), Young's modülü (E, GPa), Poisson's oranı (ν), ve Sertlik (H_V , GPa) değerler.

Malzeme	B	G	E	B/G	ν	H_V
Ti_2GaN	155.25	113.04	272.90	1.37	0.21	18.93
	155 ^[14]	109 ^[14]	266 ^[14]	1.42 ^[14]	0.21 ^[14]	
	156 ^[17]	108 ^[17]	264 ^[17]	1.44 ^[17]	0.22 ^[17]	
α - Ti_3GaN_2	182.57	121.25	297.82	1.51	0.23	17.51
β - Ti_3GaN_2	178.44	118.02	290.10	1.51	0.23	17.09
α - Ti_4GaN_3	200.03	147.34	354.90	1.36	0.20	22.95
β - Ti_4GaN_3	199.38	135.41	331.23	1.47	0.22	19.46

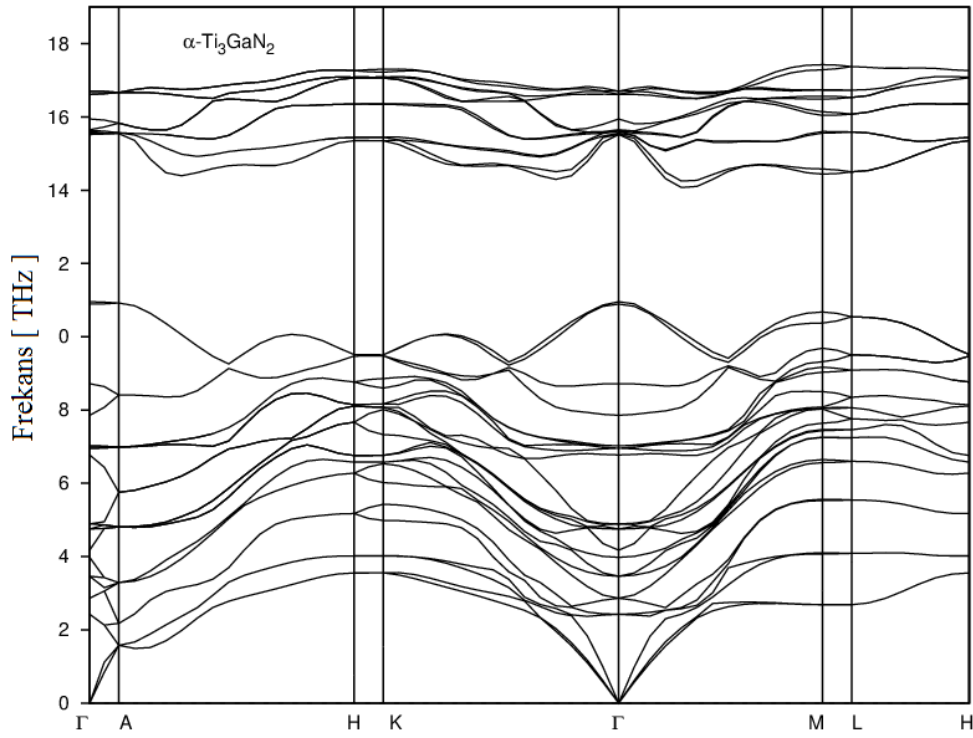
3.2.4. Titreşimsel özellikler

$Ti_{n+1}GaN_n$ bileşiklerinin fonon dağılım eğrileri, CASTEP program paketinin uygulamalarından olan “sonlu yer değiştirme” [90] kullanılarak hesaplanmıştır.

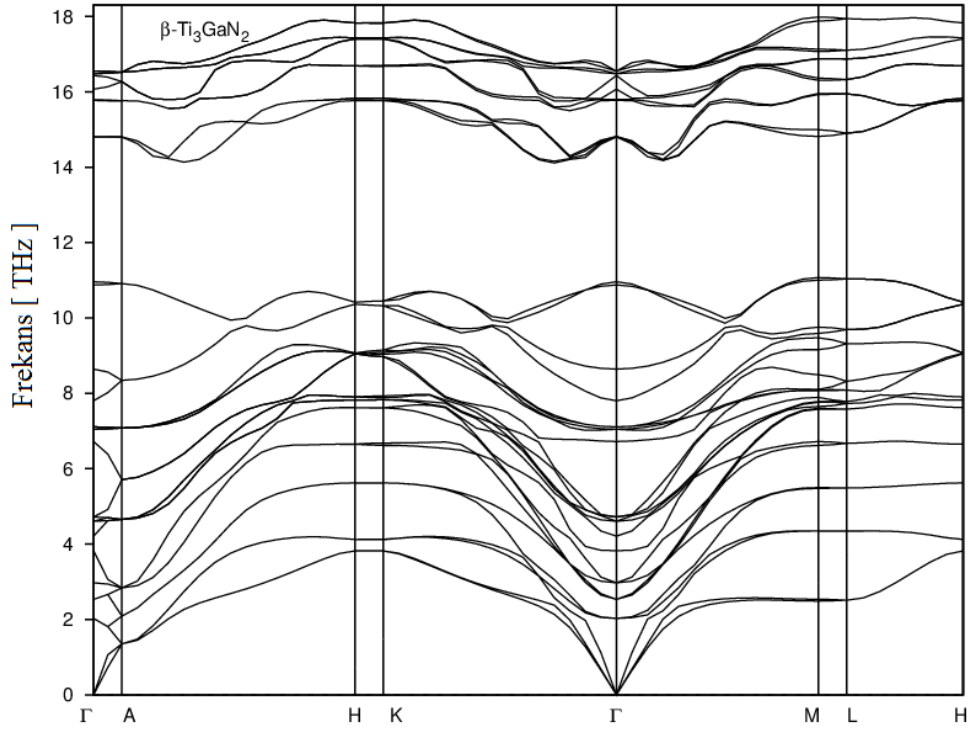
Bu bileşikler için yüksek simetri yönlerinde $2 \times 2 \times 2$ süper hücreler kuruldu. Yüksek simetri yönlerinde karşılık gelen fonon dağılım eğrileri Şekil 3.11-3.12-3.13-3.14 ve 3.15'de verilmiştir. Hesaplanan fonon dağılım eğrilerinde negatif frekans değerlerinin olmaması bu bileşiklerin dinamik olarak kararlı olduğunu gösterir. Sunulan bu değerleri karşılaştırabilecek deneysel veya teorik veri bulunmadığından, bu çalışma referans niteliğindedir.



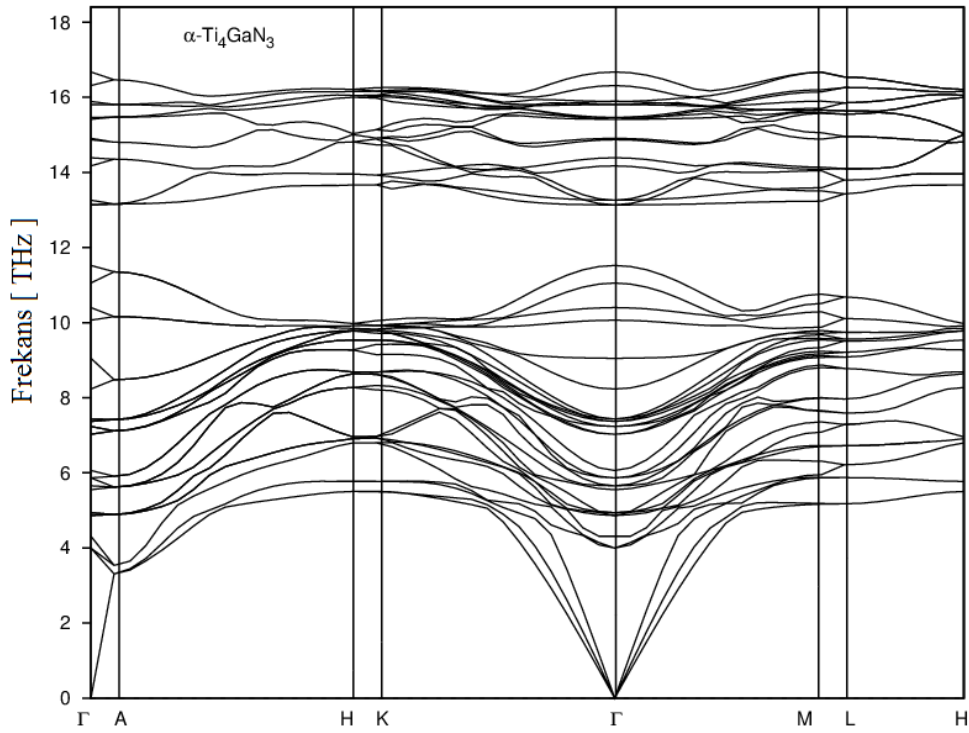
Şekil 3.11. Ti_2GaN bileşiğinin Fonon dağılım eğrisi.



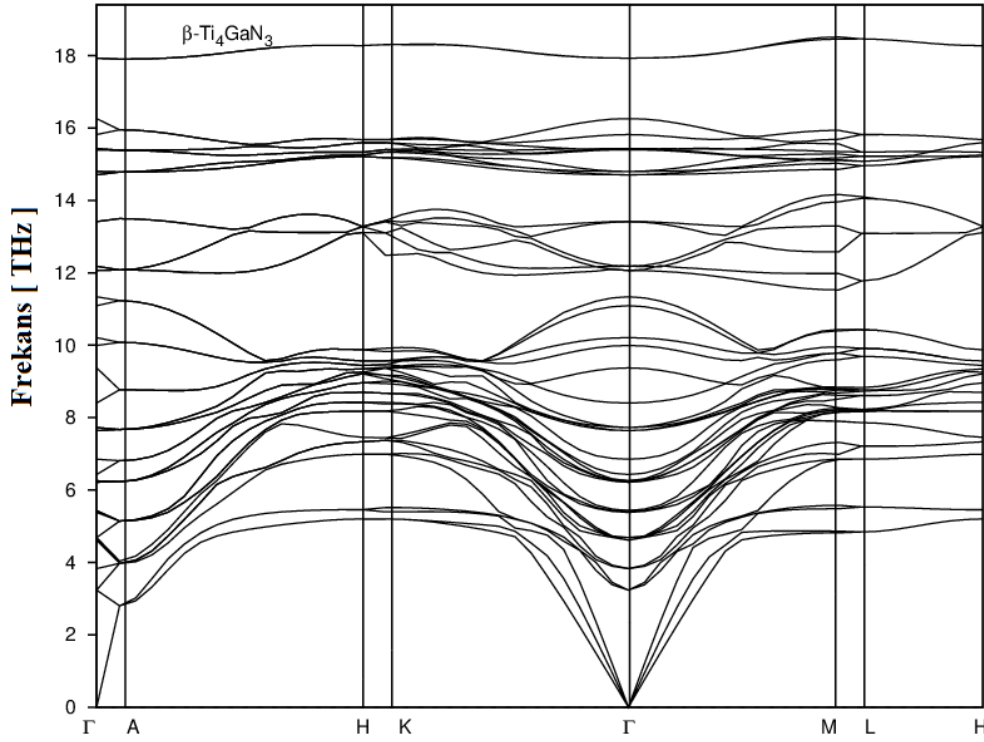
Şekil 3.12. $\alpha-Ti_3GaN_2$ bileşiğinin Fonon dağılım eğrisi.



Şekil 3.13. $\beta\text{-Ti}_3\text{GaN}_2$ bileşiğinin Fonon dağılım eğrisi.



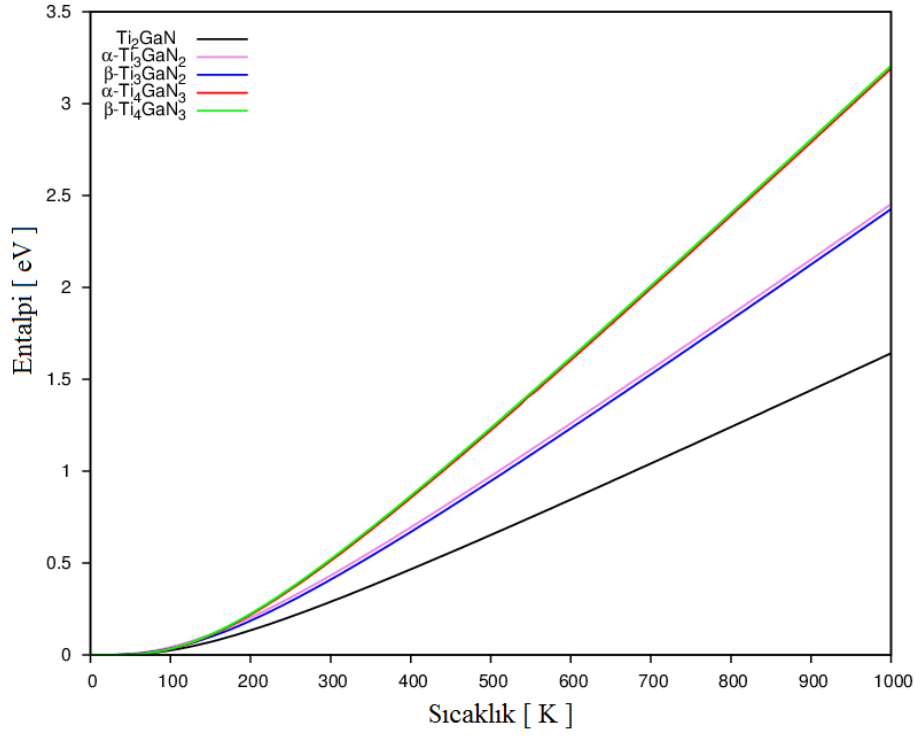
Şekil 3.14. $\alpha\text{-Ti}_4\text{GaN}_3$ bileşiğinin Fonon dağılım eğrisi.



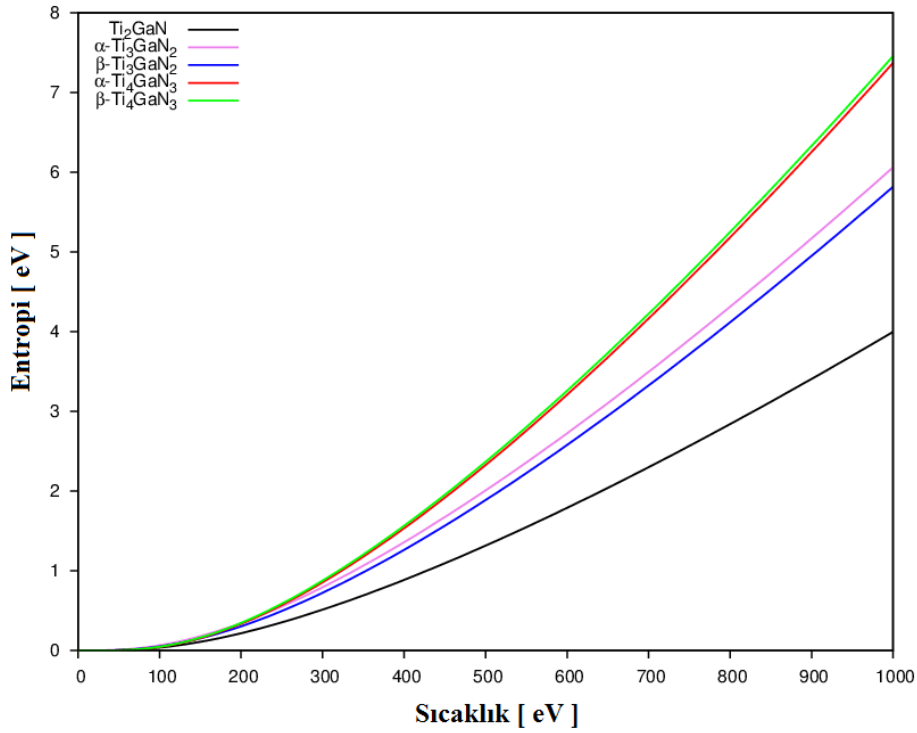
Şekil 3.15. β -Ti₄GaN₃ bileşiğinin Fonon dağılım eğrisi.

3.3.5. Termodinamik özellikler

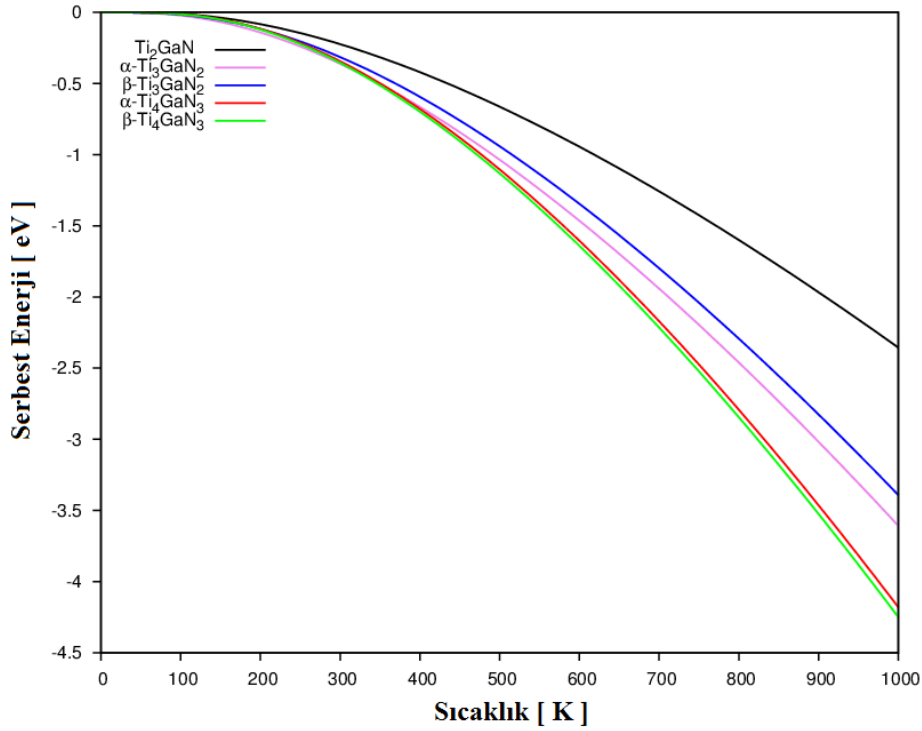
Kristallerin termodinamik özellikleri fononlar yardımıyla yarı-harmonik (quasiharmonik) yaklaşım kullanılarak deneylere yakın ölçüde hesaplanabilir. Ti_{n+1}GaN_n bileşiklerinin termodinamik özellikler (entalpi, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi), Bölüm 2.13.3'de verilen ifadeler kullanılarak hesaplandı ve elde edilen sonuçlar grafiksel olarak Şekil 3.16-3.17-3.18-3.19'da sırasıyla verildi.



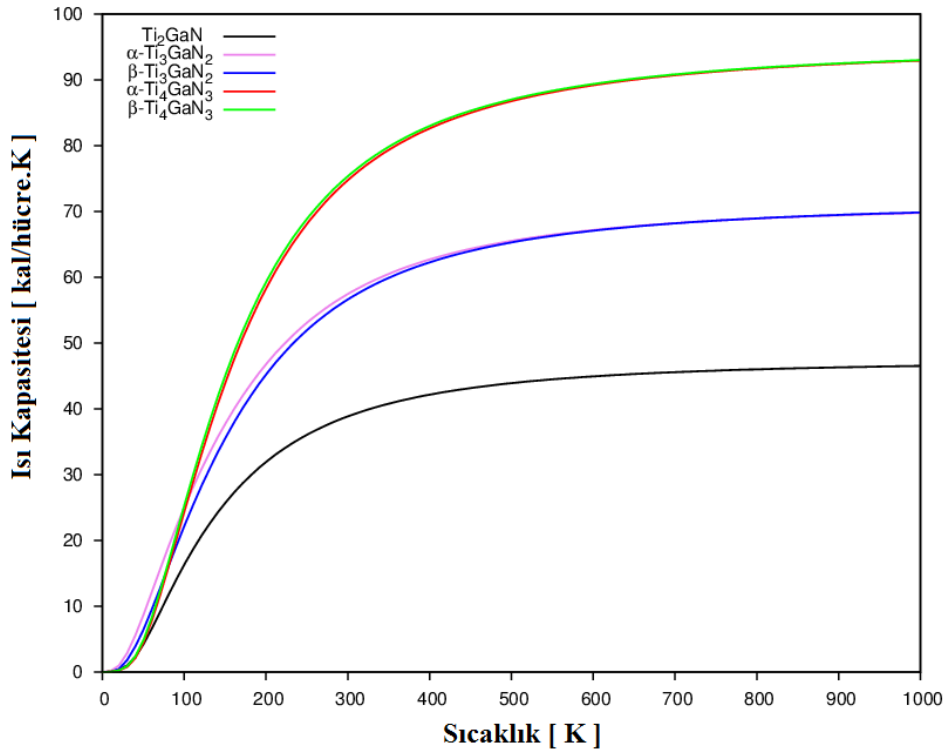
Şekil 3.16. $Ti_{n+1}Ga_n$ bileşiklerinin sıcaklığa göre entalpi değişim eğrileri.



Şekil 3.17. $Ti_{n+1}Ga_n$ bileşiklerinin sıcaklığa göre entropi değişim eğrileri.



Şekil 3.18. $Ti_{n+1}GaN_n$ bileşiklerinin sıcaklığa göre serbest enerji değişim eğrileri.



Şekil 3.19. $Ti_{n+1}GaN_n$ bileşiklerinin sıcaklığa göre ısı kapasitesi değişim eğrileri.

Serbest enerji ve entropi eğrileri, incelenen sıcaklık aralığında beklenen davranışları sergilemektedir. Sıcaklık artışı ile serbest enerji azalırken, entropi artmaktadır. Bu davranış,

iç enerji ve entropinin sıcaklık ile artışından kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu durum serbest enerjide azalmaya neden olmaktadır. Serbest enerjideki bu durum, incelenen sıcaklık aralığında termodinamik olarak kararlı olduğunu göstermektedir.

200 K üzerinde serbest enerji artan sıcaklıkla birlikte yavaş yavaş azalmaktadır ve sıcaklık ile çarpılan entropi değeri sıcaklıktaki artışla birlikte hızlı bir yükseliş göstermektedir. Bu artış sıcaklık ve entalpi değişimi için lineer olarak artan bir ilişkiyi göstermektedir. Artan sıcaklık karşısında entropi, entalpi ve serbest enerji için değişim oranı en yüksekten en düşüğe göre sırasıyla şu şekilde sıralanabilir: β -Ti₄GaN₃, α -Ti₄GaN₃, α -Ti₃GaN₂, β -Ti₃GaN₂, Ti₂GaN.

Şekil 3.19'dan anlaşılacağı üzere C_v $T < 400$ K sıcaklık karşısında hızlıca artmakta ve aynı zamanda $T > 400$ K karşısında yavaşça artmaktadır. Isı kapasitesi, yüksek sıcaklıklarda Dulong-Petit limiti ($\approx 3nR$) olarak bilinen sabite yaklaşmaktadır. Burada; n birim hücredeki atom sayısını, R ise ideal gaz sabitidir. İncelenen yapıların birim hücrelerindeki atom sayıları birbirinden farklı olduğundan, Dulong-Petit limitinde ısı kapasitesi eğrileri farklılık göstermektedir.

3.3. Pd₃X Alaşımlarının Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşimsel Özellikleri

Elektronik, elastik, örgü dinamiği ve termodinamik özellikler katılar için önemli özelliklerdir. Şimdiye kadar bu alaşımların yapısal özellikleri hakkında az sayıda teorik [46, 56, 114] ve deneysel [48, 50-53, 115, 116] çalışmalar yapılmıştır. Bununla birlikte, elastik ve bazı mekanik özellikleri hakkında da birkaç teorik [46, 56, 114, 117] çalışmalar yapılmıştır. Bu tez çalışmasında amacımız, Pd₃X alaşımlarının yapısal, elektronik, mekanik, termodinamik ve titreşimsel özellikleri ayrıntılı olarak incelemektir.

3.3.1. Yapısal özellikler

Bu çalışmada, hekzagonal Ni₃Ti-tip (D0₂₄, P6₃/mmc, uzay grubu: 194) ve kübik Cu₃Au (L1₂, Pm3m, uzay grubu: 221) yapıları incelendi. Pd₃X (X= Ti, Zr, Hf) alaşımları optimize ederken, örgü geometrisi ve iyonik konumları tamamen serbest bırakarak (ISIF =3) optimize edildi. Optimizasyon sonucunda elde edilen örgü parametreleri ile diğer teorik ve deneysel değerler Çizelge 3.8'de listelendi.

Çizelge 3.8. Pd₃X (X= Ti, Zr, Hf) alaşımları için hesaplanan örgü sabitleri (a ve c, Å) ve oluşum enerjisi (ΔH_f , kJ/atom).

Malzeme			a	c	ΔH_f
Pd ₃ Ti (D0 ₂₄)	Bu çalışma	GGA	5.540	9.041	-64.80
	Teorik ^[40]	GGA	5.555	9.063	-62.90
	Deneysel ^[29]		5.489	8.964	
	Deneysel ^[30]		5.489	8.614	
	Deneysel ^[31]		5.489	8.964	
	Deneysel ^[39]				-65.00
	Deneysel ^[51]				-50.70
Pd ₃ Ti (L1 ₂)	Bu çalışma	GGA	3.940		-62.43
	Teorik ^[40]	GGA	3.926		
	Deneysel ^[32]		3.820		
Pd ₃ Zr (D0 ₂₄)	Bu çalışma	GGA	5.68	9.33	-80.83
	Deneysel ^[39]				-84.40
	Deneysel ^[51]				-82.80
	Teorik ^[42]	GGA	5.636	9.275	-84.41
	Teorik ^[43]	GGA	5.667	9.321	-80.80
	Deneysel ^[52]		5.612	9.235	
Pd ₃ Zr (L1 ₂)	Bu çalışma	GGA	4.03		-78.15
	Teorik ^[43]	GGA	4.01		-78.20
Pd ₃ Hf (D0 ₂₄)	Bu çalışma	GGA	5.64	9.27	-88.32
	Deneysel ^[39]				-88.50
	Deneysel ^[51]				-100.10
Pd ₃ Hf (L1 ₂)	Bu çalışma	GGA	4.01		-85.87

Çizelge 1'den görüldüğü gibi D0₂₄ ve L1₂ yapıları için bulunan örgü parametreleri, teorik değerler ile iyi bir uyum sergilemektedir [46, 56, 114]. Fakat D0₂₄ yapısındaki Pd₃X (X= Ti, Zr, Hf) ile daha önce diğer araştırmacılar tarafından deneysel olarak elde edilen örgü parametreleri [48, 50-53, 115, 116] arasında %0,9 ile %1,2 civarında ortalama sapma bulunmaktadır. Bu sapmaların deneyde kullanılan Pd-Ti sisteminin 450°C'de buhar faz biriktirme [118] yöntemi ile D0₂₄ yapısında ince film olarak hazırlanmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca bazı sapmalar, iyi bilindiği gibi GGA kullanılan hesaplamaların örgü parametrelerini olduğundan fazla tahmin edilmesinden de kaynaklanabilir.

Pd₃X (X= Ti, Zr, Hf) alaşımların her iki faz (D0₂₄, L1₂) için hesaplanan oluşum enerjileri de Çizelge 3.8'de listelenmiştir. Görülmektedir ki, Pd₃X'in tüm oluşum enerjileri negatiftir. Bu değerler, incelenen tüm alaşımların termodinamiksel kararlı faz olarak daha kolay sentezlenebileceğine işaret etmektedir. Kübik L1₂ tip yapının oluşum enerjisi, D0₂₄ tip yapınıninkinden biraz yüksektir. Bu sonuç, Pd₃X(X= Ti, Zr ve Hf)'in kübik L1₂ tip yapısının [56]'da verildiği gibi yarı kararlı faz olarak var olabileceğinin göstergesidir. Çizelge 3.8'den

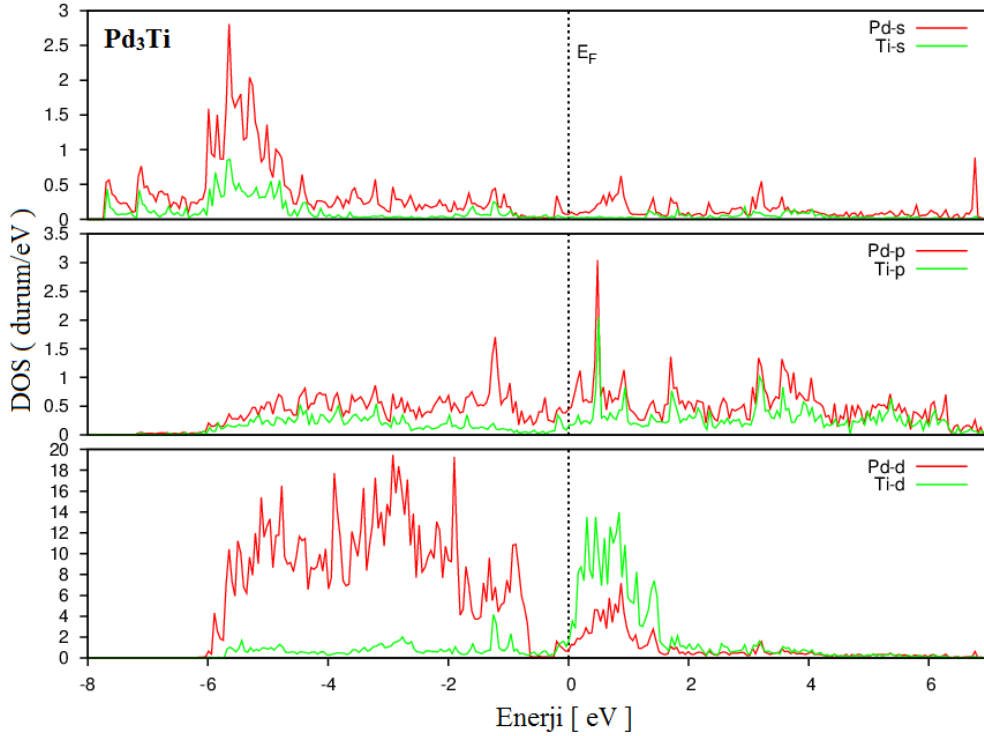
de görülebileceği gibi, incelenen alaşımlar arasında diğerlerine göre en kararlı olan Pd_3Hf alaşımıdır.

3.3.2. Elektronik özellikler

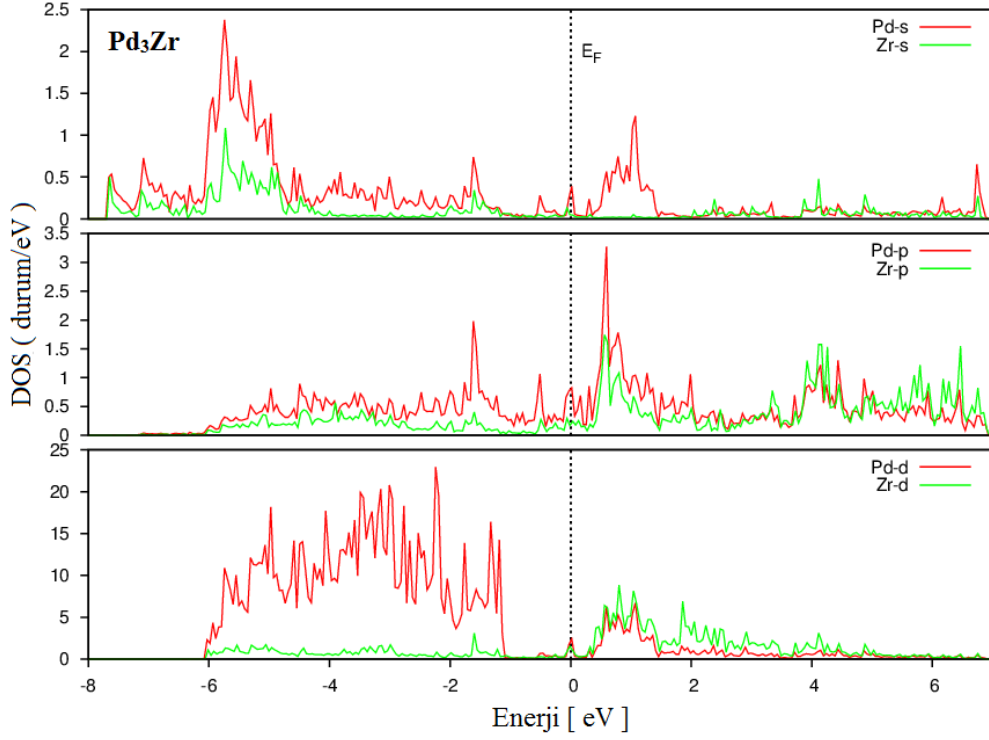
Pd_3X ($\text{X} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) alaşımlarının DO_{24} yapısında denge konumunda hesaplanan örgü sabitleri kullanılarak hesaplanan, yüksek simetri yönlerine karşılık gelen elektronik bant yapıları ve kısmi durum yoğunluğu (PDOS) hesaplandı. Bu alaşımlar için hesaplanan PDOS eğrileri Şekil 3.20-3.21-3.22’de verildi. Fermi seviyesi sıfır olarak alındı. Fermi seviyesindeki elektron sayısı sıfırdan farklı olduğundan, bu alaşımlar metalik karakter göstermektedir.

Kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden, -8 eV ’den 0 eV ’ye kadar olan enerji bölgesinde, baskın olarak Pd-d orbitali ile az miktarda X-d orbitali vardır.

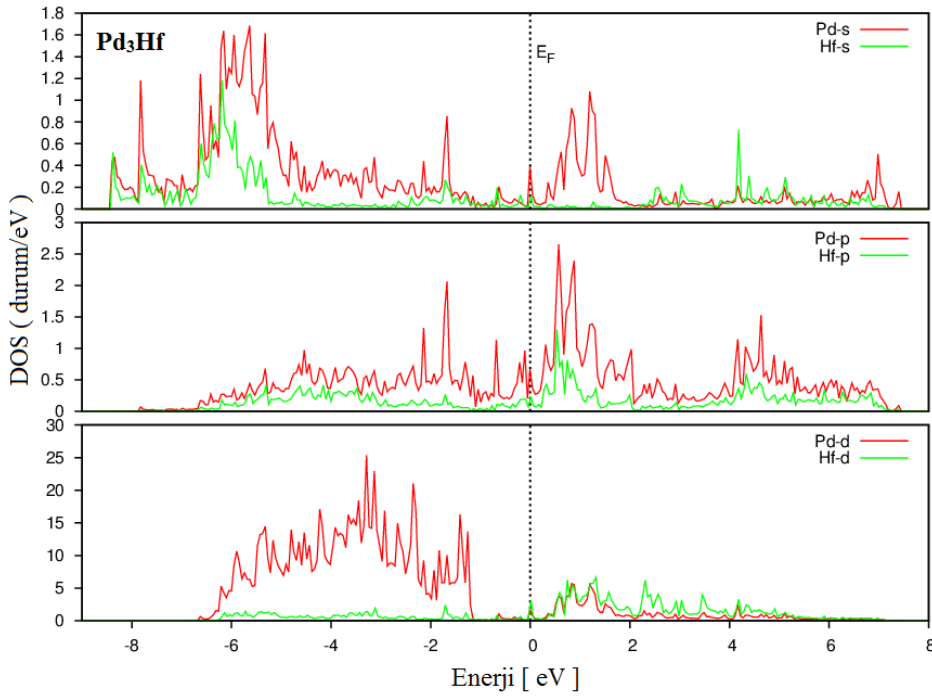
Pd_3X ’in PDOS eğrilerinden, -8 eV ’den -7 eV ’ye kadar olan enerji bölgesinde, Pd ve X’in s-p orbitalleri arasında kuvvetli bir hibritleşmenin olduğu görülmüştür. Bu hibritleşme, Pd ve X atomları arasında kovalent etkileşmelerin varlığını işaret eder.



Şekil 3.20. Pd_3Ti için kısmi durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 3.21. Pd₃Zr için kısmi durum yoğunluğu eğrileri.

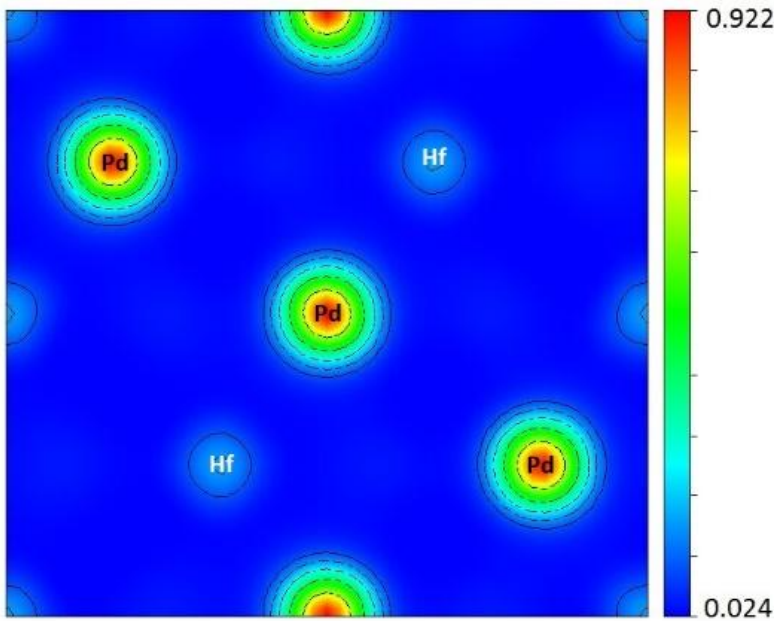


Şekil 3.22. Pd₃Zr için kısmi durum yoğunluğu eğrileri.

Şekil 3.21 ve 3.22'den de görebileceğimiz gibi, Pd₃Zr ve Pd₃Hf'nin Fermi seviyesi doğrudan derin vadide (pseudo-gap) yer alır. Bu çalışmada sunduğumuz sonuçlar, X. Bai [114] tarafından yapılan sunulan çalışmanın sonuçları ile uyumludur. Pd₃Ti için iletim bandındaki

görülen pik, baskın olarak Ti-d orbitalinden kaynaklanırken, Pd-d orbitalinden de küçük bir katkıda söz konusudur. Pd₃Hf ve Pd₃Zr için iletim bandındaki görülen pik ise, Pd-d ve Zr ve Hf-d orbitallerinden neredeyse eşit miktarda gelen katkılardan oluşur.

Pd₃X(X= Ti, Zr, Hf) alaşımlarının bağlanma mekanizmasını daha iyi anlamak için, Şekil 2’de gösterildiği gibi (110) düzleminin yük yoğunluğu dağılımı hesaplanmıştır. Pd₃X(X= Ti, Zr, Hf) için bu grafikler çok benzer olduğu için, sadece Pd₃Ti alaşımının eğrisi sunulmuştur. Yük yoğunluğu grafiği incelendiğinde, Pd ve X atomları arasındaki yük yoğunluğu dağılım haritası bazı kovalent bağlarla birlikte ağırlıklı olarak iyonik bağ sergilemektedir. Yük yoğunluğunun haritası açıkça göstermektedir ki; Pd’den X’e net bir yük transferi söz konusudur, çünkü X, Pd’den daha elektronegatifdir. Pd₃X’ler için elde edilen yük yoğunlukları, sunulan PDOS eğrileri ve Poisson oranı değerleri ile iyi bir uyum göstermektedir.



Şekil 3.23. Pd₃Hf alaşımının (110) yüzeyi için yük yoğunluğu haritası.

3.3.3. Elastik özellikler

Pd₃X (X= Ti, Zr, Hf) alaşımları için “zor-zorlama” metodu kullanılarak hesaplanan elastik sabitler Çizelge 3.9’da verildi. Kübik (L1₂) ve hekzagonal (D0₂₄)fazda incelenen tüm alaşımlar için, sıfır sıcaklık ve sıfır basınç altında Bölüm 2.11’de verilen mekanik kararlılık şartlarını sağladığı görüldü. Bu sonuçlar, Pd₃X (X= Ti, Zr, Hf) alaşımlarının her iki yapıda

kararlı olduğunu gösterir. Çizelge 3.9’da listelenen elastik sabitleri, Pd₃X (X= Ti, Zr, Hf)’in incelendiği diğer teorik çalışmalardaki [48, 56, 114, 117] değerlere yakındır.

İncelenen mekaniksel özelliklerden olan, Bulk modülü (B), Poisson oranı (ν), Young modülü (E) ve G/B oranları için elde edilen sonuçlar Çizelge 3.9’da listelenmiştir.

Çizelge 3. 9. Pd₃X (X= Ti, Zr, Hf) alaşımları için hesaplanan elastik sabitleri (C_{ij}, GPa), bulk modülü (B, GPa), isotropik kayma modülü (G, GPa), G/B oranı, Young's modülü (E, GPa) ve Poisson's oranı (ν) değerleri.

Malzeme		C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	B	G	G/B	E	ν
Pd ₃ Ti (D0 ₂₄)	Bu çalışma	317.7	123.3	114.6	321.2	73.6	184.9	88.2	0.48	228.2	0.29
	Teorik ^[40]	306.4	124.6	112.7	317.8	71.0	181.2	80.3		209.9	0.31
	Teorik ^[57]	331.1	110.3	65.5	334.8	66.4					
Pd ₃ Ti (L1 ₂)	Bu çalışma	261.6	136.7			105.3	178.4	85.3	0.48	220.6	0.29
Pd ₃ Zr (D0 ₂₄)	Bu çalışma	302.6	119.2	111.3	307.7	72.0	177.4	84.4	0.47	218.7	0.29
	Teorik ^[43]	268	90	99	305	70					
	Teorik ^[42]	334.2	139.1	157.9	390.6	75.5	218.8	89.1	0.41	235.2	
	Teorik ^[57]	352.4	118.9	89.8	405.3	87.1					
Pd ₃ Zr (L1 ₂)	Teorik	219.9	145.4			89.1	170.3	62.8	0.37	167.1	0.33
Pd ₃ Hf (D0 ₂₄)	Bu çalışma	317.3	126.6	117.2	321.6	74.0	186.4	87.5	0.47	227.0	0.30
	Teorik ^[57]	341.5	113.4	74.8	365.1	75.8					
Pd ₃ Hf (L1 ₂)	Bu çalışma	231.5	154.0			94.0	179.0	65.9	0.37	176.1	0.34

Hesaplanan Bulk modülü (B) değerleri sıralaması, B (Pd_3Hf) $>$ B (Pd_3Ti) $>$ B (Pd_3Zr) şeklindedir. Bulk modülünün en yüksek değeri (186.4 GPa), Pd_3Hf 'nin D0_{24} yapısı için elde edilmiştir. Ayrıca, Pd_3X alaşımları arasında en düşük Bulk modülüne Pd_3Zr sahip olduğundan, en yüksek sıkıştırılabilirliğe sahip olan'dır. Bulk modülü, atomlar arası ortalama bağ şiddetinin ölçüsü olarak kullanılabilirdiği [119] için, Pd_3Zr 'deki bağ şiddetinin zayıflığı ile tutarlıdır. Genel olarak Pd_3Ti ve Pd_3Zr 'nin D0_{24} yapısı için elde edilen Bulk modülleri, teorik sonuçlar [46, 56] ile uyum içerisindedir. Ne yazık ki, Pd_3Hf için mevcut sonuçlarımızı karşılaştırmak için hiçbir deneysel veya teorik veri yoktur.

Pd_3X ($\text{X} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$)'in D0_{24} yapısı için hesaplanan Kayma (Shear) modülü değerleri, sırasıyla 88.2, 84.4 ve 87.5 GPa'dır. Ayrıca, L1_2 yapısı için sırasıyla 85.3, 62.8, 65.9 GPa'dır.

Pd_3Ti ve Pd_3Hf için Young's modülü değerleri, D0_{24} yapısı için neredeyse aynıdır. Fakat L1_2 yapısı için Pd_3Ti 'nin Young's modülü değeri, Pd_3Zr ve Pd_3Hf 'nin değerlerine nispeten daha yüksektir.

Pd_3X ($\text{X} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) alaşımlarının Poisson oranları; D0_{24} yapısı için 0.29, 0.29, 0.30 ve L1_2 yapısı için 0.29, 0.33, 0.34 olarak elde edildi. Elde edilen bu değerler, atomik bağlanmada iyonik karakterin baskın olduğunu gösterir. Ayrıca, her iki faz için elde edilen G/B oranlarının 0.5'den küçük olması iyonik karakterin baskın olduğu destekler ($G/B \approx 1.1$ ise kovalent, $G/B \approx 0.6$ ise iyonik) [85].

B/G oranı sertlik için önemli bir kriterdir ve bu değer 1.75'den küçükse malzeme gevrek (kırılgan), yüksek ise sünektir. Buna göre, Pd_3X ($\text{X} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) alaşımlarının B/G oranlarının tümü 1.75'den büyük olduğundan, incelenen alaşımlar sünektir.

Tüm alaşımlar için hesaplanan elastik anizotropi değerleri Çizelge 3.10'da verildi. İncelenen tüm alaşımların A_3 değerleri 1 olduğundan, $\{001\}$ kayma düzleminde Pd_3X ($\text{X} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) alaşımları izotropiktir. Buna karşın, $\{100\}$ ve $\{010\}$ kayma düzlemlerinin A_1 ve A_2 değerleri 1'den çok farklıdır. Ayrıca, L1_2 yapısının anizotropi faktörleri 1'den çok farklıdır ve Pd_3Hf alaşımı diğerlerinden daha büyük anizotropiye sahiptir.

Pd_3X ($\text{X} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) alaşımlarının E_3 . 2.10'dan hesaplanan sertlik (H_V) değerleri Çizelge 3.10'da listelenmiştir. Çizelge 3.10'de gösterildiği gibi hem D0_{24} hem de L1_2 yapılarında,

Pd₃Ti en yüksek sertliğe (10.92 ve 10.75 GPa) sahipken Pd₃Zr en düşük sertliğe (10.61 ve 6.62 GPa) sahiptir. Bundan dolayı, L₁₂ yapısındaki Pd₃Zr ve Pd₃Hf alaşımları hariç diğerlerinin nispeten sert malzemeler olduğunu gösterir. Pd₃Ti en yüksek G/B oranına sahip olmasından dolayı, Pd ve Ti arasında en güçlü yönelimli bağların olduğu söylenebilir.

Çizelge 3.10. Pd₃X (X= Ti, Zr, Hf) alaşımları için hesaplanan farklı düzlemlerde elastik anisotropi faktörleri (A₁, A₂ ve A₃) ve Sertlik (H_v, GPa) değerleri.

Malzeme		A ₁	A ₂	A ₃	H _v
Pd ₃ Ti (D0 ₂₄)	(GGA)	0.72	0.72	1.00	10.92
Pd ₃ Ti (L1 ₂)	(GGA)	1.32	1.32	1.32	10.75
Pd ₃ Zr (D0 ₂₄)	(GGA)	0.74	0.74	1.00	10.61
Pd ₃ Zr (L1 ₂)	(GGA)	1.47	1.47	1.47	6.62
Pd ₃ Hf (D0 ₂₄)	(GGA)	0.73	0.73	1.00	10.65
Pd ₃ Hf (L1 ₂)	(GGA)	1.48	1.48	1.48	6.75

3.3.4. Titreşimsel özellikler

D0₂₄ yapısındaki Pd₃X alaşımlarının fonon dağılım eğrileri, VASP5.2'den elde edilen atomlar arası kuvvet sabitleri kullanılarak PHONOPY kodu [105] ile hesaplanmıştır.

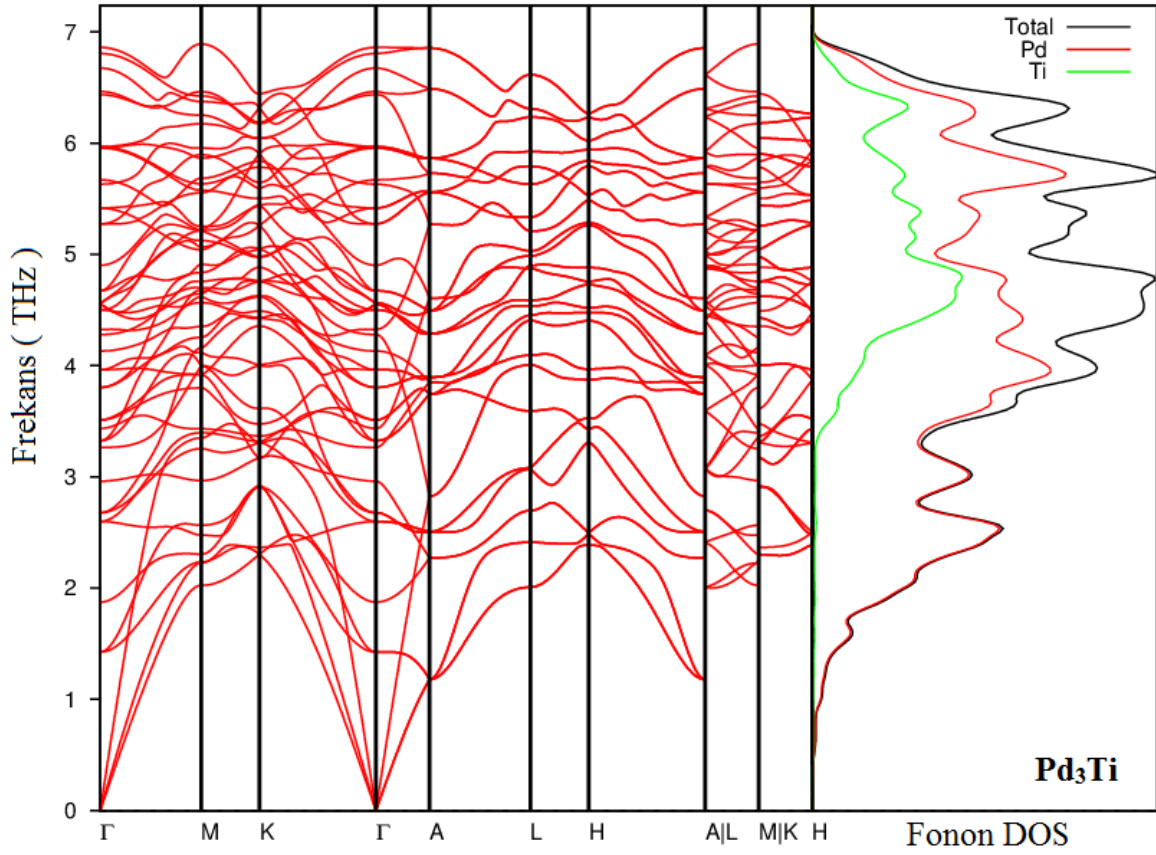
Bu programda D0₂₄ ve L1₂ yapılar için 2x2x2 süper hücreler kuruldu ve yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisine (DFPT) dayalı lineer tepki metodu ile kuvvet sabitleri hesaplandı [91, 96, 105, 106]. Bu kuvvet sabitleri kullanılarak fonon dağılım ve fonon durumlar yoğunluğu eğrileri yine aynı program yardımıyla hesaplandı.

Pd₃X (X= Ti, Zr, Hf) alaşımları için hesaplanan fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrileri yüksek simetri yönlerinde; D0₂₄ yapısı için Şekil 3.24-3.25-3.26'da ve L1₂ yapılar için EK-1'de verilmiştir. Ne yazık ki, sunulan bu değerleri karşılaştırabilecek deneysel ve teorik veri bulunmadığından gelecekte yapılacak araştırmalar için bir referans niteliğindedir.

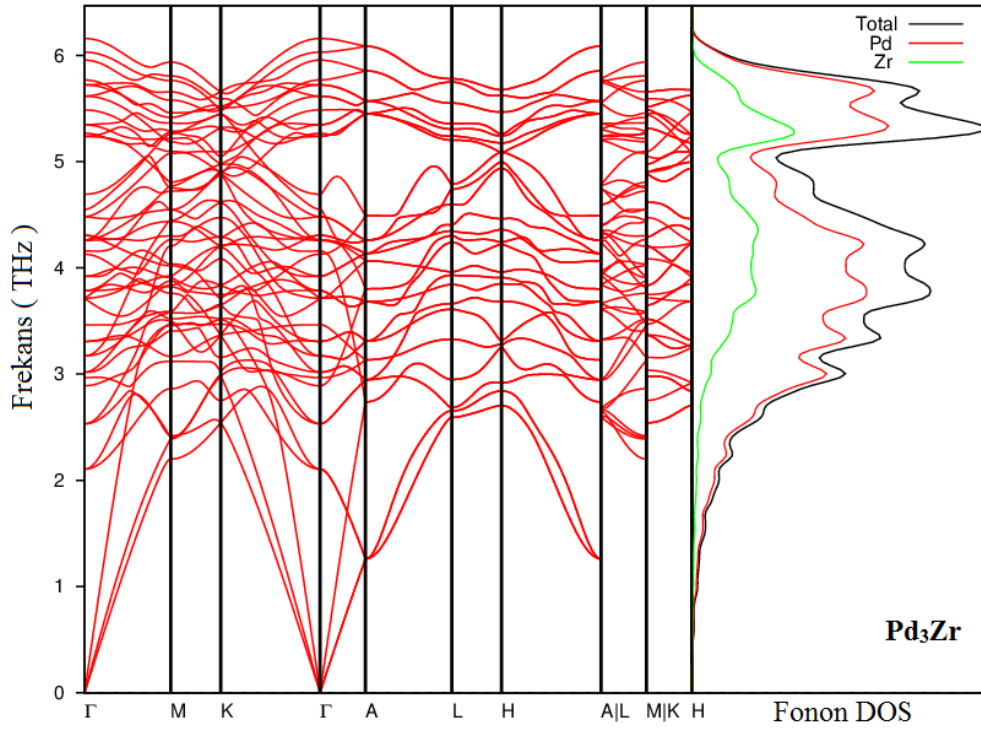
Hesaplanan fonon dağılım eğrilerinde negatif frekans değerlerinin olmaması bu alaşımların dinamik olarak kararlı olduğunu gösterir. D0₂₄ yapısının birim hücrelerinde 16 atom

bulduğundan, 3 akustik ve 45 optik dal olmak üzere toplam 48 fonon dalı gözlenmektedir. DO_{24} yapıda Pd_3X için, optik ve akustik dalları arasında belirgin bir fark gözlenmemiştir.

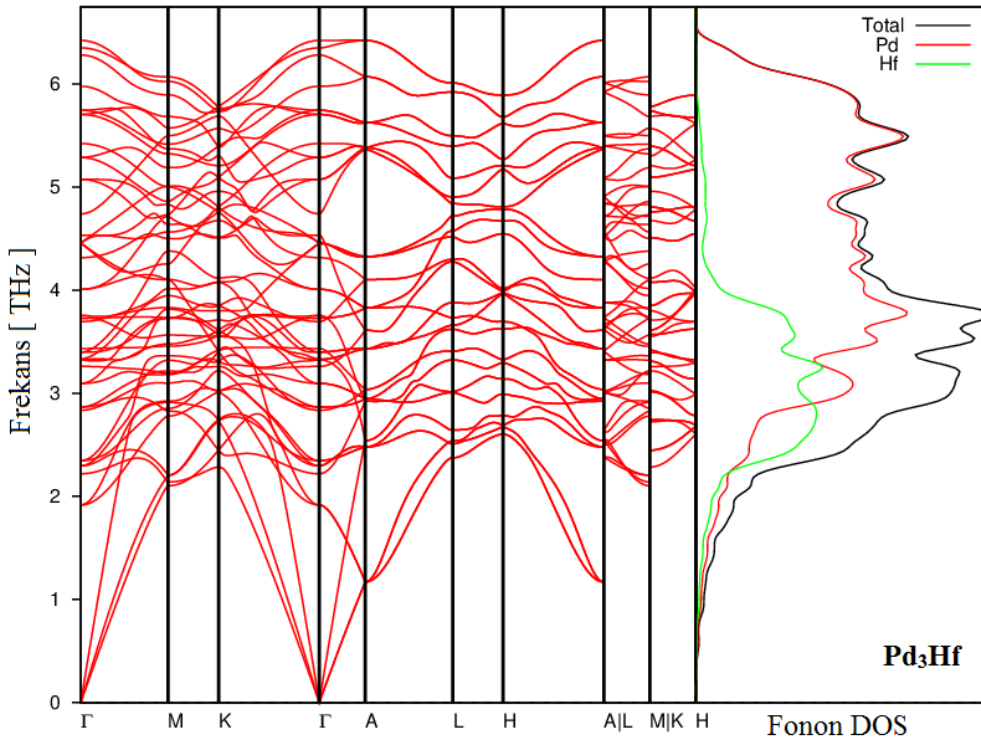
Akustik ve optik fonon dallarının birbirine çok yaklaşması, hatta optik dalların akustik içine girmesi ısı-taşıyıcı akustik modların saçılmasına ve termal iletkenliğin azalmasına sebep olur [120]. Pd_3X alaşımları için fonon dağılım eğrilerinde açıkça görüldüğü gibi, en alt optik dallar ile akustik dalların kuvvetli etkileşmesi termal iletkenliğin azalmasına neden olabilir.



Şekil 3.24. Pd_3Ti alaşımının Fonon dağılım ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 3.25. Pd₃Zr alaşımasının Fonon dağılım ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 3.26. Pd₃Hf alaşımasının Fonon dağılım ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.

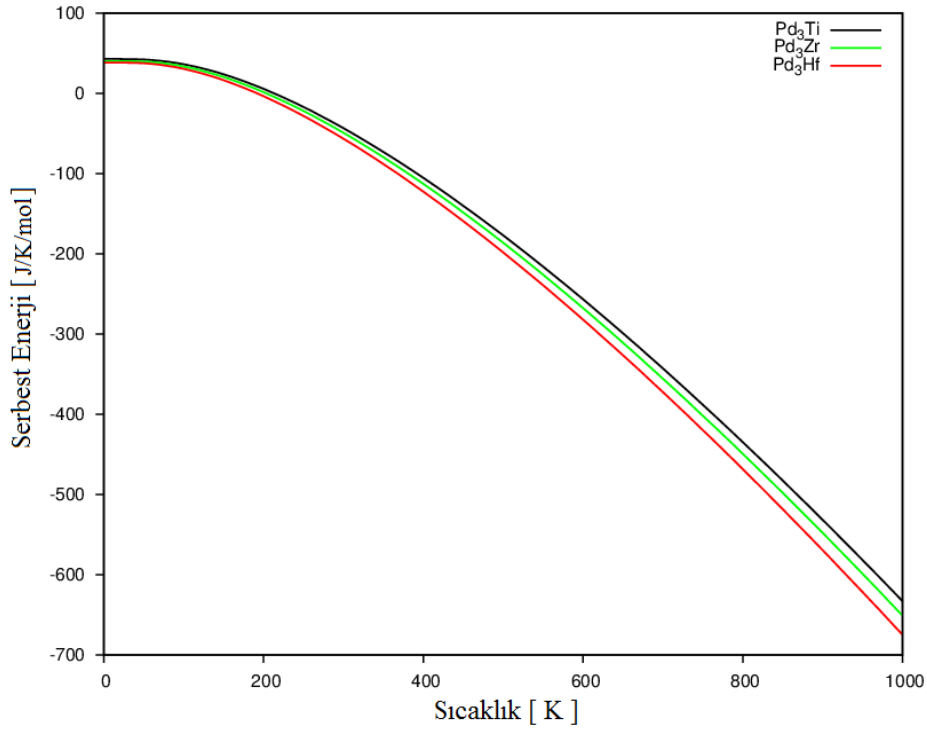
3.3.5. Termodinamik özellikler

Pd_3X alaşımının $D0_{24}$ yapısındaki termodinamik özellikler (iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi), Bölüm 2.13.3'de verilen yarı-harmonik yaklaşım (quasi-harmonik) ifadeleri kullanılarak hesaplandı ve elde edilen sonuçlar grafiksel olarak Şekil 3.27-3.28-3.2.29'da sırasıyla verildi.

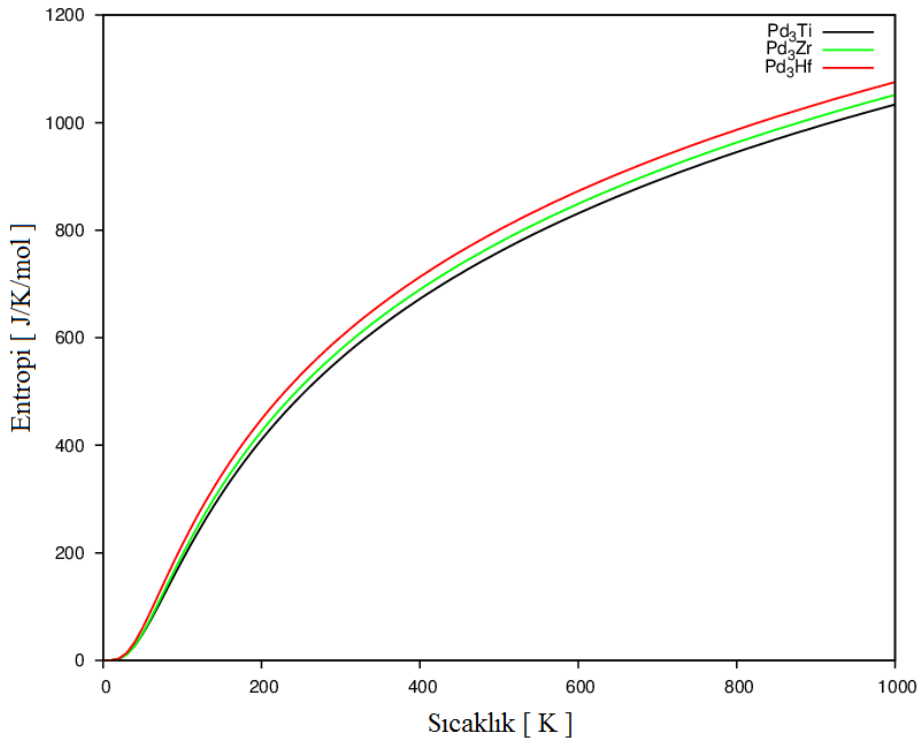
Serbest enerji ve entropi eğrileri, incelenen sıcaklık aralığında beklenen davranışları sergilemektedir. Sıcaklık artışı ile serbest enerji azalırken, entropi artmaktadır. Bu davranış, iç enerji ve entropinin sıcaklık ile artışından kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu durum serbest enerjide azalmaya neden olmaktadır. Serbest enerjideki bu durum, incelenen sıcaklık aralığında termodinamik olarak kararlı olduğunu göstermektedir.

Titreşim katkısı yüzünden, entropi eğrileri sıcaklık artışı ile keskin olarak artmaktadır. Artış oranı, Pd_3Hf ve Pd_3Zr 'ye kıyasla Pd_3Ti için kısmen yavaştır. Bu farklılık, düşük fonon frekanslarının yüksek miktardaki katkısından kaynaklanıyor olabilir [121].

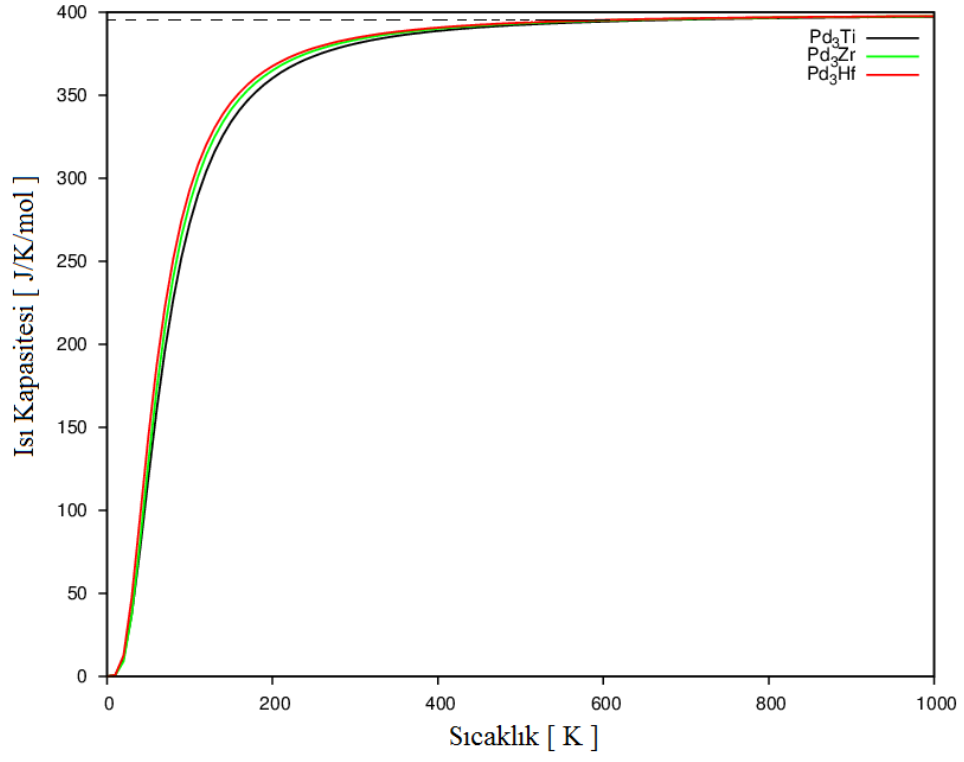
Hesaplanan ısı kapasitesi eğrilerine örgü titreşimlerinden gelen katkı; sıcaklık $T < 400$ iken ısı kapasitesinin sıcaklık ile çok hızlı bir şekilde arttığı ($\approx T^3$), sıcaklığın $T > 400$ iken ise ısı kapasitesinin sıcaklık ile yavaş arttığını ortaya koymaktadır. İncelediğimiz alaşımlar için ısı kapasitesi, 400 K civarında neredeyse sabit kalmakta ve Dulong-Petit limitine ($\approx 3nR$) yaklaşmaktadır. Burada; n birim hücredeki atom sayısını, R ise ideal gaz sabitidir.



Şekil 30.27. Pd₃X alaşımlarının sıcaklığa göre serbest enerji değişim eğrileri.



Şekil 3.28. Pd₃X alaşımlarının sıcaklığa göre entropi değişim eğrileri.



Şekil 3.29. Pd₃X alaşımlarının sıcaklığa göre serbest enerji değişim eğrileri.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında ab-initio metotlar kullanılarak $W_{1-x}Tc_xB_2$ ($x = 0.1 \sim 0.9$), Pd_3X ($x = Ti, Zr, Hf$) alaşımlarının ve $Ti_{n+1}GaN_n$ ($n=1,2,3$) bileşiklerinin çeşitli fiziksel özellikleri hesaplandı ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlendi.

- ✓ $W_{1-x}Tc_xB_2$ ($x = 0.1 \sim 0.9$) alaşımları için Tc atomunun yapısal mekanik ve elektronik özellikler üzerindeki etkisini araştırdı.
- ✓ $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımları için hesaplanan oluşum enerjileri $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ve 0.9 kompozisyon oranlarında negatif olduğundan, bu yapıların sentezlenebilir olduğu görüldü. Ayrıca, $W_{0.9}Tc_{0.1}B_2$ alaşımı en düşük oluşum enerjisine sahip olduğu sonucuna varıldı.
- ✓ $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımları için yapılarına DOS hesaplamalarında, tüm x kompozisyon oranlarında metalik karakterde olduğu görüldü.
- ✓ Band dolgu teorisine göre hesaplanan W_{occ} / W_b oranlarından 1.0'a en yakın değeri $W_{0.9}Tc_{0.1}B_2$ alaşımı (1.02) aldığından en kararlı yapı olduğu belirlendi.
- ✓ Hesaplanan DOS ve yük yoğunluğu haritasından, B-B ve geçiş metali (W, Tc) - B bağları $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımları için hem iyonik hem de kovalent bağların olduğu, ancak kovalent bağın daha baskın olduğu görüldü.
- ✓ $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımları için elastik sabitleri zor-zorlanma yöntemleri ile hesaplandı ve mekanik kararlılık koşullarını sağladığı görüldü.
- ✓ $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımları için hesaplanan B/G ve H_V değerlerinden bu alaşımların kırılma ve sert malzeme oldukları görüldü. Ayrıca, $W_{0.9}Tc_{0.1}B_2$ alaşımının sertliğinin ($H_V > 40$ GPa) diğerlerinden daha yüksek olduğu gözlemlendi.
- ✓ $W_{1-x}Tc_xB_2$ alaşımının sıkıştırılabilirlik oranı, artan W konsantrasyon oranı arttıkça neredeyse lineer olarak arttığı gözlemlendi.

- ✓ $Ti_{n+1}GaN_n$ ($n= 1, 2, 3$) bileşiğinin α ve β fazı için yapısal, elektronik, mekanik ve dinamik özellikleri hesaplandı.
- ✓ $Ti_{n+1}GaN_n$ bileşikleri için hesaplanan oluşum enerjisinden bu yapıların sentezlenebilir olduğu ve en düşük oluşum enerjisine $\alpha-Ti_4GaN_3$ bileşiği sahip olduğundan, bu bileşiğin en kararlı olduğu belirlendi.
- ✓ $Ti_{n+1}GaN_n$ bileşikleri için elastik sabitleri zor-zorlanma yöntemleri ile hesaplandı ve mekanik kararlılık koşullarını sağladığı görüldü.
- ✓ $Ti_{n+1}GaN_n$ bileşiklerinin için hesaplanan B/G ve H_V değerlerinden bu alaşımların kırılğan ve sert malzeme oldukları görüldü.
- ✓ $Ti_{n+1}GaN_n$ bileşiklerinin için yapılarına PDOS hesaplamalarında, tüm bileşiklerin metalik karakterde olduğu görüldü.
- ✓ Band dolgu teorisine göre hesaplanan W_{occ} / W_b oranlarında tüm bileşiklerin değerleri 1.0'a yakın olduğu alaşımı (1.02) aldığından en kararlı yapı olduğu belirlendi.
- ✓ $Ti_{n+1}GaN_n$ bileşiklerinin fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri ilk olarak bu çalışmada yapıldı ve bu malzemelerin tümünün dinamik olarak kararlı olduğu görüldü.
- ✓ Sıcaklıkla termodinamik özelliklerin (iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi) değişimi fononlar yardımıyla hesaplanarak yorumlandı. Artan sıcaklık karşısında entropi, entalpi ve serbest enerji için değişim oranının $\beta-Ti_4GaN_3 > \alpha-Ti_4GaN_3 > \alpha-Ti_3GaN_2 > \beta-Ti_3GaN_2 > Ti_2GaN$ şeklinde sıralandığı görüldü.
- ✓ Pd_3X ($X= Ti, Zr, Hf$) alaşımlarının $D0_{24}$ ve $L1_2$ fazda yapısal, elektronik, elastik, titreşimsel ve termodinamik özellikleri hesaplandı.
- ✓ Pd_3X alaşımları için hesaplanan oluşum enerjilerinden Pd_3X 'nin $D0_{24}$ fazında en kararlı olduğu belirlendi.
- ✓ Pd_3X alaşımları için elde edilen yapısal ve elastik özelliklerin teorik ve deneysel sonuçlar ile iyi bir uyum içerisinde olduğu görüldü.

- ✓ $D0_{24}$ ve $L1_2$ fazındaki Pd_3X alaşımları için elektronik band yapısının metalik karakter gösterdiği ve Fermi seviyesindeki yoğunluk (DOS) değerlerinden $D0_{24}$ fazının daha kararlı olduğu görüldü.
- ✓ Hesaplanan mekanik özellikler (elastik sabitler, Poisson oranı, kayma modülü, Young modülü vb.) $D0_{24}$ fazındaki Pd_3X alaşımlarının iyonik karakterde, düşük sıkıştırılabilirliğe sahip, sert ve sünek malzeme olduğu görüldü.
- ✓ $D0_{24}$ ve $L1_2$ fazındaki Pd_3X alaşımlarının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri ilk olarak bu çalışmada yapıldı ve bu malzemelerin her iki fazda da dinamik olarak kararlı olduğu görüldü.
- ✓ Sıcaklıkla termodinamik özelliklerin (iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi) değişimi fononlar yardımıyla hesaplanarak yorumlandı.

Bu alışmada, $W_{1-x}Tc_xB_2$ ($x=0.1\sim0.9$) alaşımlarının yapısal, elektronik ve elastik zellikleri, $Ti_{n+1}GaN_n$ bileşiğinin yapısal, elektronik, mekanik, termodinamik ve titreşimsel özellikleri ve Pd_3X ($X= Ti, Zr, Hf$) alaşımlarının yapısal, elektronik, mekanik, termodinamik ve titreşimsel özellikleri ilk kez bu tezde rapor edilmiş, ulaşılan bulgular ayrıntılı olarak tartışılmıştır. $W_{1-x}Tc_xB_2$ ($x= 0.1\sim0.9$) alaşımları için elde sonuçların bir kısmı *Solid State Communication* [111] yayınlanmıştır. $Ti_{n+1}GaN_n$ bileşikleri ve Pd_3X alaşımları için elde edilen sonuçlar yayına dönüştürülerek sırasıyla *Philosophical Magazine* ve *Intermetallics* dergilerine sunulmuştur. Bulgu ve sonuçlarımızın, gelecekte yapılacak olan başka teorik ve deneysel çalışmalarla destekleneceği umulmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Simunek, A. (2009). Anisotropy of hardness from first principles: the cases of ReB₂ and OsB₂. *Phys. Rev. B*, 80, 060103(R)-060107(R).
2. Kaner, R. B., Gilman, J. J. and Tolbert, S. H. (2005). Designing superhard materials. *Mater. Sci.*, 308, 1268-1269.
3. Shein, I. R. and Ivanovskii A. L. (2008). Elastic properties of mono and polycrystalline hexagonal AlB₂-like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations. *J. Condens. Matter*, 20, 415218.
4. Zhou, W., Wu. H. and Yildirim, T. (2007). Electronic, dynamical, and thermal properties of ultra-incompressible superhard rhenium diboride: a combined first-principles and neutron scattering study. *Phys. Rev. B*, 76, 184113-184119.
5. Tu, Y. and Wang, Y. (2011). First-principles study of the elastic properties of Os_xW_{1-x}B₂ and Re_xW_{1-x}B₂ alloys. *Solid State Commun.*, 151, 238-241.
6. Gu, Q. F., Krauss, G. and Steurer, W. (2008). Transition metal borides: superhard vs ultra- incompressible. *Adv. Mater.*, 20, 3620.
7. Du, X. P. and Wang, Y. X. (2009). Ab initio study of Os_{0.5}W_{0.5}B₂, Re_{0.5}W_{0.5}B₂, and Os_{0.5}Re_{0.5}B₂ with high shear modulus. *Phys. Status Solidi (RRL)*, 3, 106.
8. Zhang, X. Y., Chen, Z. W., Fan, C. Z., Ma, M. Z., Jing, Q. and Liu, R. (2009). Supreme shear modulus predicted in the monocarbide system: the Re_xW_{1-x}C alloy. *Phys. Status Solidi (RRL)*, 3, 299.
9. Wang, Y. X. (2007). Elastic and electronic properties of TcB₂ and superhard ReB₂: first-principles calculations. *Appl. Phys. Lett.*, 91, 101904-101907.
10. Aydin, S. ve Simsek, M. (2009). First-principles calculations of MnB₂, TcB₂, and ReB₂ within the ReB₂-type structure. *Phys. Rev. B*, 80, 134107-134117.
11. Deligoz, E., Colakoglu, K., Ozisik, H. B. ve Ciftci, Y.O. (2012). Lattice dynamical properties of TcB₂ compound. *Solid State Sci.*, 14, 794-800.
12. Segall, M. D., Lindan, P. J. D., Probert, M. J., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark, S. J. and Payne, M. C. (2002). First-principles simulation: ideas, illustrations and the castep code. *J. Phys. Condens. Mater.*, 14, 2717-2744.
13. Barsoum, M. W. (2000). The M_{N+1}AX_N Phases: A new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates. *Prog. Solid State Chem.*, 28, 201.
14. Yang, Z. J., Li, J., Linghu, R. F., Cheng, X. L. and Yang, X. D. (2013). First-principle investigations on the structural dynamics of Ti₂GaN. *J. Alloys Comp.*, 574, 573-579.
15. Hea, X., Bai, Y., Li, Y., Zhu, C. and Li, M. (2009). Ab initio calculations for properties of max phases Ti₂InC, Zr₂InC, and Hf₂InC. *Solid State Commun.*, 149, 564-566.

16. Dahlqvist, M., Alling, B. and Rosén, J. (2010). Stability trends of max phases from first principles. *Phys. Rev. B*, 81, 220102.
17. Keast, V. J., Harris, S. and Smith, D. K. (2009). Prediction of the stability of the $M_{n+1}AX_n$ phases from first principles. *Phys. Rev. B*, 80, 214113.
18. Bouhemadou, A. (2009). Structural, electronic and elastic properties of max phases M_2GaN ($M=Ti, V$ and Cr). *Solid State Sciences*, 11, 1875.
19. Manoun, B., Kulkarni, S., Pathak, N., Saxena, S. K., Amini, S. and Barsoumb, M. W. (2010). Bulk moduli of Cr_2GaC and Ti_2GaN up to 50 GPa. *J. Alloys Comp.*, 505, 328.
20. Shein, I. R. and Ivanovskii A. L. (2012). Graphene-like titanium carbides and nitrides $Ti_{n+1}C_n$, $Ti_{n+1}N_n$ ($n = 1, 2$, and 3) from de-intercalated max phases: first-principles probing of their structural, electronic properties and relative stability. *Computational Materials Science*, 65, 104.
21. Eklund, P., Beckers, M., Jansson, U., Högberg, H. and Hultman, L. (2010). The $M_{n+1}AX_n$ phases: materials science and thin-film processing. *Thin Solid Films*, 518, 1851.
22. Ellner, M. (1978). Zusammenhang zwischen strukturellen und thermodynamischen eigenschaften bei phasen der Cu-Familie in den T10-B3-systemen. *J. Less-Common Met.*, 60, 15-39.
23. Sundareswari, M. and Rajagopalan, M. (2006). Band structure and high pressure study of Rh_3Sc , Rh_3Y and Rh_3La . *Eur. Phys. J. B*, 49, 67-75.
24. Terada, Y., Ohkubo, K., Miura, S., Sanchez, J. M. and Mohri, T. (2003). Thermal conductivity and thermal expansion of $L1_2$ intermetallic compounds based on rhodium. *J. Alloys Comp.*, 354, 202-207.
25. Chen, K., Zhao, L. R., Tse, J. S. and Rodgers, J. R. (2004). Elastic properties of platinum Rh and Rh_3X compounds. *Physics Letters A*, 331, 400-403.
26. Moser, J. B., Lin, J. H. C., Taira, M. and Greener, E. H. (1985). Development of dental PdTi alloys. *Dent. Mater. J.*, 1, 37-40.
27. Nakagawa, M. and Matsuya, S. (2001). Acoustic emission analysis of fiber-reinforced composite in flexural testing. *Dent. Mater. J.*, 20, 305-314.
28. Nishida, M., Hara, T., Morizono, Y., Ikeya, A., Kijima, H. and Chiba, A. (1997). Transmission Electron Microscopy Of Twins In Martensite In Ti-Pd Shape Memory Alloy. *Acta Mater.*, 45, 4847-4853.
29. Mizuuchi, K., Inoue, K., Yamauchi, K., Enami, K., Itami, M. and Okanda, Y. (2001). Processing of TiPd shape memory alloy reinforced Ti-matrix composites and their mechanical properties. *Mater. Sci. Eng. A*, 316, 93-101.

30. Kulińska, A. and Wodniecki, P. (2007). Martensitic transformation in TiPd shape memory alloys studied by PAC method with ^{181}Ta probes. *Intermetallics*, 15, 1190-1196.
31. Bowman Jr., R. C., Attalla, A., Abell, G. C., Cantrell, J. S. and Maeland, A. J. (1991). Comparison of hydrogen diffusion in Ti_2PdH_x with the behavior for Ti_2CuH_x and Zr_2PdH_x . *J. Less-Common Met.*, 172-174, 643-651.
32. Yokoyama, K., Ogawa, T., Asaoka, K. and Sakai, J. (2005). Evaluation of hydrogen absorption properties of Ti-0.2 mass% Pd alloy in fluoride solutions. *J. Alloys Comp.*, 400, 227-233.
33. Werner, Z., Piekoszewski, J., Barcz, A., Grötzschel, R., Prokert, F., Stanislawski, J. and Szymczyk W. (2001). Alloying of Pd into Ti by pulsed plasma beams. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 175-177, 767-771.
34. Oak, J. and Inoue, A. (2008). Formation, mechanical properties and corrosion resistance of Ti-Pd base glassy alloys. *J. Non-Cryst. Solids*, 354, 1828-1832.
35. Hwang, M., Meichle, M., Salamon, M. B. and Wayman C. M. (1983). Transformation behaviour of a $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$ alloy I. Premartensitic phenomena and the incommensurate phase. *Philos. Mag.*, 47A, 9-30.
36. Zhao, G. L., Leung, T. C., Harmon, B. N., Keil, M., Mullner, M. and Weber W. (1989). Electronic origin of the intermediate phase of NiTi. *Phys. Rev. B*, 40, 7999-8001.
37. Bendersky, L. A. and Waterstrat, R. M. (1997). Incommensurate structure of the phase Zr_3Rh_4 . *J. Alloys Comp.*, 252, L5-L7.
38. Ohnishi, N., Onozuka, T. and Hirabayashi, M. (1991). Low temperature electron microscopy on the Pd-X system. *J. Mater. Sci.*, 26, 2219-2228.
39. Cenxual, K., Jorda, J.L. and Parthe E. (1988). Zr_3Rh_5 with Pu_3Pd_5 -type structure, a structure geometrically related to the CsCl Type. *Acta Cryst.*, C44, 14-18.
40. Cenxual, K. and Parthe E. (1986). Zr_5Ir_3 with a deformation superstructure of the Mn_5Si_3 structure. *Acta Cryst.*, C42, 1101-1105.
41. Bendersky, L. A., Stalick, J. K. and Waterstrat, R. M. (1993). Crystal structure of the Zr_3Pd_4 phase. *J. Alloys Comp.*, 201, 121-126.
42. Dubinin, S. F., Lotkov, A. I., Teploukhov, S. G., Grishkov, V. N. and Skorobogatov, V. P.. (1992). Lattice displacement waves in massive single-crystalline $\beta\text{-Ti}_{749}\text{Ni}_{51}$. *Phys. Met. Metallogr.*, 73, 401-405.
43. Chen, B. H. and Franzen, H. F. (1989). High temperature x-ray diffraction and Landau theory investigation of phase transitions in NbRu_{1+x} and RhTi . *J. Less-Common Met.*, 153, L13-L19.
44. Chen, B. H. and Franzen, H. F. (1990). Phase transitions in IrTi_{1+x} . *J. Less-Common Met.* 158, L11.

45. Waterstrat, R. M., Kuentzler, R. and Muller J. (1990). Structural instabilities and superconductivity in quasi-binary Mn_5Si_3 -type compounds. *J. Less-Common Met.*, 167, 169-178.
46. Hu, J. O., Xie, M., Pan, X., Yang, Y. C., Menliu, M. and Zhang, J. M. (2012). The electronic, elastic and structural properties of Pd–Zr intermetallic. *Compt. Mat. Sci.*, 51, 1-6.
47. Brewer, L. (1967). A most striking confirmation of the engel metallic correlation. *Acta Metall.*, 15, 553-556.
48. Guo, Q. and Kleppa, O. J. (1998). Standard enthalpies of formation of some alloys formed between group IV elements and group VIII elements, determined by high-temperature direct synthesis calorimetry: I. alloys of (Ti, Zr, Hf) with (Rh, Pd, Pt). *J. Alloys and Comp.*, 266, 224-229.
49. Ellner, M. (2004). Bond energy in palladium and platinum-rich alloys with the A^4 transition metals. *J. Alloys and Comp.* 366, 222.
50. Raub, E. and Röschel, E., (1968). Die legierungen des rutheniums mit titan and zirconium. *Z. Metallk.*, 59, 112.
51. Harris, I. R. and Norman, M. (1970). Observations on the lattice spacings of some α Pd-X solid solutions and some Pd_3X phases. *J. Less Common Met.*, 22, 127.
52. Schulz, H., Ritapal, K., Bronger, W. and Klemm, W. Z. (1968). Über die reaktion von elementen der achten nebengruppe mit oxiden unedler metalle im wasserstoffstrom. *Anorg Allge Chemie*, 357, 299.
53. Selhaoui, N., Gachon, J. C. and Hertz, J. (1989), A thermodynamic study of the Pd-Ti system. *J. Less Common Met.*, 154, 137.
54. Pick, S. and Mikusik, P. (1991). Tight-binding study of the electronic structure of Pd and Pt overlayers on W (011). The role of s electrons. *Solid State Commun.*, 80, 897.
55. Guo, C., Du, Z. and Li, C. (2006). Thermodynamic modeling of the Pd–Zr system. *Computer Calphad*, 30, 482-488.
56. Chen, X. Q., Fu, C. L. and Morris, J. R. (2010). The electronic, elastic, and structural properties of Ti–Pd intermetallics and associated hydrides from first principles calculations. *Intermetallics*. 18, 998.
57. Meschel, S. V., Nash, P. and Chen X. Q. (2010). The standard enthalpies of formation of binary intermetallic compounds of some late 4d and 5d transition metals by high temperature direct synthesis calorimetry. *J. Alloys and Comp.*, 492, 105.
58. Gillan M. J., Alfé D., Brodholt J., Vocadlo L. and Price G. D. (2006). First-principles modelling of earth and planetary materials at high pressures and temperatures. *Rep. Prog. Phys.*, 69, 2365-2441.

59. Kresse, G. and Hafner, J. (1994). Ab-initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys Rev B*, 47, 558-561.
60. Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *J. Comput. Mater. Sci.*, 6, 15-50.
61. Kresse, G. and Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59, 1758-1775.
62. Kresse G. and Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total energy calculations using a plane-wave basis set *Phys. Rev. B*, 54, 11169-11186.
63. İnternet: Vasp Kullanım Klavuzu "Vasp Manual" URL: <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>, Son Erişim tarihi: 02.06.2013.
64. 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 Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
65. Özışık, H. (2011). *GeI₂, Re₂C, La-Bi ve Ln₂O₃ (Ln=Sc, Y, La-Lu) bileşiklerinin yapısal, mekanik ve elektronik özelliklerinin ab initio yöntemlerle hesaplanması*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
66. Genel, K. (2013). *Malzeme bilimi ve mühendisliği*. Türkiye: Nobel Yayınevi, 152-160.
67. Bellaiche, L. and Vanderbilt D. (2000). Virtual crystal approximation revisited: application to dielectric and piezoelectric properties of perovskites. *Phys. Rev. B*, 61, 7877-7882.
68. Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41, 7892-7895.
69. Troullier N. and Martins J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43, 1993-2006.
70. Perdew, J. P. and Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45, 13244-13249.
71. Perdew J. P., Burke K. and Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865.
72. Monkhorst H. and Pack J. (1976). Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13, 5188.
73. İnternet: İnorganik materyal Veritabanı. (2014). 2014 Inorganic Material Database (AtomWork). URL: http://crystdb.nims.go.jp/index_en.html, Son Erişim tarihi: 02.04.2014.

74. İnternet: Bilbao Kristalografik Server (2014). 2014 Bilbao Crystallographic Server. URL: <http://www.webcitation.org/query?id=1357199237749999&date=%400&fromform=1>, Son Erişim tarihi: 02.06.2013.
75. 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.
76. Page, Y. L. and Saxe, P.(2001). Symmetry-general least-squares extraction of elastic coefficients from ab initio total energy calculations. *Phys. Rev. B*, 63, 174103.
77. Page, Y. L. and Saxe, P. (2002). Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress. *Phys. Rev. B*, 65, 104104.
78. Nielsen, O. H. and Martin, R. C.(1983). First-Principles Calculation of Stress. *Phys. Rev. Lett.*, 50, 697–700.
79. Voigt, W. (1928). Lehrburch der Kristallphysik. *Teubner*, Leipzig.
80. Reuss, A. (1929). Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. *Z. Angew. Math. Mech.*, 9, 49-58
81. Wu, Z., Zhao, E., Xiang, H., Hao, X., Liu, X. and Meng, J. (2007). Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles. *Phys. Rev. B*, 76, 054115.
82. Hill, R. (1952).The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. *Proc. Phys. Soc. London*, 65, 349-354.
83. Abdusalyamova, M. N., Chuiko, A. G., Shishkin, E. J. and Rachmatov, O. J. (1996). Phase diagrams and thermodynamic properties of rare earth-bismuth systems”, *Journal of Alloys and Compounds*, 240, 272-277.
84. Shoji, Y., Matsui, T., Nagasaki, T., Kurata, M. and Inoue, T. (2000). Vapor pressure measurements of lanthanum–bismuth alloys by mass-spectrometric method, *International Journal of Thermophysics*, 21, 585-591.
85. Pugh, S. F. (1954). Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philos. Mag. Series 7*, 45, 823-843.
86. Miao, N., Sa, B., Zhou, J. and Sun, Z. (2011). Theoretical investigation on the transition-metal borides with Ta₃B₄-type structure: a class of hard and refractory materials”, *Comp. Mater. Sci.*, 50, 1559-1566.
87. Chen X. Q, Niu, H. Li, D. and Li, Y. (2011). Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics* 19, 1275
88. Baroni, S., de Gironcoli, S., dal Corso, A. and Giannozzi, P. (2001). Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory", *Rev. Mod. Phys.*, 73, 515-562.

89. Internet: Parlinski, K. (2011). Fonon Yazılımı. PHONON Software. URL: <http://wolf.ifj.edu.pl/phonon>, Son Erişim Tarihi: 02.06.2013.
90. Montanari, B. and Harrison and N. M. (2002). Lattice dynamics of TiO₂ rutile: influence of gradient corrections in density functional calculations. *Chem. Phys. Lett.*, 364, 528-534.
91. Baroni, S., Giannozzi, P. and Testa, A. (1987). Green's-function approach to linear response in solids, *Physical Review Letters*, 58(18),1861-1864.
92. Giannozzi, P., de Gironcoli, S., Pavone, P. and Baroni, S. (1991). Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors", *Phys. Rev. B*, 43(9), 7231-7242.
93. Gonze, X. and Lee, C. (1997). Dynamical matrices, born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. B*, 55(16), 10355-10368.
94. Gonze, X. (1997). First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: implementation of 100 a conjugate-gradient algorithm. *Phys. Rev. B*, 55(16), 10337-10354.
95. Quong, A. A. and Klein, B. M. (1992). Self-consistent screening calculation of interatomic force constants and phonon dispersion curves from first-principles - application to aluminum", *Phys. Rev. B*, 46(17), 10734-10737.
96. 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. *Phys. Rev. Lett.*, 68(24), 3603-3606.
97. Wei, S. and Chou, M. Y. (1992). Ab initio calculation of force constants and full phonon dispersions, *Phys. Rev. Lett.*, 69(19), 2799-2802.
98. Wei, S. and Chou, M. Y. (1994). Phonon dispersions of silicon and germanium from first-principles calculations. *Phys. Rev.*, B, 50(4), 221-226.
99. Walle, A. V. and Ceder, G.(2002). The effect of lattice vibrations on substitutional alloy thermodynamics. *Reviews of Modern Physics*, 74(1), 11-45
100. Kunc, K. and Martin, R. M. (1982). Ab initio force constants of GaAs-a new approach to calculation of phonons and dielectric properties. *Phys. Rev. Lett.*, 48(6), 406-409.
101. 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 Commun.*, 129, 809-814.
102. Karki, B. B., Wentzcovitch, R. M., de Gironcoli, S. and Baroni, S. (2000). High-pressure lattice dynamics and thermoelasticity of MgO. *Phys. Rev. B*, 61, 8793-8800.
103. Drummond, N. D. and Ackland, G. J. (2002).Ab initio quasi-harmonic equations of state for dynamically stabilized soft-mode materials, *Phys. Rev. B*, 65, 184104-14.

104. 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.
105. Toga A., Oba F. and Tanaka I. (2008). First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures. *Phys. Rev. B*, 78, 134106.
106. Gonze X. and Vigneron J. P. (1989). Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids. *Phys. Rev. B*, 39, 13120.
107. Zhao, E. and Wu, Z. (2008). Electronic and mechanical properties of 5d transition metal mononitrides via first-principles. *J.Solid State Chem.*, 181, 2814-2827.
108. Feng, J., Xiao, B., Chen, J.C. and Zhou, C.T. (2009). Theoretical study on the stability and electronic property of Ag₂SnO₃. *Solid State Sci.*, 11, 259-264.
109. Xu, J. H. and Freeman, A. J. (1989). Band filling and structural stability of cubic trialuminides: YAl₃, ZrAl₃, and NbAl₃. *Phys. Rev. B*, 40, 11927-11930.
110. Wu, S. Q., Hou, Z. F. and Zhu, Z. Z. (2007). Ab initio study on the structural and elastic properties of MAISI (M=Ca, Sr, and Ba). *Solid State Commun.*, 143, 425-428.
111. Surucu, G., Colakoglu, K., Deligoz, E. and Ciftci, Y.O. (2013). Structural, electronic and mechanical properties of W_{1-x}Tc_xB₂alloys. *Solid State Commun.*, 171,1-4.
112. Rong-Kai, P., Li, M., Nan, B., Ming-Hui, W., Peng-Bo, L., Bi-Yu, T., Li-Ming, P. and Wen-Jiang, D. (2013). First-principles study on the elastic properties of B' and Q phase in Al-Mg-Si (-Cu) alloys. *Phys. Scr.*, 87, 015601-015609.
113. Rajagopalan, M., Kumar, S. P. and Anuthama, R. (2010). FP-LAPW study of the elastic properties of Al₂X (X=Sc,Y,La,Lu). *Phys. B Condens. Matter*, 405, 1817-1820.
114. Bai, X., Li, J. H., Dai, Y. and Liu, B. X. (2012). Structural and elastic properties of Pd-Zr compounds studied by ab initio calculation. *Intermetallics*, 31, 79-87.
115. Choudary, U. V., Gingerich, K. A. and Cornwell, L. R. (1977). A mass-spectrometric investigation of the high temperature thermodynamic stabilities of Pd- Ti alloys. *Metallurgical Transactions A*, 8, 1487-1491.
116. Dwight, A. E. and Beck, P. A. (1959). Close-packed order structures in binary AB₃ alloys of transition elements. *Trans. Metall. Soc. Aime*, 215,976-985.
117. Baranov, M. A. and Dubov, E. A. (2005). Definition of elastic modules of ordered hexagonal crystals. *EPhTJ*, 1, 28-33.
118. Jankowski A. F. (1992). A15 structure formation in Ti-Pd. *J Alloys Comp.*, 182, 35-42.
119. Chen, K., Zhao, L. R., Rodgers J. and Tse, J. S. (2003). Alloying effects on elastic properties of TiN-based nitrides. *J. Phys. D*, 36, 2725-2729.

120. Biswas, K. and Myles C. W. (2007). Electronic and vibrational properties of framework-substituted type-II silicon clathrates. *Phys. Rev. B*, 75, 245205-245212.
121. Said, S. G., Ozisik, H., Deligoz, E. and Kanouni M. B. (2013). Ab initio investigations of the strontium gallium nitride ternaries Sr_3GaN_3 and Sr_6GaN_5 : promising materials for optoelectronic. *Semicond. Sci. Technol.*, 28, 085005-085016.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Gökhan SÜRÜCÜ
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 03.01.1983 ERZURUM
 Medeni hali : Evli
 Telefon : +905059231041
 Web : <http://gokhansurucu.com>
 e-mail : g_surucu@yahoo.com



Eğitim Derece	Okul/Program	Mezuniyet tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi /Fizik Anabilim Dalı	2014
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik Anabilim Dalı	2009
Lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	2006

İş Deneyimi, Yıl	Çalıştığı Yer	Görev
2011 - 2013	Kapadokya MYO	Öğretim görevlisi
2009 - 2011	Çankaya Üniversitesi	Öğretim görevlisi
2007 - 2008	Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü	Görevli asistan

Yabancı Dil

İngilizce

YAYINLAR

A- SCI Kapsamındaki Dergilerde

1. **Surucu, G.**, Colakoglu, K., Deligoz E., Ozisik, H. (2010). The lattice dynamical and thermo-elastic properties of Rh_3X ($X = Ti, V$) compounds. *Intermetallics*, 18(2), 286-291.
2. **Surucu, G.**, Colakoglu, K., Deligoz, E., Korozlu, N., Ozisik, H. (2010). Thermo-elastic and lattice dynamical properties of Rh_3Hf compound. *Computational Materials Science* 48, 859-865.
3. **Surucu, G.**, Colakoglu, K., Deligoz, E., Korozlu, N. (2010). The electronic and optical properties of $Zn_{1-x}Ca_xSe$ mixed alloys. *Solid State Communications*, 150, 1413-1418.
4. Ozisik, H., Deligoz, E., Colakoglu, K., **Surucu G.** (2010). Mechanical and lattice dynamical properties of the Re_2C compound. *Phys. Status Solidi RRL* 4, No. 12, 347-349.
5. Korozlu, N., Colakoglu, K., Deligoz, E., **Surucu, G.** (2010). First-principles study of structural, elastic, lattice dynamical and thermodynamical properties of GdX ($X= Bi, Sb$). *Philosophical Magazine*, 90 no:14:1833-1852.
6. Deligoz, E., Ozisik, H., Colakoglu, K., **Surucu G.**, Ciftci, Y.O. (2010). Mechanical and phonon properties of the superhard LuB_2 , LuB_4 , and LuB_{12} compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(3), 1711-1715.
7. **Surucu, G.**, Colakoglu, K., Deligoz, E., Ciftci, Y.O., Korozlu, N. (2011). Ab-initio study on the $Zn_{1-x}Mg_xSe$ mixed alloys. *Journal of Material Science* 46, 1007 - 1014.
8. Ozisik, H. B., Colakoglu, K., **Surucu, G.**, Ozisik, H. (2011). Structural and lattice dynamical properties of $Zintl NaIn$ and $NaTl$ compounds”, *Computational Materials Science*, 50(3), 1070-1076.
9. Ciftci, Y.O., Ozayman, M., **Surucu, G.**, Colakoglu K., Deligoz, E. (2012). Structural, electronic, elastic, thermodynamic and vibration properties of TbN compound from first principles calculations, *Solid State Sciences*, 401-408, 14.
10. Ozisik, H., Deligoz, E., Colakoglu K., **Surucu, G.** (2013). Structural and mechanical stability of rare-earth diborides. *Chinese Physics B*, 22:4, 046202.
11. Korozlu N., **Surucu G.** (2013). The electronic and optical properties of MB_{12} ($M = Zr, Hf, Y, Lu$) dodecaboride compounds. *Phys. Scr.* 87, 015702.
12. Ozisik, H., Deligoz, E., Colakoglu K., **Surucu, G.** (2013). Ab-initio studies of the some rare-earth borides: CeB_2 , PrB_2 , NdB_2 , and PmB_2 . *International Journal of Materials Research*, 104, 858-864.

13. **Surucu, G.**, Colakoglu, K., Deligoz, E., Ciftci, Y.O. (2013). Structural, electronic and mechanical properties of $W_{1-x}Tc_xB_2$ Alloys. *Solid State Communications*, 171, 1-4.
14. **Surucu, G.**, Colakoglu, K., Ciftci, Y.O., Ozisik, H., Deligoz, E. Thermo-elastic and lattice dynamical properties of Pd_3X ($X= Ti, Zr, Hf$) alloys: an ab initio study. *Intermetallics* (Revise)
15. **Surucu, G.**, Colakoglu, K., Deligoz, E., Korozlu, N. First Principles Study on the MAX Phases $Ti_{n+1}GaN_n$ ($n=1, 2, \text{ and } 3$). *Computational Materials Science*, (Hakemlerde İnceleme aşamasında)
16. **Surucu, G.**, Colakoglu, K., Deligoz, E. Structural, Electronic and Mechanical Properties of $W_{1-x}Ru_xB_2$ Alloys” *Solid State Sciences*, (Hakemlerde İnceleme aşamasında)

B- Diğer uluslararası dergilerde

17. **Surucu, G.**, Colakoglu, K., Deligoz, E., Ciftci, Y.O. (2009). Ab-Initio Total Energy Calculations on the AgNd Compound. *BPL.*, 16 (1), 161018.
18. Korozlu, N., Colakoglu, K., Deligoz, E., **Surucu, G.** (2010) The structural, elastic, electronic and optical properties of LaPdBi compound, *BPL.*, 18, 181040 , 302 – 307.
19. **Surucu, G.**, Colakoglu, K., Deligoz, E., Ozisik, H.B. (2010). Thermo-Elastic Properties of PtBi Compound. *Fizika*, 16:2, 145.

KONGRE TEBLİĞLERİ

A- Uluslararası kongre sunumları

1. **Surucu, G.** Çolakoğlu, K., Deligöz, E., Ciftci, Y.O. (2008). Ab-Initio Total Energy Calculations on the AgNd Compound. 25. *International Physics Congress*, 25-29 August, Bodrum/Muğla, TURKEY.
2. Boğaz, H., Çolakoğlu, K., Deligöz, E., **Surucu, G.**, Körözlü, N., Y. Ö. Çiftçi. (2008). The First-Principles Calculations on the NaP Compound. 25. *International Physics Congress*, 25-29 August, Bodrum/Muğla, TURKEY.
3. **Surucu G.** Colakoglu K., Deligoz E., Korozlu N., Ozisik H., (2009) The lattice dynamical and thermo-elastic properties of TlBi compound. 26. *Tfd. International Physics Congress* 24-27 Eylül Bodrum/Muğla, TURKEY.
4. Korozlu N., Colakoglu K., Deligoz E., **Surucu G.**, (2009) The structural, elastic, electronic and optical properties of LaPdBi compound, 26. *Tfd. International Physics Congress* 24-27 Eylül Bodrum/Muğla, TURKEY.
5. **Surucu G.**, (2009) The Investigation Some The Structural, Electronic, Elastic, Thermodynamics, and Vibrational Properties of Rh_3X ($X=Ti, V, Hf, Zr, Nb$) By AB Initio

Method, *International Student Workshop on Condensed Matter and Materials Physics*, 27-31 December, Antalya, Turkey.

6. **Surucu G.**, Çolakoglu K., Deligoz E., Korozlu N., (2010) Ab initio study on the thermo-elastic properties of PtSb alloy, *27. International Physics Congress*, 14-17 Eylül, İstanbul TURKEY
7. **Surucu G.**, Çolakoglu K., Uzunalioglu D., Deligoz E., (2010) Lattice dynamical properties of zintl LiZn alloy. *27. International Physics Congress*, 14-17 Eylül, İstanbul TURKEY
8. **Surucu G.**, Çolakoglu K., Seyis S., Deligoz E., (2010) Ab initio study on the lattice dynamical properties of zintl LiCd alloy, *27. International Physics Congress*, 14-17 Eylül, İstanbul TURKEY
9. Körözlü N., Çolakoğlu K., Deligöz E., **Surucu G.**, (2010) Ab-initio Investigation of the structural and elastic properties of Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 binary compounds, *27. International Physics Congress*, 14-17 Eylül, İstanbul TURKEY
10. Özişik H. B., Çolakoğlu K., Çiftçi Y. Ö., Deligöz E., **Surucu G.**, Öner İ., (2011) Na_3As_7 ve Na_3As_{11} Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik Ve Elastik Özellikleri, *28.Tfd. International Physics Congress* 6-9 Eylül, Bodrum/Muğla, TURKEY.
11. Deligoz E., Colakoglu K., Ozisik H., **Surucu G.**, Ciftci Y.O., (2011) Lattice Dynamical And Thermodynamical Properties Of Al_2Mg And Al_2Ca Compounds, *28.Tfd. International Physics Congress* 6-9 Eylül, Bodrum/Muğla, TURKEY.
12. Körözlü N., Çolakoğlu K., Deligöz E., **Surucu G.**, (2011) The Optical Properties Of LaB_{12} Compound: A First-Principles Study, *28.Tfd. International Physics Congress* 6-9 Eylül, Bodrum/Muğla, TURKEY.
13. **Surucu G.**, Colakoglu K., Deligoz E., Ozisik H. B.. (2011). First-principles study of structural, elastic and electronic properties of orthorhombic $PrLuO_3$ perovskite" 2nd International Student Workshop on Condensed Matter and Materials Physics 2011-(ISWCMMP-11) to be held in WOW Topkapı Palace Hotel, Antalya, TURKEY.
14. Altay M., Çolakoğlu K., **Surucu G.**, Deligöz E., (2013) V_2AsC bileşiğinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşimsel Özellikleri Üzerine Ab-initio Hesaplamaları, Türk Fizik Derneği *30.Tfd. International Physics Congress*, 2-5 Eylül, İstanbul-TÜRKİYE
15. **Surucu G.**, Colakoglu K., Deligoz E., (2013) Structural, Electronic, Mechanical, and Lattice Dynamical Properties of Pd_3X , Türk Fizik Derneği *30.Tfd. International Physics Congress*, 2-5 Eylül, İstanbul-TÜRKİYE

16. **Surucu G.**, Colakoglu K., Deligoz E., Ciftci Y., (2013) Structural, electronic and optical properties of hexagonal $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}$ alloys” NanoTR-9, 24-28 June, Erzurum, Turkey.

B- Ulusal kongre sunumları

1. **Surucu G.**, Çolakoğlu K., Deligöz E., Çiftçi Y. Ö., Boğaz H.. (2007) YP bileşiğinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşimsel Özellikleri Üzerinde ab initio Hesaplamaları. *14. Yoğun Madde Fiziği - Ankara Toplantısı*, Hacettepe Üniversitesi, 2 Kasım.
2. Boğaz H., Çolakoğlu K., Deligöz E., Çiftçi Y. Ö., **Surucu G.**, (2007) Kübik Ruthenium Nitride (RuN) bileşiğinin Yapısal, elektronik ve Elastik Özelliklerinin ab initio yöntemle İncelenmesi, *14. Yoğun Madde Fiziği - Ankara Toplantısı*, Hacettepe Üniversitesi, 2 Kasım.
3. **Surucu G.**, Çolakoğlu K., Deligöz E., Özışık H. (2008) TaN bileşiğinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşimsel Özellikleri üzerinde ab initio Hesaplamaları" *15. Yoğun Madde Fiziği - Ankara Toplantısı*, Bilkent Üniversitesi, 7 Kasım.
4. Özışık H., Çolakoğlu K., Deligöz E., **Surucu G.**, (2008) KAs bileşiğinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşimsel Özellikleri üzerinde ab initio Hesaplamaları" *15. Yoğun Madde Fiziği - Ankara Toplantısı*, Bilkent Üniversitesi, 7 Kasım.
5. **Surucu G.**, Çolakoğlu K., Deligöz E., Özışık H. (2009) NiSb bileşiğinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşimsel Özellikleri üzerinde ab initio Hesaplamaları. *16. Yoğun Madde Fiziği - Ankara Toplantısı*, Gazi Üniversitesi, 6 Kasım.
6. **Surucu G.**, Çolakoğlu K., Deligöz E., Özışık H., Seyis S., (2010) MgCe bileşiğinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşimsel Özellikleri üzerinde ab initio Hesaplamaları. *17. Yoğun Madde Fiziği - Ankara Toplantısı*, Ankara Üniversitesi, 5 Kasım.
7. Körözlü N., Çolakoğlu K., Deligöz E., **Surucu G.**, (2010) Ab-initio investigation of the structural and elastic properties of Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 binary compounds. *27. International Physics Congress*, 14-17 Eylül, İstanbul TURKEY
8. **Surucu G.**, Colakoglu K., Deligoz E., Ozisik H. B., (2011) First-principles study of structural, elastic and electronic properties of orthorhombic PrLuO_3 perovskite. 2nd International Student Workshop on Condensed Matter and Materials Physics 2011-(ISWCMMMP-11) to be held in WOW Topkapı Palace Hotel, Antalya, Turkey, 27-31 December.
9. Deligoz E., Colakoglu K., Ozisik H., **Surucu G.**, Ciftci Y.O., (2011) Lattice Dynamical And Thermodynamical Properties Of Al_2Mg And Al_2Ca Compounds", 28.Tfd. International Physics Congress 6-9 Eylül, Bodrum/Muğla, TURKEY.

10. Ozışık H. B., Çolakoğlu K., Çiftçi Y. O., Deligoz E., **Surucu G.**, Oner I. (2011) Na₃As₇ ve Na₃As₁₁ Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik ve Elastik Özellikleri", 28.Tfd. International Physics Congress 6-9 Eylül, Bodrum/Muğla, TURKEY.
11. Altay M., Çolakoğlu K., **Surucu G.** (2013) V₂GeC Bileşiğinin Yapısal, Elektronik, Ab-initio Hesaplamaları, Yoğun Madde Fiziği-Ankara Toplantısı, Bilkent Üniversitesi, 20 Aralık, Ankara-TÜRKİYE
12. Altay M., Çolakoğlu K., Çiftçi Y. Ö., **Surucu G.** (2014) V₂PC Bileşiğinin Yapısal, Mekanik, Elektronik, Titreşimsel ve Termodinamik Özelliklerinin Ab-initio Yöntemle İncelenmesi", Yoğun Madde Fiziği-İzmir Toplantısı, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 5 Nisan, İzmir-TÜRKİYE
13. Altay M., Çolakoğlu K., **Surucu G.**, (2014) Investigation of mechanicali electronic, vibrational and thermodynamic properties of α -V₃AsC₂ composite with Ab-initio", 4th National Crstallographic Meeting with International Participation, 17-19 May, Dicle University, Diyarbakır-TÜRKİYE

KATILDIĞI ÇALIŞTAYLAR

1. Başarım 09 I. Ulusal Yüksek Başarım ve Grid Konferansı, ULAKBİM TUBİTAK, 15-18 Nisan 2009, Ankara
2. Başarım 09 Grid ve MPI ile Yüksek Başarım, ULAKBİM TUBİTAK, 18 Nisan 2009, Ankara
3. Moleküler Dinamik Çalıştayı 2, TOBB ETÜ, 12-15 Eylül 2011, Ankara
4. Siber Güvenlik Çalıştayı, Bilgi Güvenliği Derneği, 29 Eylül 2011, Ankara
5. ISCTurkey 2013 Konferans, 20 Eylül 2013, Ankara
6. Siber Güvenlik Ve Savunma Eğitimi, 21 Eylül 2013, Ankara



GAZİ GELECEKTİR..