

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GEÇİŞ METALİ KARBÜRLERİNİN YÜKSEK BASINÇ ETKİSİYLE
YAPISAL FAZ DÖNÜŞÜMLERİ

Ebru KARATAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

KIRŞEHİR

2018

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GEÇİŞ METALİ KARBÜRLERİNİN YÜKSEK BASINÇ ETKİSİYLE
YAPISAL FAZ DÖNÜŞÜMLERİ

Ebru KARATAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN

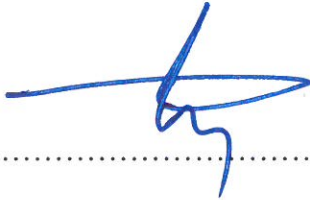
Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK

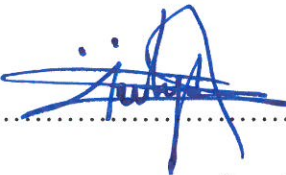
KIRŞEHİR


2018

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan.....(İmza)
Prof. Dr. Sıtkı EKER

Üye..........(İmza)
Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK

Üye..........(İmza)
Yrd. Doç. Dr. Cihan KÜRKCÜ

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../20...

Prof. Dr. Yılmaz ALTUN

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ebru KARATAŞ

GEÇİŞ METALİ KARBÜRLERİNİN YÜKSEK BASINÇ ETKİSİYLE YAPISAL FAZ DÖNÜŞÜMLERİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Ebru KARATAŞ

Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Şubat 2018

ÖZET

Bu çalışmada bazı geçiş metali karbürlerinin yüksek basınç etkisiyle yapısal faz dönüşümleri SIESTA paket programı ile araştırıldı. Çalışmalar yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çerçevesinde genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) kullanılarak yapıldı. Malzemelere 0 GPa 'dan başlanılarak kademeli artışlarla basınçlar uygulandı. Uygulanan her bir basınç değeri için malzemelerin uzay grupları ve örgü parametreleri belirlendi. ZrC ve HfC için ikişer, NbC ve TaC için ise birer yüksek basınç fazına rastlandı. Bu fazlar, ZrC ve HfC için sırasıyla 60 ve 80 GPa' da $Fm\bar{3}m$ uzay grubuna sahip fazlar iken ZrC, HfC, NbC ve TaC için sırasıyla 320, 300, 60 ve 62 GPa' da $C2/m$ uzay grubuna sahip fazlardır. Bu faz dönüşümleri sırasında ZrC için $Imm2$ uzay grubuna sahip bir ara faz, NbC için $Cmc2_1$, $P21$, $P\bar{1}$, $C2/c$, $Fm\bar{3}m$ uzay gruplarına sahip beş farklı ara faz ve TaC için ise $Ama2$, $Amm2$, $Fm\bar{3}m$ uzay gruplarına sahip üç farklı ara faz elde edildi. Faz dönüşüm basınçlarını deneysel sonuçlarla kıyaslayabilmek için toplam enerji ve entalpi hesaplamaları yapıldı.

Anahtar kelimeler: Yapısal faz dönüşümü, ara faz, geçiş metali karbürleri

Sayfa Adedi: 78

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK

PRESSURE INDUCED STRUCTURAL PHASE TRANSFORMATIONS OF TRANSITION METAL CARBIDES

(Master Thesis of Science)

Ebru KARATAŞ

Ahi Evran University, Institute of Science

February 2018

ABSTRACT

In this study, the pressure induced phase transformations of some transition metal carbides have been investigated using SIESTA package program. The studies were performed using the generalized gradient approximation (GGA in the context of density functional theory (DFT). Pressures were applied in gradual increments starting from 0 GPa to the materials. For each applied pressure value, the space groups and lattice parameters of the materials were determined. Two high pressure phases were found for each of ZrC and HfC and one high pressure phase was found for each of NbC and TaC. These phases for ZrC and HfC possess the space group $Fm\bar{3}m$ at 80 GPa and 60 GPa while for ZrC, HfC, NbC and TaC possess the space group $C2/m$ at 320, 300, 60 and 62 GPa, respectively. During these phase transformations, there is one intermediate phase with space group $Imm2$ for ZrC, there are five different intermediate phases with space groups $Cmc2_1$, $P21$, $P\bar{1}$, $C2/c$, $Fm\bar{3}m$ for NbC and there are three different intermediate phases with space groups $Ama2$, $Amm2$, $Fm\bar{3}m$ for TaC. In order compare phase transition pressures with the experimental results, total energy and enthalpy calculations were carried out.

Key Words: Structural phase transformation, intermediate phase, transition metal carbides

Number of Pages: 78

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Hülya ÖZTÜRK

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca yardım ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, çalışmanın her safhasında manevi desteğini de benden hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam Ahi Evran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK' e en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca benim bu günlere gelmemde büyük bilgi ve tecrübeleriyle katkı sağlayan Ahi Evran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bütün samimiyet ve içtenlikleriyle çalışmama katkı sağlayan değerli hocalarım Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Cihan KÜRkÇÜ ve Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Arş. Gör. Zühre ÇALIŞIR' a teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmam süresince maddi ve manevi desteklerini hiç eksik etmeyen canım aileme de en kalbi duygularıyla şükranlarımı sunarım.

Ebru KARATAŞ

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-----|
| ÖZET..... | IV |
| ABSTRACT..... | V |
| TEŞEKKÜR..... | VI |
| İÇİNDEKİLER | VII |
| ÇİZELGE ve TABLOLAR DİZİNİ..... | IX |
| ŞEKİLLER LİSTESİ | X |
| SİMGELER VE KISALTMALAR..... | XIV |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. KRİSTAL YAPILAR VE ÖZELLİKLERİ..... | 4 |
| 1.2. BAZI KRİSTAL YAPI TÜRLERİ | 6 |
| 1.2.1. Yüzey Merkezli Kübik (fcc) Yapı..... | 6 |
| 1.2.3. Sodyum Klorür (NaCl) Yapı..... | 7 |
| 1.2.4. Sezyum Klorür (CsCl) Yapı..... | 8 |
| 1.2.5. Hekzagonal Yapı..... | 9 |
| 1.2.6. Elmas Yapı..... | 9 |
| 1.2.7. Çinko Sülfür (ZnS) Yapı:..... | 10 |
| 1.3. BOZULMA | 11 |
| 1.3.1. Bir Boyutlu Bozulma | 11 |
| 1.3.2. İki Boyutlu Bozulma | 13 |
| 1.3.3. İki Boyutlu Homojen Bozulma | 18 |
| 1.3.4. Üç Boyutlu Bozulma..... | 18 |
| 1.3.5. Üç Boyutlu Homojen Bozulma..... | 19 |

| | |
|--|----|
| 1.4. ESNEKLİK | 20 |
| 1.4.1. Bir Boyutlu Hooke Yasası | 20 |
| 1.4.2. Genelleştirilmiş Hooke Yasası | 23 |
| 2. MATERYAL VE METOD | 25 |
| 2.1. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT) | 25 |
| 2.2. SCHRÖDİNGER DALGA DENKLEMİ..... | 26 |
| 2.3. KOHN-SHAM DENKLEMLERİ..... | 28 |
| 2.5. GENELLEŞTİRİLMİŞ GRADYENT YAKLAŞIMI (GGA) | 30 |
| 2.6. YAPISAL FAZ DÖNÜŞÜMLERİ | 31 |
| 2.7. FAZ GEÇİŞLERİNİN SINIFLANDIRILMASI..... | 31 |
| 2.8. SIESTA METODU | 33 |
| 3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA | 37 |
| 3.1. ZrC'nin Yapısal Faz Dönüşümleri | 37 |
| 3.2. HfC'nin Yapısal Faz Dönüşümleri..... | 49 |
| 3.3. NbC'nin Yapısal Faz Dönüşümleri..... | 56 |
| 3.3. TaC'nin Yapısal Faz Dönüşümleri..... | 62 |
| 4.SONUÇ VE ÖNERİLER | 69 |
| KAYNAKLAR | 71 |
| ÖZGEÇMİŞ | 77 |

ÇİZELGE ve TABLOLAR DİZİNİ

| | Sayfa |
|---|--------------|
| Çizelge 1.1 Yedi kristal sistemi ve bunların on dört bravais örgüsü | 5 |
| Tablo 3.1 ZrC' nin $F\bar{4}3m$, $Fm\bar{3}m$ ve $C2/m$ fazlarının denge örgü parametreleri ve atomik koordinatları..... | 44 |
| Tablo 3.2 ZrC' nin denge örgü parametreleri, hacimleri, bulk modülleri ve bulk modüllerinin basınca göre türevleri..... | 47 |
| Tablo 3.3 HfC' nin $F\bar{4}3m$, $Fm\bar{3}m$ ve $C2/m$ fazlarının denge örgü parametreleri ve atomik koordinatları..... | 53 |
| Tablo 3.4 HfC' nin denge örgü parametreleri, hacimleri, bulk modülleri ve bulk modüllerinin basınca göre türevleri..... | 54 |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | Sayfa |
|--|--------------|
| Şekil 1.1 Yüzey merkezli kübik yapının birim hücresi..... | 6 |
| Şekil 1.2 Cisim merkezli kübik yapının birim hücresi | 7 |
| Şekil 1.3 NaCl yapısının birim hücresi | 8 |
| Şekil 1.4 CsCl yapısının birim hücresi | 8 |
| Şekil 1.5 Hekzagonal yapısının ilkel hücresi..... | 9 |
| Şekil 1.6 Elmas yapının birim hücresi | 10 |
| Şekil 1.7 Çinko sülfür yapının birim hücresi..... | 11 |
| Şekil 1.8 Uzayabilir bir telin bozulması | |
| a) gerilmeden önce | |
| b) gerilmeden sonra..... | 11 |
| Şekil 1.9 Yer değiştirmenin x 'e bağılılığı | |
| a) homojen gerilme | |
| b) homojen olmayan gerilme..... | 12 |
| Şekil 1.10 İki boyutlu bozulma..... | 13 |
| Şekil 1.11 İki boyutlu bozulmadaki bozulma bileşenleri..... | 14 |
| Şekil 1.12 Plaka düzlemi içinde katı-cisim dönmesi..... | 16 |
| Şekil.1.13 Kenarları zorlanmanın ana eksenine paralel olan birim kübün zorlanması..... | 19 |
| Şekil 1.14 Zor- zorlanma eğrileri | |
| a) esnek zorlanma | |
| b) plastik zorlanma..... | 22 |

| | |
|---|----|
| Şekil 3.1 ZrC'nin NaCl-tipi yapısının birim hücresi..... | 38 |
| Şekil 3.2 ZrC'nin ZnS-tipi yapısının birim hücresi..... | 38 |
| Şekil 3.3 ZrC'nin uzay grubu $F\bar{4}3m$ olan ZnS-tipi yapısı..... | 39 |
| Şekil 3.4 ZrC'nin NaCl-tipi yapısının 64 atomlu süper hücresi..... | 40 |
| Şekil 3.5 ZrC'nin 80 GPa basınç altında örgü öteleme vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre değişimleri | 41 |
| Şekil 3.6 ZrC'nin ZnS-tipi yapıdan NaCl-tipi yapıya dönüşüm evreleri..... | 42 |
| Şekil 3.7 ZrC'nin sabit-basınç ab-initio simülasyonlarından elde edilen indirgenmiş hacim-basınç grafiği..... | 43 |
| Şekil 3.8 ZrC'nin 320 GPa' da uzay grubu $C2/m$ olan monoklinik yapısı..... | 44 |
| Şekil 3.9 ZrC'nin 320 GPa basınç altında örgü öteleme vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre değişimleri | |
| a) $F\bar{4}3m$ fazı ile $Fm\bar{3}m$ fazı için | |
| b) $Fm\bar{3}m$ fazı ile $C2/m$ fazı için..... | 45 |
| Şekil 3.10 ZrC'nin uzay grubu $F\bar{4}3m$, $Fm\bar{3}m$ ve $C2/m$ olan kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim grafikleri..... | 46 |
| Şekil 3.11 ZrC' nin kararlı fazlarının atom başına entalpi-basınç grafikleri..... | 48 |
| Şekil 3.12 HfC' nin NaCl-tipi yapısının birim hücresi..... | 49 |
| Şekil 3.13 HfC'nin NaCl-tipi yapısının 64 atomlu süper hücresi..... | 50 |
| Şekil 3.14 HfC'nin ZnS-tipi yapısının birim hücresi ve 64 atomlu süper hücresi..... | 50 |

| | |
|--|----|
| Şekil 3.15 HfC'nin 60 GPa basınç altında örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre değişim grafikleri..... | 51 |
| Şekil 3.16 HfC'nin 300 GPa'da elde edilen 64 atomlu monoklinik yapısının bir görüntüsü..... | 51 |
| Şekil 3.17 HfC'nin sabit-basınç ab-initio simülasyonlarından elde edilen indirgenmiş hacim-basınç grafiği..... | 52 |
| Şekil 3.18 HfC'nin uzay grubu $F\bar{4}3m$, $Fm\bar{3}m$ ve $C2/m$ olan kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim grafikleri..... | 54 |
| Şekil 3.19 HfC'nin kararlı fazlarının atom başına entalpi- basınç grafikleri..... | 55 |
| Şekil 3.20 NbC'nin ZnS-tipi yapısının birim hücresi ve 64 atomlu süper hücresi..... | 56 |
| Şekil 3.21 NbC'nin monoklinik 64 atomlu süper hücresi..... | 57 |
| Şekil 3.22 NbC'nin ZnS-tipi yapıdan NaCl-tipi yapıya dönüşüm evreleri..... | 58 |
| Şekil 3.23 NbC'nin 60 GPa basınç altında örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre değişim grafikleri..... | 59 |
| Şekil 3.24 NbC'nin sabit-basınç simülasyonlarından elde edilen indirgenmiş hacim-basınç grafiği..... | 60 |
| Şekil 3.25 NbC'nin 0 GPa'da uzay grubu $F\bar{4}3m$ ve 60 GPa'da uzay grubu $C2/m$ olan kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim grafikleri..... | 61 |

| | |
|---|----|
| Şekil 3.26 NbC' nin kararlı fazlarının atom başına entalpi-basınç grafikleri..... | 62 |
| Şekil 3.27 TaC'nin ZnS-tipi yapısının birim hücresi ve 64 atomlu süper hücresi..... | 63 |
| Şekil 3.28 TaC'nin sabit-basınç ab-initio simülasyonlarından elde edilen indirgenmiş hacim-basınç grafiği..... | 64 |
| Şekil 3.29 TaC'nin uzay C2/m olan monoklinik yapısının 64 atomlu süper hücresi..... | 64 |
| Şekil 3.30 TaC'nin 62 GPa basınç altında örgü öteleme vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre değişimleri..... | 65 |
| Şekil 3.31 TaC'nin ZnS-tipi yapıdan monoklinik yapıya dönüşüm evreleri..... | 66 |
| Şekil 3.32 TaC'nin 0 GPa'da uzay grubu $F\bar{4}3m$ ve 62 GPa'da uzay grubu C2/m olan kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim grafikleri..... | 67 |
| Şekil 3.33 TaC'nin kararlı fazlarının atom başına entalpi-basınç grafikleri..... | 68 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

| Simgeler | Açıklama |
|-----------------|---|
| ZrC | : Zirkonyum karbür |
| HfC | : Hafniyum karbür |
| TaC | : Tantal karbür |
| NbC | : Niobyum karbür |
| NaCl | : Sodyum Klorür |
| CsCl | : Sezyum Klorür |
| ZnS | : Çinko Sülfür |
| Δ | : Dilatasyon |
| $n(\vec{r})$ | : Elektron Yoğunluğu |
| bcc | : Cisim Merkezli Kübik |
| fcc | : Yüzey Merkezli Kübik |
| hcp | : Hegzagonal sıkı paket |
| C_{ij} | : Sertlik Sabiti |
| CG | : Konjuge gradyan |
| DFT | : Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi |
| DZ | : Double-Zeta |
| DZP | : Double-Zeta Polarizasyon |
| fdf | : Flexible Data Format |
| G | : Serbest Enerji |
| GGA | : Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı |
| LDA | : Yerel Yoğunluk Yaklaşımı |
| MD | : Moleküler Dinamik |
| GPa | : Gigapaskal |
| H | : Entalpi |
| H-K | : Hohenberg ve Kohn Teorisi |
| KPLOT | : Uzay grubu hakkında bilgi sağlayan program |
| SIESTA | : Katıların dinamik ve elektronik yapı hesabını yapan metot |
| T | : Sıcaklık |

1. GİRİŞ

Günümüzde gelişen teknolojiyle birlikte yeni malzemelere duyulan ihtiyaç kullanım alanlarına göre farklılık göstermektedir. Kullanılacak malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin teorik veya deneysel olarak hesaplanması mümkündür. Bu çalışmada geçiş metali karbürlerinden olan ZrC, HfC, TaC ve NbC' nin yüksek basınç altındaki yapısal faz dönüşümleri teorik olarak araştırılmıştır.

Bir malzemenin yapısal faz dönüşümleri, kuantum mekaniksel yöntemlerle farklı basınç ve sıcaklıklarda teorik olarak hesaplanabilir. Bu dönüşümler, kristal yapı özellikleri, toplam enerji ve entalpi gibi fiziksel parametrelerden yararlanılarak belirlenebilir.

Kristallerin fiziksel özelliklerinin araştırılmasında ab-initio yöntemlere dayanan SIESTA, ABINIT, VASP ve Wien2k gibi paket programların kullanılması mümkündür [1-4]. Bu çalışmada SIESTA paket programı kullanılmıştır [1].

Ülkemizde ve uluslararası bilim camiasında yoğun madde fiziği ve malzeme bilimi ile ilgili deneysel ve teorik birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmaya başlama aşamasında gerekli literatür araştırması yapılmış olup aşağıda özetlenmiştir.

1996 yılında Ordejon ve arkadaşları sistem boyutuyla lineer bir şekilde ölçeklendirilen çok büyük sistemler için öz-uyumlu yoğunluk fonksiyoneli hesaplamalarını gerçekleştirmek amacıyla bir yöntem geliştirdiler [5]. Yine aynı yıl Perdew ve arkadaşları atom, molekül ve katıların bölgesel spin yoğunluğu tanımı üzerine değiş-tokuş kolerasyon enerjisi için genelleştirilmiş gradyan yaklaşımını geliştirdiler [6].

2000 yılında Ordejon elektronik yapı ve moleküler dinamik hesaplamaları için lineer ölçeklendirme yöntemleri bağlamında, daha önce emsali görülmemiş kadar çok sayıda atom bulunduran sistemlerdeki iş yükü ile başa çıkabilmek için tamamen tutarlı bir hesaplama metodu olan SIESTA'yı geliştirdi. Bu metot ilk ilkelere dayandırılarak geliştirilmiştir [7].

2002 yılında Soler ve arkadaşları standart norm-koruyucu pseudo-potansiyelleri, çoklu-zeta ve atomik orbital basis setlerinin esnek nümerik lineer kombinasyonunu kullanarak bütün kısımları kendi içinde tutarlı olan yoğunluk fonksiyonel metodunu geliştirdiler ve uyguladılar. Kullandıkları atomik orbitaller çoklu-zeta ve polarizasyon orbitallerinden oluşmaktadır [1].

2008 yılında Artacho ve arkadaşları tarafından yoğun madde fiziğinde ilk ilkeler simülasyon metodu olan SIESTA daki son gelişmeler dört durum için tanımlandı ve gözden geçirildi [8]. Bunlar;

- 1) metodun büyük ve değişken sistemler için uygulanabilirliği,
- 2) yoğunluk fonksiyonel metotlarının doğruluk standartları için etkili basis setleri,
- 3) yeni uygulamalar,
- 4) taban durumu dışındaki hesaplamalardır.

2012 yılında Bhardwaj ve Singh yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) altında LDA yaklaşımıyla ZrC, HfC, NbC ve TaC'nin yapısal faz dönüşümlerini ve esneklik sabitlerini incelemişlerdir. Çalışmalarında bu malzemelerin NaCl-tipi yapıdan CsCl-tipi yapıya dönüştüğünü rapor etmişlerdir [9].

2013 yılında Abdel Rahim ve Rodriguez yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) altında GGA yaklaşımı ile ScC ve NbC materyallerinin yapısal faz dönüşümlerini ve durum yoğunluklarını inceleyerek her iki malzemenin de manyetik olmadığı ve metalik karaktere sahip olduğu kanaatine varmışlardır [10].

2014 yılında Bülbül tarafından yapılan çalışmada, yaygın olarak kullanılan sert kaplamaların, oksitler, karbürler, nitrürler, boritler, sermetler ve elmas olduğu bildirilmiştir. Bu yapılar yüksek sertliğe (>10GPa) sahip yapılar olarak tanımlanmıştır [11].

2015 yılında Gogotsi tarafından yapılan çalışmada geçiş metali karbürlerinin iki boyutlu (2D) yapıya dönüşümü hakkında bilgi verilmiştir. Grafen ve bazı geçiş metalleri gibi iki boyutlu malzemelerin son yıllarda kullanımı popüler durumdadır.

Şimdilerde ise geçiş metali karbürlerinin iletken hatta süper iletken kategorisinde önemli rol alacağı bildirilmiştir [12].

2017 yılında Bhattacharya tarafından yapılan çalışmada bazı geçiş metali karbürlerinin (TaC, NbC, ZrC, TiC) yüksek hidrostatik basınç altındaki davranışları incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda, bu bileşiklerin çevresel koşullarda uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan NaCl-tipi yapıdan uzay grubu $Pm\bar{3}m$ olan CsCl-tipi yapıya dönüştüğü görülmüştür [13].

Bu çalışmada Siesta paket programı ile geçiş metali karbürlerinin yüksek basınç altındaki yapısal faz dönüşüm süreçleri incelendi. Bu paket program birçok araştırmacı tarafından farklı çalışmalar için de kullanılmıştır [1,7 14 – 21].

1.1. KRİSTAL YAPILAR VE ÖZELLİKLERİ

Belirli bir düzen içerisinde bir araya gelen atom veya atom gruplarının periyodik olarak birbirlerini üç boyutta tekrarlamaları sonucu oluşan yapıya kristal denir. Bir kristalin simetrisi onun karakteristiğini gösterir. Bu yüzden kristaller simetrilerine göre gruplandırılır [22].

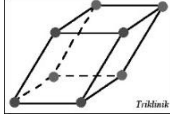
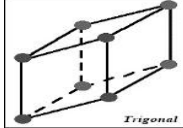
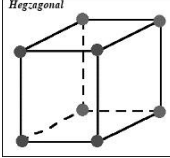
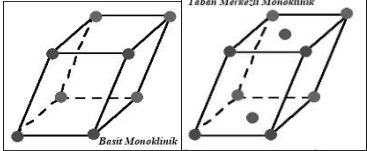
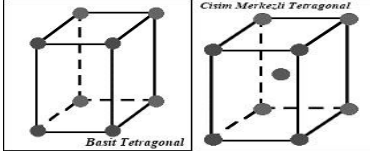
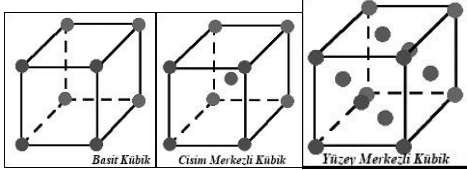
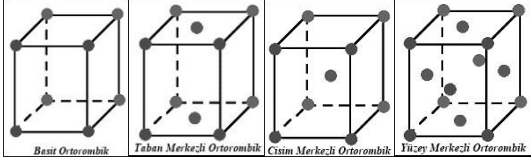
Atomların dizilimleri sonucunda ortaya çıkan bu düzen üç boyutlu bir kafes gibi yorumlanabilir. Bu kafese örgü denir. Örgüde bulunan bir noktanın etrafındaki düzen ile diğer her bir noktanın etrafındaki düzen aynıdır. Örgü öteleme vektörleri $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ile tanımlanır. \vec{a}_1 ile \vec{a}_2 arasındaki açı γ , \vec{a}_1 ile \vec{a}_3 arasındaki açı β ve \vec{a}_2 ile \vec{a}_3 arasındaki açı ise α ile ifade edilir. Örgüde bulunan her düğüm noktası beraberinde birbirleriyle özdeş bir atom veya atom grubu bulundurur. Bunlar ise baz olarak adlandırılır. Bazın j atomunun merkezinin ilgili olduğu örgü noktasına göre yeri $r_j = x_j a_1 + y_j a_2 + z_j a_3$ eşitliği ile ifade edilir. Orjini ilgili örgü noktası $0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$ ifadesini sağlayacak şekilde alabiliriz. Bazların yönü, yerleşimi ve bileşimi aynıdır. Uzak örgüsünün her düğüm noktasına bir baz yerleştirilerek elde edilen kristal yapı,

$$\text{Kristal yapı} = \text{örgü} + \text{baz}$$

eşitliği ile ifade edilebilir.

Kristalin bütün özelliklerini gösteren minimum hacme sahip paralel kenar prizmaya ilkel hücre denir. İlkel hücre, kristal öteleme işlemini tekrarlayarak uzayın tamamını kapsar. İlkel hücrenin içerisinde bulunan baz ise ilkel baz olarak tanımlanır ve bundan daha az sayıda atom içeren baz bulunamaz. Her birim hücrede bir baz bulunmaktadır. Örgü öteleme vektörleri ve bunlar arasındaki açılar üzerine getirilebilecek sınırlamalar sonucunda kristaller yedi grupta toplanır ve yedi kristal sistemi olarak adlandırılır. Oluşan bu yedi kristal sistemindeki hücrelerin değişik konumlarında başka noktaların da bulunması ile 14 çeşit örgü oluşur. Bu 14 çeşit örgü 14 bravais örgü olarak adlandırılır. $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ örgü öteleme vektörleri üzerine kurulan paralelkenar hücreye birim hücre denir [23]. Yedi kristal sistemi bravais örgüleri ile birlikte Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1 Yedi kristal sistemi ve bunların on dört bravais örgüsü.

| 7 Kristal Sistemi | 14 Bravais Örgü | Örgü Öteleme Vektörleri ve Açılar | Yapılar |
|-------------------|---|---|--|
| Triklinik | Basit | $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ |  |
| Trigonal | Basit | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ |  |
| Hegzagonal | Basit | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ |  |
| Monoklinik | Basit Taban Merkezli | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ |  |
| Tetragonal | Basit Cisim Merkezli | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |  |
| Kübik | Basit Cisim Merkezli Yüzey merkezli | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |  |
| Ortorombik | Basit Taban Merkezli Cisim Merkezli Yüzey Merkezli | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |  |

Çizelge 1.1 den görüldüğü gibi bu sistemler triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal ve hegzagonal olarak isimlendirilir [23,24]. En genel örgü tipi triklinik örgüdür. Bunun yanında 13 adet özel örgü tipi daha vardır. Örgü tiplerinin hücre parametreleri ile simetri merkezi durumları üç boyutta farklılık göstermektedir.

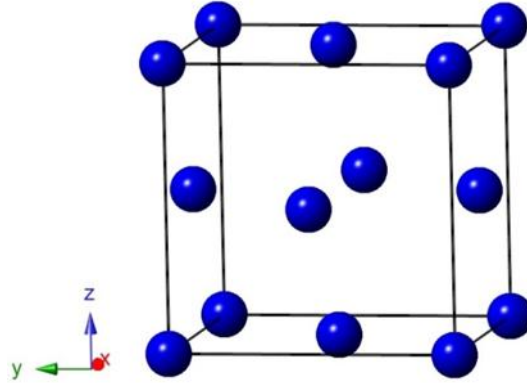
1.2. BAZI KRİSTAL YAPI TÜRLERİ

Yüzey merkezli kübik yapı, cisim merkezli kübik yapı, sodyum klorür yapı, sezyum klorür yapı, hekzagonal yapı, elmas yapı ve çinko sülfür yapı en bilinen kristal yapı türleridir.

1.2.1. Yüzey Merkezli Kübik (fcc) Yapı

Yüzey merkezli kübik yapının Crystalmaker programı ile elde edilmiş bir görüntüsü Şekil 1.'de gösterilmiştir. Al yapısı olarak bilinen ve kübik olan bu yapının birim hücrelerinde 4 atom bulunur. Saf metallere bazıları, bakır yapısı olarak da bilinen Al yapısında da kristalleşebilir. Bu yapının örgü parametreleri $a = b = c = 3.6164 \text{ \AA}$ ve açıları $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ dir. Birim hücresi ise kübik yapıdadır.

Ne, Ar, Kr gibi bazı metaller de bu yapıda kristalleşir. Bu atomlardan her biri 12 en yakın komşuya sahiptir [23,25].

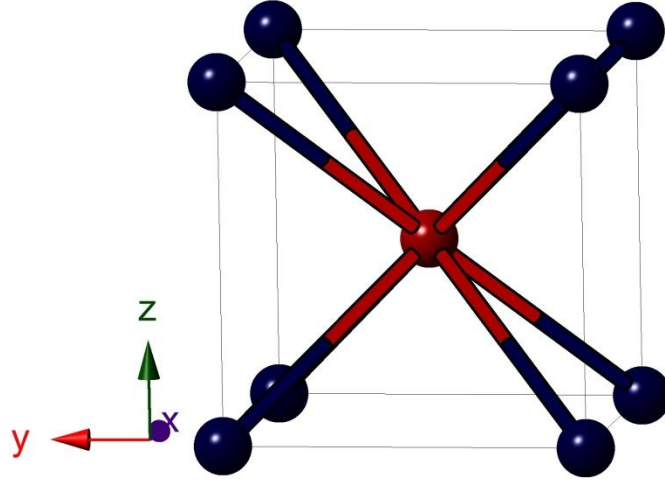


Şekil 1.1 Yüzey merkezli kübik yapının birim hücresi.

1.2.2. Cisim Merkezli Kübik (bcc) Yapı

Cisim merkezli kübik yapının Crystalmaker programı ile elde edilmiş bir görüntüsü Şekil 1.2'de gösterilmiştir. Tungsten (W) kübik yapı, metalik elementlerin kullandığı ortak ikinci yapı olarak da bilinir. Birim hücresi kübik olan bu yapının örgü parametreleri $a = b = c = 3.1874 \text{ \AA}$ ve açıları $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ dir. A2 olarak da bilinen bu yapının birim hücresinde 2 atom bulunur. A2 yapısında atomlardan her

biri 8 en yakın komşuya ve 6 ikinci en yakın komşuya sahiptir. Atomlardan biri (0,0,0) konumunda bulunurken hücre merkezindeki diğer atom ise $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ konumundadır [23, 26].

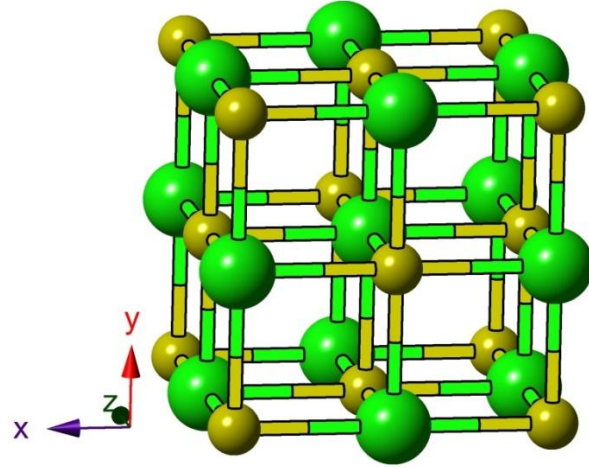


Şekil 1.2 Cisim merkezli kübik yapının birim hücresi.

1.2.3. Sodyum Klorür (NaCl) Yapı

NaCl yapısının Crystalmaker programı ile elde edilmiş bir görüntüsü Şekil 1.3’de verilmiştir. Bu yapı, Na ve Cl atomlarından oluşan iki fcc bravais örgünün iç içe girmiş halidir. Örgülerden birinin başlangıç noktası diğer örgünün cisim köşegeninin ortasıdır. Uzay grubu $Fm\bar{3}m$ (No:225) olan NaCl yapısına NaF, YN, TaC, ZrC, TiC, NbC, HfC, ZrO kristal yapıları örnek verilebilir. B1 olarak da bilinen bu yapının birim hücresinde 8 atom bulunur.

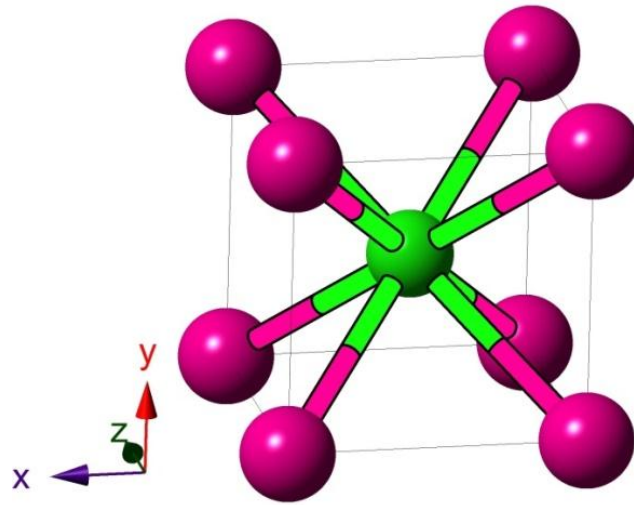
$(0,0,0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ koordinatlarında Na atomu bulunurken $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, $(0, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, 0)$ koordinatlarında Cl atomu bulunur [23].



Şekil 1.3 NaCl yapısının birim hücresi.

1.2.4. Sezyum Klorür (CsCl) Yapı

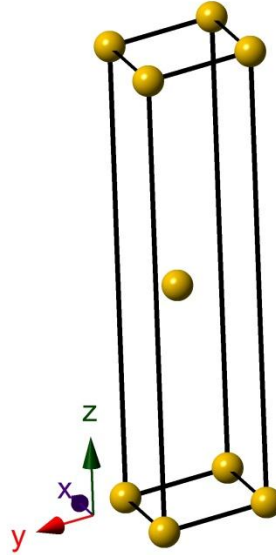
CsCl yapısının Crystalmaker programı ile elde edilmiş bir görüntüsü Şekil 1.4'de verilmiştir. Bu yapı Cs ve Cl atomlarından oluşmuş iki basit kübik yapının iç içe geçmiş halidir. Örgülerden birinin başlangıç noktası diğer örgünün cisim köşegeninin ortasıdır. Uzay grubu $Pm\bar{3}m$ (No:215) olan CsCl yapısına CsBr, BeCu, MgCe, RbCl kristal yapıları örnek olarak verilebilir. B2 olarak da bilinen bu yapının birim hücresinde 2 atom bulunur. Cs atomu $(0,0,0)$ koordinatlarında bulunurken Cl atomu $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, koordinatlarında bulunur [23, 25].



Şekil 1.4 CsCl yapısının birim hücresi.

1.2.5. Hekzagonal Yapı

Hekzagonal yapının Crystalmaker programı ile elde edilen bir görüntüsü Şekil 1.5’ de gösterilmiştir. Hekzagonal magnezyum (Mg) yapı, saf metallerin kullandığı en yaygın üçüncü yapı olup örgü uzunlukları $a = b = c = 3.20372 \text{ \AA}$, $c = 10.32129 \text{ \AA}$ ve açıları $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ dir. A3 olarak da bilinen bu yapının merkezinde bir atom bulunur. İlkel hücresinde ise $(0,0,0)$ ve $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ konumlarına sahip toplamda iki atom bulunur. Hücresinin orijin noktasının değiştirilmesi durumunda atomların konumları da değişmektedir [26].

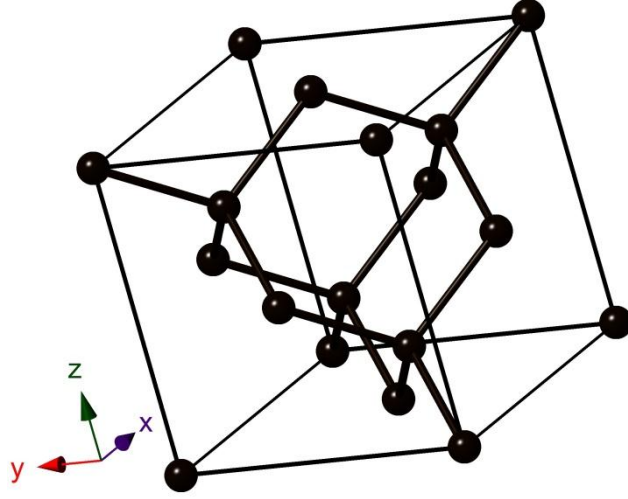


Şekil 1.5 Hekzagonal yapının ilkel hücresi.

1.2.6. Elmas Yapı

Elmas yapının Crystalmaker programı ile elde edilmiş bir görüntüsü Şekil 1.6’ da verilmiştir. Bu yapı, karbon atomlarından oluşan 2 yüzey merkezli kübik (fcc) yapının iç içe geçmesiyle oluşur. Örgülerden birinin başlangıç noktası diğer örgünün cisim köşegeninin yüzde yirmi beşinden başlar. Bu fcc örgülerden birinde bulunan her bir karbon atomu diğer fcc örgünün atomları tarafından oluşturulan tetrahedronların merkezindedir. Elmas yapıda atomların her birinin en yakın 4 komşusu ve ikinci en yakın 12 komşusu bulunur. Dördü fcc hücresinin örgü noktalarından diğer dördü ise birbirinden ayrı dört tetrahedronun merkezindeki

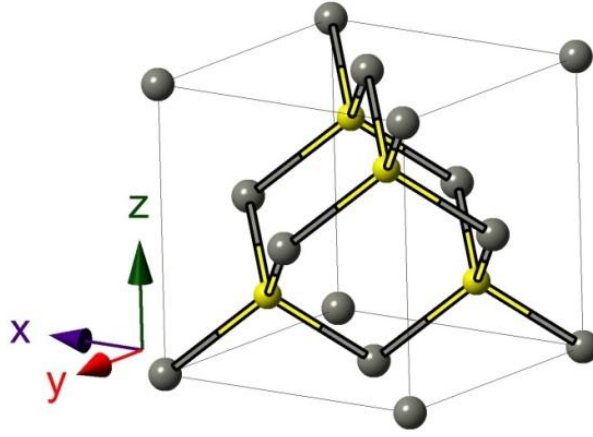
atomlardan gelmek üzere her birim küpde toplam 8 atom bulunmaktadır. Uzak grup numarası 227 olan bu yapıya karbon (C), silisyum (Si) ve germanyum (Ge) örnek olarak verilebilir [23].



Şekil 1.6 Elmas yapının birim hücresi.

1.2.7. Çinko Sülfür (ZnS) Yapı:

ZnS yapının Crystal maker programı ile elde edilmiş bir görüntüsü Şekil 1.7' de verilmiştir. İki fcc bravais örgünün iç içe geçmiş halidir. Bu örgülerden birinin başlangıç noktası diğer örgünün cisim köşegeninin yüzde yirmi beşinden başlar. Uzak grubu $F\bar{4}3m$ (No:216) dır. Çinko sülfür yapı ile elmas yapının özellikleri birbirlerine çok benzer olup aralarındaki tek fark, bazı oluşturan iki atomun birbirinden farklı olmasıdır. Zn atomu $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ koordinatlarında bulunurken S atomu $(0,0,0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ koordinatlarında bulunur. GaAs, MnSe, SiC, HgSe, ZnSe gibi kristallerin yapıları çinko sülfür yapıya örnek olarak verilebilir [23, 25].



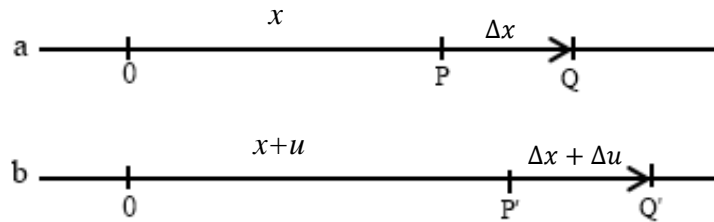
Şekil 1.7 Çinko sülfür yapının birim hücresi.

1.3. BOZULMA

Fiziğin birçok probleminde maddenin atomlu yapısı ihmal edilerek, geometrik noktaları maddi noktaları ile özdeşleştirilen sürekli bir matematiksel model dikkate alınır. Bu durum esneklik, plastiklik, hidrodinamik, aerodinamik ve elektrodinamik konularını içine alan sürekli ortamlar mekaniğini gerekli kılar. Katı cisimlerin mekaniği esneklik teorisinin konusudur.

Sürekli bir cisme uygulanan kuvvet etkisiyle cismin gerçek konumlarıyla birlikte bağıl konumları da değişir. Bağıl konumlarında meydana gelen değişiklikler nedeniyle cismin şekli ve hacmi değişir. Cisimdeki noktaların gerçek konumlarında meydana gelen değişim **bozulma**, bağıl konumlarında meydana gelen değişim ise **zorlanma** olarak tanımlanır. Bozulan her cismin zorlandığı söylenir ve zorlanan cisimler için, Young modülü (E), Kesme modülü (G), Bulk modülü (B)'nden oluşan üç önemli modül üzerinde durulmuştur [27].

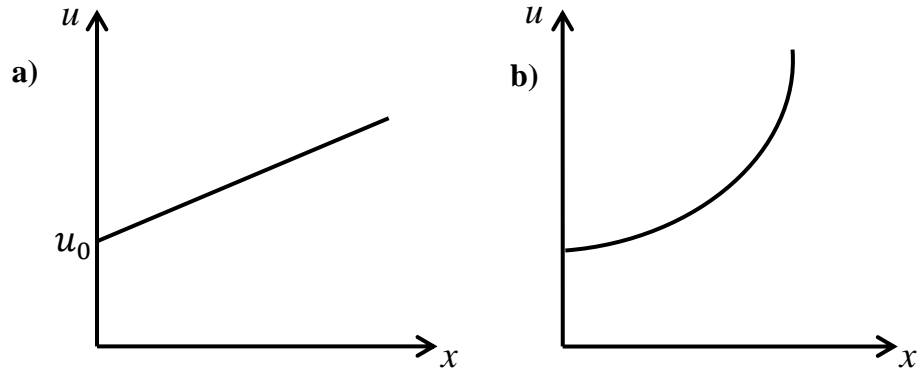
1.3.1. Bir Boyutlu Bozulma



Şekil 1.8 Uzayabilir bir telin bozulması. a) gerilmeden önce b) gerilmeden sonra

Şekil 1.8 deki gibi başlangıç noktası 0 olarak kabul edilen uzatılabilir bir tel düşünelim. Bu teli bir miktar gerdikten sonra P noktası P' noktasına hareket etmiş olsun.

$|OP| = x$ ve $|OP'| = x + u$ ile gösterilsin. Yerdeğiştirme (u), x ' in lineer bir fonksiyonu olduğunda ve tel homojen olarak gerildiği zaman yer değiştirmenin x ' e bağıllığı ve homojen olmayan daha genel bir bozulma Şekil.1.9'da gösterilmiştir.



Şekil 1.9 Yer değiştirmenin x 'e bağıllığı.

- a) Homojen gerilme
- b) Homojen olmayan gerilme

Gerilmeden sonra teldeki noktaların bağıl yer değiştirmelerine bakılır. P'ye yakın olarak belirlenen bir Q noktası için $|PQ| = \Delta x$ olsun. Gerilme sonucunda P noktası P' noktasına, Q noktası da Q' noktasına gider. Sonuç olarak $|P'Q'| = \Delta x + \Delta u$ olur. Bu durumda $|PQ|$ elemanının bozulması veya birim uzunluk başına uzama miktarı,

$$\frac{\text{uzunluktaki değişme}}{\text{ilk uzunluk}} = \frac{|P'Q'| - |PQ|}{|PQ|} = \frac{\Delta u}{\Delta x} \quad (1.1)$$

olur ve P noktasındaki bozulma

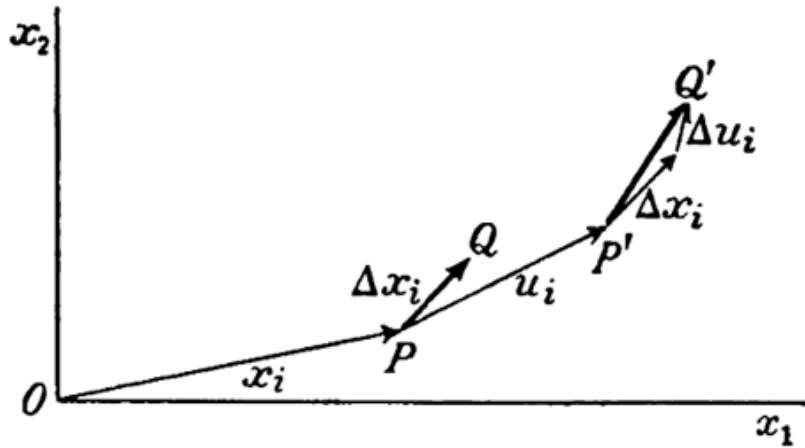
$$e = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta u}{\Delta x} = \frac{du}{dx} \quad (1.2)$$

olarak ifade edilir. Homojen bozulmalarda e sabit olduğu için (1.2) eşitliğinin integrali alınarak;

$$u = u_0 + ex \quad (1.3)$$

yerdeğiştirme ifadesi elde edilir [28]. Bu ifadede u_0 , başlangıç noktasının yerdeğiştirmesidir.

1.3.2. İki Boyutlu Bozulma



Şekil 1.10 İki boyutlu bozulma.

Genişleyebilen bir düzlem tabakasındaki bozulmanın nasıl belirlendiğini anlayabilmek için Şekil 1.10'da görüldüğü gibi uzayda sabit bir koordinat başlangıcı seçerek verilen düzlemde noktaların nasıl yer değiştirdiğini inceleyelim. P noktası bozulmadan önce (x_1, x_2) konumunda bulunurken bozulma sonrasında $(x_1 + u_1, x_2 + u_2)$ konumuna sahip P' noktasında olduğu görülmektedir. P noktasındaki yer değiştirmeyi u_i vektörü gösterir. Bu noktada gerçekleşen zorlanma,

$$e_{11} = \frac{\partial u_1}{\partial x_1}, e_{12} = \frac{\partial u_1}{\partial x_2}, e_{21} = \frac{\partial u_2}{\partial x_1}, e_{22} = \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \text{ şeklinde ifade edilir. Genel}$$

terim ise;

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} ; \quad (i, j = 1, 2); \quad e_{ij} < 1 \quad (1.4)$$

olarak ifade edilir. e_{ij} 'nin geometrik olarak ne anlama geldiğini anlayabilmek için P noktasına yakın bir Q noktası seçilir. Bozulma sonrasında Q noktasının Q' noktasına gittiğini düşünelim. Bu durumda $\overline{P'Q'} = [\Delta x_i] + [\Delta u_i]$ şeklinde olur. $[u_i]$ vektörünün bileşenleri, konumun fonksiyonu olduğu için Δu_1 ve Δu_2

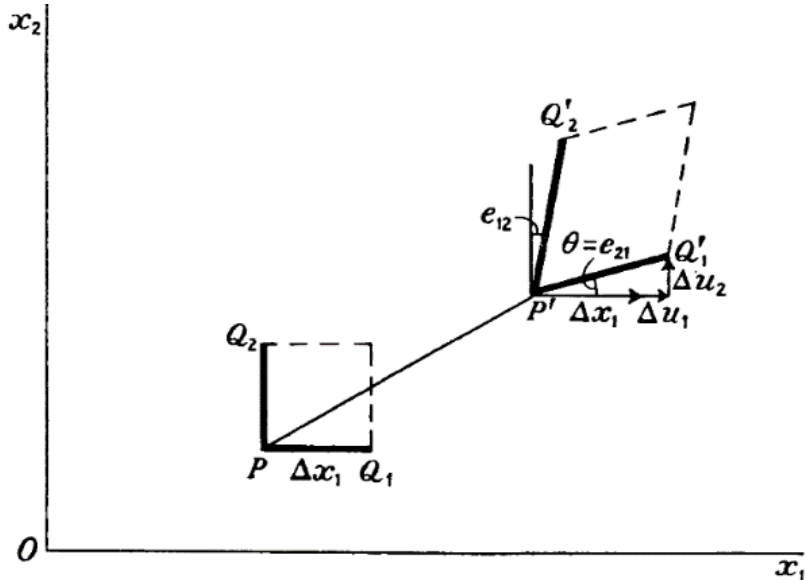
$$\Delta u_1 = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \Delta x_2$$

$$\Delta u_2 = \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \Delta x_2$$

şeklinde ifade edilebilir. Genel terim ise

$$\Delta u_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \Delta x_j = e_{ij} \Delta x_j \quad (1.5)$$

olarak yazılabilir. $[\Delta u_i]$ ve $[\Delta x_j]$ vektör olduğundan $[e_{ij}]$ bir tensördür ve bozulma tensörü olarak adlandırılır.



Şekil 1.11 İki boyutlu bozulmadaki bozulma bileşenleri.

Şekil F1.11’de $[\Delta x_i]$ vektörünü sırasıyla Ox_1 ve Ox_2 eksenine paralel olacak şekilde $\overrightarrow{PQ_1}$ ve $\overrightarrow{PQ_2}$ bileşenlerine ayırarak P noktasında bulunan düzlemin nasıl bozulduğunu inceleyelim.

$\overrightarrow{PO_1}$ için $\Delta x_2 = 0$ olur ve (1.5) eşitliğinde yerine yazılırsa,

$$\begin{aligned}\Delta u_1 &= \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \Delta x_1 = e_{11} \Delta x_1 \\ \Delta u_2 &= \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \Delta x_1 = e_{21} \Delta x_1\end{aligned}\quad (1.6)$$

şekline dönüştüğü görülür. Buna göre $\overrightarrow{PQ_1}$ ’in Ox_1 eksenini boyunca uzama miktarı olan e_{11} ,

$$e_{11} = \frac{\Delta u_1}{\Delta x_1} = \frac{\partial u_1}{\partial x_1}$$

şeklinde hesaplanır. $\overrightarrow{PQ_1}$ ’in saatin tersi yönünde dönmesinin bir ölçüsü olarak tanımlanan e_{21} ’in dönme açısı ise

$$\tan(\theta) = \frac{\Delta u_2}{\Delta x_1 + \Delta u_1}$$

şeklinde hesaplanır. Δu_1 ve Δu_2 , Δx_1 ile kıyaslandığında küçük yer değiştirmeler olduğundan $\theta = \frac{\Delta u_2}{\Delta x_1} = e_{21}$ olur.

$\overrightarrow{PQ_2}$ için $\Delta x_1 = 0$ olur ve (1.5) eşitliğinde yerine yazılırsa,

$$\begin{aligned}\Delta u_1 &= \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \Delta x_2 = e_{12} \Delta x_2 \\ \Delta u_2 &= \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \Delta x_2 = e_{22} \Delta x_2\end{aligned}\quad (1.7)$$

şekline dönüşür ve bu durumda e_{22} , $\overline{PQ_2}$ 'in Ox_2 eksenine boyunca uzama miktarını ifade eder. $\overline{PQ_2}$ 'in saat yönünde dönmesinin bir ölçüsü olarak tanımlanan e_{12} 'in dönme açısı ise

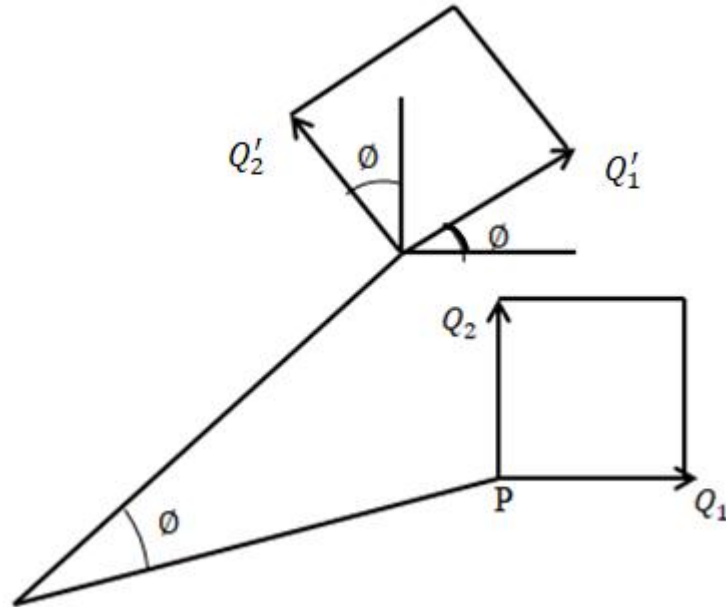
$$\tan(\theta) = \frac{\Delta u_1}{\Delta x_2 + \Delta u_2}$$

şeklinde hesaplanır ve küçük yer değiştirmeler için bu eşitlikten

$$\theta = \frac{\Delta u_1}{\Delta x_2} = e_{12}$$

olduğu görülür.

Distorsiyon olmadığı durumda $[e_{ij}]$ tensörünün bütün bileşenlerinin sıfır olması beklenmesine rağmen gerçekte tam olarak böyle değildir. Şekil 1.12'de görüldüğü gibi saatin dönme yönünün tersinde küçük bir θ açısı kadar katı cisim dönmesi yapan bir düzlemi inceleyelim.



Şekil 1.12 Plaka düzlemi içinde katı-cisim dönmesi.

Düzlemin $\overrightarrow{PQ_1}$ ve $\overrightarrow{PQ_2}$ kenarlarının ikisi de aynı yönde \emptyset açısı kadar döner. Bu durumda $[e_{ij}]$ bileşenleri için yapılan geometrik yorumlardan tabakada distorsiyon olmamasına rağmen bozulma tensörünün sıfırdan farklı bileşenlerinin var olduğu görülür. Bu tensör **antisimetrik bir tensör** olup,

$$[e_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & -\emptyset \\ \emptyset & 0 \end{bmatrix} \quad (1.8)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Birbiriyle çelişen bu iki yorumu aşmak için bozulma tensöründen katı cisim dönmesini ifade eden antisimetrik tensör kısmını ayırmak gerekir. Rankı iki olan tensörler, simetrik bir tensör ile antisimetrik bir tensörün toplamı olarak ifade edilebilir.

$$\begin{aligned} e_{ij} &= \frac{e_{ij}}{2} + \frac{e_{ij}}{2} = \frac{e_{ij}}{2} + \frac{e_{ij}}{2} + \frac{e_{ji}}{2} - \frac{e_{ji}}{2} \\ &= \left(\frac{e_{ij}}{2} + \frac{e_{ji}}{2} \right) + \left(\frac{e_{ij}}{2} - \frac{e_{ji}}{2} \right) = \varepsilon_{ij} + \omega_{ij} \end{aligned} \quad (1.9)$$

Burada;

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}) = \varepsilon_{ji}, \quad (\text{simetrik tensör})$$

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} - e_{ji}) = -\omega_{ji}, \quad (\text{antisimetrik tensör})$$

şeklinde yazılabilir. ε_{ij} , zorlanma tensörünü, ω_{ij} ise katı cisim dönmesini ifade eder [27,28]. Bu durumda zorlanma tensörü;

$$[e_{ij}] = [\varepsilon_{ij}] + [\omega_{ij}] \quad (1.10)$$

şeklinde yazılabilir.

1.3.3. İki Boyutlu Homojen Bozulma

Distorsiyonun homojen olduğu durumda, bozulma sabiti e_{ij} 'nin bütün bileşenlerinin sabit olduğu söylenir ve (1.4) eşitliğinin integrali alınarak

$$u_i = (u_0)_i + e_{ij}x_j \quad ; \quad (i, j = 1,2) \quad (1.11)$$

elde edilir. Başlangıç noktasının yer değiştirmesi $(u_0)_i$ ile gösterilir.

Bozulma öncesinde düzlem üzerine bir $f = (x_1, x_2) = 0$ eğrisi çizilirse, bozulma sonrasında eğri $f = (x'_1, x'_2) = 0$ olarak ifade edilir. Burada

$$x'_i = x_i, u_i = (u_0)_i + x_i + e_{ij}x_j \quad ; \quad (i, j = 1,2) \quad (1.12)$$

şeklindedir. Doğrusal olan bu ifadenin sonucu olarak, bozulmadan önceki doğrunun bozulmadan sonra da doğru, paralel olan doğruların bozulmadan sonra da paralel, aynı doğrultuda çizilen doğruların hepsinin bozulma esnasında aynı oranda uzayıp kısalacağı söylenir. Ancak bir elips bozulmadan sonra başka bir elipse dönüşür [27,28].

1.3.4. Üç Boyutlu Bozulma

Temelde bir ve iki boyutlu bozulma türleriyle aynı şekilde tanımlanabilen bu bozulma türünde amaç, incelenecek cisimde u_i yer değiştirmesinin değişimini, x_i konumuna bağlı olarak dokuz tensör bileşeniyle tanımlayarak kullanmaktır. Buna göre üç-boyutlu bozulma (1.4) eşitliğine benzer şekilde aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (i, j = 1,2,3) \quad (1.13)$$

e_{ij} üç-boyutlu bozulma tensörünün bileşenlerinin geometrik yorumu, e_{11} , e_{22} , e_{33} sırasıyla Ox_1 , Ox_2 , Ox_3 eksenlerine paralel birim uzunluk başına uzama miktarlarını, e_{12} , e_{21} sırasıyla Ox_2 eksenine paralel bir doğrunun Ox_1 eksenine doğru, Ox_2 eksenine paralel bir doğrunun Ox_1 eksenine doğru Ox_3 ekseni etrafındaki

dönmesi şeklinde ifade edilir. Diğer e_{ij} bileşenleri için de bunlara benzer yorumlar yapılabilir [27,28].

1.3.5. Üç Boyutlu Homojen Bozulma

Eğer e_{ij} bozulma tensörler bileşenlerinin hepsi sabitse bu durumda distorsiyon homojendir. (1.13) eşitliğinin integrali alınırsa,

$$u_i = (u_0)_i + e_{ij}x_j \quad ; \quad (i, j = 1,2,3) \quad (1.14)$$

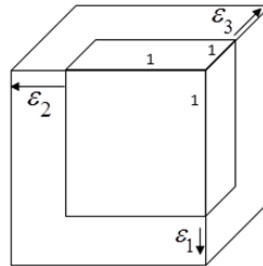
eşitliği elde edilir. $(u_0)_i$, koordinat başlangıcındaki noktanın yer değiştirmesini ifade eder. (1.14) eşitliğinde, e_{ij} yerine ε_{ij} zorlanmasıyla ω_{ij} katı cisim dönmesi cinsinden değerleri yazılarak

$$u_i = (u_0)_i + \varepsilon_{ij}x_j + \omega_{ij}x_j \quad ; \quad (i, j = 1,2,3) \quad (1.15)$$

elde edilir. ε_{ij} simetrik olduğundan, ana eksenlerine göre ifade edilirse kesme bileşenleri sıfır olur.

$$[\varepsilon_{ij}] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{bmatrix}$$

Burada ε_1 , ε_2 ve ε_3 ana zorlamalarını geometrik olarak yorumlayabilmek için kenarları zorlanmanın ana eksenine paralel olacak şekilde bir birim küp çizdiğimizizi düşünelim.



Şekil.1.13 Kenarları zorlanmanın ana eksenlerine paralel olan birim kübün zorlanması.

Birim kübün zorlanma sonrasında kenarları arasındaki dik açılar korunurken uzunlukları sırasıyla $(1 + \varepsilon_1)$, $(1 + \varepsilon_2)$ ve $(1 + \varepsilon_3)$ kadar değişir. Zorlanma sonunda sadece ω_{ij} dönmesinin sıfıra eşit olduğu durumda ana eksen doğrultuları bozulma tarafından değiştirilmez. $\omega_{ij} \neq 0$ olduğu durumlar için ise ana eksen doğrultularında değişme olur.

Birim kübün zorlanma sonucunda hacminde meydana gelen değişim dilatasyon olarak tanımlanır ve ΔV ile gösterilir. $\varepsilon_i \ll 1$ olduğu için,

$$\begin{aligned}\Delta V &= V_{\text{son}} - V_{\text{ilk}} = (1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2)(1 + \varepsilon_3) - 1 \\ \Delta V &= \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3\end{aligned}\tag{1.16}$$

ile ifade edilir. Bu eşitliğe göre eksenlerin ortogonal dönüşümlerinin dilatasyon üzerine etkisinin olmadığı söylenebilir [27,28].

1.4. ESNEKLİK

Katı cisimler gerçekte sert olmadıklarından uygulanan uygun kuvvet etkisinde büyüklük ve şekilleri değişir. Bu değişiklikler incelendiğinde eğer değişim belirli bir sınırın üzerine çıkarsa, genel olarak değişime sebep olan etki ortadan kaldırıldığında cisim ilk halini almaz. Bu tür bozulmalara **plastik bozulma**, bu tür cisimlere ise **plastik cisim** denir [27]. Uygulanan kuvvet sonunda cisimde meydana gelen değişim geri dönülemeyecek kadar büyük değilse bu durumda etki ortadan kaldırıldığında cisim ilk haline döner bu tür bozulmalara **esnek bozulma**, bu tür cisimlere ise **esnek cisim** denir. Cismin bu özelliği ise **esneklik** olarak adlandırılır. Eğer bir cisme uygulanan kuvvet sonrasında cisimde hiçbir değişiklik meydana gelmiyorsa bu cisimlere **rijit cisimler** denir.

1.4.1. Bir Boyutlu Hooke Yasası

Bir-boyutlu katı bir cisim eğer zor etkisi altındaysa ya uzar ya da kısalır. Zor, esneklik sınır değerinden küçükse zorlanma tersinirdir. Bu durumda zor ortadan kalkarsa cisim ilk haline geri döner. Zorun yeteri kadar küçük olduğu durumda zorlanmanın büyüklüğü uygulanan zorun büyüklüğü ile doğru orantılıdır.

Hooke yasasına göre σ germe zoru uygulanan tek eksenli izotropik bir tel kendi doğrultusunda bir ε zorlanması oluşturur. Germe zoru ile zorlanma arasındaki ilişki,

$$\varepsilon = S\sigma \quad \text{veya} \quad \sigma = C\varepsilon \quad (1.17)$$

ile verilir. Burada C sertlik, S yumuşaklık sabiti olup (1.17) eşitliğinde gerekli işlemler yapıldığında sertlik ve yumuşaklık arasındaki zıtlığı ifade eden $C = 1/S$ eşitliği elde edilir [29].

Kristallerde atomik birimler, uzun mesafeli elektrostatik çekim kuvvetlerinin oluşturduğu iyonik, metalik, kovalent ve van der Walls türündeki bağ kuvvetleri tarafından bir arada tutulurlar. Kristallerdeki elektron bulutlarının üst üste gelmesi ise itici kuvvetler tarafından engellenir.

Merkezleri arasında doğal bir r_0 uzaklığı olan iki atom için bu kuvvetler birbirlerini dengeler ve net kuvvet sıfır olur. Net kuvvet, potansiyel enerjinin eksi işaretli gradyentine eşittir. Bu yüzden zor etkisi olmadığında, atomlar arası $r = r_0$ uzaklığında oluşan minimum bir $V(r)$ potansiyel enerji fonksiyonu olmalıdır.

Doğrultusu r eksenini boyunca olan bir boyutlu kristale bir F kuvveti uygulandığını ve bu kuvvet etkisi altında kalan atomlar arası uzaklığın $u = r - r_0$ kadar değiştiğini düşünelim. Bu değişimin nasıl olduğunu anlayabilmek için potansiyel enerji fonksiyonunu $r = r_0$ civarında $u = r - r_0$ ifadesini kullanarak Taylor Serisine açalım.

$$V(r) = V(r_0) + (r - r_0) \left(\frac{dV(r)}{dr} \right)_{r=r_0} + \frac{(r - r_0)^2}{2!} \left(\frac{d^2V(r)}{dr^2} \right)_{r=r_0} + \dots$$

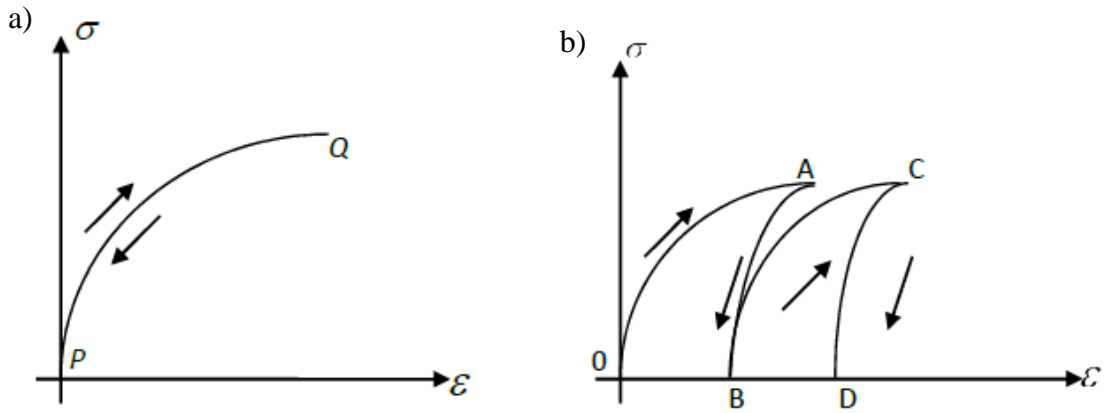
Bu eşitliğin sağında bulunan ikinci terim potansiyel enerji eğrisinin $r = r_0$ noktasındaki teğetin eğimi olduğundan sıfırdır ve küçük yerdeğiştirmeler için u^2 den daha büyük dereceli terimler ihmal edilir. Bu durumlar göz önüne alındığında denklem;

$$V(r) = V(r_0) + \frac{u^2}{2!} \left(\frac{d^2V(r)}{dr^2} \right)_{r=r_0} \quad (1.18)$$

şeklini alır. Uygulanan F kuvveti, $u = r - r_0$ değişimi ile doğru orantılıdır. Yani,

$$F = - \left\{ \left(\frac{d^2V(r)}{dr^2} \right)_{r=r_0} \right\} u \quad \text{veya} \quad F = -ku \quad (1.19)$$

olur. Bu ifade kristalin Hooke yasasına uyduğunu gösterir.



Şekil. 1.14 Zor-zorlanma eğrileri.

a) Esnek bozulma

b) Plastik bozulma

Küçük yer değiştirmeler için eğer u^2 den büyük terimler ihmal edilmeseydi (1.19) ifadesi doğrusal olmayacaktı (Şekil 1.14.a). Zor-zorlanma eğrisi veren maddelerde, zorun uygulanması ve kaldırılması durumlarında hep aynı PQ eğrisi çizilir. Böyle eğrilerin elde edildiği zorlanmalar için, zor ortadan kalktığında zorlanmada kalkar. Bu durumda cisim eski haline döner ve zorlanmanın esnek olduğu söylenir. Şekil (1.14.b)'de olduğu gibi zor-zorlanma eğrileriyle de sürekli karşılaşırız. OA eğrisi cismin zorlanmasını AB eğrisi de zorun kaldırılmasını temsil eder. OB ise zorun uygulanması ve kaldırılması sonucu geriye kalan plastik zorlanmayı temsil eder. Bu durumda, zor ortadan kaldırılsa bile cisimdeki zorlanma ortadan kalkmaz.

1.4.2. Genelleştirilmiş Hooke Yasası

Sabit sıcaklıkta esnek bir ortamın $[\sigma_{ij}]$ zor tensörü ile $[\varepsilon_{ij}]$ zorlanma tensörü arasında

$$\sigma_{ij} = F_{ij}(\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \dots, \varepsilon_{23}) \quad ; \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (1.20)$$

gibi bir analitik fonksiyonun olduğunu ve zorlanma bileşenlerinin hepsi sıfır olduğunda zor bileşenlerinin de sıfır olduğunu kabul edelim. Buna göre; başlangıçta zorlanmamış durumdaki cismin içinde zorun da olmadığı sonucuna varılır.

Bir-boyutlu durum için F_{ij} fonksiyonu ε_{ij} 'ler cinsinden Taylor Serisine açılıp, lineer terimleri alınır

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= C_{ijmn} \varepsilon_{mn} & ; & \quad (i, j, m, n = 1, 2, 3) \\ \varepsilon_{ij} &= S_{ijmn} \sigma_{mn} & ; & \quad (i, j, m, n = 1, 2, 3) \end{aligned}$$

eşitlikleri elde edilir.

C_{ijmn} , S_{ijmn} sırasıyla bir kristalin sertlik ve yumuşaklık katsayılarını ifade eder. Bu katsayılar, cismin içinde noktadan noktaya değişebiliyorken bazı durumlarda sabit kalabilir. Bu durumda cisim homojendir denir [30].

1.4. BASINCA BAĞLI FAZ GEÇİŞLERİ

Basınç ve sıcaklık termodinamiğin en önemli iki parametresidir. Fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerde basınç etkisiyle atom ve moleküller arası mesafeler sıcaklık etkisine nazaran daha geniş bir aralıkta değiştirilebilir. Yüksek basınç altında yapılan çalışmalar sayesinde organik ve inorganik maddelerin atomik ve moleküler etkileşimleri hakkındaki düşünceler değişmiş ve bu durum ortam koşullarında malzemelerin özellikleri üzerine yeni bakış açıları kazandırmıştır.

Maddenin yapısının yüksek basınç altında incelenmesi hızlı gelişen bir alan haline gelmiş ve fiziğin yanısıra biyoloji ve kimyada da büyük gelişmelere vesile olmuştur.

Teknoloji ve temel bilimler açısından yüksek basınç altındaki maddelerin yapısı önem arz etmektedir. Katıhal kimyasında yapılan yüksek basınç deneylerinin amacı, kristal yapıların oluşumunu düzenleyen temel prensipleri anlamak ve verilen sıcaklık ve basınç şartlarında kristal yapıları tahmin etmektir. Kuantum mekaniksel hesaplamalardaki son gelişmeler, yüksek basınç ve sıcaklık koşullarında bulunan maddelerin yapılarıyla ilgili araştırmalar için önemli yöntemler geliştirilmesine katkı sağlamıştır.

Herhangi bir malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri kristal yapısına ve bileşimine bağlıdır. Yüksek basınçla bir malzemenin özelliklerini değiştirerek yeni bir malzeme elde etmek mümkündür. Basınca bağlı yapısal faz dönüşümü, malzemenin kristal yapısının ve simetrisinin değişmesi olarak tanımlanır. Bir malzemenin yüksek basınç fazı, basınç ortadan kaldırıldıktan sonra malzemenin başlangıç koşullarındaki fazına geri dönebilir yani faz dönüşümü tersinir olabilir. Böylelikle yarı-kararlı fazların ortam koşullarında bulunması sağlanabilir. Bunun en önemli örneği hekzagonal grafitin yüksek basınç ve sıcaklık koşullarında karbon atomlarının tetrahedral yapıya dönüşmüş hali olan elmadır. Günümüze kadar bilinen en sert malzeme elmas olup grafitle aynı ortam koşullarına sahiptir.

Laboratuvar ortamında çeşitli cihazlarla malzemelere kontrollü bir şekilde yüksek basınç uygulanabilmektedir. Ortam koşullarında var olan en güçlü kimyasal bağa sahip materyallere laboratuvar ortamında basınç uygulandığında, serbest enerjilerinden daha büyük serbest enerji değişimleri indüklenebilir ve elektron yoğunluk dağılımları yeniden düzenlenerek kimyasal bağlarının tabiatı değiştirilebilir. Yani basınç yöntemi ile malzemelerin yalıtkanlık özelliklerini metalik özelliklere, yumuşak kimyasal bağlarını sert bağlara dönüştürebilmek gibi büyük değişiklikler yapılabilir [31].

2. MATERYAL VE METOD

SIESTA, ABINIT, VASP ve Wien2k gibi ab-initio yöntemlere dayanan paket programlar, kristal yapı özelliklerinin araştırılmasında kullanılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan malzemelerin yapısal özelliklerini belirlemek için SIESTA kodu kullanılmıştır. Siesta, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) altında çalışır. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) ya da yerel yoğunluk yaklaşımındaki (LDA) standart Kohn-Sham öz-uyumlu yoğunluk fonksiyonel yöntemini “norm-koruyucu” pseudopotansiyeller ile birlikte kullanır. DFT, temel durumdaki herhangi bir sistem için çok-elektronlu dalga fonksiyonu yerine başlangıç noktası olarak elektron yoğunluğunu kullanır. Bu metod çok elektronlu problemlerin çözümünde kullanılan metodlardan sadece bir tanesi olup elektronik yoğunluk metodu olarak da adlandırılır.

2.1. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT)

DFT, parçacıklar arasındaki etkileşmenin yanısıra korelasyon etkilerini de içine alan pratik ve kullanışlı bir yaklaşımdır [32,33]. Bu teori, çok parçacıklı sistemlerde oldukça basit ve yeterli yaklaşık hesaplamalar için olanak sağlar. Bu hesaplamalarda, temel durumda bulunan çok parçacık problemi, tek parçacık problemine dönüştürülür ve temel durum elektron yoğunluğu ($n(\vec{r})$) ile tanımlanan temel durum enerjisine dayanır [34]. Bilgisayar teknolojisindeki üst düzey gelişmeler sayesinde materyallerin atomik düzeyde ki fiziksel özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak oldukça kolaylaşmıştır.

Yoğunluk fonksiyonel teorisinin kullanıldığı en temel uygulama alanları içerisinde yoğun madde fiziği, grup teorisi ve katıhal kimyası yer alır. Walter Kohn DFT’de yaptığı gelişmeler için kimyada 1998 yılında Nobel ödülü almıştır. Kohn’un teorik çalışması, atom bağlanmalarının tanımlamaları için günümüzün çoğu hesaplamalarına örnek teşkil eder.

2.2. SCHRÖDİNGER DALGA DENKLEMİ

N tane elektrondan oluşan atomik veya moleküler bir sistem için Schrödinger dalga denklemi,

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \hat{E}\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.1)$$

eşitliğiyle ifade edilir. Burada E, elektronik enerji, $\psi = \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N)$ dalga fonksiyonu ve \hat{H} , Homiltonyen işlemcisidir. Bu işlemci,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir. Bu ifadedeki \hat{T} , kinetik enerji işlemcisi

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \quad (2.3)$$

eşitliğiyle, \hat{V}_{ne} , elektron-çekirdek etkileşme enerjisi işlemcisi

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N V(\vec{r}_i) = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (2.4)$$

eşitliğiyle ve \hat{V} , elektron-elektron etkileşme enerjisi işlemcisi de

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

eşitliğiyle ifade edilebilir. Çekirdek-çekirdek itici etkileşme enerjisi

$$V_{nn} = \sum_{\alpha<\beta} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (2.6)$$

ile elektronik enerjinin (E) toplamı sistemin toplam enerjisini (W) verir. Kısaca;

$$W = E + V_{nn} \quad (2.7)$$

yazılabilir. Elektronik enerji sınır şartları dikkate alınarak Schrödinger dalga denkleminin çözülmesiyle elde edilir. Periyodik sınır şartlarını sağlayan ψ dalga fonksiyonu, atom veya bir molekül veya bir katıda sonsuz için sifıra giden her yer için uygun bir fonksiyondur. Bu fonksiyon, herhangi iki elektronun uzay ve spin koordinatlarının yer değiştirmesi altında anti-simetrik olmalarından kaynaklanmaktadır

Schrödinger denkleminin sınır şartlarını sağlayan birçok bağımsız çözümü vardır. ψ_k özfonksiyonları, E_k enerji özdeğerlerine karşılık gelerek bir tam küme oluşturur. Bu özfonksiyonlar, ortonormalizasyon şartına uyacak şekilde seçilebilir.

$$\int \psi_k^* \psi_l d\vec{r}^N = \delta_{kl} \quad (2.8)$$

Bu eşitlikteki integral, $3N$ tane uzay koordinatı ($d\vec{r}^N = d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N$) ve N tane spin koordinatı (S_1, S_2, \dots, S_N) üzerinden toplam alınacağı anlamındadır.

Hermitik çizgisel işlemci \hat{A} olarak tanımlanırsa, A gözlenebilirinin beklenen değeri, Dirac notasyonunda ve normalize ψ dalga fonksiyonları için

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \quad (2.9)$$

şeklinde tanımlanır. Yapılan birçok ölçüm sonucu elde edilen ortalama değeri, (2.9) eşitlik da verilen $\langle \hat{A} \rangle$ verir. A gözlenebilirli üzerinde yapılan belirli ölçümler, \hat{A} işlemcisinin belirli özdeğerlerini verir. Yukarıda verilen (2.9) eşitliğine göre kinetik enerjinin beklenen değerini;

$$\langle \hat{T} \rangle = \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle = T[\psi] \quad (2.10)$$

(2.10) eşitliği ile ifade edebiliriz. Denklemdaki köşeli parantez T' yi ψ 'nin belirlediği anlamına gelir ve bu da T 'nin, ψ 'nin fonksiyoneli olduğunu gösterir. Değişkeni bir fonksiyon olan fonksiyona fonksiyonel denir [33, 35 – 38].

2.3. KOHN-SHAM DENKLEMLERİ

1965 yılında Kohn-Sham tarafından çok elektronlu sistemlerde, öz-uyumlu denklemler için Hartree-Fock denklemlerine benzer şekilde değişim ve korelasyon etkilerini de içeren, bir formülasyon geliştirilerek reel ve etkileşen bir elektron sistemi, etkileşmeyen hayali bir sisteme dönüştürülmüş ve elektronların etkin bir potansiyelde hareket ettirilmesi sağlanmıştır. Bu potansiyel “Kohn-Sham tek-parçacık potansiyeli” olarak tanımlanır [35]. Çok elektronlu sistemler için taban durum enerji fonksiyoneli,

$$F_{HK}[n(r)] = T[n] + E_{ee}[n] \quad (2.11)$$

olmak üzere

$$E_v[n] = \int n(\vec{r})v(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[n(\vec{r})] \quad (2.12)$$

eşitliğiyle minimize edilmektedir. $T[n]$ kinetik enerji işlemcisini daha kolay bir şekilde hesaplayabilmek için, Kohn ve Sham tarafından yeni bir yaklaşım ortaya konulmuş ve bu yaklaşımla birlikte kinetik enerji için daha iyi sonuç elde edildiği görülmüştür. $F_{HK}[n(\vec{r})]$ fonksiyoneli

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] \quad (2.13)$$

şeklinde ifade edildiğinde (2.11) eşitliğindeki $E_v[n]$ enerji fonksiyoneli,

$$E_v[n] = \int n(\vec{r})v(\vec{r}) d\vec{r} + T_s[n(\vec{r})] + J[n] + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.14)$$

şekline dönüşür. Buradaki $J[n]$, elektrostatik itme terimi

$$J[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.15)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitlik (2.13) eşitliğinde yerine yazıldığında,

$$F[n(\vec{r})] = T_S[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.16)$$

ifadesi elde edilir. Burada, $T_S[n]$, birbirleri ile etkileşim halinde olmayan elektron gazının kinetik enerjisi, $E_{xc}[n]$, değiş tokuş korelasyon enerjisi ve $J[n]$, elektrostatik itme enerjisi fonksiyoneldir.

Birbirleriyle etkileşim halinde olmayan gazlar, tıpkı etkileşimli sistemlerdeki gibi aynı taban durum yoğunluğuna sahiptir. $T_S[n(\vec{r})]$ terimi dalga fonksiyonlarında olduğu gibi, orbitallerin Slater determinantı kullanılarak oluşturulur. Yavaşça değişen bir $n(\vec{r})$ için, değiş tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{xc} = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) \quad (2.17)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada $\epsilon_{xc}(n)$, n yoğunluklu bir elektron gazının elektron başına değiş-tokuş korelasyon enerjisini ifade eder.

eşitliği elde edilir. $\psi_i(\vec{r})$ Khon-Sham orbitalleri olmak üzere bütün dolu durumlar üzerinden integral alındığında,

$$E_v[n] = \sum_i^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n] + \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.18)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikteki $\psi_i(\vec{r})$ dalga fonksiyonlarının

$$\int \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r})d\vec{r} = \delta_{ij} \quad (2.19)$$

şartını sağlamaları yani ortonormal olmaları gerekir.

$E_v [n]$ taban durumu enerjisi fonksiyonelinin minimum olabilmesi için ise;

$$v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.20)$$

olmak üzere;

$$h_{eff}\psi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) \quad (2.21)$$

eşitliğinin sağlanması gerekir. Verilen bir $v_{eff}(\vec{r})$ için ise;

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.22)$$

tek elektron denklemlerinin çözülmesi ile $n(\vec{r})$ için;

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.23)$$

elde edilir [33, 37, 39].

2.5. GENELLEŞTİRİLMİŞ GRADYENT YAKLAŞIMI (GGA)

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı, yoğunluğun uzaya bağlı değişimini hesaba katan yaklaşımlar tanımlar. Yoğunluk gradyentinin büyük değerlere sahip olmasından dolayı yerel yaklaşımlarla birlikte yerel olmayan yaklaşımlar da önerilir. Gradyent çok küçük olmasa bile yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) çoğu zaman iyi sonuçlar verebilmektedir. GGA her tür sistem için LDA'dan daha iyi sonuçlar vermemesine rağmen pek çok sistem için bağ uzunlukları ve toplam enerjisi daha iyi

tahmin etmektedir. Bu yaklaşım sayesinde fonksiyonel araştırmalarında ilerlemeler kaydedilmiştir.

2.6. YAPISAL FAZ DÖNÜŞÜMLERİ

Basınç ve sıcaklık değişimiyle kristal yapıların birbirleri arasındaki dönüşüm genel olarak bilinen bir durumdur. Mutlak sıfır sıcaklığında herhangi bir kristalin olası yapıları arasında enerjisi minimum olan yapısı en kararlı yapıdır. Kristal yapı, düşük atomik hacimde ya sıkı paketlenmiş bir yapıyı ya da metalik bir yapıyı tercih edeceğinden, en kararlı yapısının seçimi basınca bağlı olarak değişir. Hidrojen ve ksenonun yüksek basınç altında metalik olmaları bu duruma örnek olarak verilebilir.

Bir kristal yapısından daha düşük frekanslı fonon spektrumuna sahip olan başka bir B kristal yapısı olabilir. Bu durumda eğer sıcaklık artırılırsa B kristal yapısındaki uyarılan fonon sayısı, A kristal yapısında bulunan fononlardan daha olacağından entropi artar. B yapısının entropisi A yapısının entropisinden daha yüksek olur. Böylece sıcaklığın artmasıyla kararlı yapı, sadece A yapısından B yapısına dönüőerek mümkün olacaktır. Herhangi bir T sıcaklığındaki kararlı yapı, $F=U-TS$ ile verilen serbest enerjinin minimum değeriyle belirlenir. Eğer $F_A(T_C) = F_B(T_C)$ eşitliğini sağlayan bir T_C sıcaklığı varsa bu durumda A yapısından B yapısına bir faz geçişi geręekleřir. Birçok kristal yapının mutlak sıfır sıcaklığındaki iç enerjisi genellikle birbirine yaklaşık olarak eşit olmasına rağmen bu yapılar için fonon dağılım fonksiyonu birbirinden farklıdır. Fonon enerjileri bir atomun en yakınındaki atom sayısına ve atomların düzenleniş şekline duyarlı olduğundan kristal yapı değiştiği zaman bu nicelikler de değişir [31].

2.7. FAZ GEÇİŞLERİNİN SINIFLANDIRILMASI

Faz geçişleri sınıflandırılırken termodinamik mertebe incelenir. Termodinamik mertebe belirlenirken ise denklem (2.24) de verilen Gibbs serbest enerjisi kullanılır.

$$G = E_{tot} + PV - TS \quad (2.24)$$

Burada E, P, V, T ve S sırasıyla toplam enerji, basınç, hacim, sıcaklık ve entropiyi temsil etmektedir. Eğer Gibbs serbest enerjisi G 'nin basınca (P) göre 1. türevi süreksizlik gösteriyor ise basınca bağlı faz geçişi 1. mertebe, eğer gibbs serbest enerjisi G 'nin basınca (P) göre 2. türevi süreksizlik gösteriyor ise basınca bağlı faz geçişi 2. mertebededir denir. Sabit sıcaklıkta G 'nin P 'ye göre türevi $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ şeklinde ifade edilebilen hacme eşit olduğundan basınca bağlı 1. mertebe faz geçişinde bir fazdan başka bir faza geçerken birim hücrenin hacminde ani bir değişim görülür. Gibbs serbest enerjisinin basınca göre 2. türevi sıkıştırılabilirlik ile orantılı olduğundan basınca bağlı faz geçişlerinde birim hücrenin hacmindeki değişim süreksizlik göstermemesine rağmen bir fazdan diğer faza geçildiğinde sıkıştırılabilirlik süreksiz olur. Faz geçişlerinin mertebesi deneysel olarak her zaman ayırt edilemeyebilir. Simetri değişimi, 2. mertebe faz geçişlerinde grup teorisi metoduyla belirlenir.

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad (2.25)$$

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad (2.26)$$

bu eşitlikler bir süreksizlik gösterdiğinde, faz geçişi birinci derecedendir.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T \quad (2.27)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P \quad (2.28)$$

(2.27), (2.28) eşitlikleri süreksizlik gösterdiğinde, faz geçişi ikinci derece olarak adlandırılır.

Faz dönüşümleri yer-değişimli ve yeniden yapılandırılabilir olmak üzere iki grupta toplanabilir.

Yer-değişimli faz dönüşümleri, bağların küçük bozulmalarıyla oluşur. Yeniden yapılandırılabilir faz dönüşümleri ise birincil veya ikincil bağların kırılıp yeniden yapılanması ile oluşur. İkinci dereceden faz dönüşümleri genellikle yer-değişimli iken birinci dereceden faz dönüşümleri yer-değişimli veya yeniden yapılandırılabilir türden olabilir [40, 41].

2.8. SIESTA METODU

SIESTA, moleküllerin ve katıların elektronik yapı hesaplamalarını yapan ve ab initio moleküler dinamik simülasyonlarını gerçekleştirmek için kullanılan bir yöntem ve bir bilgisayar programı uygulamasıdır [1, 5].

Bu metod, LDA ve GGA yaklaşımlarının yanısıra van der Waals (VDW) etkileşimlerini de içeren bir fonksiyonel için de standart Kohn-Sham öz uyumlu yoğunluk fonksiyonel yöntemini norm koruyucu pseudopotansiyeller ile birlikte kullanır.

SIESTA metodu kullanılarak bir sistemin toplam ve kısmi enerjileri, bant yapıları, durum yoğunluğu, elektron yük yoğunluğu, atomik kuvvetleri, zor tensörleri, elektrik dipol momenti, Mulliken popülasyonu gibi birçok hesaplamalar yapılabileceği gibi fdf (flexible data format) uzantılı, esnek veri formatı dosyasından atomik konumlar, süper hücre parametreleri, örgü sabitleri ve ab-initio simülasyonlarının diğer şartları okutulabilir. Bunların yanısıra, sıcaklık ve basınca bağlı moleküler dinamik hesaplamalar da yapılabilmektedir. Moleküler dinamik, yapısal optimizasyonlar için bu dosyada yer alabilecek farklı parametreler kullanılabilir:

CG: Koordinat Optimizasyonu

Nose: Sıcaklık Kontrolü

Parrinello Rahman: Basınç Kontrolü

Nose Parrinello Rahman: Sıcaklık ve Basınç Kontrolü

Anneal: İstenilen Sıcaklık ve Basınca Ulaşma

XC Functional: LDA veya GGA yaklaşımlarını kullanma

XC Authors: LDA yaklaşımı, CA ve PW92 metodunu kullanırken GGA yaklaşımı, PBE metodunu kullanır [1, 42 – 44].

Kuvvetler: Hellman-Feynman teoreminden yararlanılarak hesaplanır.

Basis Setler: Bu setler ortogonal olmayıp bu özellikleri ile düzlem dalgalardan ayrılırlar. Bu setler, kullanıcı tarafından oluşturulabileceği gibi, program tarafından otomatik olarak da üretebilir. Basis setlerin seçimi oldukça önemlidir. Kullanılan basis setler ne kadar iyi seçilirse elde edilecek sonuçlar o kadar gerçeğe yakın olacaktır. Her bir atomik durum için sayısal atomik orbitaller (NAO) kullanılır. Bu orbitaller, Pseudo-atom için Schrödinger denklemindeki radyal kısmının çözülmesi ile elde edilir. SZ (Single- ξ) ve DZ (Double- ξ) olmak üzere iki tip atomik orbital vardır.

Pseudopotansiyel: Rölativistik ya da rölativistik olmayan durumlar için Siesta Paket Programı kullanılarak farklı değiş-tokuş fonksiyonları ile pseudopotansiyeller oluşturulur. Oluşturulan pseudopotansiyeller kullanılmadan önce yakınsaklık bakımından test edilmelidir. Kleinmann-Bylander formundaki norm koruyucu pseudopotansiyeller, elektronlar ve iyonlar arasındaki etkileşmeyi tanımlanır [45 – 46].

Kohn-Sham denklemleri için, Hamiltoniyen

$$H = T + \sum_I V_I^{yereel}(\vec{r}) + \sum_I V_I^{KB} + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (2.29)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Bu eşitlikteki $V_I^{yereel}(\vec{r})$, pseudopotansiyellerin yerel kısmını, V_I^{KB} ise yerel olmayan kısmını ifade eder. Pseudopotansiyellerin yerel kısmı ayrıldıktan sonra $V_I^{NA}(\vec{r})$, nötr atom potansiyelini ve $\delta V_H(\vec{r})$ toplam atomik yük yoğunluğu ile öz uyumlu yük yoğunluğu arasındaki farkın Hartree potansiyelini göstermek üzere; Hamiltoniyen ifadesi,

$$H = T + \sum_I V_I^{KB}(\vec{r}) + \sum_I V_I^{NA}(\vec{r}) + \delta V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (2.30)$$

şekline dönüşür. Bu eşitlikteki $V_I^{NA}(\vec{r})$, $\delta V_H(\vec{r})$ ve $V_{XC}(\vec{r})$ terimleri matris elementleri olup gerçek uzay örgüsünde sayısal olarak ifade edilirken T ve V_I^{KB} terimleri ters uzayda hesaplanır.

Örgü sınırı, örgü üzerinde temsil edilebilen düzlem dalgaların maksimum kinetik enerjileri tarafından kontrol edilir. Kohn-Sham denklemleri, standart metot veya lineer saçılma metodu olmak üzere iki farklı yöntemle çözülebilir.

Bu çalışmada hesaplamalar, temel kuantum mekanik ilkelerinin kullanıldığı DFT çerçevesinde yapılarak SIESTA simülasyon kodu kullanıldı [5]. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi için PBE fonksiyonelinin kullanıldığı GGA yaklaşımı seçildi. Baz seti olarak atomik orbitallerin lineer kombinasyonu ve norm koruyucu Troullier-Martins pseudopotansiyelleri kullanıldı ve Double-Zeta Plus (DZP) polarize nümerik temel seti seçildi [44 – 45]. Elektron yoğunluğunu, pseudopotansiyellerin yerel kısmını, Hartree ve değiş-tokuş korelasyon potansiyelini temsil etmek için düzlem-dalga kesilimi 300 Ry olan düzgün bir örgü kullanıldı. 64 atomdan oluşan simülasyon hücresine periyodik sınır şartları uygulanarak Broullin bölgesi integrasyonu için Γ -noktası şekillenimi kullanıldı. Basınç, Parrinello-Rahman metodu ile uygulandı [47].

Parrinello-Rahman metodu: Bu metot, 1980 yılında Parrinello ve Rahman tarafından sistemin hacim ve şekilce değişimi dikkate alınarak geliştirilmiş ve birçok moleküler dinamik (MD) çalışmasında ve basınç kontrolünde kullanılmıştır. Periyodik olarak tekrarlanan moleküler dinamik hücresinin şeklinin ve boyutunun değişmesine izin veren bir lagranjiyen kullanımı ile farklı çift potansiyellerinin farklı kristal yapılarına olanak sağladığı gösterilmiştir [48].

Elde edilen fazlar ile faz dönüşümü sırasında herhangi bir ara faz oluşup oluşmadığını tespit edebilmek için; verilen bir yapının atomik konumları, hücre parametreleri ve uzay grubu hakkında detaylı bilgi üreten KPLOT [49] programı kullanıldı.

Elde edilen yapıları görüntüleyebilmek için CrystalMaker programı kullanıldı. CrystalMaker programı gerçek zamanlı grafikler ve üç boyutlu görüntüler de dahil olmak üzere birçok kristal ve moleküler yapıları oluşturmak ve değiştirmek

için kullanılan bir programdır. Bu program hızlı bağ ve polihedral üretimi ve termal elipsoidlerin gösterimi ile milyonlarca atomdan oluşan büyük yapıların görselleştirilmesine olanak sağlar. Yeni özellikleriyle aynı pencerede birden çok yapıya kesintisiz olarak göz atma, animasyon ve film oluşturma imkânları verir. Farklı veri formatlarını da destekleyen bu program sıcaklık veya basınçtan kaynaklanan yapısal faz değişikliklerini de gösterebilmektedir [50].

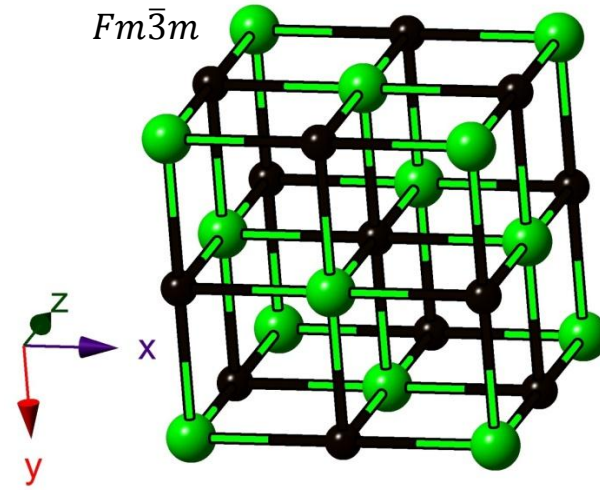
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada geçiş metali karbürlerinden olan bazı XC (X = Zr, Hf, Nb, Ta, C = Karbon) bileşiklerinin yüksek basınç etkisiyle yapısal faz dönüşümleri, SIESTA simülasyonları kullanılarak incelendi. Simülasyonlar sırasında XC bileşiklerinin birim hücrelerinden yararlanılarak 64 atomlu süper hücreleri oluşturuldu ve bu hücrelerin XC bileşiklerini temsil etmekte olduğu kabul edildi. Simülasyonlar, bu malzemelerin ZnS-tipi yapılarından başlanılarak yürütüldü. Alışıldık görüşe göre zor olmasına rağmen abaratuar koşullarında negatif basınç uygulanmasıyla çinko-sülfür (ZnS) yapılar gözlenebilmektedir. Tahmin edilen çinko-sülfür yapıların daha ileri deneysel çalışmaları da teşvik edeceği beklenmektedir [51].

Hesaplamalar, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çerçevesinde genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) dahilinde Parrinello-Rahman metodu kullanılarak yapıldı. Malzemelere 0 GPa 'dan başlanılarak kademeli artışlarla basınçlar uygulandı. Uygulanan her bir basınç değeri için KPLOT [49] programı kullanılarak malzemelerin uzay grubu ve örgü parametreleri belirlendi. Elde edilen yapılara ait görüntüler Crystalmaker paket programı kullanılarak çizildi. Deneysel çalışmaya uygun faz dönüşüm basınçları bulabilmek için toplam enerji ve entalpi hesaplamaları yapıldı.

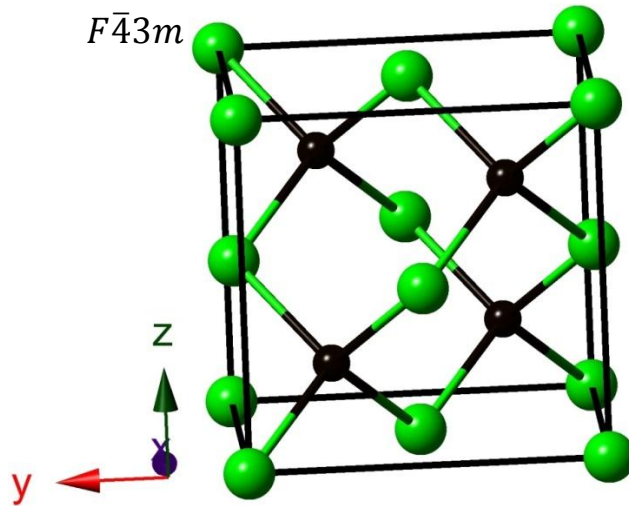
3.1. ZrC'nin Yapısal Faz Dönüşümleri

Çevresel koşullarda NaCl-tipi yapıda kristalleşen ZrC' nin bu çalışmada elde edilen örgü parametresi $a = 4.3824 \text{ \AA}$ olup bu yapının birim hücresi Şekil 3.1'de görülmektedir. Bu hücredeki yeşil renkli küreler, zirkonyum (Zr) atomlarını göstermekte olup bu atomların konumları, $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ şeklindedir. Siyah renkli küreler, karbon (C) atomlarını göstermekte olup bu atomların konumları da, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(0, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ şeklindedir.



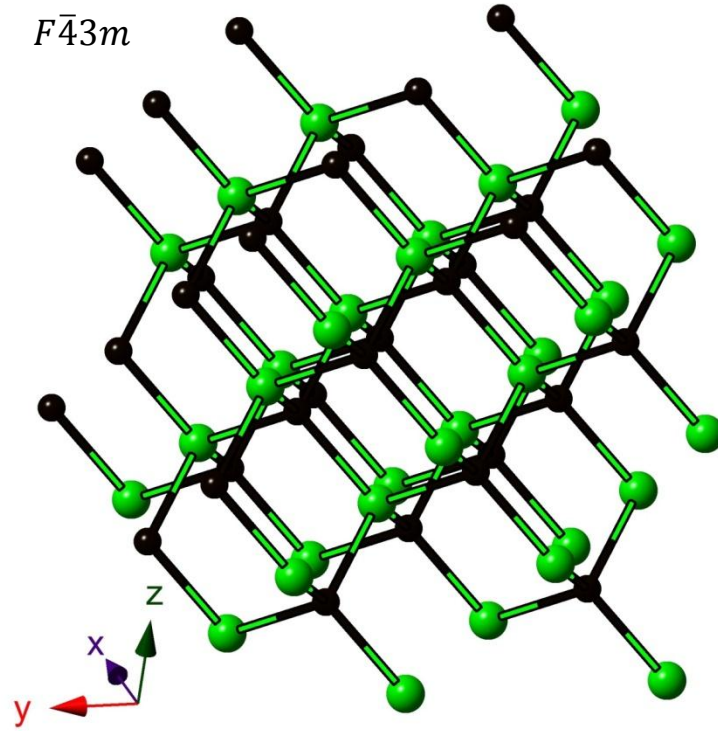
Şekil 3.1 ZrC' nin NaCl-tipi yapısının birim hücresi.

ZrC' nin 0 GPa basınç altındaki ZnS-tipi yapısının birim hücresi Şekil 3.2' de görülmektedir. Bu hücredeki yeşil renkli küreler Zr atomlarını göstermekte olup bu atomların konumları, $(0,0,0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ şeklindedir. Siyah renkli küreler C atomlarını göstermekte olup bu atomların konumları da $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ şeklindedir.



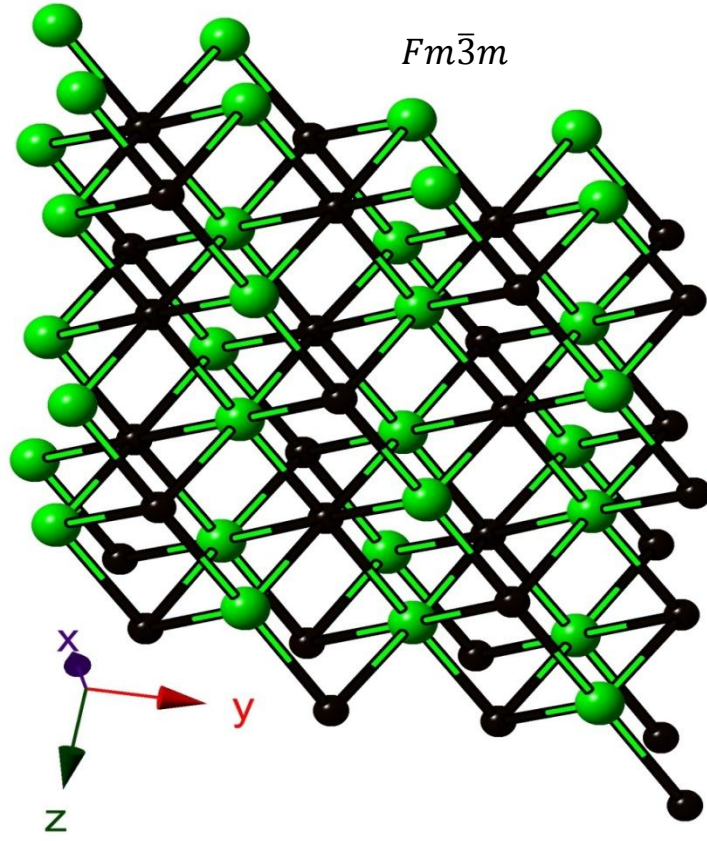
Şekil 3.2 ZrC' nin ZnS-tipi yapısının birim hücresi.

Bu çalışmada ZrC' nin ZnS-tipi yapısına 0 GPa basınçtan başlanarak 20 GPa'lık artışlarla 340 GPa' a kadar basınçlar uygulandı. ZrC' nin Şekil 3.2' de görülen ZnS-tipi yapısının birim hücresi 0 GPa basınç altında dengeye getirildi ve bu hücre SIESTA simülasyonu ile 64 atomlu süper hücre oluşumu için kullanıldı. Bu 64 atomlu süper hücrenin bir görüntüsü Şekil 3.3' de verildi.



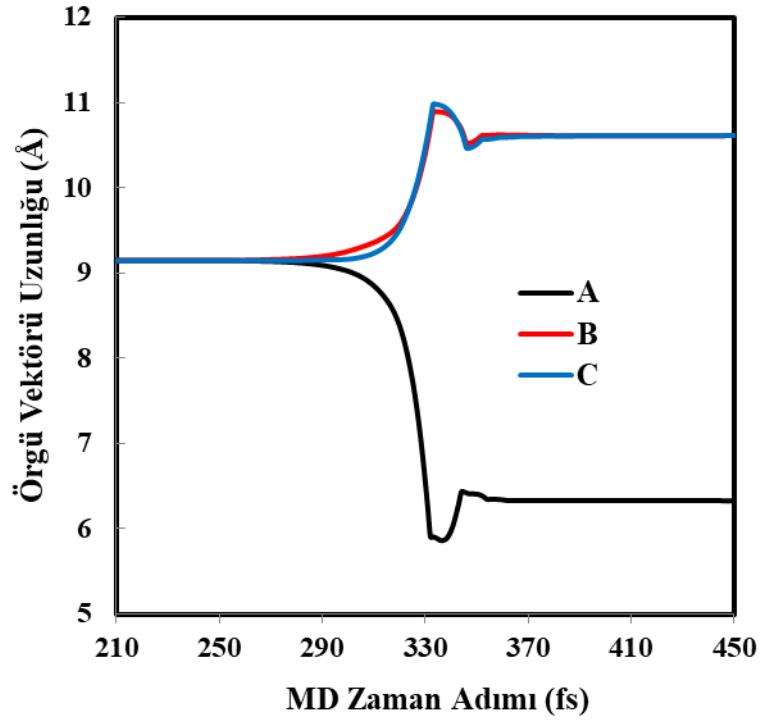
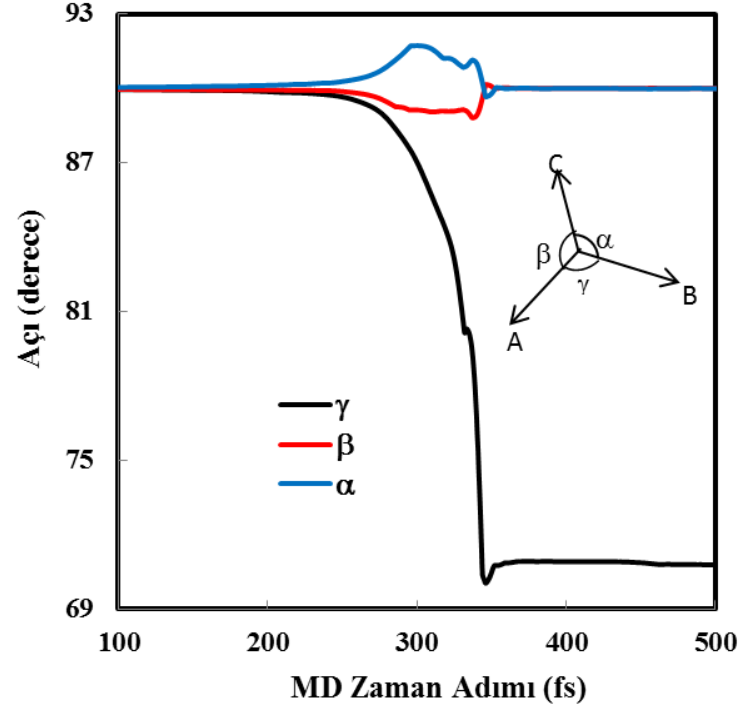
Şekil 3.3 ZrC' nin uzay grubu $F\bar{4}3m$ olan ZnS-tipi yapısı.

Uygulanan her bir basınç değeri için KPLOT programı ile analizler yapıldı. Bu analizler sonucunda basınç 60 GPa' dan 80 GPa' ya artırıldığında ZrC' nin uzay grubu $F\bar{4}3m$ olan ZnS-tipi yapısının, uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan NaCl-tipi yapısına dönüştüğü görüldü. Bu NaCl-tipi yapının 64 atomlu bir görüntüsü Şekil 3.4' de verildi.



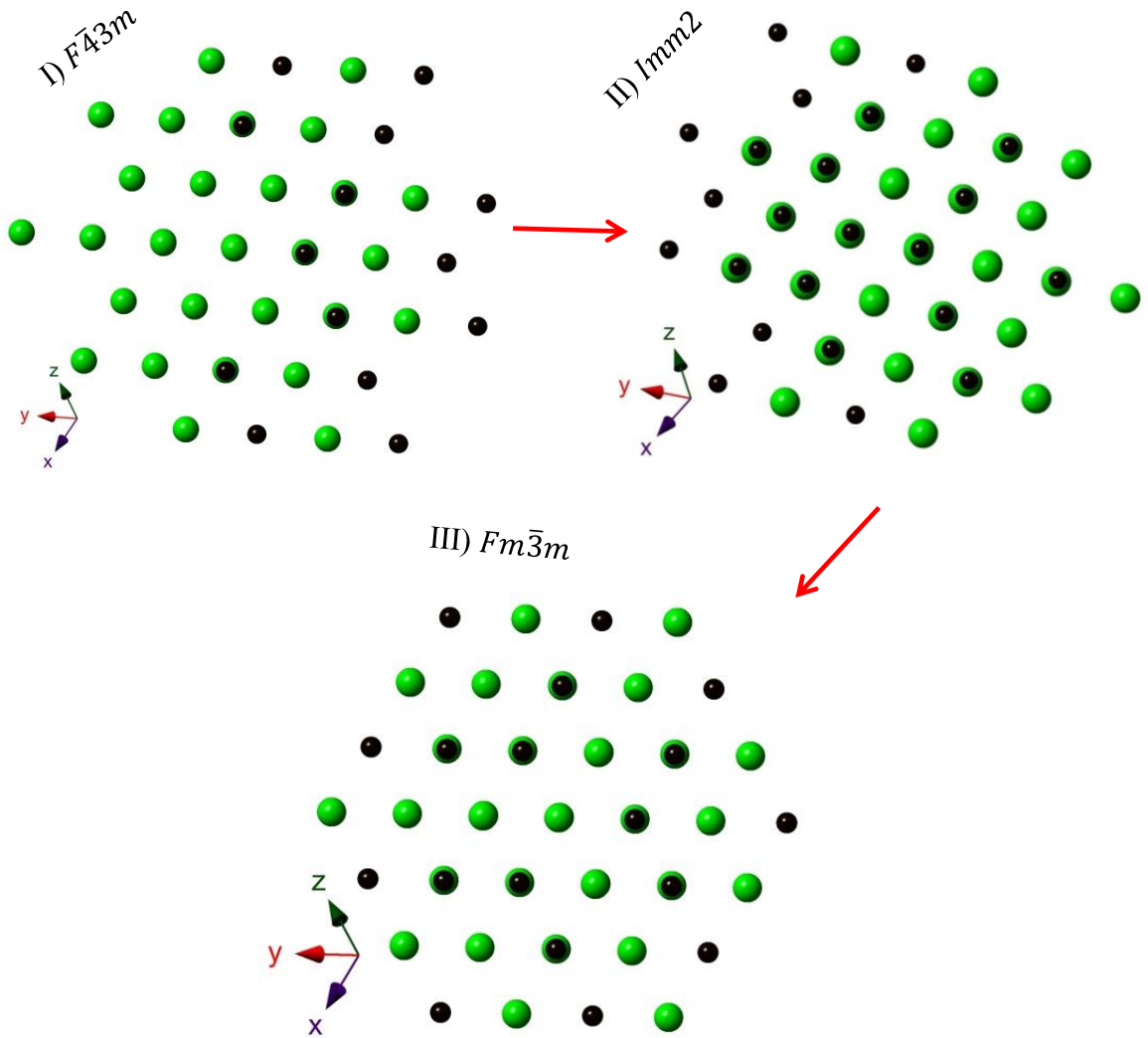
Şekil 3.4 ZrC' nin NaCl-tipi yapısının 64 atomlu süper hücresi.

Faz dönüşüm mekanizmasını açıklayabilmek için simülasyon hücresinin örgü öteleme vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre nasıl değiştikleri incelendi. Bu vektörler, sırasıyla [100], [010] ve [001] doğrultuları boyunca \vec{A} , \vec{B} ve \vec{C} ile gösterildi. \vec{A} ile \vec{B} vektörü arasındaki açı γ , \vec{A} ile \vec{C} vektörü arasındaki açı β ve \vec{B} ile \vec{C} vektörü arasındaki açı α ile ifade edildi. 80 GPa basınç uygulanan simülasyon için örgü öteleme vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre değişimi, Şek. 3.5'deki grafiklerde görülmektedir.



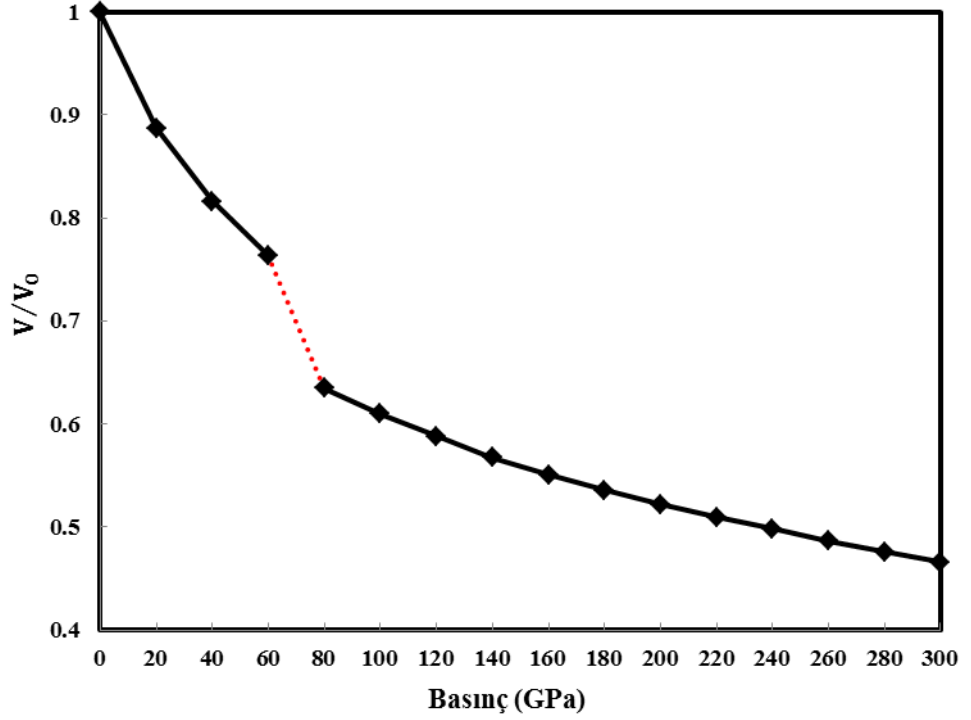
Şekil 3.5 ZrC' nin 80 GPa basınç altında örgü öteleme vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılarının simülasyon adımlarına göre değişimleri.

ZrC' nin 80 GPa basınç altında uğradığı faz dönüşümü sırasında ara faz oluşup oluşmadığını incelemek amacıyla KPLOT programı yardımı ile ayrıntılı analizler yapıldı. Bu analizler sonucunda 80 GPa' daki NaCl-tipi yapının oluşumu sırasında 299. simülasyon adımına kadar malzemenin ZnS-tipi yapısını koruduğu, 300. simülasyon adımında Imm2 simetrisine sahip ortorombik bir yapıya dönüştüğü ve 342. simülasyon adımından sonra da kararlı hale gelerek dönüşmesini beklediğimiz uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan NaCl-tipi yapıya dönüştüğü görüldü. Crystalmaker paket programı ile bu malzemenin 299. adımıdaki ZnS-tipi yapısı, 300. adımıdaki Imm2 simetrisine sahip ortorombik yapısı ve 342. adımıdaki NaCl-tipi yapısı çizilerek bu yapıların birer görüntüsü Şekil 3.6' da verildi.



Şekil 3.6 ZrC' nin ZnS-tipi yapıdan NaCl-tipi yapıya dönüşüm evreleri.

ZrC' nin yüksek basınç altında faz dönüşümünün termodinamik doğasını inceleyebilmek için basıncın hacimle olan ilişkisi araştırıldı. Her basınç değeri için dengelenmiş hacim değerleri kullanılarak basınca karşılık indirgenmiş hacim grafiği çizildi ve Şekil 3.7'de verildi.



Şekil 3.7 ZrC' nin Sabit-basınç simülasyonlarından elde edilen indirgenmiş hacim-basınç grafiği.

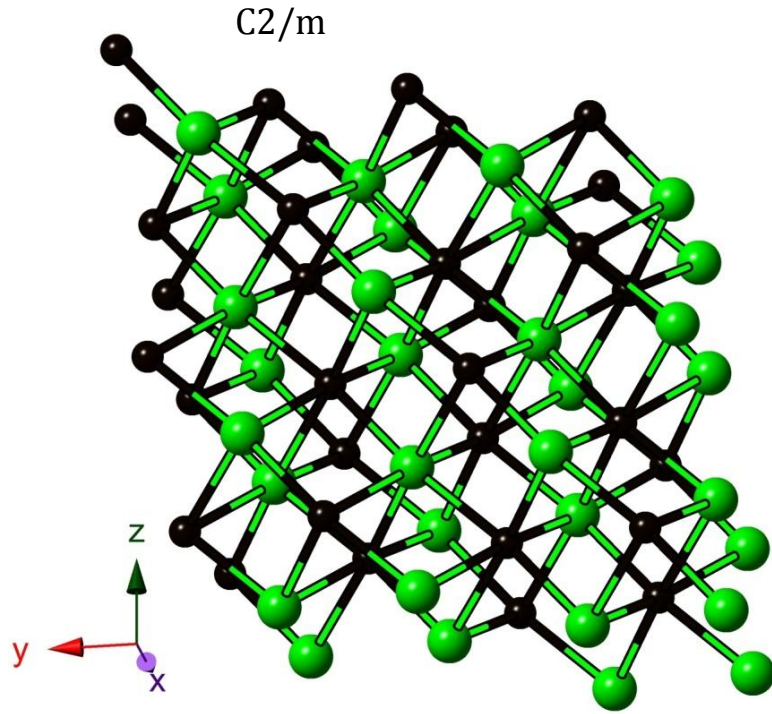
Şekil 3.7' de görülen bu grafikten basınç arttıkça hacmin monoton bir şekilde azaldığı dikkat çekmektedir. Simülasyon basıncı 60 GPa'dan 80 GPa'ya çıkarıldığında malzemelerin hacminde ani bir düşüş olduğu görülmektedir. KPLOT programı ile yapılan analizler sonucunda 80 GPa basınçta malzemenin uzay grubu $F\bar{4}3m$ olan ZnS-tipi yapısının uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan NaCl-tipi yapıya dönüştüğü görüldü.

ZrC' nin uzay grubu $F\bar{4}3m$ olan ZnS-tipi yapısının, uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan NaCl-tipi yapısının ve uzay grubu $C2/m$ olan monoklinik yapısının denge örgü parametreleri ve atomik koordinatları, Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 ZrC' nin $F\bar{4}3m$, $Fm\bar{3}m$ ve $C2/m$ fazlarının denge örgü parametreleri ve atomik koordinatları.

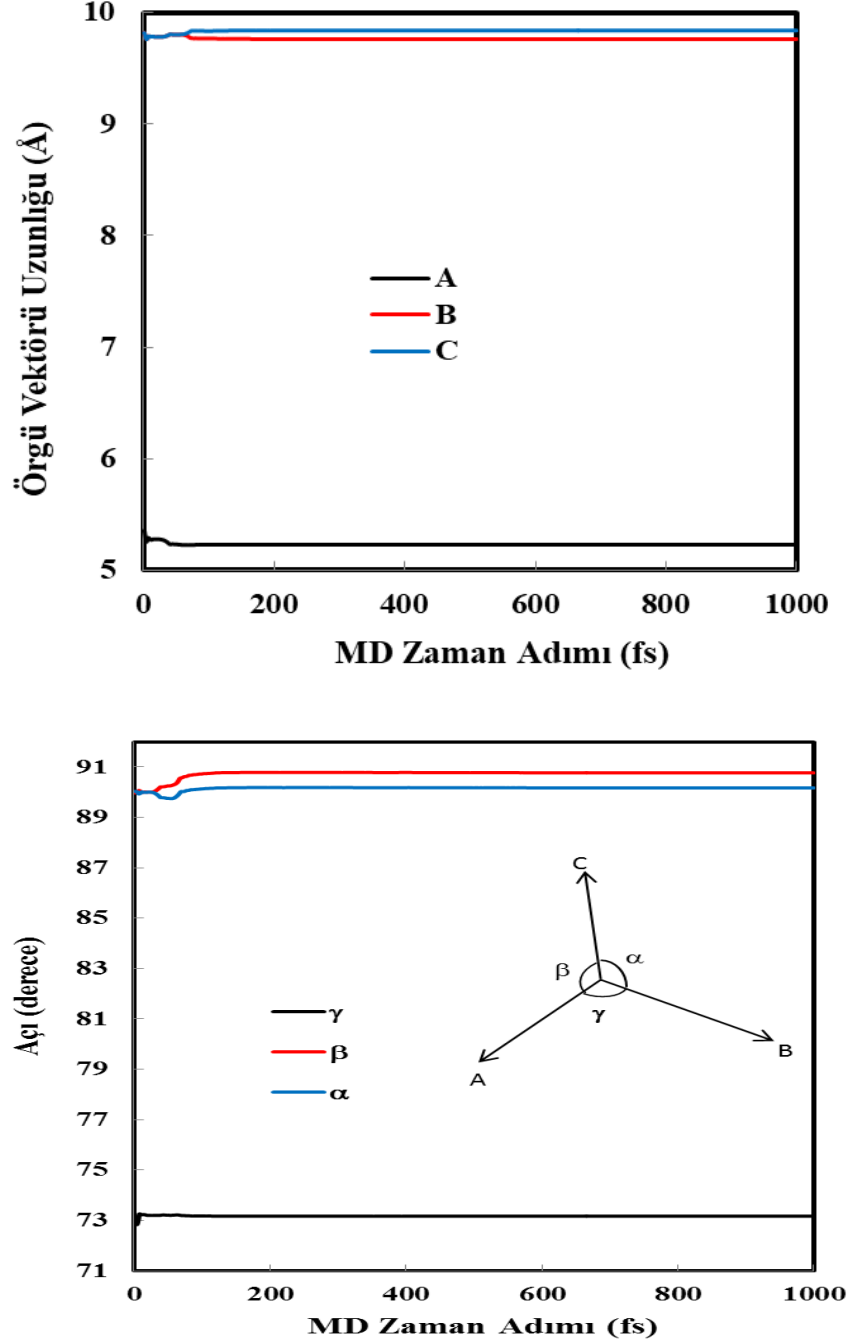
| Simetri | a(Å) | b(Å) | c(Å) | | x | y | z |
|--------------|------------------------|--------|--------|----|--------|--------|--------|
| $F\bar{4}3m$ | 5.0986 | | | Zr | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| | | | | C | 0.2500 | 0.2500 | 0.2500 |
| | 5.1200 ^[51] | | | | | | |
| $Fm\bar{3}m$ | 4.3824 | | | Zr | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| | | | | C | 0.5000 | 0.5000 | 0.5000 |
| | 4.6920 ^[52] | | | | | | |
| | 4.6960 ^[53] | | | | | | |
| | 4.6930 ^[54] | | | | | | |
| $C2/m$ | 3.9203 | 3.9353 | 3.9203 | Zr | 0.7745 | 0.0000 | 0.7610 |
| | | | | C | 0.2823 | 0.0000 | 0.7284 |

KPLOT programı ile analiz yapmaya devam edildiğinde 320 GPa' da uzay grubu $C2/m$ olan monoklinik bir yapı daha elde edildi. Bu yapının bir görüntüsü Şekil 3.8' de verildi.



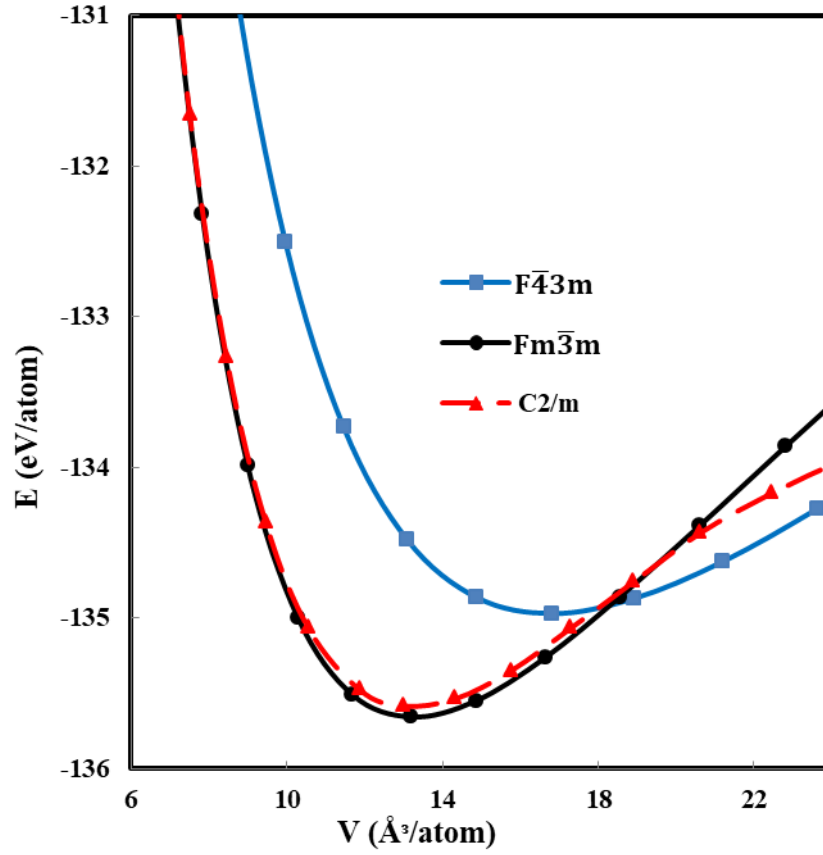
Şekil 3.8 ZrC'nin 320 GPa' da uzay grubu $C2/m$ olan monoklinik yapısı.

ZrC' nin bu yapısının oluşumu sırasında arafaz oluşup oluşmadığını araştırmak amacıyla ayrıntılı analizler yapılmasına rağmen bu yapının oluşumu sırasında herhangi bir arafaz oluşumuna rastlanılmadı. Bu basınç değeri için simülasyon örgü öteleme vektörü uzunlukları ile bu örgü öteleme vektörleri arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre değişimi Şekil 3.9' da görülmektedir.



Şekil 3.9 ZrC' nin 320 GPa basınç altında örgü öteleme vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre değişimleri.

ZrC' nin uzay grubu $F\bar{4}3m$, $Fm\bar{3}m$, $C2/m$ olan fazlarının kararlılığını araştırmak için enerji-hacim hesaplamaları yapılarak grafikleri Şekil 3.10' da verildi



Şekil 3.10 ZrC'nin uzay grubu $F\bar{4}3m$, $Fm\bar{3}m$ ve $C2/m$ olan kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim grafikleri.

Bu Şekil incelendiğinde grafiklerin parabol Şeklinde olduğu ve birer denge noktasından geçtiği görülmektedir. Bu nedenle bu üç fazın üçünün de kararlı faz olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca, incelendiğinde basınç arttıka malzemenin hacminin azaldığı ve ZrC'nin en kararlı yapısının uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan NaCl-tipi yapısının olduğunu söyleyebiliriz.

Bu çalışmada elde edilen ve daha önce yapılmış çalışmalardan alınan denge örgü parametreleri, hacimler, bulk modülleri ve bulk modüllerinin basınca göre türevleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3. 2 ZrC' nin denge örgü parametreleri, hacimleri, bulk modülleri ve bulk modülerinin basınca göre türevleri.

| Simetri | Basınç (GPa) | a (Å) | b(Å) | c(Å) | V(A ³) | B ₀ (GPa) | B' ₀ |
|----------------|--------------|--------|--------|--------|--------------------|-------------------------|----------------------|
| F $\bar{4}$ 3m | 0 | 5.0986 | | | 132.54 | 134.420 ^{bc} | 3.51 ^{bc} |
| | | | | | | 145.000 ^[51] | 3.70 ^[57] |
| Fm $\bar{3}$ m | 80 | 4.3824 | | | 84.17 | 225.033 ^{bc} | 3.77 ^{bc} |
| | | | | | | 222.880 ^[55] | 4.05 ^[55] |
| | | | | | | 281.240 ^[55] | 3.44 ^[55] |
| C2/m | 320 | 3.9203 | 3.9303 | 3.9203 | 60.11 | 206.520 ^{bc} | 3.89 ^{bc} |

^{bc}:Bu Çalışma

Bir malzemenin simülasyon çalışmalarıyla bir fazdan başka bir faza dönüşümü deneysel çalışmalara göre daha yüksek basınçlarda gerçekleşir. Bunun nedenleri arasında simülasyon hücresinin büyüklüğünün sınırlı olması, gerçek kristallerde kusurların olabileceği gerçeği ve sıcaklık etkisinin ihmal edilmesi sayılabilir. Entalpi hesaplamaları, genellikle deneysel çalışmalarda elde edilecek değerlere yakın faz dönüşüm basınçları verir. Bu nedenle (3.1) eşitliği ile verilen Birch-Murnaghan durum denklemi ile enerji hacim grafiğindeki değerler kullanılarak entalpi hesaplamaları yapıldı.

$$P = 1.5B_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right] X \{ 1 + 0.75(B'_0) - 4 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right] \} \quad (3.1)$$

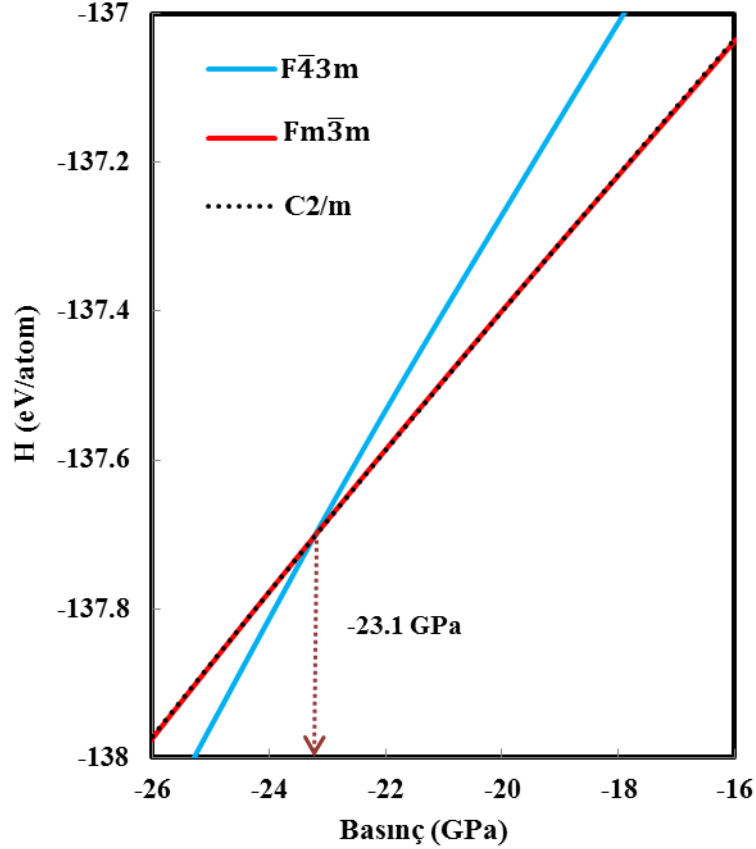
Bu denklemdeki P , malzemeye uygulanan basıncı, V , ilgili basınçtaki hacmi ve V_0 , B_0 ve B'_0 ise sırasıyla çevresel koşullardaki hacmi, bulk modülünü ve bulk modülünün basınca göre türevini göstermektedir [56-57].

Deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre basınca bağlı faz dönüşümlerinde sıcaklıktan kayda değer bir etki gelmediği için simülasyon çalışmaları, 0 K sıcaklıkta yapıldı. Bu durumda (2.24) eşitliğiyle verilen Gibbs serbest enerjisindeki "TS" terimi ihmal edilerek Gibbs serbest enerjisi (G), (3.2) eşitliğiyle verilen entalpiye eşit alındı.

$$H = E_{tot} + PV \quad (3.2)$$

İki fazın basınca göre entalpi grafiklerinin kesişim noktası faz dönüşüm basıncını verir.

ZrC için kararlı fazların atom başına entalpilerinin basınca göre değişim grafikleri Şekil 3.11’ de görülmektedir.



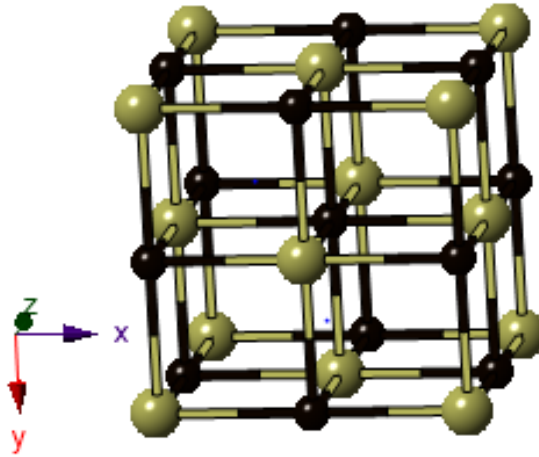
Şekil 3.11 ZrC' nin kararlı fazlarının atom başına entalpi-basınç grafikleri.

Şekil 3.11 incelendiğinde ZrC' nin uzay grubu $F\bar{4}3m$ olan fazından uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan fazına dönüşüm basıncının -23.1 GPa olduğu görülmektedir. Bu faz dönüşüm basıncı Abavare ve arkadaşlarının elde etmiş oldukları faz dönüşüm basıncı ile uyum içindedir [51]. Bu çalışmada simülasyon basınçlarıyla elde edilen $Fm\bar{3}m$ fazı ile C2/m fazının entalpi basınç grafiklerinin birbirine paralel ve hemen hemen çakışık olduğu görülmektedir. Bu nedenle $Fm\bar{3}m$ fazından C2/m fazına dönüşüm basıncı entalpi basınç grafiklerinden tespit edilememektedir.

Grafiklerin çakışık olması ZrC'nin başlangıç fazı olan $F\bar{4}3m$ fazından $Fm\bar{3}m$ fazına dönüşmeden de $C2/m$ fazına dönüşebileceği şeklinde yorumlanabilir.

3.2. HfC' nin Yapısal Faz Dönüşümleri

HfC'nin NaCl-tipi yapısının bu çalışmada elde edilen örgü parametresi $a = 4.3824 \text{ \AA}$ olup bu yapının birim hücresi Şekil 3.12' de verilmiştir. Şekildeki siyah küreler C atomlarını gösterirken diğer küreler Hf atomlarını temsil etmektedir.



Şekil 3.12 HfC' nin NaCl-tipi yapısının birim hücresi.

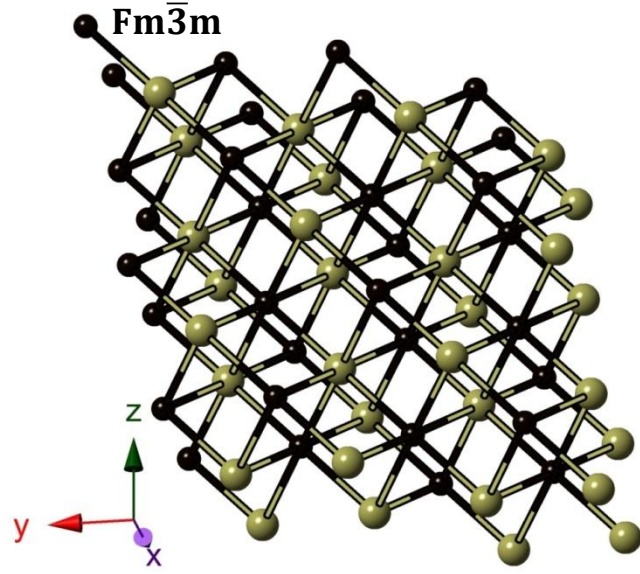
Bu birim hücrede Hf ve C atomlarının konumları sırasıyla,

$$\text{Hf: } (0,0,0), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$$

$$\text{C: } (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, 0, 0), (0, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, 0)$$

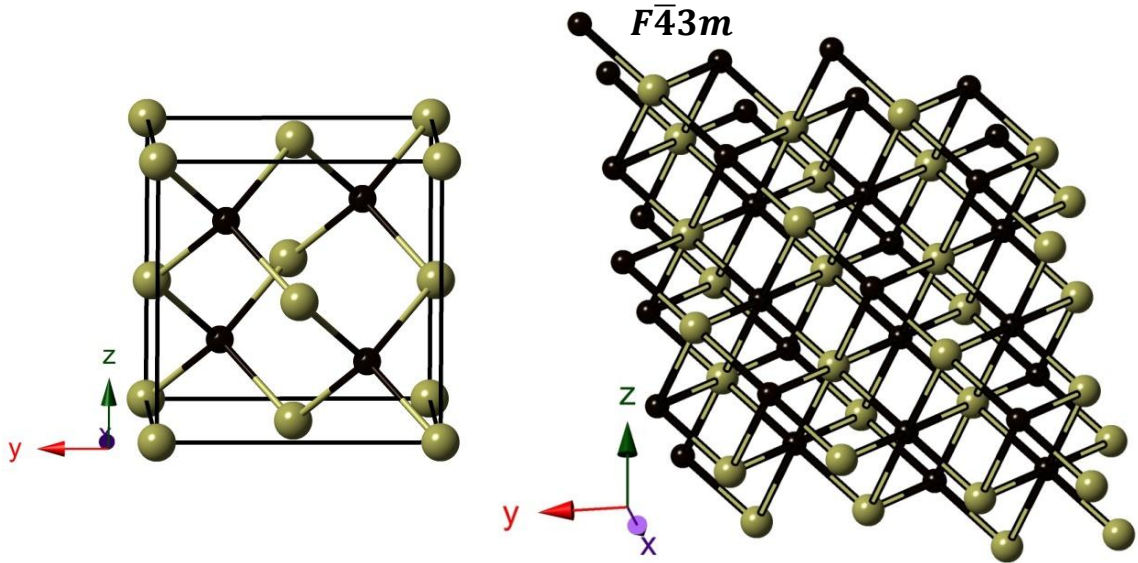
şeklindedir.

HfC'nin NaCl-tipi yapısı, ZnS-tipi yapısına 0 GPa'dan başlanarak 20'şer GPa artışlarla basınç uygulandığında 60 GPa'da elde edildi. Bu yapının 64 atomlu süper hücresi Şekil 3.13' de verilmiştir.



Şekil 3.13 HfC'nin NaCl-tipi yapısının 64 atomlu süper hücresi.

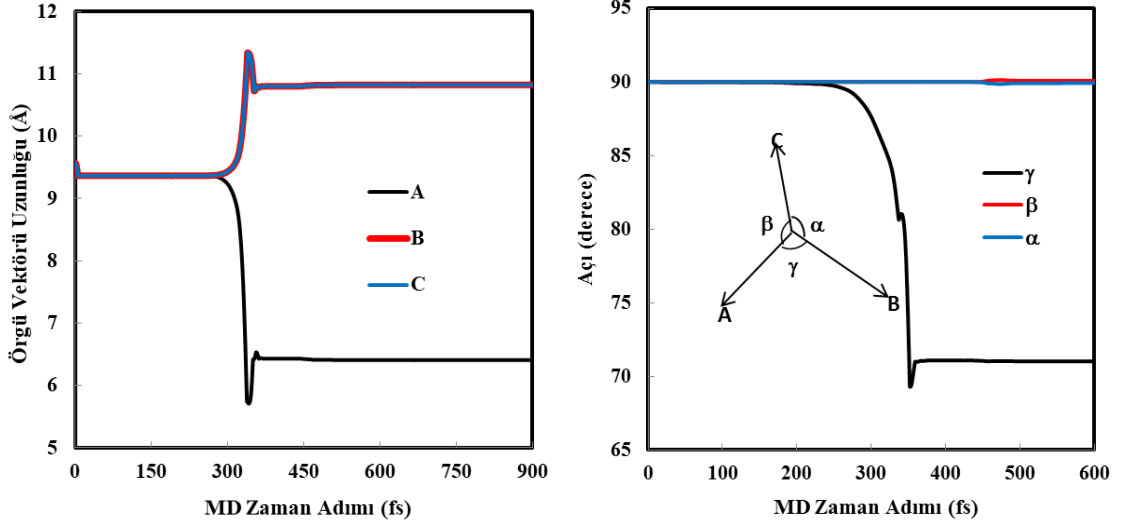
HfC'nin ZnS-tipi yapısının bu çalışmada elde edilen 64 atomlu süper hücresi ile birim hücrenin birer görüntüsü Şekil 3.14' de görülmekte olup örgü parametresi $a = 5.0997 \text{ \AA}$ büyüklüğündedir.



Şekil 3.14 HfC'nin ZnS-tipi yapısının birim hücresi ve 64 atomlu süper hücresi.

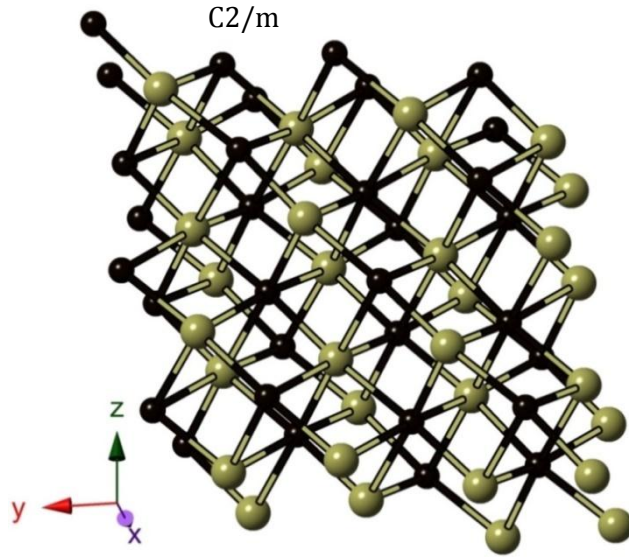
HfC'nin uzay grubu $F\bar{4}3m$ olan ZnS-tipi yapısının uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan NaCl-tipi yapısına dönüşümü sırasında arafaz olup oluşmadığını incelemek

amacıyla örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre değişim grafikleri çizilerek ayrıntılı analizler yapıldı. Bu grafikler Şekil 3.15’ de görülmektedir.



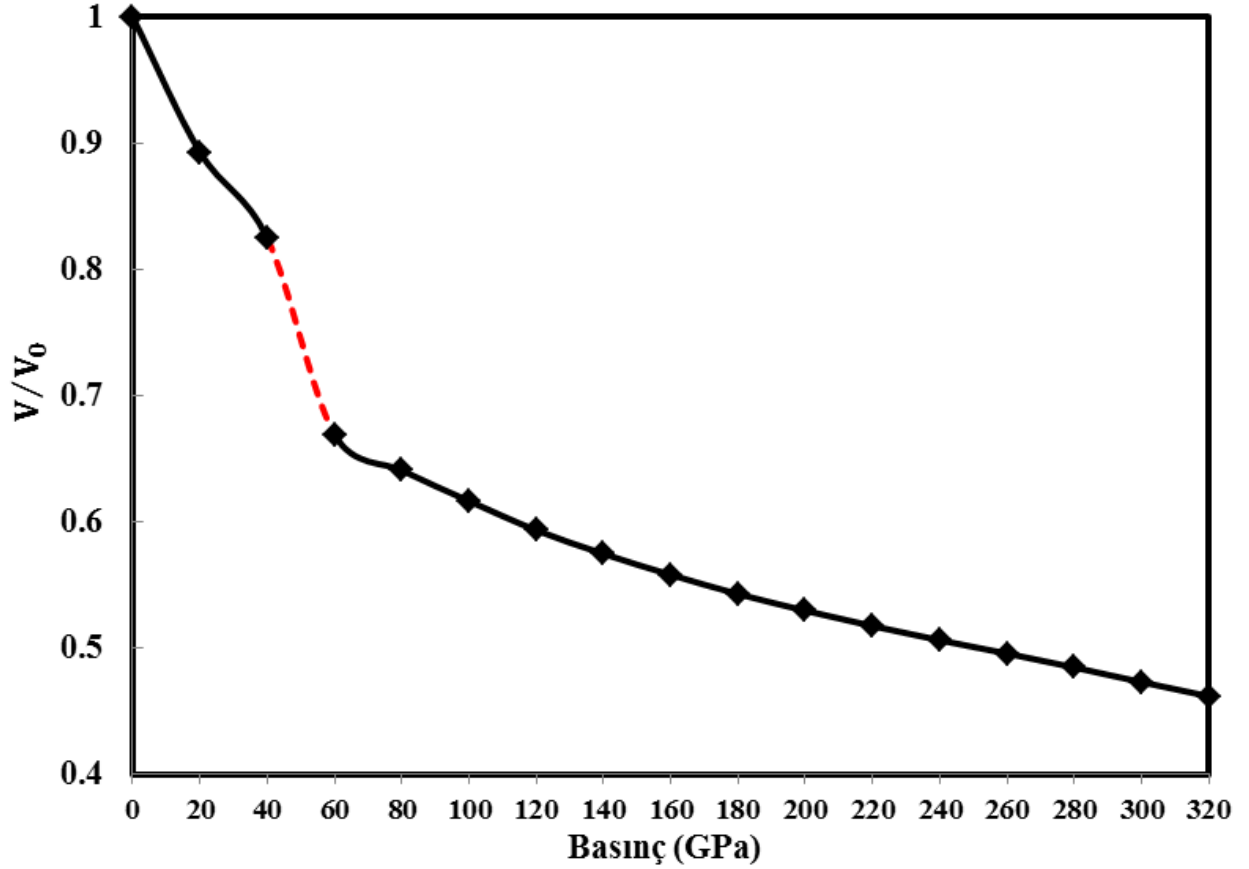
Şekil 3.15 HfC’nin 60 GPa basınç altında örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılarının simülasyon adımlarına göre değişim grafikleri.

Basınç kademeli olarak artırılmaya devam edildiğinde 300 GPa’ da HfC’nin NaCl-tipi yapısının uzay grubu C2/m olan monoklinik bir yapıya dönüştüğü görüldü. Bu yapıya ait 64 atomlu süper hücrenin bir görüntüsü Şekil 3.16’ da verilmiştir.



Şekil 3.16 HfC’nin 300 GPa’da elde edilen 64 atomlu monoklinik yapısının bir görüntüsü.

HfC' nin yüksek basınç altındaki faz dönüşümünün termodinamik doğasını belirleyebilmek amacıyla her bir basınç değerinde dengelenmiş hacim değerleri kullanılarak basınca karşılık indirgenmiş hacim grafiği çizildi ve Şekil 3.17' de verildi.



Şekil 3. 17 HfC' nin sabit-basınç simülasyonlarından elde edilen normalize hacim-basınç grafiği.

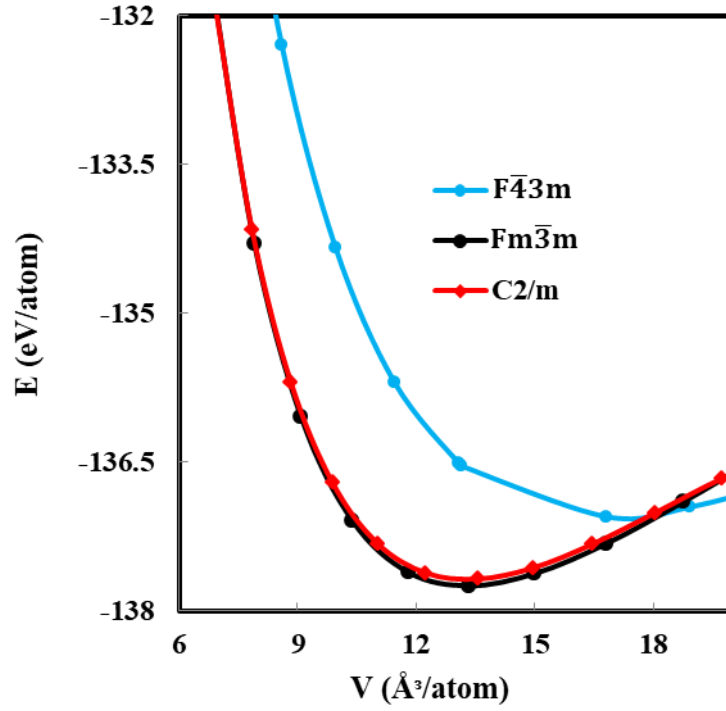
Şekilden de görüldüğü gibi basınç arttıkça hacmin monoton bir şekilde azaldığı ve basınç 40 GPa'dan 60 GPa' ya artırıldığında malzemenin hacminde ani bir düşüş olduğu görüldü. Bu düşüş faz dönüşümünün işaretçisi olup KPLOT programıyla analizler yapıldığında gerçekten de HfC' nin 60 GPa basınç altında başlangıçta uzay grubu $F\bar{4}3m$ olan ZnS-tipi yapısının uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan NaCl-tipi yapıya dönüştüğü ve bu yapının da 300 GPa basınç altında uzay grubu $C2/m$ olan monoklinik bir yapıya dönüştüğü görüldü.

HfC' nin $F\bar{4}3m$, $Fm\bar{3}m$ ve $C2/m$ fazlarına ait denge örgü parametreleri ve atomik koordinatları Tablo 3.3'de verilmiştir

Tablo 3.3 HfC' nin $F\bar{4}3m$, $Fm\bar{3}m$ ve $C2/m$ fazlarının denge örgü parametreleri ve atomik koordinatları.

| Simetri | a (Å) | b(Å) | c (Å) | | x | y | z |
|--------------|--|--------|--------|----|--------|--------|--------|
| $F\bar{4}3m$ | 5.0997 | | | Zr | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| | | | | C | 0.2500 | 0.2500 | 0.2500 |
| | 5.0420 ^[51] | | | | | | |
| $Fm\bar{3}m$ | 4.4610 | | | Zr | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| | | | | C | 0.5000 | 0.5000 | 0.5000 |
| | 4.4600 ^[60] 4.6990 ^[58] 4.6950 ^[59] | | | | | | |
| $C2/m$ | 3.9801 | 3.9828 | 3.9801 | Zr | 0.7695 | 0.0000 | 0.7590 |
| | | | | C | 0.2745 | 0.0000 | 0.7323 |

Yüksek basınç fazlarının kararlılığını araştırmak için ilgili fazlara ait enerji-hacim hesaplamaları yapılarak grafikleri Şekil 3.18'de verildi. Bu şekil incelendiğinde hacmin artması ve azalması durumlarının her ikisi için de fazların enerjilerinin arttığı ve grafiklerin her üçünün de birer denge noktasından geçtiği görülmektedir. Bu nedenle bu üç fazın üçünde kararlı fazlar olduğu söylenebilir. Ayrıca basınç arttıkça malzemenin hacminin azaldığı ve HfC'nin en kararlı yapısının enerjisinin en düşük olması nedeniyle uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan NaCl-tipi yapısının olduğu görülmektedir.



Şekil 3.18 HfC'nin uzay grubu $F\bar{4}3m$, $Fm\bar{3}m$ ve $C2/m$ olan kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim grafikleri.

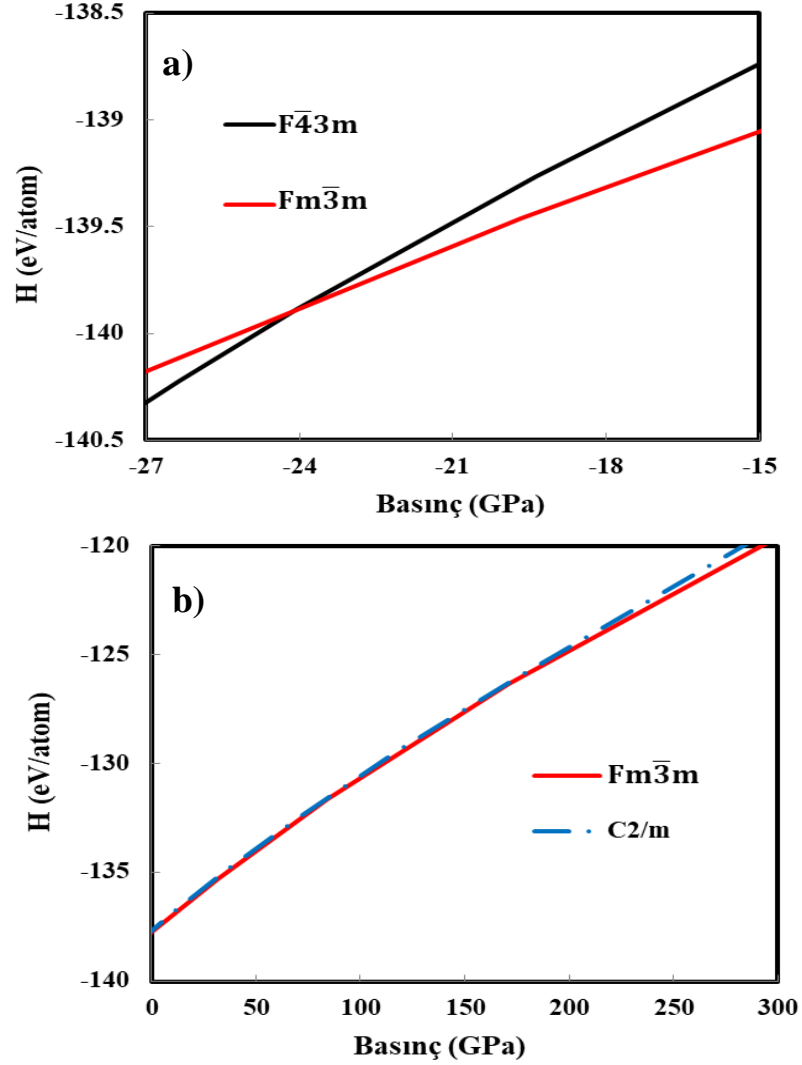
HfC'nin bu çalışmada elde edilen ve daha önce yapılmış olan çalışmalardan alınan denge örgü parametreleri, hacimleri, bulk modülleri ve bulk modüllerinin basınca göre türevleri Tablo 3.4'de verilmiştir.

Tablo 3. 4. HfC'nin denge örgü parametreleri, hacimleri, bulk modülleri ve bulk modüllerinin basınca göre türevleri.

| Uzay grubu | Basınç (GPa) | a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å ³) | B_0 (GPa) | B'_0 |
|--------------|--------------|---------|---------|---------|-----------------------|------------------------|----------------------|
| $F\bar{4}3m$ | 0 | 5.0997 | | | 132.63 | 141.28 ^{bç} | 3.68 ^{bç} |
| | | | | | | 156.00 ^[51] | 3.60 ^[51] |
| $Fm\bar{3}m$ | 80 | 4.4610 | | | 88.78 | 216.42 ^{bç} | 4.13 ^{bç} |
| | | | | | | 235.43 ^[55] | 4.11 ^[55] |
| | | | | | | 310.33 ^[55] | 2.90 ^[55] |
| $C2/m$ | 300 | 3.9801 | 3.9828 | 3.9801 | 62.74 | 228.87 ^{bç} | 3.68 ^{bç} |

^{bç} Bu Çalışma

HfC'nin simülasyon basınçlarıyla elde edilen kararlı fazlarının atom başına entalpilerinin basınca göre değişim grafikleri Şekil 3.19.a ve Şekil 3.19.b' de görülmektedir.



Şekil 3.19 HfC' nin kararlı fazlarının atom başına entalpi-basınç grafikleri.

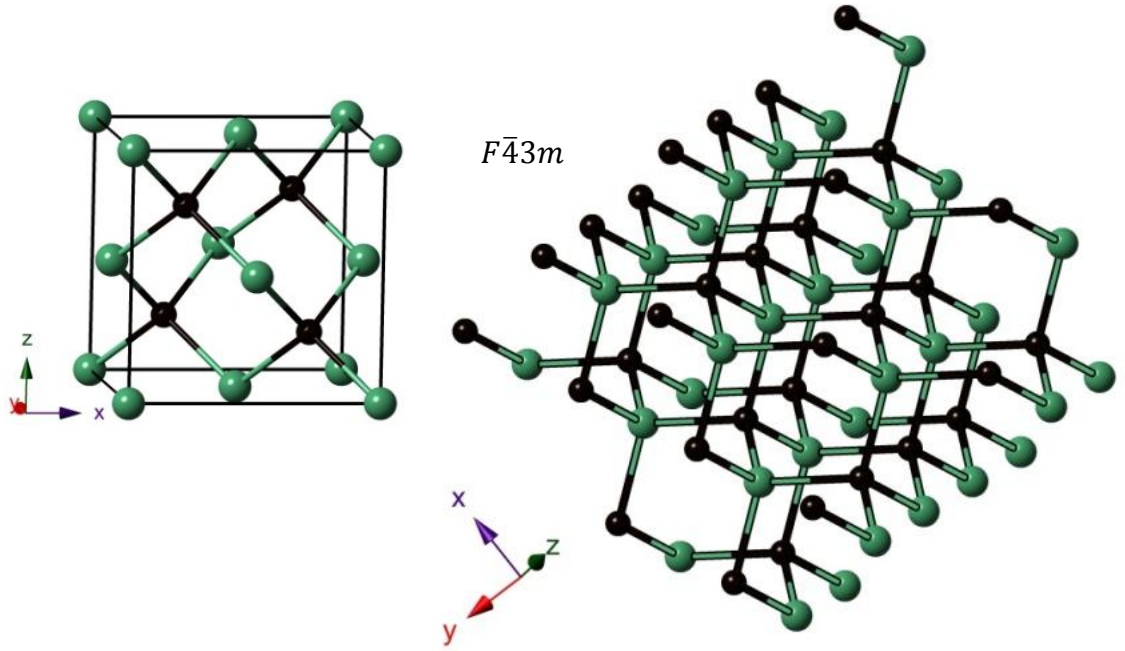
- $F\bar{4}3m$ fazı ile $Fm\bar{3}m$ fazı için
- $Fm\bar{3}m$ fazı ile $C2/m$ fazı için

İki fazın basınca göre entalpi grafiklerinin kesişim noktası bu fazlar arasındaki faz geçiş basıncını verir. Şekil 3.19.a incelendiğinde HfC' nin uzay grubu $F\bar{4}3m$ olan fazından uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan fazına geçiş basıncının -24 GPa olduğu görülmektedir. Bu değer, Abavare ve arkadaşlarının buldukları faz geçiş basıncının

aynısıdır [51]. Şekil 3.19.b’de görülen $Fm\bar{3}m$ fazı ile $C2/m$ fazının entalpi basınç grafiği incelendiğinde entalpi eğrilerinin başlangıçta birbirine paralel olduğu ancak 175 GPa basınç değerinden sonra iki eğrinin birbirinden ayrıldığı görülmektedir. Bu nedenle $Fm\bar{3}m$ fazından $C2/m$ fazına dönüşüm basıncı 175 GPa olarak kabul edilebilir.

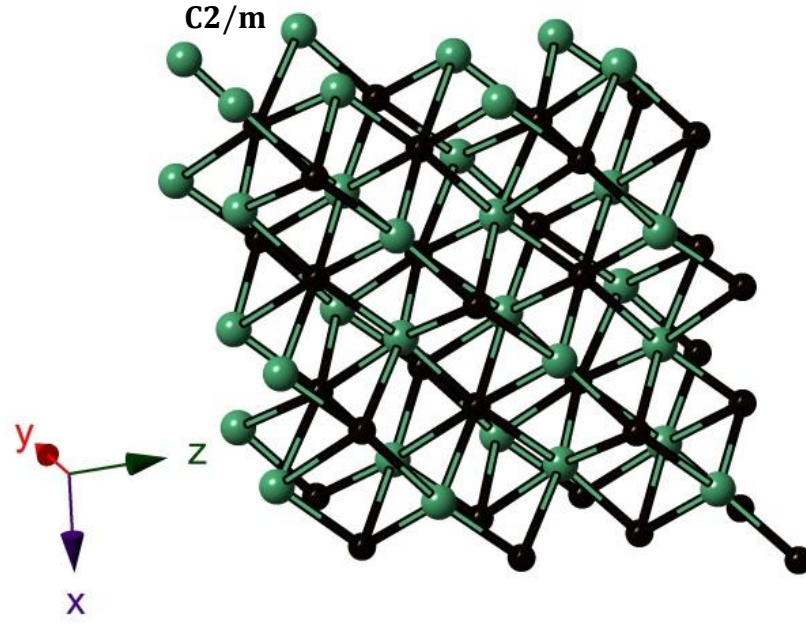
3.3. NbC’nin Yapısal Faz Dönüşümleri

NbC’nin 0GPa basınç altındaki ZnS-tipi yapısının örgü parametresi $a = 4.8732 \text{ \AA}$ olup bu yapının Siesta simülasyonu ile elde edilen birim hücresi ve 64 atomlu süper hücresi Şekil 3.20’ de verilmiştir. Şekildeki siyah küreler C atomlarını gösterirken mavi küreler Nb atomlarını temsil etmektedir.



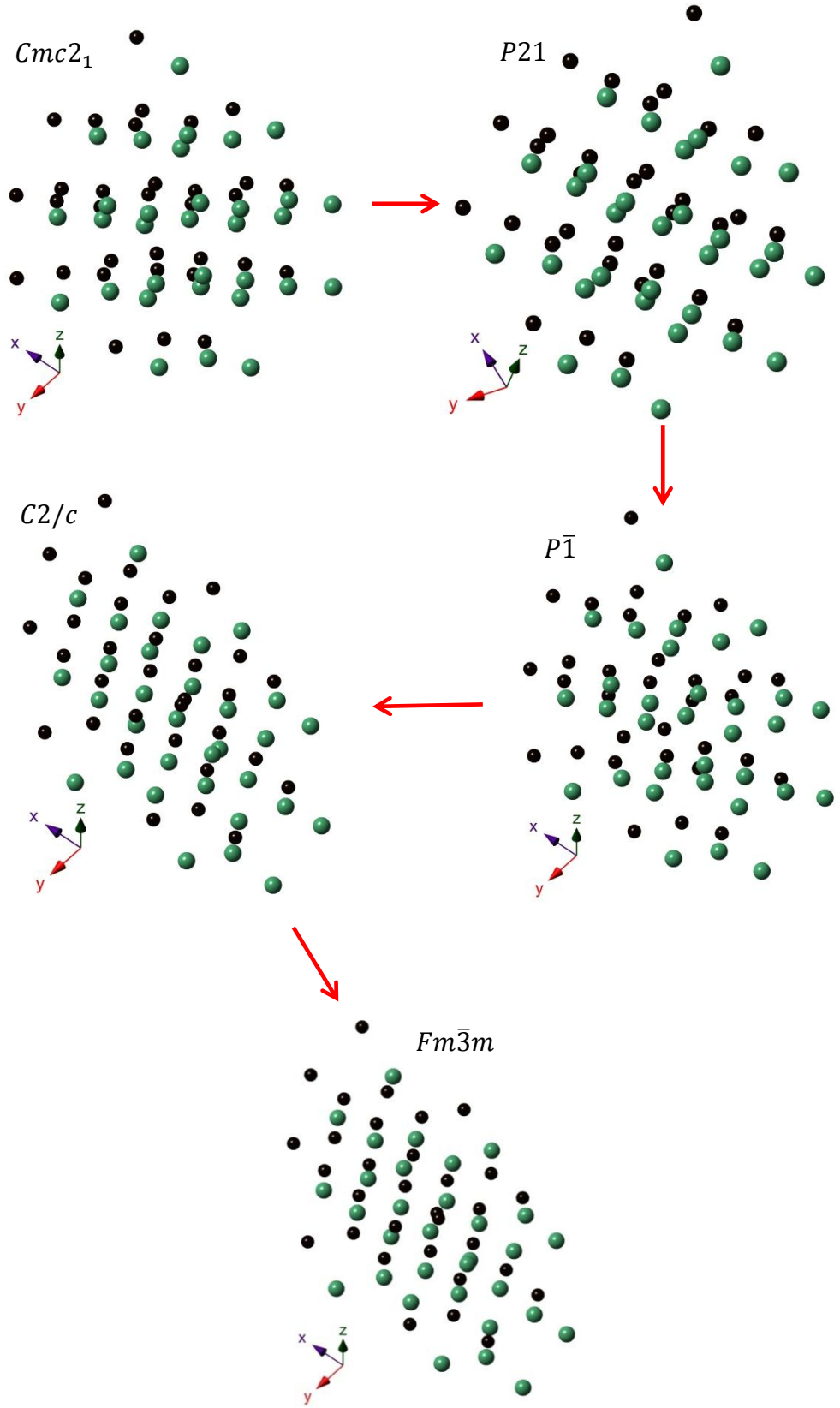
Şekil 3.20 NbC’nin ZnS-tipi yapısının birim hücresi ve 64 atomlu süper hücresi.

NbC’ nin ZnS-tipi yapısına 0 GPa basınçtan başlanarak 20 GPa’lık artışlarla 300 GPa’ ya kadar basınçlar uygulandı. Basınç 40 GPa’ dan 60 GPa’ ya artırıldığında malzemenin uzay grubu $F\bar{4}3m$ olan ZnS-tipi yapısının uzay grubu $C2/m$ olan monoklinik bir yapıya dönüştüğü görüldü. Bu monoklinik yapının birim hücresi ve 64 atomlu süper hücresi Şekil 3.21’ de verilmiştir.



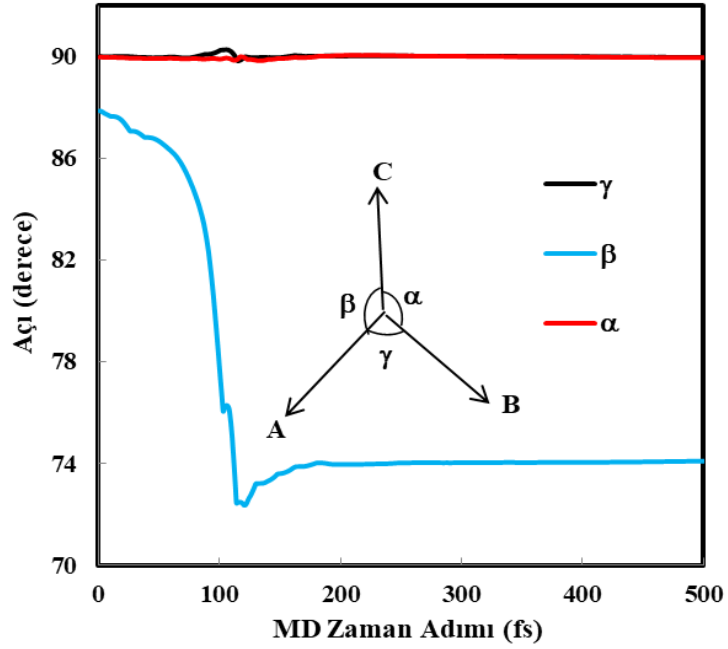
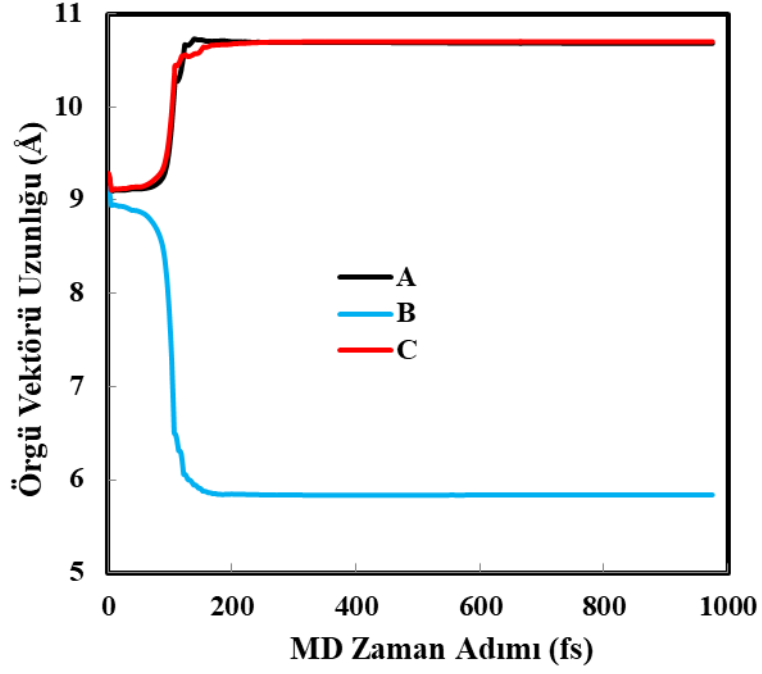
Şekil 3.21 NbC'nin monoklinik yapısının 64 atomlu süper hücresi.

NbC' nin uzay grubu $F\bar{4}3m$ olan ZnS-tipi yapısının 60 GPa basınçta uzay grubu $C2/m$ olan monoklinik bir yapıya dönüşümü sırasında arafaz oluşup oluşmadığını incelemek amacıyla örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılar simülasyon adımlarına göre değişim grafikleri çizilerek KPLOT programı ile ayrıntılı analizler yapıldı. Bu analizler sonucunda 45. simülasyon adımında uzay grubu $Cmc2_1$ olan ortorombik bir yapı, 71. simülasyon adımında uzay grubu $P21$ olan monoklinik bir yapı, 98. simülasyon adımında uzay grubu $P\bar{1}$ olan triklinik bir yapı, 118. simülasyon adımında uzay grubu $C2/c$ olan başka bir monoklinik yapı ve 122. simülasyon adımında uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan NaCl-tipi yapı olmak üzere toplam 5 farklı arafaz oluştuğu görüldü. Bu faz dönüşüm mekanizması Şekil 3.22' de verilmiştir.



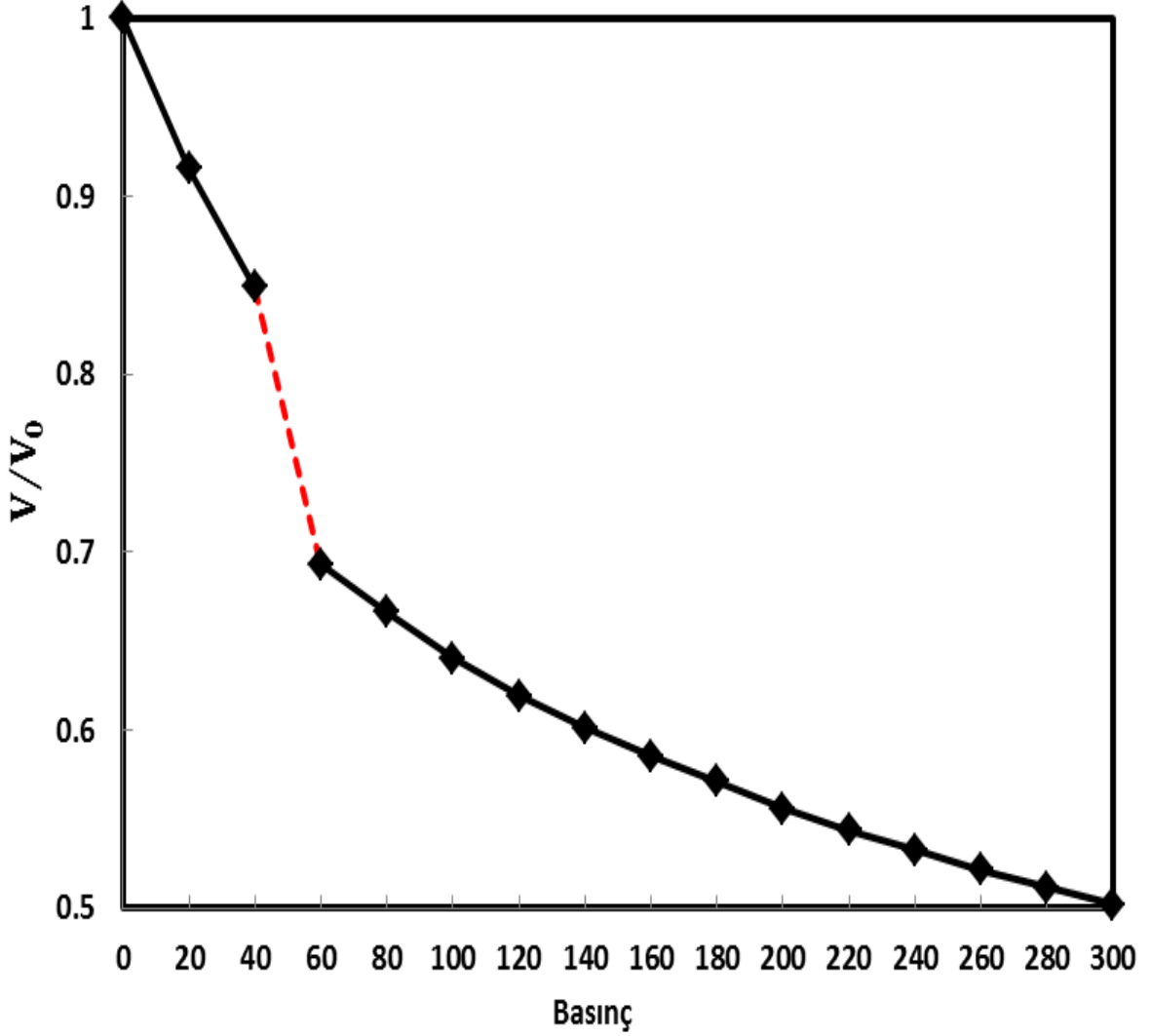
Şekil 3.22 NbC'nin ZnS-tipi yapıdan monoklinik yapıya dönüşümü sırasında oluşan arafazlar.

NbC' nin 60 GPa basınç altında örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılar simülasyon adımlarına göre değişim grafikleri Şekil 3.23 de görüldüğü gibidir.



Şekil 3.23 NbC' nin 60 GPa basınç altında örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılar simülasyon adımlarına göre değişim grafikleri.

NbC' nin sabit-basınç simülasyonlarından elde edilen indirgenmiş hacim-basınç grafiği Şekil 3.24' de verilmiştir.

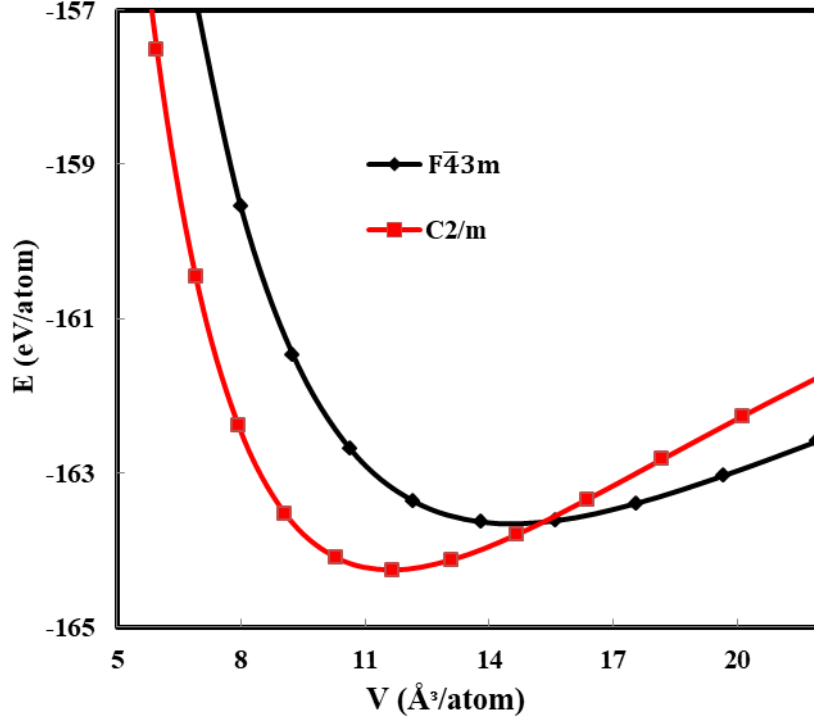


Şekil 3.24 NbC' nin sabit-basınç simülasyonlarından elde edilen indirgenmiş hacim-basınç grafiği.

Bu şekil incelendiğinde basınç arttıkça hacmin monoton bir şekilde azaldığı ancak basınç 40 GPa'dan 60 GPa' ya artırıldığında malzemenin hacminde ani bir düşüş olduğu görülmektedir. Bu ani düşüş faz dönüşümünün işaretçisi olup KPLOT programıyla analizler yapıldığında NbC' nin 60 GPa basınç altında faz dönüşümüne uğradığı ve başlangıçta uzay grubu $F\bar{4}3m$ olan ZnS-tipi yapısının uzay grubu $C2/m$

olan monoklinik bir yapıya dönüştüğü görüldü. Basınç artırma işlemine 300 GPa' ya kadar devam edilmesine rağmen başka bir faza rastlanılmadı.

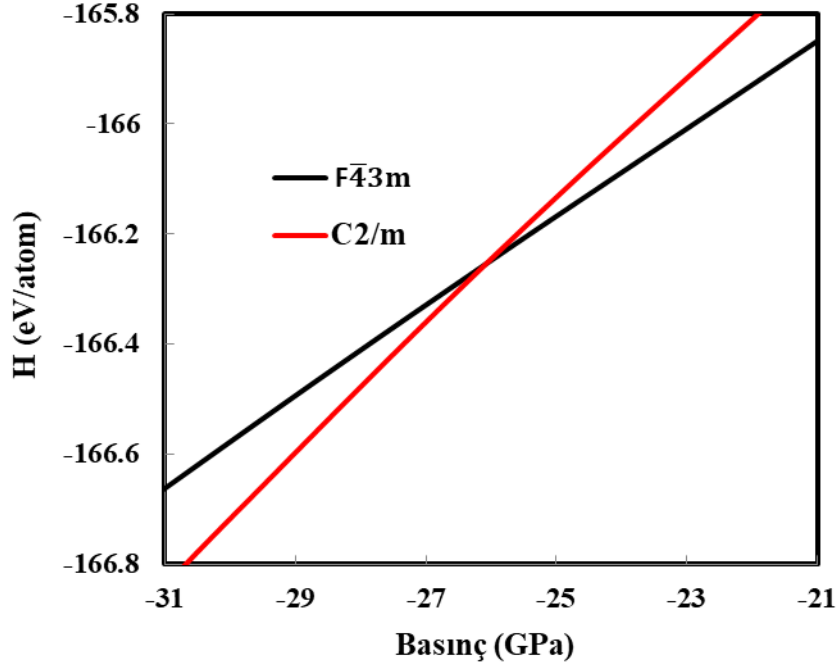
NbC' nin yüksek basınç fazlarının kararlılığını araştırmak için ilgili fazlara ait enerji-hacim hesaplamaları yapılarak grafikleri Şekil 3.25' de verildi.



Şekil 3.25 NbC'nin 0 GPa'da uzay grubu $F\bar{4}3m$ ve 60 GPa'da uzay grubu C2/m olan kararlı fazlarının atom başına enerji hacim grafikleri.

Şekil 3.25 incelendiğinde grafiklerin parabol şeklinde olduğu ve basınç arttıkça malzemenin hacminin azaldığı görülmektedir. Ayrıca grafiklerin denge noktalarından geçmeleri nedeniyle her iki fazın da kararlı fazlar olduğu söylenebilir. NbC'nin uzay grubu C2/m olan monoklinik yapısının enerjisi, uzay grubu $F\bar{4}3m$ olan ZnS-tipi yapısının enerjisinden daha düşük olması nedeniyle bu yapının daha kararlı olduğunu söyleyebiliriz.

Şekil 3.25' deki enerji-hacim değerlerinden faydalanılarak elde edilen entalpi-basınç grafikleri Şekil 3.26'da verilmiştir.



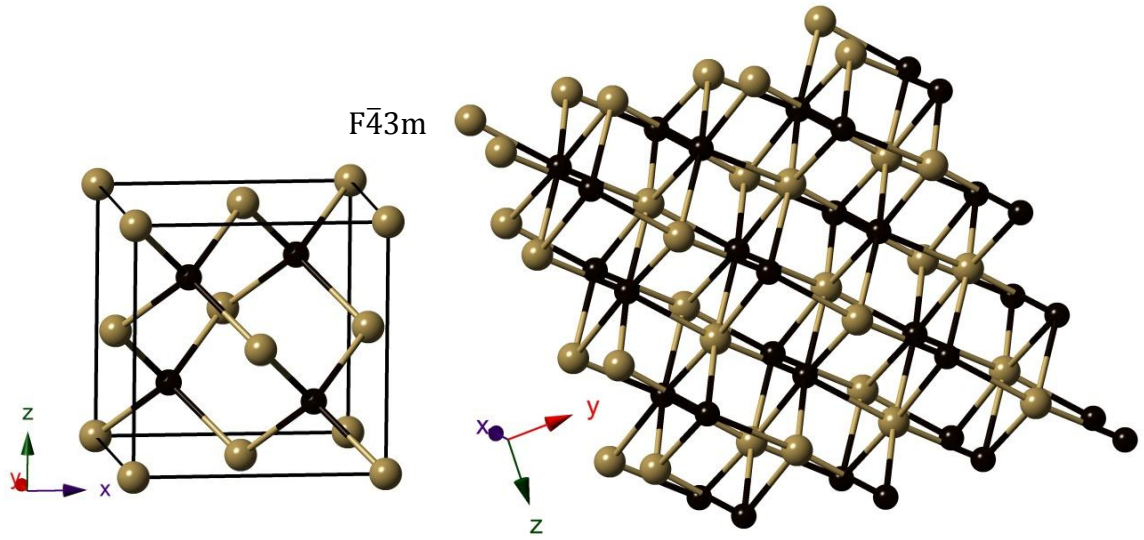
Şekil 3.26 NbC' nin kararlı fazlarının atom başına entalpi-basınç grafikleri.

İki fazın entalpilerinin birbirine eşit olduğu basınç, faz geçiş basıncı olup NbC' nin, uzay grubu $F\bar{4}3m$ olan ZnS-tipi yapıdan uzay grubu C2/m olan monoklinik yapıya dönüşüm basıncı yaklaşık olarak -27.8 GPa'dır.

3.3. TaC'nin Yapısal Faz Dönüşümleri

Bu çalışmada TaC'nin 0GPa basınç altındaki ZnS-tipi yapısının örgü parametresi $a = 4.9005 \text{ \AA}$ dür. Malzemenin ZnS-tipi yapısının 8 atomlu birim hücresi ve elde edilen 64 atomlu süper hücresi Şekil 3.27' de verilmiştir. Şekildeki siyah küreler C atomlarını gösterirken diğer küreler Ta atomlarını göstermektedir.

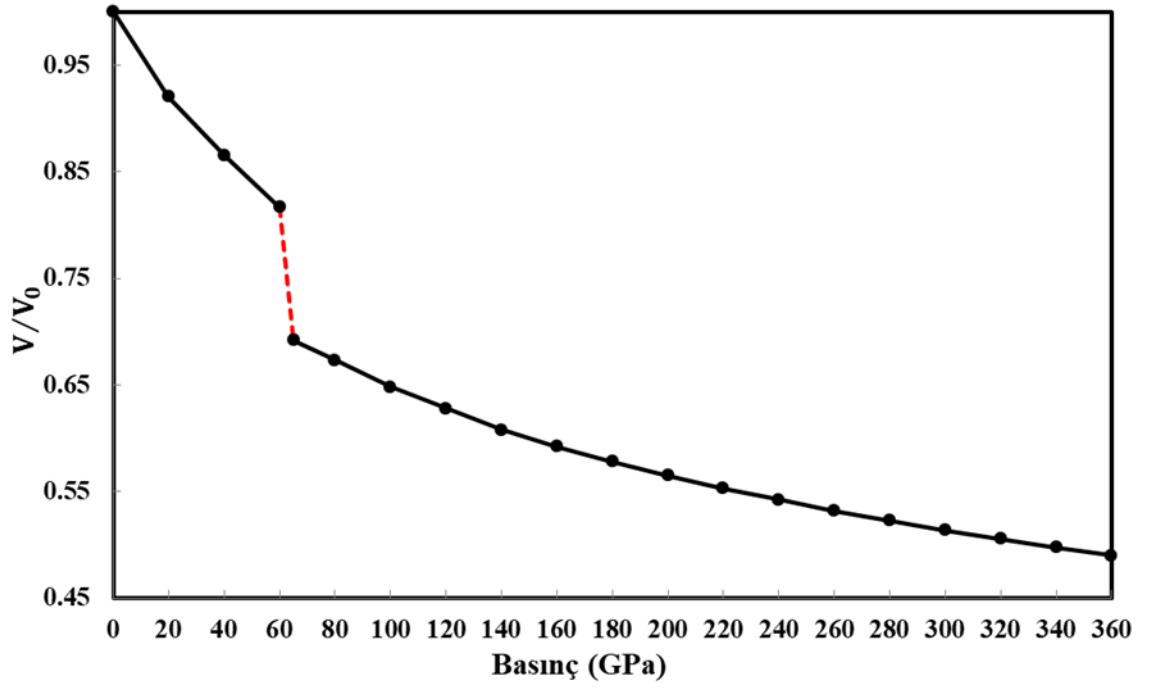
Bu çalışmada TaC' ün ZnS-tipi yapısına 0 GPa basınçtan başlanarak 380 GPa ya kadar 20 GPa'lık aralıklarla artırılan basınçlar uygulandı. Uygulanan her bir basınç değeri için KPLOT programı ile analizler yapıldı.



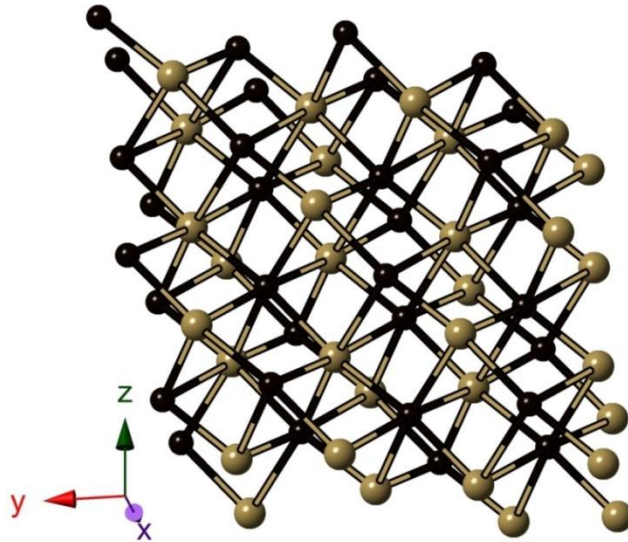
Şekil 3.27 TaC'nin ZnS-tipi yapısının birim hücresi ve 64 atomlu süper hücresi.

TaC'nin yüksek basınç altında faz dönüşümünün termodinamik doğasını belirleyebilmek için basıncın hacimle olan ilişkisi araştırılarak her bir simülasyon adımından alınan verilere göre basınca karşılık indirgenmiş hacim grafiği çizildi ve Şekil 3.28' de gösterildi.

Bu şekil incelendiğinde basınç arttıkça malzemenin hacminin monoton bir şekilde azaldığı ancak simülasyon basıncı 60 GPa' dan 80 GPa' ya çıkarıldığında malzemenin hacminde ani bir düşüş olduğu dikkat çekmektedir. Bu ani düşüş burada bir faz dönüşümünün olabileceğinin habercisi olduğundan KPLOT programı ile analiz yapıldığında malzemenin 80 GPa basınç altında $C2/m$ uzay grubuna sahip monoklinik bir yapıya dönüşmüş olduğu görüldü. Faz dönüşümünün 80 GPa yerine daha önce 60 GPa ile 80 GPa arasındaki başka bir basınç değerinde gerçekleşme olasılığını araştırmak amacıyla 60 GPa ile 80 GPa arasında 2 şer GPa' lık artışlarla basınç uygulanmaya devam edildi. Gerekli analizler yapıldığında gerçekten de faz dönüşümünün 62 GPa' da gerçekleşmiş olduğu görüldü. Bu monoklinik yapının 64 atomlu Crystallmaker programıyla çizilen bir görüntüsü Şekil 3.29' da verilmiştir.



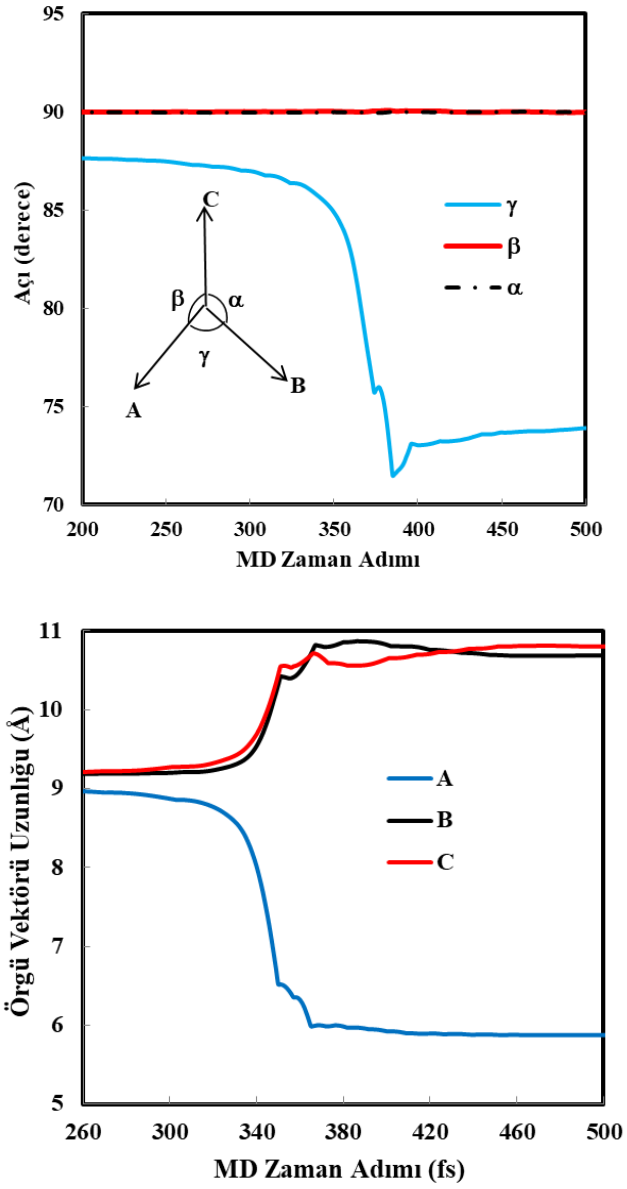
Şekil 3.28 TaC' nin sabit-basınç simülasyonlarından elde edilen indirgenmiş hacim-basınç grafiği.



Şekil 3.29 TaC'nin uzay C2/m olan monoklinik yapısının 64 atomlu süper hücresi.

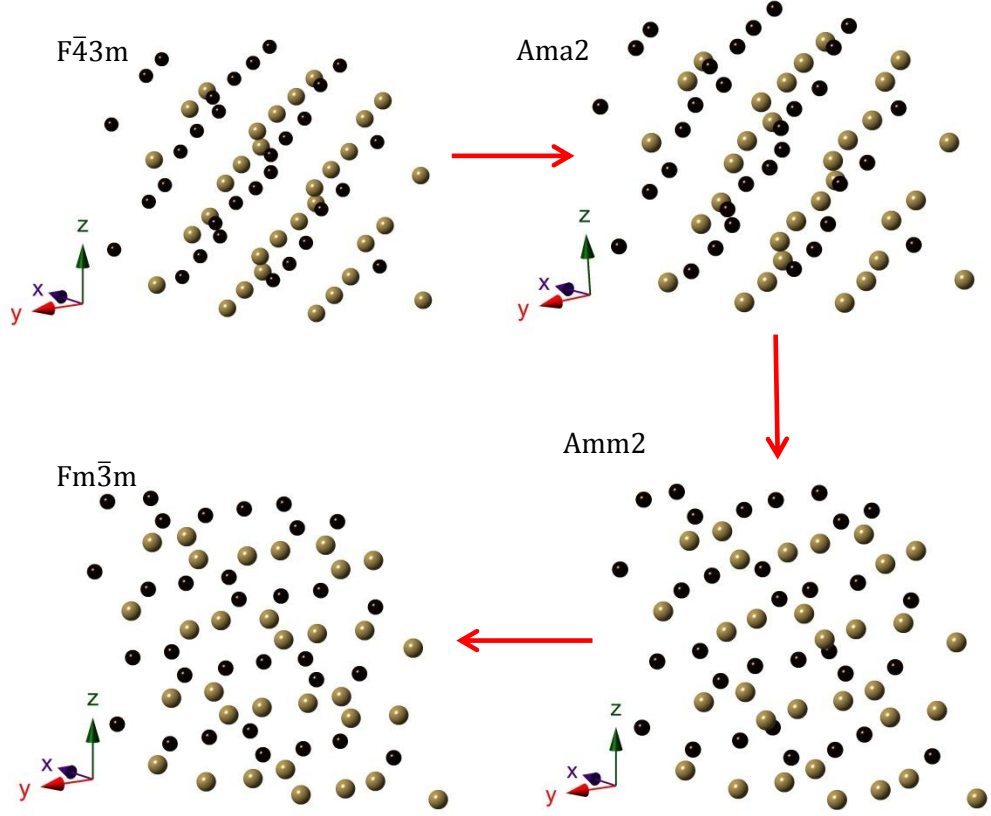
TaC' nin 62 GPa basınç uygulandığı durumda simülasyon hücrelerinin örgü öteleme vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon

adımlarına göre nasıl değiştikleri grafikler çizilerek faz dönüştürme mekanizması açıklanmaya çalışıldı. Grafikler Şekil 3.30’ da görüldüğü gibidir.



Şekil 3.30 TaC'nin 62 GPa basınç altında örgü öteleme vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılarının simülasyon adımlarına göre değişimleri.

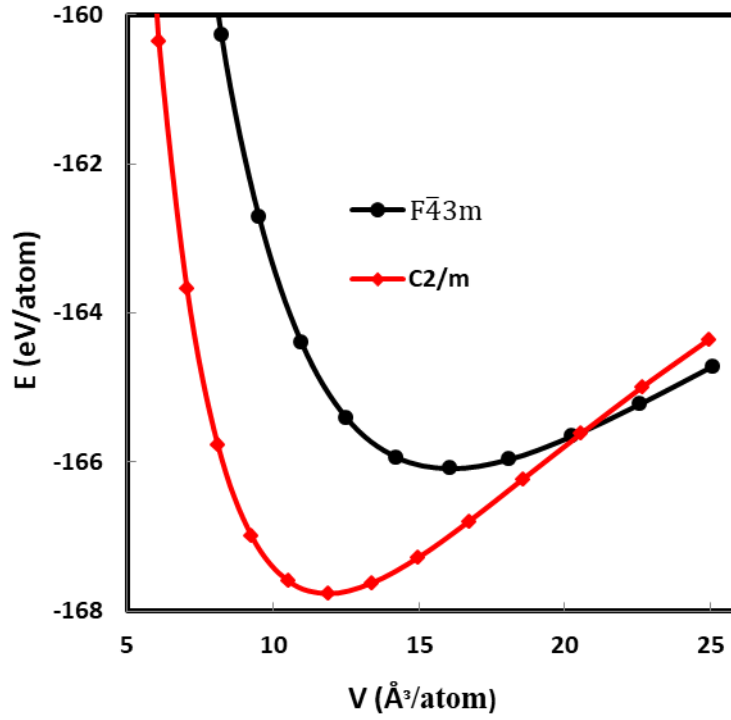
TaC' nin 62 GPa basınç altındaki uzay grubu C2/m olan monoklinik yapısının oluşumu sırasında herhangi bir arafaz oluşup oluşmadığını incelemek amacıyla KPLOT programı ile ayrıntılı analizler yapıldı ve 3 farklı arafaza rastlandı. Bu arafazlara ait yapılar, CrystalMaker programıyla çizilerek birer görüntüleri Şekil 3.31'de verildi.



Şekil 3.31 TaC'nin ZnS-tipi yapıdan monoklinik yapıya dönüşüm evreleri.

Şekil 3.31 incelendiğinde TaC'nin 62 GPa basınç altındaki 320. simülasyon adımında hala uzay grubu $F\bar{4}3m$ olan ZnS-tipi yapıda bulunduğu ancak 321. simülasyon adımında uzay grubu Ama2 olan ortorombik bir yapı, 376. simülasyon adımında uzay grubu Amm2 olan başka bir ortorombik yapı 387. simülasyon adımında ise uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan NaCl-tipi yapıda olduğu görüldü.

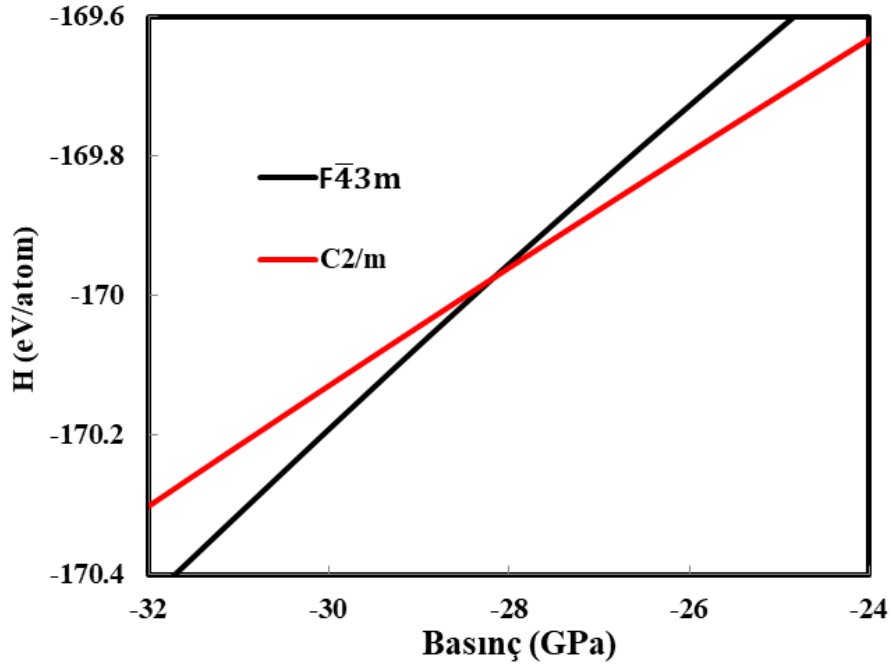
TaC' nin 0 GPa' da uzay grubu $F\bar{4}3m$ ve 62 GPa' da uzay grubu $C2/m$ olan fazlarının kararlılığını araştırmak için enerji-hacim hesaplamaları yapılarak grafikleri Şekil 3.32' de verildi.



Şekil 3.32 TaC' nin 0 GPa' da uzay grubu $F\bar{4}3m$ ve 62 GPa' da uzay grubu $C2/m$ olan kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim grafikleri.

Şekil 3.32 incelendiğinde her iki eğrinin de parabol şeklinde olduğu ve birer denge noktasından geçtiği görülmektedir. Bu nedenle iki fazın da kararlı faz olduğunu söyleyebiliriz.

Entalpi hesaplamaları genellikle deneysel çalışmalarda elde edilecek değerlere yakın faz dönüşüm basınçları verdiğiinden enerji-hacim değerleri, (3.1) eşitliğiyle verilen Birch-Murnaghan denklemine uyarlanarak basınca bağlı entalpi hesaplamaları yapıldı ve ilgili grafikler Şekil 3.33' de verildi.



Şekil 3.33 TaC'nin kararlı fazlarının atom başına entalpi-basınç grafikleri.

Bu şekil incelendiğinde TaC'nin $F\bar{4}3m$ ve $C2/m$ uzay gruplarına sahip fazlarının basınca bağlı entalpi grafiklerinin birbirini kestiği noktanın yaklaşık olarak -28.1 GPa değerinde olduğu görülmektedir. Bu basınç değerinde TaC' nin faz dönüşümüne uğradığı söylenebilir.

4.SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, çinko sülfür ZnS- tipi yapıda kristalleşen bazı XC (X=Zr, Hf, Nb ve Ta) bileşiklerinin yüksek basınç altındaki yapısal faz dönüşümleri, Siesta paket programı ile incelendi. Hesaplamalar, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çerçevesinde genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) kullanılarak yapıldı.

Yüksek basınç altında ZrC ve HfC kristallerinin her ikisinin de ZnS-tipi yapıdan NaCl-tipi yapıya, daha sonra NaCl-tipi yapıdan uzay grubu C2/m olan monoklinik bir yapıya faz dönüşümüne uğradığı görüldü. NbC ve TaC kristallerinin ise ZrC ve HfC kristallerinden farklı olarak ZnS-tipi yapıdan NaCl-tipi yapıya dönüşmeden doğrudan uzay grubu C2/m olan monoklinik yapıya faz dönüşümüne uğradığı görüldü. Bu yapılar, KPLOT ve Crystalmaker programları yardımıyla incelenerek birer görüntüleri şekillerle verildi.

Simülasyon çalışmalarında sistemler bir fazdan başka bir faza dönüşürken önemli ölçüde bir enerji engeliyle karşılaştıklarından faz dönüşüm basıncı çoğu zaman deneysel çalışma sonuçlarına göre yüksek elde edilir. Bu nedenle faz geçişi elde edebilmek için sistemlere deneysel çalışma basınçlarından daha yüksek basınçlar uygulanır. Faz dönüşümü elde edildikten sonra fazların kararlılığını araştırmak için birim hücre hacminin büyütülmesi ve küçültülmesi yöntemiyle enerjinin hacime bağlı değişim grafikleri çizilir. ZrC HfC NbC ve TaC bileşikleri için edilecek fazlara ait enerji hacim grafikleri çizilerek şekiller halinde verildi. Enerji-hacim grafiğinin eğiminin negatif işaretli değeri faz dönüşüm basıncını verir.

Enerji-hacim verilerinin Birch-Murnaghan durum denkleminin uyarlanmasıyla entalpi hesaplamaları yapılabilir. Entalpi hesaplamaları, genellikle deneysel verilere yakın faz dönüşüm basıncının belirlenmesine olanak sağlar. Bu nedenle entalpi hesaplamaları yapılarak çizilen entalpi-basınç grafiklerinden faz dönüşüm basınçları belirlendi.

ZrC HfC NbC ve TaC bileşikleri için faz dönüşüm mekanizmalarını açıklayabilmek için GGA yaklaşımı altında her bir moleküler dinamik (MD) zaman adımına karşı simülasyon hücresinin örgü öteleme vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılar nasıl değiştiği incelendi. Ayrıca faz geçişi sırasında ara faz olup olmadığını öğrenmek için her bir MD zaman adımındaki yapı KPLOT

programı ile dikkatlice analiz edildildiğinde ZrC için 300. simülasyon adımında Imm2 simetrisine sahip ortorombik yapı olarak belirlenen bir tane ara faz, NbC için 45. simülasyon adımında Cmc21 simetrisine sahip ortorombik bir yapı, 71. simülasyon adımında P21 simetrisine sahip monoklinik bir yapı, 98. simülasyon adımında P-1 simetrisine sahip triklinik bir yapı, 118. simülasyon adımında C2/c simetrisine sahip başka bir monoklinik yapı, 122. simülasyon adımında Fm-3m simetrisine sahip NaCl-tipi yapı olarak belirlenen beş ayrı ara faza, TaC için 321. simülasyon adımında Ama2 simetrisine sahip ortorombik bir yapı, 376. simülasyon adımında Amm2 simetrisine sahip başka bir ortorombik yapı, 387. Simülasyon adımında Fm $\bar{3}$ m simetrisine sahip NaCl-tipi yapı olarak belirlenen üç ayrı ara faza rastlanırken HfC için herhangi bir arafaza rastlanmadı.

Simülasyon çalışmaları, deneysel çalışmalar sonucunda elde edilebilen çelişkili sonuçların açıklanması, malzemelerin istenilen faz dönüşümlerine uğratılması, arafaz durumlarının belirlenmesinde yeni yöntemler geliştirilmesi açılarından oldukça önemlidir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçların gerçek sistemlere uygulaması ile bilim ve teknolojiye yeniliklerin getirilmesi hedeflenmektedir.

Geçiş metali karbürlerinden olan bu malzemelerin bant yapıları, elektronik özellikleri, esneklik katsayıları ve bunlara bağlı olarak elde edilecek diğer özellikleri de incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; García, A.; Junquera, J., Ordejón, P.; Sánchez-Portal, D. The SIESTA Method for Ab initio Order-N Materials Simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2002**, 14 (11), 2745.
2. Gonze, X.; Beuken, J. M.; Caracas, R.; Detraux, F.; Fuchs, M. ;Rignanese, G. M.; Sindic, L.; Verstraete, M.; Zerah, G.; Jollet, F.; Torrent, M.; Roy, A. M.; Mikami, M.; Ghosez, Ph.; Raty, J-Y.; Allan D.C.; First-Principles Computation of Material Properties: The ABINIT Software Project. *Computational Materials Science*, **2002**, 25(3), 478-492.
3. Kresse, G.; Furthmüller, J.; Efficiency of Ab-initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set, *Comput. Mat. Sci.* **1996**, 6, 15-50.
4. Schwarz, K.; Blaha, P.; Madsen, G. K. H.; Electronic Structure Calculations of Solids Using the WIEN2k Package for Material Sciences. *Computer Physics Communications*, **2002**, 147 (1), 71-76.
5. Ordejon, P.; Artacho, E.; Soler, J. M.; Self-Consistent Order-N Density-Functional Calculations for Very Large Systems. *Physical Review B*, **1996**, 53 (16), R10441.
6. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M; Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **1996**, 77 (18), 3865-3868.
7. Ordejon, P.; Linear Scaling Ab initio Calculations in Nanoscale Materials With SIESTA. *Physica Status Solidi(b)*, **2000**, 217 (1), 335-356.
8. Artacho, E.; Anglada, E.; Diéguez, O.; Gale, J. D.; García, A.; Junquera, J.; Martin, R.M.; Ordejon, P.; Pruneda, J.M.; Sanchez-Portal D.; Soler, J. M.; The SIESTA Method; Developments and Applicability, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2008**, 20 (6), 064208.

9. Bhardwaj P.; Singh S.; Structural phase stability and elastic properties of refractory carbides, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **2012**, (35) 115–121
10. Rahim, G. P. A.; Rodriguez, J. A.; Structural and electronic properties of ScC and NbC: A first principles study, *Solid State Phenomena*, **2013**, (194) 276-279
11. Bülbül, F.; Sert ve Yumuşak Kaplamalar, *Ordu Üniv. Bil. Tek. Derg.*, **2014**, 4 (29), 32-41.
12. Gogotsi, Y.; Chemical Vapour Deposition: Transition Metal Carbides Go 2D. *Nature Materials*. **2015**, 14; 1079–1080.
13. Bhattacharya, C.; Effect of shock on transition metal carbides and nitrides {MC/N (M = Zr, Nb, Ta, Ti)}. *Computational Materials Science*, **2017**, (127) 85–95 400085.
14. Endres, R. G.; Fong, C. Y.; Yang, L. H.; Witte, G.; Wöll, C.; Structural and Electronic Properties of Pentacene Molecule and Molecular Pentacene Solid, *Computational Materials Science*, **2004**, 29(3), 362-370.
15. Zhang, R. Q.; Zhang, Q. Z.; Zhao, M. W.; A Scheme for The Economical Use of Numerical Basis Sets in Calculations With SIESTA, *Theoretical Chemistry Accounts*, **2004**, 112 (3), 158-162.
16. Caravaca, M. A.; Casali, R. A.; Miño, J. C.; Prediction of Electronic, Structural and Elastic Properties of The Hardest Oxide: TiO₂. *Physica Status Solidi*, **2009**, 246 (3), 599-603.
17. Dzubak, A. L.; Lin, L. C.; Kim, J.; Swisher, J. A.; Poloni, R.; Maximoff, S. N.; Smit, B.; Gagliardi, L.; Ab initio Carbon Capture in Open-Site Metal–Organic Frameworks. *Nature Chemistry*, **2012**, 4 (10), 810-816.
18. Boukhvalov, D. W.; Son, Y. W.; Ruoff, R. S.; Water Splitting Over Graphene-Based Catalysts: Ab Initio Calculations. *ACS Catalysis*, **2014**, 4 (6), 2016-2021.

19. Thakur, A.; Kumar, A.; Chandel, S.; Ahluwalia, P. K.; Electronic Transport Properties of One Dimensional Lithium Nanowire Using Density Functional Theory. In Proceedings of The International Conference on Condensed Matter Physics **2015**, 1661 (1), p. 080031.
20. Titantah, J. T.; Karttunen, M.; Ab initio calculations of Optical Properties of Silver Clusters: Cross-Over From Molecular to Nanoscale Behavior, The European Physical Journal B, **2016**, 89 (5), 1-6.
21. Strickson, O.; Artacho, E.; Ab initio Calculation of The Shock Hugoniot of Bulk Silicon, Physical Review B, **2016**, 93 (9), 094107.
22. Kabak, M.; X ışınları kristalografisi, Bıçaklar kitabevi, 2004, Ankara
23. Kittel, C.; Introduction to Solid State Physics, 8th Edition Wiley, USA, **2005**, ISBN 047141526X..
24. Kim, S. K.; Group Theoretical Methods and Applications to Molecules and Crystals. Cambridge University Press, **2004**, ISBN 0-511-03620-5 eBook.
25. Callister, W. D.; Rethwisch, D. G.; Fundamentals of Materials Science and Engineering an Integrated Approach, Third Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc. **2008**, ISBN 978-0-470-12537-3.
26. Müller, U.; Symmetry Relationships Between Crystal Structures: Applications of Crystallographic Group Theory in Crystal Chemistry **2013**, (18), First Edition. OUP Oxford. ISBN 978-0-19-966995-0.
27. Dikici M.; Kristallerin Esneklik Özellikleri, O.M.Ü. Yayınları, **1993**, Samsun.
28. Nye, J. F.; Physical Properties of Crystals, Clarendon Press, **1964**, Oxford.
29. Reid, C. N.; Deformation Geometry for Materials Scientists, Pergamon Press, **1973**, Oxford.

30. Sokolnikoff, I. S.; Mathematical Theory of Elasticity, McGraw-Hill Book Company, Inc., U.S.A., **1956**.
31. Azili A. BaTiO₃' in Yüksek Basınç Altındaki Yapısal Faz Geçişleri, Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi **2014**.
32. Koch, W.; Holthausen, M.C.A.; Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH 1-89, **2001**, ISBNs: 3-527-60004-3.
33. Iadonisi, G.; Cantele, G.; Chiofalo M.L.; Introduction to Solid State Physics and Crystalline Nanostructures, UNITEXT for Physics, **2014**, ISBN 978-88-470-2805-0.
34. Martin, R. M.; Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods, Cambridge University Pres. **2004**.
35. Evans, G. C.; Functionals and Their Applications. Dover, New York, **1964**.
36. Merzbacher, E.; Quantum Mechanics, John Wiley and Sons, England, **1970**.
37. Sholl, D.; Steckel, J. A.; Density Functional Theory: a Practical Introduction. John Wiley & Sons, **2009**.
38. Kim, D. M. Schrödinger Wave Equation. Introductory Quantum Mechanics for Applied Nanotechnology, 23-32. DOI: 10.1002/9783527677191.ch3, **2015**.
39. Kohn, W.; Sham, L. J. Phys. Rev. **1965**, 140, A1133.
40. Fujimoto, M.; The Physics of Structural Phase Transitions. Springer Science & Business Media, **2005**.
41. Papon, P.; Leblond, J.; Meijer, P. H.; Thermodynamics and Statistical Mechanics of Phase Transitions, In The Physics of Phase Transitions **2006**, (1-36). Springer Berlin Heidelberg.

42. Ceperley, D. M.; Alder, B. J.; Ground State of The Electron Gas By a Stochastic Method, *Physical Review Letters*, **1980**, 45 (7), 566-569.
43. Becke, A. D.; Density-Functional exchange-Energy Approximation With Correct Asymptotic Behavior, *Physical Review A*, **1988**, 38 (6), 3098.
44. Perdew, J. P.; Wang, Y.; Accurate and Simple Analytic Representation of The Electron-Gas Correlation Energy, *Physical Review B*, **1992**, 45 (23), 13244-13249.
45. Troullier, N.; Martins, J. L.; Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations, *Physical Review B*, **1991**, 43 (3), 1993-2006.
46. Kleinman, L.; Bylander, D. M.; Efficacious Form for Model Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 48, 1425-1428.
47. Martonak, R.; Laio, A.; Parrinello, M.; Predicting Crystal Structures: The Parrinello-Rahman Method Revisited, *Physical Review Letters*, **2003**, 90 (7), 075503. DOI: 10.1103/PhysRevLett.90.075503.
48. Parrinello M.; and Rahman A.; Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study, *Physical Review Letters*, **1980**, 45 (14).
49. Hundt, R.; Schoen, J. C.; Hannemann, A.; Jansen, M.; Determination of Symmetries And Idealized Cell Parameters for Simulated Structures, *Journal of Applied Crystallography*, **1999**, 32(3), 413-416.
50. Hammond, C. *The Basics of Crystallography and Diffraction*, (Vol. 12), Oxford: Oxford University Press, **2009**, Third edition, ISBN 978-0-19-954645-9
51. Abavare, E. K. K.; Dodoo, S. N. A.; Uchida, K.; Buandoh G. K. N.; Oshiyama, A.; Indirect phase transition of TiC, ZrC, and HfC crystal structures, **2016**, *Phys. Status Solidi B* 253, No. 6, 1177–1185 / DOI 10.1002/pssb.201552793
52. Nartowski, A.M.; Parkin ,I.P.; Mackenzie, M.; Craven, A. J.; MacLeod, I.; Mater, J.; *Chem.* 9 **1999**, 1275.
53. P. Haas, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B* 79, **2009**, 085104.

54. Li, H.; Zhang, L.; Zeng, Q.; Ren, H.; Guan, K.; Liu, Q.; Cheng, L.; First-principles study of the structural, vibrational, phonon and thermodynamic properties of transition metal carbides TMC (TM = Ti, Zr and Hf), Solid State Communications, **2011**, 151 (1) 61-66.
55. Mamta Chauhan, Dinesh C. Gupta. Electronic, mechanical, phase transition and thermo-physical properties of TiC, ZrC and HfC: High pressure computational study. Diamond & Related Materials 40, **2013**, 96–106
56. Birch, F. Phys. Rev. **1947**, 71, 809.
57. Murnaghan, F. D. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **1944**, 30, 244.
58. E.I. Isaev, R. Ahuja, S.I. Simak, A.I. Lichtenstein, Y.K. Vekilov, B. Johansson, I.A. Abrikosov, Phys. Rev. B 72 (**2005**) 064515. A.I. Lichtenstein, B. Johansson, J. Appl. Phys. 101 **2007**, 123519.
59. P.T. Jochym, K. Parlinski, Eur. Phys. J. B 15 **2000**, 265.
60. H.G. Smith, W. Gläser, Phys. Rev. Lett. 25 **1970**, 1611

ÖZGEÇMİŞ

Soyadı, Adı : KARATAŞ Ebru

Doğum Tarihi : 1990

e-mail : karatasebru08@gmail.com

Eğitim Durumu

Lisans : Ahi Evran Üniversitesi

Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü

Projeler

1. FEF.A4.16.002 Nolu Ahi Evran Üniversitesi BAP Projesi, Kurşun Kalkojenlerde ve Geçiş Metali Karbürlerinde Yüksek Basınç Etkisiyle Yapısal Faz Dönüşümleri (Yardımcı Araştırmacı).

Bildiriler (Uluslararası)

1. H. Öztürk, **E. Karataş**, C. Kürkçü, The First-Principles Study On The TaC, III. International Conference on Engineering and Natural Science (ICENS), 2017.

2. **E. Karataş**, H. Öztürk, C. Kürkçü, G. G. Arslan, Structural Phase Transformations In Transition Metal Carbides., 2nd International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, (2016).

3. G. G. Arslan, H. Öztürk, C. Kürkçü, **E. Karataş**, High Pressure Structural Phase Transformations Of Lead Chalcogenides. 2nd International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, (2016).

4. **E. Karataş**, H. Öztürk, C. Kürkçü, Ab Initio Molecular Dynamics Study Of Pressure Induced Phase Transition In TaC, 32. TFD Uluslararası Fizik Kongresi, (2016).
5. **E. Karataş**, H. Öztürk, C. Kürkçü, Ab Initio Simulations Of The Cubic To Trigonal Phase Transformation In Niobium Carbide, 32. TFD Uluslararası Fizik Kongresi, (2016).
6. H. Öztürk, C. Kürkçü, **E. Karatas**, Y. Hafizoğlu, F. Cüceömeroğlu, Structural phase transitions in TiC: An ab initio molecular dynamics study, 1st International Conference on Organic Electronic Material Technologies,79-80, Elazığ, Türkiye, Mart, (2015).