

**T.C.
AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

InN' NİN BASINÇ ALTINDAKİ YAPISAL FAZ GEÇİŞLERİ

Gölsüm AD

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**KIRŞEHİR
HAZİRAN 2012**

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

InN' NİN BASINÇ ALTINDAKİ YAPISAL FAZ GEÇİŞLERİ

Gülsüm AD

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Sıtkı EKER

KIRŞEHİR
HAZİRAN 2012

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

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

Başkan Doç. Dr. Sıtkı EKER

Üye Doç. Dr. Ahmet ATAÇ

Üye Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

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

Doç. Dr. Mahmut YILMAZ
Enstitü Müdürü

ÖZ

Sabit basınç altında kuantum mekaniği simülasyon tekniği kullanılarak InN' nin basınca dayalı yapısal faz geçişi çalışıldı ve hidrostatik basınç uygulayarak InN' nin wurtzite kristal yapıdan sodyum klorür yapıya yapısal faz geçişi olduğu bulundu. InN' nin wurtzite yapıdan sodyum klorür yapıya geçerken iki ara fazının olabileceği önerildi. Faz geçiş basıncı tespit edildi ve bulunan bu geçiş basıncı, daha önce tahmin edilen geçiş basınç değerlerinden farklı ve yeni bir geçiş basıncıdır. Ayrıca basınca dayalı bu faz dönüşümü toplam enerji hesaplamaları kullanılarak incelendi ve hem ortam koşullarındaki fazı hem de yüksek basınç fazı için InN' nin örgü parametreleri, bulk modülü, bulk modülünün basınca göre türevi ve denge enerjileri elde edildi. Simülasyon yöntemiyle bulunan geçiş basınç parametreleri ve hacimsel parametreler daha önce elde edilen hesaplamalarla iyi bir uyum içindedir.

Anahtar kelimeler: Yüksek basınç, faz geçişi, hücre parametreleri, bulk modülleri.

ABSTRACT

We study the pressure induced phase transition of InN using a constant pressure ab initio technique and predict the structural phase transformation from the wurtzite structure to a rocksalt type structure with the application of hydrostatic pressure. We also propose two intermediate phases for the wurtzite to rocksalt type phase transformation of InN. The transition pressure is predicted and we find a new transition pressure, which is different from the previously proposed transition-pressures. Furthermore, we study this phase transition using the total energy calculations, and the lattice constants, the bulk modulus, the pressure derivative of the bulk modulus, and equilibrium energies are obtained for both low and high pressure phases. Our predicted transition parameters and bulk properties are in good agreement with the previous first principle calculations.

Keywords: High pressure, phase transition, lattice parameter, bulk modulus.

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. Sıtkı EKER' e en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım. Ayrıca bilgisayarla ilgili gerekli kurulumu ve desteği sağlayan Ahi Evran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN' a ve fizik lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca benim bu günlere yetişmemdeki büyük bilgi ve tecrübeleriyle katkı sağlayan fakültemizdeki tüm Fizik Bölümü Hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans tez çalışma süresince gerek maddi gerek manevi desteklerini sürekli hissetmemi sağlayan canım aileme de en kalbi duygularıyla şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
TABLolar DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	VIII
1. GİRİŞ.....	1
1. 1. KRİSTAL MALZEMELERDE BASINCIN SEBEP OLDUĞU FAZ GEÇİŞLERİ	1
1. 2. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ	4
1. 3. KRİSTAL ÖRGÜ SİSTEMLERİ.....	6
1. 4. BASİT KRİSTAL YAPILAR	11
1. 4. 1. Sodyum Klorür Yapı	11
1. 4. 2. Sezyum Klorür Yapı.....	12
1. 4. 3. Heksagonal Sıkı Paket Edilmiş Yapı.....	12
1. 4. 4. Elmas Yapı.....	14
1. 4. 5. Çinko Sülfür Yapı.....	15
1. 5. InN (İNDİYUM NİTRÜR)	16
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	18
3. MATERYAL VE METOD	20
3. 1. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT).....	20
3. 2. TEMEL FİZİK.....	21
3. 3. HOHENBERG-KHON TEORİSİ	23

3. 4. KHON-SHAM ANSATZ.....	27
3. 5. GENELLEŞTİRİLMİŞ GRADYENT YAKLAŞIMI (GGA).....	29
3. 6. YEREL YOĞUNLUK YAKLAŞIMI (LDA)	29
3. 7. GENEL TERMODİNAMİK KARARLILIK.....	31
3. 8. DURUM EŞİTLİĞİ.....	31
3. 9. $\ln N'$ NİN BASINÇ ALTINDAKİ YAPISAL FAZ GEÇİŞLERİ	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	34
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	42
KAYNAKLAR.....	45

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. 1. Üç Boyutta 14 Örgü Tipi.....	9
Tablo 1. 2. Üç Boyutta Uzay Grupları.....	10
Tablo 4. 1. InN' nin gözlenen fazları, örgü parametreleri ve kesirli atomik koordinatları.....	37
Tablo 4. 2. InN' nin gözlenen fazları, örgü parametreleri, B_0 ve B'_0 değerleri.....	38
Tablo 4. 3. Dengedeki örgü parametreleri, geçiş basıncı, bulk modülü ve bulk modülünün türevi.....	41

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1. Elmas örs hücresinin şematik gösterimi.....	3
Şekil 1. 2. NaCl Yapı (Uzay grubu: $Fm\bar{3}m$, No: 225).....	11
Şekil 1. 3. CsCl Yapı (Uzay Grubu: $Pm\bar{3}m$, No:221).....	12
Şekil 1. 4. Heksagonal Yapı (Uzay Grubu: $P6_3/mmc$, No: 194).....	13
Şekil 1. 5. Elmas Yapı (Uzay Grubu: $Fd\bar{3}m$, No: 227).....	14
Şekil 1. 6. Çinko Sülfür Yapı (Uzay Grubu: $F\bar{4}3m$, No: 216).....	15
Şekil 3. 1. Khon-Sham teoreminin temsili gösterimi.....	28
Şekil 4. 1. Sabit-basınç kuantum mekaniği simülasyonu, basınç-hacim grafiği.....	34
Şekil 4. 2. InN' nin wurtzite fazından sodyum klorür fazına dönüşüm evrimi (Oluşum safhaları).....	35
Şekil 4. 3. 40 GPa' da zamanın fonksiyonu (simulasyon adımları) olarak, hücre uzunlukları değişimi (A, B ve C [001], [010] ve[001] yönleri).....	36
Şekil 4. 4. 40 GPa' da zamanın fonksiyonu (simulasyon adımları) olarak α , β , γ açılarının değişimi (α , β , γ açıları sırasıyla; A ve B, A ve C, B ve C hücre vektörleri arasındaki açılardır).....	37
Şekil 4. 5. InN' nin wurtzite ve sodyum klorür fazlarının, hacmin bir fonksiyonu olarak, hesaplanmış enerji değerleri.....	38
Şekil 4. 6. InN' nin wurtzite ve sodyum klorür fazlarının, basıncın bir fonksiyonu olarak, hesaplanmış entalpileri.....	39

SİMGELER VE KISALTMALAR

DAC	Elmas-Örs Hücresi
SİESTA	Katı ve moleküllerin dinamik ve elektronik yapı hesabını yapan bir ab-inito metot
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
Ab-inito	Temel İlkeler Dayanan
KPLOT	Hücre parametreleri ve uzay grubu hakkında detaylı bilgi sağlayan program
SC	Basit Kübik Yapı
HCP	Heksagonal Sıkı Paketli Yapı
FCC	Yüzey Merkezli Kübik Yapı
BCC	Cisim Merkezli Kübik Yapı
RS	Rocksalt Yapı, Sodyum Klorür (NaCl) Yapı
H-K	Hohenberg ve Kohn Teorisi
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımları
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
DZ	Double-Zeta Polarizasyon
CG	Koordinat Optimizasyonu
G	Serbest Enerji
E	Enerji
E_0	Taban Durum Enerjisi
E_{xc}	Değişim-Korelasyon Enerjisi
E_{tot}	Toplam İç Enerji
H	Entalpi
V	Hacim
U	Potansiyel
V_{xc}	Korelasyon Potansiyeli
S	Entropi
K	Sıkıştırılabilirlik
α	Termal Genleşme

P	Basınç
P_t	Geçiş Basıncı
C_p	Isı Kapasitesi
a	Örgü sabitleri
\vec{T}	Öteleme Vektörü
Ψ	Dalga Fonksiyonu
N	Uzaysal Değişken
Q	Çekirdek Yüğü
R	Çekirdek Konumu
GS	Alt Durum Yoğunluğu
B_0	Bulk Modülü
B'_0	Bulk Modülünün Türevi

1. GİRİŞ

1. 1. KRİSTAL MALZEMELERDE BASINCIN SEBEP OLDUĞU FAZ GEÇİŞLERİ

Basınç, sıcaklık gibi önemli bir termodinamik parametredir. Aslında atomlar arası ve moleküller arası mesafeleri azaltmak için fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemler basınçla sıcaklıktan daha geniş bir aralıkta sıkıştırılabilirler. Yüksek basınç altında yapılan bilimsel araştırmalar bizim organik ve inorganik maddelerin atomik ve moleküler etkileşimleri hakkındaki temel anlayışımızı değiştirmiş ve ortam koşullarında malzemelerin özelliklerinde yeni anlayışlar sağlamıştır.

Özellikle elmas-örs hücresinin (DAC) kullanılması, modern üçüncü nesil senkrotron ışınımının geliştirilmesi ve kuantum mekanik hesaplamalardaki kuramsal gelişmeler nedeniyle yüksek basınçta maddenin yapısının incelenmesi hızla gelişen bir alan olmuştur. Yüksek basınç bilimi fizik sınırlarının dışına taşarak biyoloji üzerinde de büyük etkiler yapmaktadır. Gezegenlerin iç katmanlarında var olan yüksek basınç ve yüksek sıcaklık şartlarında bulunan maddeler de lazer-ısıtma teknolojisi ile deneysel olarak araştırılabilmektedir. Güneş sistemindeki maddenin çoğunluğu 10 GPa' nın üstünde bir basınca ve gezegenlerin yüzeyinde bulunan çok küçük bir kısmı da 0.1 MPa basınca maruz kalmasından dolayı yüksek basınç bilimi birincil öneme sahiptir. Sonuç olarak yüksek basınç altında maddenin yapısı ile ilgili bilgiler yıldızların ve gezegenlerin iç derinliklerindeki davranışlarını anlamak için önemlidir.

Basınç altındaki maddenin yapısı hem teknolojik hem de temel bilim açısından önemlidir. Örneğin; düşük ve yüksek sıcaklık süper iletkenlikle ilgili sırları anlamak için süper iletken malzemelerle ilgili yüksek basınç deneyleri yapılmaktadır. Bu deneyler, basıncın değişmesiyle elektrik ve manyetik özelliklerin nasıl değiştiği ölçülerek yapılmaktadır. Katı hal kimyasında hem kristal yapıların oluşumunu düzenleyen temel prensipleri anlamak hem de verilen

sıcaklık ve basınç koşullarında onların yapılarını tahmin etmek için yüksek basınç deneyleri yapılmaktadır. Yüksek basınç ve sıcaklık gibi ekstrem koşullardaki maddenin temel yapısıyla ilgili araştırmalar kuantum mekanik hesaplamalardaki son gelişmeleri test etmek için paha biçilmez bir yöntem olmuştur.

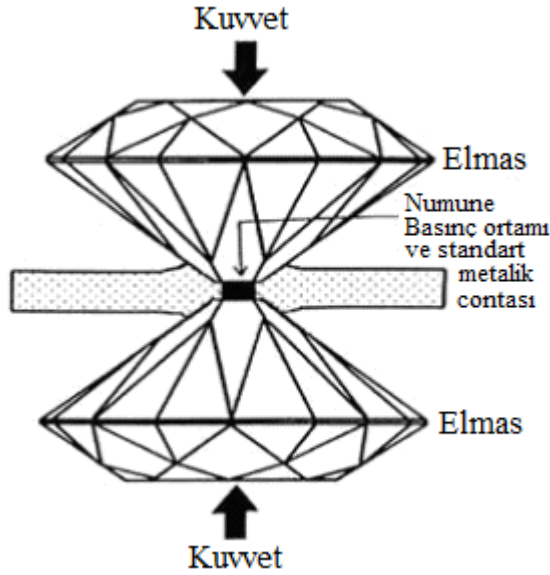
Yüksek basınç bilimine olan büyük ilginin biri de yeni egzotik özelliklere sahip malzemeler sentezlemeyle alakalı olanıdır. Bu sentezlenmeye çalışılan egzotik malzemeler ortam koşullarında kristalleşen malzemelerden olmayıp daha çok yer kabuğunun derinliklerinde büyük doğa olayları sonucu oluşabilecek malzemelerdir.

Bir malzemenin özellikleri, bileşimine ve kristal yapısına bağlı olduğundan dolayı yüksek basınçla yeni özelliklere sahip malzeme elde etmek temel olarak şu anlama gelir; (i) belli bir bileşime sahip bir maddeyi kapalı bir kaba kapatmak ve (ii) malzemenin aynı bileşiminin ancak ortam koşullarında bulunan yapısından farklı bir kristal yapı veya fazını elde etmek için bu kaba basınç uygulamak. Malzemenin yüksek basınca maruz kaldığında kristal yapısının ve simetrisinin değişmesi, basınca bağlı yapısal faz dönüşümü olarak ifade edilir. Yüksek basınç fazı, basınç kaldırıldıktan sonra da ortam koşullarında geri kazanılabilir. Böylelikle yarı kararlı fazların ortam koşullarında bulunmasının yolu açılır. Bunun en dikkat çekici örneği elmadır. Elmad, hegzagonal grafitin yüksek basınç ve sıcaklık koşullarında karbon atomlarının tetrahedral yapıya dönüşmüş halidir. Ortam koşullarındaki elmad, karbon atomunun yüksek basınçtaki yarı kararlı bir yapısıdır ve şimdiye kadarki en sert malzemedir.

Laboratuvar ortamında üretilen basınçlar, ortam koşullarında varolan en güçlü kimyasal bağa sahip materyallerin serbest enerjilerinden daha büyük serbest enerji değişimlerini indükleyebilir (10eV' dan daha büyük olan kimyasal bağları). Böylece basınç, elektronik yoğunluk dağılımını tamamıyla tekrar düzenleyebilir ve kimyasal bağların doğasını değiştirir. Bu yolla, basınç malzemelerde büyük değişikliklere sebep olur, örneğin yalıtkanları metallere çevirebilir ve yumuşak kimyasal bağları sert bağlara dönüştürebilir. Daha ilerisi, basınç altındaki

elementlerin afiniteleri, elektronegativiteleri ve reaktiviteleri yeniden tanımlanacağı için Periyodik Tablo' daki elementlere yeni bir yön verir. Mesela hemen hemen hidrojeni de içine alan tüm elementler, teorik olarak belli bir basıncın üstünde metaller gibi davranacağı öngörülmüştür.

Yüksek basınçlar çeşitli cihazlar ile laboratuarda kontrollü bir şekilde malzemelere uygulanabilmektedir. Yüksek basınç araştırmaları büyük oranda, yüksek basınç örs hücrelerinin gelişimine bağlı olmuştur. Günümüzde, tüm laboratuarlarda yüksek basınç sağlamak için kullanılan en yaygın aygıt, Lawson ile Tang tarafından tasarlanan ve Jamieson ile Weir tarafından geliştirilen elmas örs hücresidir (diamond-anvil cell, DAC). Elmas en etkileyici örs (anvil) malzemelerdendir ve çok yüksek statik basıncı üretmek için kullanılır ve Şekil 1. 1' de şematik gösterimi sunulmuştur. DAC ile güvenli ve kolay bir şekilde 100 GPa' nın üzerinde deneysel ölçümlere izin verecek tarzda çok yüksek statik basınç üretebilir ve elmasın büyük sertliği nedeniyle laboratuarlarda elde edilen en yüksek basınç 400 GPa civarındadır.



Şekil 1. 1. Elmas örs hücresinin şematik gösterimi.

DAC' ta, elmasın iki yüzü arasında örnek numune yerleştirilmiştir. Bu iki yüzün arasında akışkan ile doldurulmuş bir bölme vardır ki bu bölme hidrostatik

ve türdeş koşullarda ortamı güvenle basınç altında tutma görevi görür. İki elmas bir araya getirilerek numuneye kuvvet uygulanır. Basınç, verilen bir alana uygulanan dik kuvvet olarak tanımlanmıştır. Böylece basıncı arttırmak için, alana uygulanmış olan kuvvet ya artırılabilir ya da azaltılabilir. DAC içindeki yüksek basınçlar, büyük bir alana uygulanmış olan küçük bir kuvvetle ve aynı kuvvetin küçük bir alana transferiyle üretilmiştir.

1. 2. FAZ DÖNÜŞÜMLERİ

Maddenin içsel yapısının özellikleri, bileşiminde bulunan atomların basınç ve sıcaklık koşullarına göre dizilimiyle karakterize edilir. Biz buna faz deriz. Basınç uygulanarak maddenin atomlar arası uzaklığı azaltıldığı zaman, atomlar arasındaki kuvvetler değişir dolayısıyla atomik dizilişlerin sahip olduğu Gibbs serbest enerjisi de değişir.

Genellikle belli basınçtaki bir malzemenin kararlı atomik dizilişinin (Faz 1) Gibbs serbest enerjisi basıncın artmasıyla artar. Belli bir basınç değerinden sonra, sistemin sahip olduğu Gibbs serbest enerjisinden daha küçük Gibbs serbest enerjili bir atomik dizilişe sahip bir yapı olabilir (Faz 2).

Bu basınç değerinde Faz 1' deki malzemenin atomik dizilişi Faz 2 olarak isimlendirdiğimiz yeni atomik dizilişe göre kararsızdır ve Gibbs serbest enerjisini azaltmak için atomik dizilişini değiştirmek malzeme için daha uygundur. Böylece belli bir basınçta malzememiz ani olarak atomik dizilişinin simetrisini 1. fazdan 2. faza değiştirir ve malzemenin basıncın etkisiyle faz geçişi olduğu söylenir. Dolayısıyla bu olaya basıncın etkisinde faz geçişi denir. Yeni yapıya olan bu geçiş genellikle malzemenin yoğunluğunun artması şeklinde gerçekleşir ve yeni malzemeler, basınç kaldırıldıktan sonra ortam koşullarında son atomik dizilişi değişmeden kalabiliyor ise elde edilir.

Faz geçişleri termodinamik mertebesine göre sınıflandırılır. Termodinamik mertebe ise Gibbs serbest enerjinin türevinin kaçınıcı mertebede olduğuna göre

belirlenir. G' nin P' ye göre 1. türevi süreksizlik gösteriyor ise 1. mertebe basınca dayalı faz geçişi vardır denir. Eğer G' nin P' ye göre 2. türevi süreksizlik gösteriyor ise basınca dayalı faz geçişi 2. mertebededir denir. Gibbs serbest enerjisinin sabit sıcaklıkta basınca göre türevi $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$ şeklindeki hacme eşit olduğu için basınca dayalı 1. mertebe faz geçişi birim hücrenin hacminde bir fazdan diğerine geçerken ani bir değişim gösterir. Diğer taraftan G' nin P' ye göre 2. türevi sıkıştırılabilirlik ile orantılı olduğu için basınca dayalı faz geçişinde birim hücrenin hacminin değişimi süreksizlik göstermez. Fakat 2 faz arasındaki sıkıştırılabilirlik süreksizdir. Yani bir fazdan diğer faza geçildiğinde sıkıştırılabilirlik süreksizdir. Deneysel olarak bazen 1. mertebe faz geçişini 2. mertebe faz geçişinden ayırt etmek zordur. 2. mertebe faz geçişinde simetri değişimi, grup teorisi metoduyla belirlenir.

Materyaller, basınca farklı yollardan tepki verirler ve bununla birlikte, basınç etkisiyle faz dönüşümleri, göz önüne alınan yapılar, termodinamiklere göre farklı kategorilerde sınıflandırılırlar. Faz değişiminin, termodinamik sınıflandırması ilk olarak Ehrenfest tarafından önerilmiştir ve termodinamik sınıflandırma Ehrenfest sınıflandırması olarak bilinir. Serbest enerji (G), faz değişimi boyunca sürekli sabit kalır; fakat hacim (V), entropi (S), ısı kapasitesi (C_p), sıkıştırılabilirlik (K) ve termal genleşme (α) süreksiz değişim içerirler.

Termodinamik değişkenler ve onlarla ilgili serbest enerji aşağıdaki gibi verilirler;

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (1.1)$$

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (1.2)$$

$$-V_K = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T \quad (1.3)$$

$$V_\alpha = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \quad (1.4)$$

$$-\frac{C_P}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \quad (1.5)$$

Ehrenfest, süreksizlik gösteren termodinamik değişkenlerin fonksiyonu olarak, faz geçişlerini sınıflandırmıştır. (1. 1) ve (1. 2) eşitlikleri bir süreksizlik gösterdiğinde, faz geçişi birinci derecedendir. Diğer taraftan (1. 3), (1. 4), (1. 5) eşitlikleri bir süreksizlik gösterdiği zaman, faz geçişi ikinci derecedendir.

Katı-katı faz geçişleri kinetik açıdan iki kategoride tanımlanır;

- (i) Yer değişimli (displacive)
- (ii) Yeniden yapılandırılabilir (reconstructive)

Yer-değişimli faz geçişleri, bağların küçük deformasyonları ile oluşur. Yeniden yapılandırılabilir geçişlerde ise, dönüşüm içinde, geniş yapısal değişimler gözlenir ve birincil ya da ikincil bağların kırılmasıyla bağlar yeniden oluşur. İkinci dereceden faz geçişleri genellikle yer değişimli (displacive) iken birinci dereceden faz geçişleri ya yer değişimli (displacive) veya yeniden yapılandırılabilir (reconstructive) türden olabilir.

1. 3. KRİSTAL ÖRGÜ SİSTEMLERİ

Tüm katılar kesikli temel birimlerden yani atomlardan oluşmuştur. Kristallerde bu atomlar rastgele dağılmamışlardır, aksine birbirine göre çok yüksek bir düzen ve sırada dizilmişlerdir. Bu şekilde düzenlenmiş atom gruplarına kristal denir. Atomların geometrik sıralanışına göre sınıflandırılmış birçok kristal

yapı tipleri vardır. Bazı katılarda atomlar rastgele yani düzensiz olarak sıralanmışlardır; bunlara amorf katılar denir (Kittel, 1986).

İdeal bir kristal, aynı temel yapısal birimin uzayda kendisini sonsuza kadar tekrar etmesi ile meydana gelir. En basit bir kristalde temel yapısal birim tek bir atomdur (Bakır, gümüş, altın, demir, alüminyum ve alkali metallerde olduğu gibi). Fakat en küçük yapısal birim bazen birçok atom veya molekülden oluşabilir. Tüm kristallerin yapısı, bir örgü (lattice) cinsinden ve her örgü noktasına yerleştirilen bir atom grubu cinsinden tanımlanır. Uzayda kendini tekrar ettiği zaman kristal yapıyı oluşturan atom grubuna baz (basis) denir.

Örgü $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ gibi üç temel öteleme vektörleri ile tanımlanır. Bu öteleme vektörleri öyle vektörlerdir ki bir \vec{r} noktasından $\vec{r}' = \vec{r} + u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3$ ile verilen bir \vec{r}' noktasına geçildiğinde atomik düzen her bakımdan değişmez kalır. Burada $u_1, u_2,$ ve u_3 gelişigüzel tamsayılardır. $\vec{r}' = \vec{r} + u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3$ ile verilen \vec{r}' noktalarının tüm u_1, u_2 ve u_3 tam sayılarının oluşturduğu seti örgüyü tanımlar.

Periyodik düzenli noktalar dizisi uzayda bir örgüyü oluşturur. Örgü, soyut matematiksel noktalardır. Kristal yapı bir bazın her örgü noktasına yerleştirilmesiyle oluşur;

Örgü (Lattice) + Baz (Basis) = Kristal Yapı (Crystal Structure)
 $\vec{r}' = \vec{r} + u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3$ denklemini sağlayan $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ temel öteleme vektörlerine primitif öteleme vektörleri denir. Primitif öteleme vektörlerinin tanımladığı örgü hücrelerinin hacminden daha küçük bir hacim yoktur. Genellikle primitif öteleme vektörleri kristal eksenlerini tanımlamak için kullanılır. $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ kristal eksenleri bir paralel yüzün üç komşu kenarlarını oluşturur. Eğer bu paralel yüzün sadece her köşesinde bir örgü noktası varsa buna primitif paralel yüz denir.

Kristal bir yapıyı tanımlamak için cevaplandırılması gereken üç soru vardır:

- i) Kristal örgünün ne olması gerektiği,
- ii) $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ öteleme vektörlerinin nasıl seçildiği,
- iii) Bazın (basis) ne olduğu

sorularına cevap bulunmalıdır.

Verilen bir yapı için birden fazla örgü seçmek mümkündür ve verilen bir kristal için de birden fazla eksenler seti seçmek olasıdır. Aslında bir defa bazın ne olması gerektiği belirlenirse ilk iki soruya da cevap bulunmuş demektir. Bir baz bir veya birden fazla atomdan oluşabilir. Bir bazın j ' inci atomun pozisyonu, ait olduğu örgü noktasına göre $\vec{r}_j = x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3$ ile verilir. Burada $0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$ ' dir. $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ primitif eksenler ile tanımlanan paralel yüz bir primitif hücreyi oluşturur. Bir primitif hücre birim hücredir. Bir birim hücre uygun kristal öteleme işlemleri ile tüm uzayı doldurur. Bir primitif hücre en küçük hücre hacmine sahiptir. Verilen bir örgü için primitif eksenleri ve primitif hücreyi seçmenin birçok yolu vardır. Verilen bir kristal yapı için bir primitif hücre veya primitif bazın içindeki atom sayısı her zaman aynıdır, değişmez. Bir primitif hücre içinde her zaman tek örgü noktası vardır.

Kristaller simetri işlemlerine sahiptir. Bir kristalin simetri işlemleri kristal yapıyı tekrar kendi üzerine taşır. Bu kristal simetri işlemlerinden biri kristal öteleme işlemleridir. Ayrıca dönme ve yansıma işlemleri vardır. Bunlara nokta işlemleri de denir. Kristal örgüler kristal öteleme \vec{T} ve diğer simetri işlemleri tarafından kendi üzerine taşınırlar. Tipik bir simetri işlemi bir örgü noktasından geçen bir eksen etrafındaki dönme işlemidir. Kristaller $2\pi, 2\pi/2, 2\pi/3, 2\pi/4$ ve $2\pi/6$ radyanlık dönmelere karşı gelen bir, iki, üç, dört ve altı katlı dönme eksenleri ile tekrar kendi üzerlerine taşınabilir. Diğer dönme açılarında kendi

üzerine kapanan başka bir örgü bulamayız. Dönme simetri işlemleri yanında bir m düzlemine göre ayna simetri işlemleri de vardır. Bunlar kristal örgü tiplerini belirler. Üç boyutta nokta simetri grupları 14 farklı örgü tipini gerektirir. Bunlardan genel örgü tipine triklinik örgü denir. Bunun yanında 13 adet özel örgü vardır. Tablo 1. 1' de olduğu gibi bunlar kendi aralarında 7 hücre tipine göre sistemlere ayrılacak şekilde sınıflandırılmışlardır. Bu sistemler triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal ve heksagonal olarak isimlendirilir (Kittel, 1986).

Tablo 1. 1. Üç Boyutta 14 Örgü Tipi.

Sistem	Örgü Sayısı	Hücre Eksenleri ve Açıları Üzerindeki Kısıtlamalar
triklinik	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
monoklinik	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
ortorombik	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
kübik	3	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
heksagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 120^\circ, \gamma = 90^\circ$

Ayrıca grup teori yöntemiyle simetri işlemleri 230 adet uzay grubunu oluştururlar. Bunlar Tablo 1. 2' de verilmektedir.

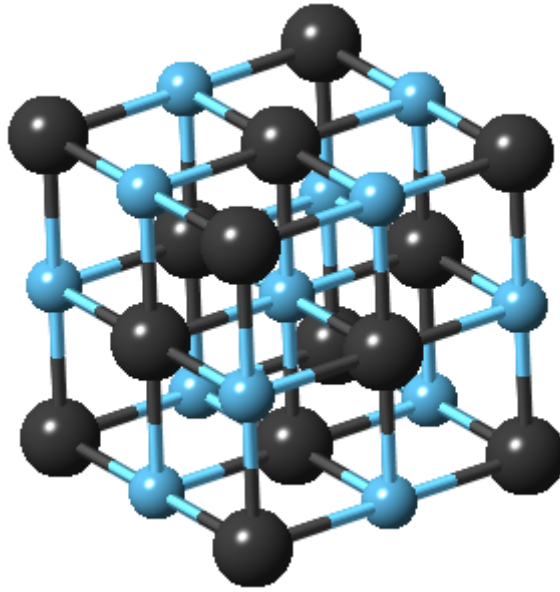
Tablo 1. 2. Üç Boyutta Uzay Grupları

#	Kristal Sistem	Nokta grubu		Uzay grupları (uluslararası kısa sembolü)
		Intl	Schönflies	
1	Triclinic (2)	1	C ₁	P1
2		1	C _i	P1
3-5	Monoclinic (13)	2	C ₂	P2, P2 ₁ , C2
6-9		m	C _s	Pm, Pc, Cm, Cc
10-15		2/m	C _{2h}	P2/m, P2 ₁ /m, C2/m, P2/c, P2 ₁ /c, C2/c
16-24	Orthorhombic (59)	222	D ₂	P222, P222 ₁ , P2 ₁ 2 ₁ 2, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , C222 ₁ , C222, F222, I222, I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
25-46		mm2	C _{2v}	Pmm2, Pmc2 ₁ , Pcc2, Pma2, Pca2 ₁ , Pnc2, Pmn2 ₁ , Pba2, Pna2 ₁ , Pnn2, Cmm2, Cmc2 ₁ , Ccc2, Amm2, Aem2, Ama2, Aea2, Fmm2, Fdd2, Imm2, Iba2, Ima2
47-74		mmm	D _{2h}	Pmmm, Pnnn, Pccm, Pban, Pmma, Pnna, Pmna, Pcca, Pbam, Pccn, Pbcm, Pnnm, Pmmn, Pbcn, Pbca, Pnma, Cmcm, Cmce, Cmmm, Cccm, Cmme, Ccce, Fmmm, Fddd, Immm, Ibam, Ibca, Imma
75-80	Tetragonal (68)	4	C ₄	P4, P4 ₁ , P4 ₂ , P4 ₃ , I4, I4 ₁
81-82		4	S ₄	P4, I4
83-88		4/m	C _{4h}	P4/m, P4 ₂ /m, P4/n, P4 ₂ /n, I4/m, I4 ₁ /a
89-98		422	D ₄	P422, P42 ₁ 2, P4 ₁ 22, P4 ₁ 2 ₁ 2, P4 ₂ 22, P4 ₂ 2 ₁ 2, P4 ₃ 22, P4 ₃ 2 ₁ 2, I422, I4 ₁ 22
99-110		4mm	C _{4v}	P4mm, P4bm, P4 ₂ cm, P4 ₂ nm, P4cc, P4nc, P4 ₂ mc, P4 ₂ bc, I4mm, I4cm, I4 ₁ md, I4 ₁ cd
111-122		42m	D _{2d}	P42m, P42c, P4 ₂ m, P4 ₂ 1c, P4m2, P4c2, P4b2, P4n2, I4m2, I4c2, I42m, I42d
123-142		4/mmm	D _{4h}	P4/mmm, P4/mcc, P4/nbm, P4/nnc, P4/mbm, P4/mnc, P4/nmm, P4/ncc, P4 ₂ /mmc, P4 ₂ /mcm, P4 ₂ /nbc, P4 ₂ /nmm, P4 ₂ /mbc, P4 ₂ /mnm, P4 ₂ /nmc, P4 ₂ /ncm, I4/mmm, I4/mcm, I4 ₁ /amd, I4 ₁ /acd
143-146		Trigonal (25)	3	C ₃
147-148	3		S ₆	P3, R3
149-155	32		D ₃	P312, P321, P3 ₁ 12, P3 ₁ 21, P3 ₂ 12, P3 ₂ 21, R32
156-161	3m		C _{3v}	P3m1, P31m, P3c1, P31c, R3m, R3c
162-167	3m		D _{3d}	P31m, P31c, P3m1, P3c1, R3m, R3c,
168-173	Hexagonal (27)	6	C ₆	P6, P6 ₁ , P6 ₅ , P6 ₂ , P6 ₄ , P6 ₃
174		6	C _{3h}	P6
175-176		6/m	C _{6h}	P6/m, P6 ₃ /m
177-182		622	D ₆	P622, P6 ₁ 22, P6 ₅ 22, P6 ₂ 22, P6 ₄ 22, P6 ₃ 22
183-186		6mm	C _{6v}	P6mm, P6cc, P6 ₃ cm, P6 ₃ mc
187-190		6m2	D _{3h}	P6m2, P6c2, P62m, P62c
191-194		6/mmm	D _{6h}	P6/mmm, P6/mcc, P6 ₃ /mcm, P6 ₃ /mmc
195-199	Cubic (36)	23	T	P23, F23, I23, P2 ₁ 3, I2 ₁ 3
200-206		m3	T _h	Pm3, Pn3, Fm3, Fd3, Im3, Pa3, Ia3
207-214		432	O	P432, P4 ₂ 32, F432, F4 ₁ 32, I432, P4 ₃ 32, P4 ₁ 32, I4 ₁ 32
215-220		43m	T _d	P43m, F43m, I43m, P43n, F43c, I43d
221-230		m3m	O _h	Pm3m, Pn3n, Pm3n, Pn3m, Fm3m, Fm3c, Fd3m, Fd3c, Im3m, Ia3d

1. 4. BASİT KRİSTAL YAPILAR

Sodyum klorür (sodium chloride), sezyum klorür (cesium chloride), heksagonal sıkı paket (hexagonal close-packed), elmas (diamond) ve çinko sülfür (zinc sulfide) kristal yapıları bunlara en iyi örnektir.

1. 4. 1. Sodyum Klorür Yapı



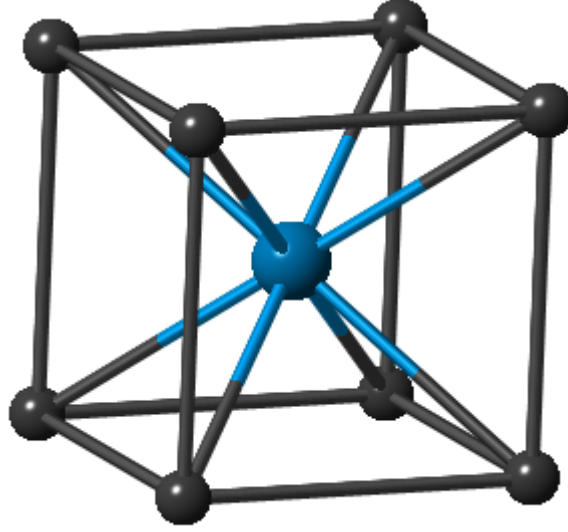
Şekil 1. 2. NaCl Yapı: (Uzay Grubu: $Fm\bar{3}m$, No: 225)

NaCl yapının örgü tipi yüzey merkezli kübik yapıdır (fcc). Şekil 1. 2. de görüldüğü gibi bazı $(0,0,0)$ ' da bulunan bir Cl atomu ve $(1/2, 1/2, 1/2)$ ' de bulunan bir Na atomundan oluşmaktadır. Her bir atomun en yakın komşuluğunda 6 adet karşıt türden atom bulunmaktadır.

NaCl yapıda olan kristal malzemeler a örgü sabitleri ile birlikte şöyledir;

LiH	4,08 Å	AgBr	5,77 Å
MgO	4,20 Å	PbS	5,92 Å
MnO	4,43 Å	KCl	5,92 Å
NaCl	5,63 Å	KBr	6,59 Å

1. 4. 2. Sezyum Klorür Yapı



Şekil 1. 3. CsCl Yapı (Uzay Grubu: $Pm\bar{3}m$, No:221)

CsCl yapının uzay örgü (space lattice) tipi basit kübik yapıdır (sc). Basit kübik uzay örgüsünün köşesinde bir atom ve cisim merkezinde diğer atom bulunmaktadır. Şekilde 1. 3. de görüldüğü gibi bazı oluşturan atomlardan biri (0,0,0)' da diğeri de (1/2,1/2,1/2)' de yer almaktadır. Her bir atom diğeri cins atomların oluşturduğu bir küpün cisim merkezinde bulunmaktadır. Dolayısıyla her bir atomun en yakın komşu sayısı sekizdir.

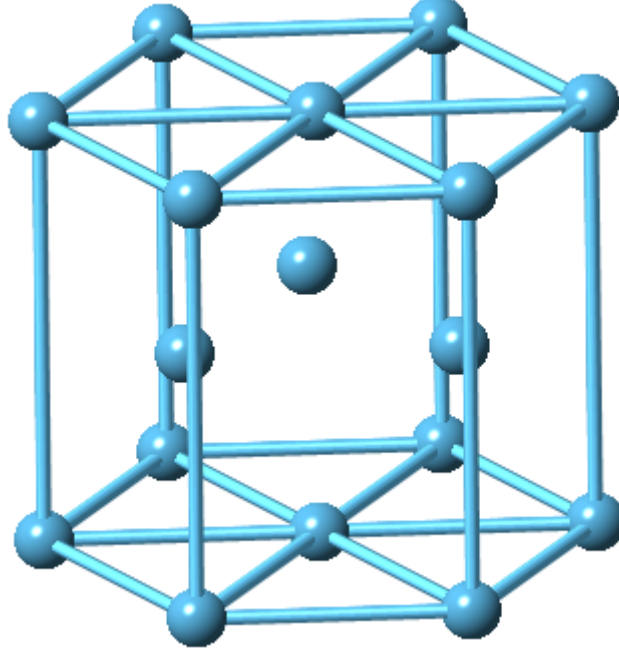
Örgü sabitleri a olan CsCl yapıdaki kristal malzemeler şunlardır;

BeCu	2,70 A°	LiHg	3,29 A°
AlNi	2,88 A°	NH_4Cl	3,87 A°
CuZn	2,94 A°	TlBr	3,97 A°
AgMg	3,28 A°	TlI	4,20 A°

1. 4. 3. Heksagonal Sıkı Paket Edilmiş Yapı

Birbirinin aynısı olan küreleri kullanarak aralarında en az boşluk kalacak şekilde bir kristal yapı oluşturmanın birçok yolu vardır. Bunlardan biri yüzey

merkezli kübik yapı ve diğerleri de heksagonal sıkı paket edilmiş yapıdır. Her iki yapı için hücrelerin toplam işgal ettikleri hacmin oranı $0,74'$ dür.



Şekil 1. 4. Heksagonal Yapı (Uzay Grubu: $P6_3/mmc$, No: 194)

Her bir kürenin diğer altı küreyle temas halinde olacak şekilde yerleştirildiği ilk tabaka A tabakası olsun. Bu tabaka hcp yapının temel düzlemi veya fcc yapının $(1,1,1)$ düzlemi görevini görür. Benzer şekilde ikinci bir B tabakasını temel tabaka üzerine yerleştirdiğimiz zaman bu tabakadaki her bir küre alt tabakadaki üç küreye temas eder. Üçüncü bir C tabakası iki farklı şekilde yerleştirilebilir. Eğer C tabakasındaki küreler ilk tabakadaki, B tarafından işgal edilmemiş boşlukların üzerine gelecek şekilde konursa fcc yapı elde edilir. Yok eğer ilk tabakadaki kürelerin tam üzerine gelecek şekilde yerleştirilirse hcp yapı elde edilir. Birincisinde tabakaların oluşturduğu ardışıklık ABCABCABC... şeklinde olur; ikincisinde ise ABABAB... şeklinde olur.

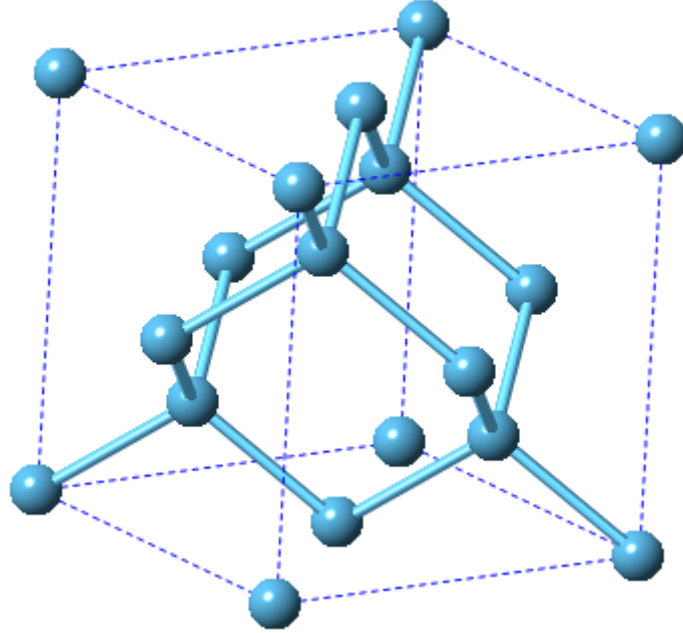
Hcp yapının uzay örgüsü heksagonal örgüdür ve bazı, aynı türden iki atom içerir. Örgü parametreleri a ve c olup a temel düzlemde ve c de a_3 ekseninin büyüklüğüne eşittir. Primitif hücre, aralarında 120° derece olan $\vec{a}_1 = \vec{a}_2$ ve \vec{a}_1 ile

\vec{a}_2 'nin oluşturduğu düzleme dik büyüklüğü \vec{a}_3 ' e eşit c eksenlerinden oluşur. İdeal bir hcp yapıda $c=1.633a$ 'dır. Bazındaki atomlardan biri orijinde diğeri $(2/3,1/3,1/2)$ 'de bulunmaktadır. Bu atomun konumu $\vec{r} = 2/3\vec{a}_1 + 1/3\vec{a}_2 + 1/2\vec{a}_3$ ile verilir. Birbirinin aynı olan kürelerin oluşturduğu hcp yapıda c/a (veya a_3/a_1) oranı $(8/3)^{1/2}=1.633$ ' e eşittir. hcp yapıdaki en yakın komşuluktaki atom sayısı 12' dir.

hcp yapıdaki kristal malzemeler;

	c/a		c/a		c/a
He	1,633	Zn	1,861	Zr	1,594
Be	1,581	Cd	1,886	Gd	1,592
Mg	1,623	Co	1,622	Lu	1,586
Ti	1,586	Y	1,570		

1. 4. 4. Elmas Yapı

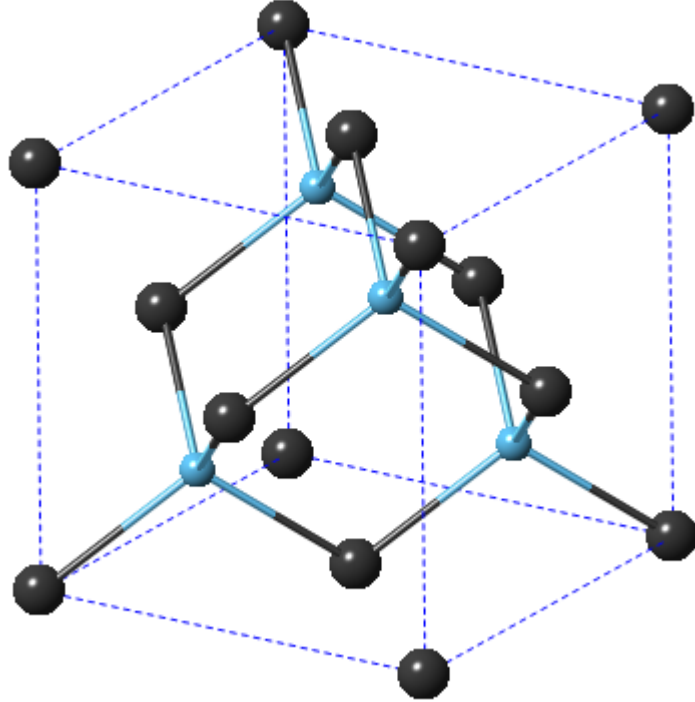


Şekil 1. 5. Elmas Yapı (Uzay Grubu: $Fd\bar{3}m$, No: 227)

Elmas yapının uzay örgü yapısı fcc' dir. Primitif hücresinde aynı cins iki atom bulunmaktadır; biri (0,0,0)' da diğeri de (1/4,1/4,1/4)' de yer almaktadır. Bilindik (conventional) birim kübik hücrede sekiz atom vardır. Elmas yapı karakteristik dördü bağ yapısına sahiptir. Her atomun en yakın komşuluk atom sayısı 4, ikinci en yakın komşuluk atom sayısı 12' dir.

Elmas yapıya örnek olarak örgü sabitleri sırasıyla $a=3.56, 5.43, 5.65$ ve 6.46 \AA olan karbon, silikon, germanyum ve tin kristalleri verilebilir. Burada a ; bilindik veya alışıldık (conventional) kübik hücrenin kenar uzunluğudur.

1. 4. 5. Çinko Sülfür Yapı



Şekil 1. 6. Çinko Sülfür Yapı (Uzay Grubu: $F\bar{4}3m$, No: 216)

Çinko sülfürün uzay örgü yapısı birbirinden çeyrek cisim köşegeni uzunluğu kadar ötelenmiş iki yüzey merkezli kübik örgü yapısının oluşturduğu örgü olarak alınabilir. Bu, yüzey merkezli kübik örgü yapısının birine Zn atomları, diğesinde ise S atomlarının yerleşmesinden ibarettir. Alışıldık hücre küptür. Şekil 1. 6' da görüldüğü gibi Zn atomlarının koordinatları $000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ve S

atomlarının koordinatları $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$ şeklinde konumlanmıştır. Örgü yapısı yüzey merkezli kübik örgüdür. İlkel hücrede dört ZnS molekülü bulunur (Kittel, 1986).

1. 5. InN (İNDİYUM NİTRÜR)

Bu çalışmada III-V grubu olan InN yarı iletken kristal malzemesinin basınç altındaki yapısal faz geçişleri incelenecek ve InN' nin yüksek basınçtaki atomik yapısı simülasyon yöntemiyle tahmin edilmeye çalışılacaktır. III-Nitrit grubu içinde olan InN, yüksek kalitede tek kristal sentezlenmesindeki zorluklardan dolayı en az çalışılmış veya araştırılmış olan yarı iletken kristaldir. III Nitrit grubu olan AlN, GaN ve InN malzemeleri optoelektronik uygulamalarda, özellikle mavi ışık yayan diyotlar ve lazerler için yarı iletken malzemelerin önemli bir sınıfını oluştururlar. III Nitrit yarı iletkenler yüksek sıcaklık koşullarında ve elektromanyetik spektrumun görünür/ultraviyole bölgesinde çalışan mikroelektronik ve optoelektronik cihazların teknolojik olarak geliştirilmesinde gelecek vadeden yarı iletken malzemelerdir. Özellikle bunların içinden InN' e olan ilgi, kusursuz elektron taşınım özelliğine sahip yüksek frekans ve hızda çalışan cihazları mümkün kılacağından dolayı gitgide artmaktadır.

Malzemelerin yüksek basınç altındaki davranışları, malzemelerin nano-boyutundaki atomik yapılarını anlamada, malzemelerin fizik ve kimyasını anlamada, malzemelerin teknolojiye uygulamalarında, malzeme bilimi ve jeolojide önemlidir. Literatürdeki deneysel araştırmalar birçok malzeme için basınçın sebep olduğu faz değişikliğini anlamamızda önemli rol oynamıştır. Fakat bazı malzemeler için deneysel sonuçları yorumlamak oldukça güçtür. Çünkü deneysel çalışmalarda bu malzemeler için çelişkili sonuçlar bulunmuştur. Bunun da ötesinde, deneylerdeki bazı limitlerden dolayı, bazı malzemelerin yüksek basınçta faz değişikliğine uğrayıp uğramadığı hala bilinmemektedir. Deneylerden elde edilmesi çok zor olan bilgiler, özellikle de atomik düzeydeki bilgiler, simülasyonlarla kolayca elde edilebilmektedir ve deneylerin limitleri zorlanabilmektedir. Simülasyon, gerçek hayattaki sistemin benzerinin bilgisayar ortamında oluşturulması ve bu model yardımıyla problemlere

özüm üretilmesi sürecidir. Bu simülasyonlardan elde edilecek bilgiler, deneylerde gözlenen çelişkili sonuçları açıklamamızda, malzemeyi istenilen faz değişikliğine yönlendiren yeni deneysel teknikler geliştirilmesinde, malzemelerin yüksek basınçtaki fizik ve kimyasını anlamamızda yardımcı olacaktır.

Bu tez beş bölümden oluşmaktadır. Bu giriş bölümünden sonra 2' inci bölümde literatür çalışmaları anlatılmıştır. 3' üncü bölümde materyal ve metot verilmiştir. Bu bölümde yapılacak olan simülasyon yöntemi ve hesaplama teknikleri anlatılmıştır. 4' üncü bölümde simülasyon yöntemiyle hesaplanan basınç-hacim grafiği elde edilmiş ve yüksek basınç altındaki faz geçişleri belirlenmiştir. Her faz için hacim-enerji ve basınç-entalpi grafikleri çizilerek geçiş basıncı, bulk modülü, bulk modülünün türevi hesaplanmıştır. 5' inci bölümde ise bulunan sonuçlar ve öneriler verilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Örnek numune hazırlamadaki güçlüklerden dolayı hacimsel InN ile ilgili deneysel kırınım ölçümleri nispeten azdır. Ortam basıncında InN wurtzite kristal yapısındadır; $a = 3.545 \text{Å}$ ve $c = 5.703 \text{Å}$ dur (Pichugin ve Tlachala, 1978).

InN ile ilgili ilk yüksek basınç geçiş değeri x-ışınları kırınım deneyi kullanılarak Ueno ve ark. (1994) tarafından 12.1-15 GPa aralığında sodyum klorür yapıya geçtiği ölçülmüştür. 18.2 GPa basınç değerindeki sodyum klorür (NaCl) kristal yapının örgü sabiti InN için $a = 4.532 \text{Å}$ olarak ölçülmüştür. Xia ve ark. (1994) tarafından deneysel olarak benzer sonuçlar bulunmuş ve çalışmada InN' nin yüksek basınç altında wurtzite yapısından sodyum klorür yapısına 10 GPa basınçta geçtiği tespit edilmiştir.

Perlin ve ark. (1993) tarafından geçiş basıncı önemli ölçüde yüksek bir değer olan yaklaşık 23 GPa' da faz geçişi gösterdiği kaydedilmiştir. Perlin ve ark. (1993) tarafından bu sonuç teorik hesaplamalarla doğrulanmaya çalışılmış ve geçiş basıncı 25.4 GPa bulunmuştur. Fakat bu geçiş basınç değerleri Munoz ve Kunc (1993) tarafından bulunan sonuçtan çok yüksektir. Munoz ve Kunc (1993) tarafından teorik hesaplama tekniği ile yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak InN' nin yüksek basınç altındaki davranışı çalışılmıştır. Yüksek basınç fazı NaCl kristal yapısı olarak belirlenmiştir. Geçiş basıncı 4.93 GPa olarak bulunmuştur. Bunun yanında düşük ve yüksek basınç fazları için hücre parametreleri, bulk modülleri ve bulk modülünün basınca göre türevi hesaplanmıştır.

Christensen ve Gorczyca (1994) InN' nin basınç altındaki optik ve yapısal özelliklerini çalışmış ve elektronik bant yapısının basınca göre değişimini, dielektrik fonksiyonunu ve basınca dayalı yapısal faz geçişini hesaplamıştır. InN' nin wurtzite-sodyum klorür faz geçişini 21.6 GPa olarak hesaplamıştır. Feng ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada InN' nin elektronik ve yapısal özellikleri yüksek basınç altında teorik olarak simüle edilmiş ve geçiş basıncı Wurtzide (B4) yapıdan sodyum klorür yapıya (B1) 10.2 GPa basınç değerinde geçtiği rapor edilmiştir. Son yıllarda

farklı deneysel teknikler kullanılarak InN' nin yüksek basınç altındaki yapısal, elektronik ve optiksel özelliklerinin davranışı incelenmiştir. Ibanez ve ark. (2010) tarafından InN' nin hidrostatik basınç altında wurtzite ve sodyum klorür kristal yapılarının optiksel absorpsiyon yöntemiyle elektronik yapısını deneysel olarak çalışmışlardır. Çalışmalarında basınç altında her iki faz için soğurma-kenarı eğrilerinin davranışını inceleyerek geçiş basıncını tespit etmişlerdir.

Yüksek basınç uygulanması yarı iletken kristal malzemelerin yapısal ve elektronik özelliklerini incelemede güçlü bir araçtır. Yüksek basınç teknikleri, teknolojik olarak önemli özelliklere sahip yarı-kararlı fazlar elde edilebildiğinden malzeme hazırlama açısından ilginç özelliklere sahiptir. X-ışınları kırınımı ve Raman çalışmaları InN' nin yüksek basınç altında sodyum klorür (RS=NaCl) yapıya faz geçişi olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, InN' nin temel özellikleri ve cihaz uygulamaları üzerine çok sayıdaki araştırmaya rağmen bu bileşiğin yüksek basınç altındaki davranışı hakkında bilinen şeyler nispeten azdır. Özellikle deneysel ve teorik çalışmalarda InN' nin wurtzide yapıdan sodyum klorür yapıya geçiş basıncı üzerinde bir belirsizlik olduğu görülmektedir. Bu tez çalışmasında InN' nin temel kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak bilgisayar ortamında simülasyon tekniği ile yüksek basınç faz geçişinin belirlenmesi üzerine yoğunlaşılacaktır.

3. MATERYAL VE METOD

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisiyle basıncın sebep olduğu faz dönüşümleri çalışılabilmektedir. Bu metotlar hacim-enerji hesapları ve Serbest Gibbs Enerjisi' nin termodinamik kriteri ile ilgili olup, doğru ve çok kesindir. Bununla birlikte bu metotlar sadece bilinen yapılar için uygulanabilir. Sabit bir basınçta yapılan *ab initio* hesaplamaları uygulanan dış basınç ve sıcaklığı birbirine bağlar ve enerji, hacim, entropiyi bu giriş verisine göre verir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi DFT' nin temel ilkesi, birbirleri ile etkileşen çok elektronlu bir sistemin taban durumu yoğunluğu olan $n(r)$ ' ye bağlı olarak sistemin taban durumu özelliklerini belirlemektir. DFT, Hohenberg-Khon (1964) ve Khon-Sham tarafından geliştirilmiştir. Konumun skaler bir fonksiyonu olan $n(r)$ prensip olarak, taban ve tüm uyarılmış durumlar için çok cisim dalga fonksiyonlarındaki tüm bilgiyi içermektedir. Çok sayıda kitap ve makalede ayrıntılı olarak incelenmiş olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, parçacıklar arasındaki etkileşme ve korelasyon etkilerini de içeren pratik ve kullanışlı, bağımsız parçacık yaklaşımlarının geliştirilmesini de olanaklı kılmıştır (Jones ve Gunnarsson, 1989, ; Koch ve Holthausen, 2000). Bu nedenle malzemelerin elektronik yapısının hesaplanmasında önemli bir araç haline gelmiştir. Ayrıca moleküllerin ve diğer sonlu sistemlerin nicel olarak incelenmesinde de giderek artan bir öneme sahiptir. Kohn-Sham yaklaşımındaki Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) ve Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı (GGA) fonksiyonellerinin kayda değer başarısı malzeme bilimindeki doğru ve pratik metotlar içinde DFT' ye olan ilgiyi arttırmıştır (Kohn ve Sham, 1965). Kısaca, DFT, temel durumdaki çok parçacıklı problemi, tek parçacık problemine dönüştüren, kuantum çok parçacıklar sistemi ile ilgili oldukça basit ve yeterli yaklaşık hesaplamalar sağlar.

3. 1. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT)

Atomik düzeyde materyallerin fiziksel özellikleri hakkında bilgi sahibi olmanın yeterliliği, bilgisayar gücündeki üst düzey gelişmelerden dolayı, oldukça geliştirilmiştir. Bugün lineer olmayan girift eşitlikleri kolayca çözebiliyoruz ve bununla birlikte yüzde birkaç doğrulukla, kullanılan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

metodunu (DFT) doğru öngörebiliyor ve materyallerin özelliklerini başarılı bir şekilde hesaplayabiliyoruz. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, temel durumdaki çok parçacıklı problemi, tek parçacık problemine dönüştüren, kuantum çok parçacıklar sistemi ile ilgili oldukça basit ve yeterli yaklaşık hesaplamalar sağlar. DFT, temel durum elektron yoğunluğu $n(r)$ ile tanımlanan temel durum enerjisine dayanır.

Yoğunluk fonksiyonelinin kesin formu, mükemmel yaklaşım formları mevcut olmasına rağmen bilinmemektedir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi uygulamaları için temel alanlar, yoğun madde ve grup fiziği ile birlikte kuantum kimyasıdır. Walter Khon, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi' nde yaptığı gelişmeler için, kimyada 1998 Nobel ödülünü almıştır. Khon' un teorik çalışması, atomların bağlanmalarının tanımlamaları içindeki basit matematik için günümüzün çoğu hesaplamalarına bir önkoşul sağlamıştır.

3. 2. TEMEL FİZİK

Eğer, dış potansiyelde hareket eden, sadece tek bir elektrona sahipsek, relativistik olmayan dalga fonksiyonu, schrödinger eşitliğinden hesaplanabilir;

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(r) \right] \Psi(r) = \varepsilon \Psi(r) \quad (3. 1)$$

Eğer bir den fazla elektrondan oluşan bir sistemle ilgileniyorsak Schrödinger eşitliği;

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V(r_i) + \sum_{i \neq j} U(r_i, r_j) \right) \right] \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (3. 2)$$

olur. Burada N elektronların sayısı, $U(r_i, r_j)$ elektron-elektron etkileşmesi ve $V(r_i)$ sisteme uygulanan dış potansiyeldir.

Bir Coulomb sisteminde potansiyel;

$$\hat{U} = \sum_{i \neq j} U(r_i, r_j) = \sum_{i \neq j} \frac{q^2}{|r_i - r_j|} \quad (3.3)$$

Bu, Coulomb etkileşmesi yolu ile etkileşen parçacıkların herhangi bir sistemi için aynıdır. Kinetik enerji operatörü de aynı şekilde meydana gelir;

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (3.4)$$

Bu yüzden sistem sadece $V(r_i)$ potansiyeline bağlı olur ki bu potansiyel çalıştığımız sisteme bağlı olarak farklı olacaktır. \hat{T} ve \hat{U} operatörleri evrensel operatörlerdir çünkü herhangi bir sistem için aynıdır. Oysa $V(r_i)$ sisteme bağlıdır. Bir atom için;

$$\hat{V} = \sum_i v(r_i) = \sum_{iK} \frac{Q_k q}{|r_i - R_K|} \quad (3.5)$$

olur. Q çekirdek yükü ve R çekirdek konumudur. Sistemdeki her $Q_K = Z_K e$ yükü ve R_K konumu ile sistemdeki tüm çekirdekler üzerinden toplam yapılmıştır.

Görebildiğimiz gibi; tek cisim ve çok cisim problemleri arasındaki ana farklılık dış potansiyelin çok parçacıklı sistemlerde daha karmaşık olmasıdır. Çok cisimli Schrödinger eşitliği çözümünü oldukça karmaşık metotlarla yapılabilir. Örneğin; diagramatik pertürbasyon teorisi ya da konfigürasyon (yapılandırma) metodu ile çözülebilir; fakat onların doğal karmaşıklığına bağlı olarak pek çok hesaplama kaynakları gerektirirler. Bu problem ile işe koyulmak yerine, çok iyi bir yaklaşıklık veren ve daha basit iş yapan DFT kullanılır.

DFT, kuantum mekaniği konularını çalışmak için kullanılan ve kuantum mekaniğine dayanan en popüler tekniklerden biridir. DFT, günümüzde hesaplamalar

için rutin olarak uygulanmıştır; örneğin kimyada bağlayıcı moleküllerin enerjisi ve katılmal fiziğinde bant yapısı, sadece birkaç örnek uygulama alanıdır.

DFT, $V(r_i)$ ’ li çok cisim problemini, $V(r_i)$ ’ siz tek cisim problemine indirgeyen sistematik bir yol haritası sağlamaktadır. Bu da problemimize alternatif bir çözüm sağlar. Bu yüzden DFT’ nin ana konusu; çok cisim elektron dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğunu kullanmaktır.

Çok cisim dalga fonksiyonu $3N$ değişkene bağlı iken elektron yoğunluğu sadece 3 değişkene bağlıdır. Böylece çok cisim dalga fonksiyonu pek çok problemi basitleştirir. Hesaplamalar için daha fazla çaba gerektiren diğer metotlar yerine, sistemin elektronik yapısını elde etmek için, DFT kullanmak iyi bir fikirdir.

Elektron yoğunluğu şu şekilde tarif edilir:

$$n(r) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \Psi^*(r, r_2, \dots, r_N) \Psi(r, r_2, \dots, r_N) \quad (3.6)$$

Sonuç olarak DFT, $V(r_i)$ ’ li çok cisim problemini, $V(r_i)$ ’ siz tek cisim problemine dönüştüren sistematik bir yol sağlar. Yani N elektronlu sistem için yazılan Schrödinger denklemini, N tane tek elektron Schrödinger denklemine indirger.

3.3. HOHENBERG-KHON TEORİSİ

Hohenberg ve Kohn (1964) teorisi (H-K); sistemin taban durum enerjisinin yoğunluğun fonksiyoneli olarak verilebileceği ve enerji fonksiyonelinin, iyonlarla etkileşim ile ilgili olan terimi dışındaki kısmının evrensel olduğunu göstermiştir. Bir başka deyiş ile, eğer bir sistemin taban durumunun yoğunluğu $n_0(r)$ biliniyorsa, bu sistemin taban durumunun dalga fonksiyonu $\Psi_0 = \Psi_0[n_0](r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$ hesaplanabilir. Yani taban durum dalga fonksiyonundan, taban durum yoğunluğunu elde etmek mümkündür ve karşılıklı olarak; taban durum yoğunluğundan, taban

durum dalga fonksiyonunu elde etmek mümkündür ve her iki fonksiyon eşdeğer ve kesinlikle aynı bilgiyi içerirler.

Daha fazla detaya girersek; yoğunluğun fonksiyoneli olan dalga fonksiyonu;

$$\Psi_0 = \Psi_0[n_0](r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$$

şeklinde yazabiliriz.

Ψ_0 , N uzaysal değişkenin bir fonksiyonudur, fakat $n_0(r)$ ' nin bir fonksiyonelidir. Daha genel şekilde fonksiyonel $F[n]$, bir fonksiyondan bir sayıya giden bir kural olarak tanımlanmıştır, bir $y = f(x)$ fonksiyonu ise; bir "y" sayısını bir "x" sayısına götüren bir kuraldır.

Taban durum enerjisi, $n_0(r)$ ' nin bir fonksiyonudur, bu yüzden $n_0(r)$ üzerinde, E_0 ' a fonksiyonel bağıllığı açıklamak prensipte, $E[n_0]$ olarak mümkündür;

$$E_0 = E[n_0] = \langle \Psi_0[n_0] | T + V + U | \Psi_0[n_0] \rangle \quad (3.7)$$

Sisteme etkiyen dış potansiyel $\langle \Psi_0[n_0] | V | \Psi_0[n_0] \rangle$, yoğunluk cinsinden yazılabilir;

$$V[n] = \int V(r)n(r)d^3r. \quad (3.8)$$

Bu yüzden toplam enerji;

$$E[n] = T[n] + U[n] + \int V(r)n(r)d^3r \quad (3.9)$$

$$E[n] = F[n] + \int V_{ext}(r)n(r)d^3r \quad (3.10)$$

Şimdi, çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşimi ve elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimini içeren, parçacıkların hareket ettiği ortamdaki dış potansiyel $V(r)$ ' yi hesaba katmalıyız;

$$V(r) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r - r_{\alpha}|} + \frac{1}{2N} \sum_{\alpha\beta} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|r_{\alpha} - r_{\beta}|} \quad (3. 11)$$

\hat{T} ve \hat{U} operatörleri evrensel operatörlerdir ve $V(r)$ ' den bağımsız olup her sistemde mevcuttur. Bu yüzden, elektron-elektron etkileşim enerjisi ve kinetik enerjisini içeren $F[n]$ ' yi şöyle yazabiliriz;

$$F[n] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (3. 12)$$

Burada Ψ , çok sayıda elektronun bilinmeyen dalga fonksiyonudur ve $F[n]$ ' nin de açık formu bilinmezdir. Eğer sadece, $F[n]$ ' nin fonksiyonel formunu bilirsek; O zaman sistemin elektron yoğunluğunun ilgili değişkenleri ile minimize olmuş $E[n]$ tarafından, alt durum çözümünü elde etmek kolay olabilir. Bu durumda $F[n]$, üç farklı terimin toplamı şeklinde yazılabilir.

$$F[n] = T[n] + e^2 \int \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} dr' dr + E_{xc}[n] \quad (3. 13)$$

Burada $T[n]$, aynı yoğunluklu etkileşmeyen elektron-gazının kinetik enerjisi, ikinci terim Hartree Enerji ve son terim karşılıklı korelasyon ve değiş-tokuş terimleridir.

$E_{xc}[n]$ terimi: Bu analize dahil olmayan tüm etkileri içerir; Örneğin kinetik enerji katkıları ya da Pauli Dışarlama ilkesi etkileri gibi kuantum etkileridir.

H-K teoreminin özeti, 4 durumdan meydana gelir:

1) Taban-durum dalga fonksiyonu, taban durum yoğunluğunun tek fonksiyoneliidir;

$$\Psi_0 = \Psi_0[n_0]$$

Bu, H-K teoreminin temelidir.

2) Gözlemlerin en önemlilerinden bir tanesi taban durum enerjisidir. Bu enerji;

$$E_0 = E[n_0] = \langle \Psi[n_0] | \hat{H} | \Psi[n_0] \rangle \quad (3.14)$$

Burada $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ dir.

3) Relativistik olmayan bir Coulomb sisteminin, etkileşim ve kinetik enerjileri evrensel operatörlerle tanımlanmıştır. E'yi $E[n] = T[n] + U[n] + V[n]$ olarak yazabiliriz. \hat{T} ve \hat{U} operatörleri evrensel operatörler adıyla tanımlanırlar. Diğer taraftan, potansiyel enerji beklenen değeri;

$$V[n] = \int d^3r n(r) v(r) \quad (3.15)$$

Bu durumda $V(r)$ ye bağlı olduğundan evrensel değildir; fakat sistem bir kez belirlenirse, bu $V(r)$ dir; $V[n]$ ' in fonksiyoneli kesin bir şekilde bilinir.

Son durum diyor ki; GS (alt durum) yoğunluğu sadece, GS dalga fonksiyonu Ψ_0 olarak tanımlanır; fakat bunun yanında; $V(r)$ potansiyeli de GS yoğunluğu olarak tanımlanır ki; $V(r) = V[n_0](r)$ ' dir.

3. 4. KHON-SHAM ANSATZ

Hohenberg-Khon teoremlerinin pratik kullanımının daha fazla ilerlemesi, Khon-Sham tarafından yapılmıştır. Onlar, etkileşen sistemin kinetik enerjisinin yük yoğunluğu için bir temel olarak, ortonormal orbitallerinin bir setini ortaya koydular;

$$n(r) = 2 \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (3. 16)$$

$\Psi_i(r)$, Khon-Sham orbitali olarak bilinir. Bu yüzden etkileşimsiz sistemin Kinetik Enerjisini yazabiliriz:

$$T_s[n] = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad (3. 17)$$

Toplam Enerji

$$E[n] = T_s[n] + E_{xc}[n] + e^2 \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr' dr + \int V(r)n(r) dr \quad (3. 18)$$

olarak yazılabilir. Bu şekilde, etkileşimsiz elektronik sistemin elektron yoğunluğunu içeren toplam enerjiye sahip oluruz. Khon-Sham toplam enerjisi, ortogonal etkileşimsiz elektronik durum fonksiyonları $\Psi_i(r)$ ' ye göre minimize ederek yeni bir Schrödinger Denklemi elde etmişlerdir.

Bu denklem tek parçacık denklemi formunda olup Khon-Sham Denklemi olarak isimlendirilir.

$$\hat{H}_{eff} \Psi_i(r) = \left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Psi_i(r) = \epsilon \Psi_i(r) \quad (3. 19)$$

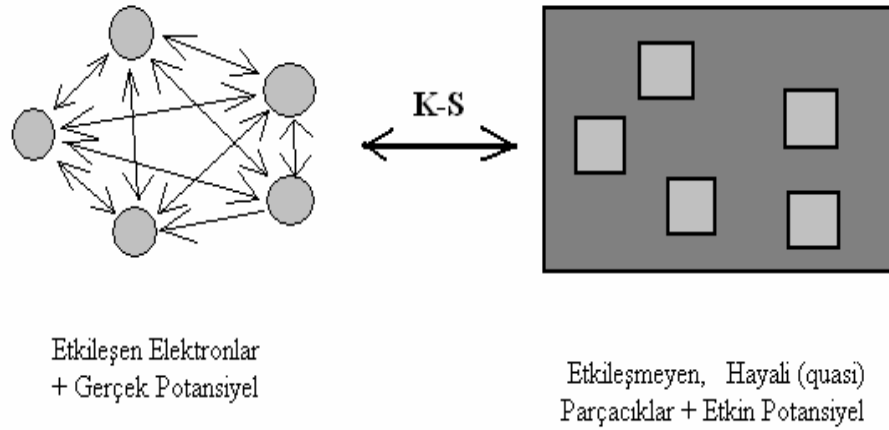
Burada $V_{eff}(r)$, etkileşmeyen parçacıkların içinde bulunduğu efektif (etkin) potansiyeldir. Bu potansiyel;

$$V_{eff}(r) = V(r) + V_{xc}(r) + e \int \frac{2n(r')}{|r-r'|} dr' \quad (3.20)$$

ile verilir.

Hartree ve değişim korelasyon potansiyeli, yük yoğunluğunun yerel olmayan fonksiyonlarıdır, bundan dolayı efektif potansiyel uzayın her noktasında elektronik yüke bağlıdır. V_{xc} 'yi şu şekilde yazabiliriz;

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (3.21)$$



Şekil 3. 1. Khon-Sham teoreminin temsili gösterimi

K-S denklemi, efektif potansiyel, efektif potansiyelle belirlenen yük yoğunluğunun bir fonksiyoneli olduğundan öz uyumlu alan yaklaşımı ile çözümlenmelidir.

3. 5. GENELLEŞTİRİLMİŞ GRADYENT YAKLAŞIMI (GGA)

DFT' deki en önemli problem değişim-korelasyon enerjisi $E_{xc}[n]$ ' nin $E_{xc} = \int n(r)\epsilon_{xc}[n(r)]dr$ bilinmemesidir, bu yüzden yoğunluğun fonksiyoneli olarak yazmak zor olduğundan bir çok yaklaşım kullanılır. Bunlardan biri de genelleştirilmiş gradyent yaklaşımıdır (GGA). Yoğunluğun uzaysal değişimini hesaba katan yaklaşımlara Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımları (GGA) denilmektedir. GGA, pek çok sistem için özellikle bağ uzunlukları ve toplam enerjiyi daha iyi tahmin ettiği gösterilmiştir.

3. 6. YEREL YOĞUNLUK YAKLAŞIMI (LDA)

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation (LDA), Değiş-tokuş korelasyon enerjisi (E_{xc}) ve sabit yoğunluklu elektron sistemindeki çok-elektron etkileşmelerine ait bilinen sonuçları kullanır. Yaklaşım hesaplama kolaylığı açısından ve şaşırtıcı derece doğru sonuçlar verdiği için tercih edilmiştir. LDA yaklaşımında, bir molekül veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir ve her noktadaki elektronun, çevresindeki aynı yoğunluklu öteki elektronlarla aynı çok cisim etkileşmeye maruz kaldığı varsayıldığı için tüm moleküllerin veya bir katı maddenin toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi, bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali olarak verilir. Yani Yerel Yoğunluk Yaklaşımı, bir homojen elektron gazı içinde her bir noktada aynı olarak kabul edilen değiş-tokuş korelasyon enerjisi için tüm uzay üzerinden basit bir integralle ifade edilir.

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3 r n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\vec{r})) \quad (3. 22)$$

$$= \int d^3 r n(\vec{r}) \left[\epsilon_x^{\text{hom}}(n(\vec{r})) + \epsilon_c^{\text{hom}}(n(\vec{r})) \right] \quad (3. 23)$$

Buradaki $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\vec{r}))$, uzaysal olarak düzgün bir n yoğunluğuna sahip olan elektron gazındaki parçacık başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Bu enerjinin pek çok defa kuruluşu ile uzaysal olarak yavaşça değişen yoğunluklar için LDA' nın iyi bir yaklaşırma (approximation) olması beklenir. Bu şart, gerçek elektronik sistemlerle hiçbir zaman tıpatıp uyuşmamasına rağmen, LDA' nın pek çok sistemler için dikkate değer derecede doğru sonuçlar verdiği görülmüştür.

E_{xc}^{LDA} , yi hesaplamak için literatürde farklı yöntemler mevcuttur. $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\vec{r}))$ ikiye ayrıldığında değiş-tokuş kısmı $\epsilon_x^{\text{hom}}(n(\vec{r}))$ Thomas Fermi-Dirac tarafından, $\epsilon_c^{\text{hom}}(n(\vec{r}))$ korelasyon kısmı için ise tam değerler mevcuttur ve Kuantum Monte Carlo (QMC) hesaplamalarında Ceperly ve Alder tarafından verilmiştir (Becke, 1988), (Ceperley ve Alder 1980).

E_{xc} evrensel olduğundan, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA), homojen gaz ile tam olarak aynıdır. Gerek duyulan sadece yoğunluğun bir fonksiyonu olarak homojen gazın değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Hesaplamalar içinde başka yaklaşımlar olmaması nedeniyle, LDA hesaplarının sonuçları yerel yaklaşımın testleri gibi düşünülebilir. Dolayısıyla yerel yaklaşım, cevapların deneyle ne şekilde uyum içinde olduğuna bağlı olarak çalışır ya da çalışmaz.

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı için temel mantık, katılar içindeki yoğunluğun yavaş değişmesi ve değiş-tokuş korelasyonun etkilerinin aralığının da kısa olmasıdır. Yine de bu tam olarak teyit edilmez, bazı küçük parametreler içinde uygun değişikliklerle asıl uygulamalarla test edilmek zorundadır. Homojen bir gaza yakın katılar için en iyi sonuçlar olacağı ve yoğunluğun, atomların dışında sıfıra sürekli olarak gitmesinin gerekli olması gibi çok homojen olmayan durumlarda da en kötüsü olacağı umulur. (Jones ve Gunnarsson, 1989).

3. 7. GENEL TERMODİNAMİK KARARLILIK

Belli bir basınç ve sıcaklıkta en düşük Gibbs serbest enerjisi;

$$G = E_{tot} + pV - TS \quad (3. 24)$$

İle verilir. Buna global kararlı faz denir. Burada E_{tot} toplam iç enerji, p basınç, V hacim, T sıcaklık ve S entropidir. Beklenildiğinin aksine, sıcaklıktaki değişiklikler fazların istikrarsızlığına çok küçük katkıda bulunur. Bu yüzden, sıfır sıcaklıktaki serbest Gibbs enerjisini dikkate alabiliriz, bu da örgü entalpisi H' dir.

$$H = E_{tot} + pV \quad (3. 25)$$

Sabit bir basınçta yapılan *ab initio* hesaplamaları uygulanan dış basınç ve sıcaklığı bir birine bağlar ve enerji, hacim, entropiyi bu giriş verisine göre verir. Katıdan katıya faz değişimleri için geçiş basınçları, serbest enerji eşitliğinin termodinamik kriteri kullanarak hesaplanabilir. Yani, bir faz geçişi olduğunda, örgü entalpisi iki faz arasında eşit olmaya başlar.

3. 8. DURUM EŞİTLİĞİ

Durum Eşitliği, hacim, sıcaklık ve basınç arasında bir ilişki sağlar. Yüksek basınç çalışmalarında en çok yaygın olarak kullanılmış durum eşitliği “üçüncü mertebe Birch-Murnaghan Durum Eşitliği” dir (Birch, 1978) ve basıncın bir fonksiyonu olarak şu şekilde ifade edilir:

$$p(V) = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (3. 26)$$

Burada V_0 denge hacmi, B_0 bulk modülü ve B'_0 bulk modülünün sıfır sıcaklıktaki basınca göre türevidir. $p = -\frac{\partial E}{\partial V}$ Niceliği kullanılarak 3. 26 eşitliği aşağıdaki şekilde yazılır;

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{8} B_0 V_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left\{ 1 + \left(\frac{4 - B'_0}{2} \right) \left[1 - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (3. 27)$$

Bu eşitlik, sistemin iç enerjisinin hacmin bir fonksiyonu olarak tanımlandığı toplam enerji hesaplamalarında kullanılır. Enerji-hacim verileri durum eşitliğine uydurularak serbest Gibbs enerjisi (ya da sıfır sıcaklıktaki entalpi), bulk modülü ve bulk modülünün dengedeki basınca göre türevi bulunur

3 . 9. InN' NİN BASINÇ ALTINDAKİ YAPISAL FAZ GEÇİŞLERİ

Sabit basınç *ab initio* tekniği kullanılarak, InN' nin basınç etkisiyle yapısal faz geçişi çalışıldı. Simülasyon yoluyla, hidrostatik basınç altında wurtzite yapıdan sodyum klorür yapıya yapısal faz geçişi tahmin edildi ve daha önce önerilmiş geçiş basınçlarından farklı olarak yeni bir faz geçiş basıncı elde edildi.

Ortam koşullarında InN' nin termodinamiksel olarak kararlı fazı yani kristal örgü yapısı P63mc uzay grubuna sahip wurtzite yapısıdır. InN' nin bu kristal yapısındaki hücre parametreleri;

$$a = 3.693 \text{ \AA}, b = 3.693 \text{ \AA}, c = 6.016 \text{ \AA} \text{ ve } \alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

şeklindedir.

Bu çalışmada hesaplamalar, temel kuantum mekaniksel ilkelerin kullanıldığı pseudopotansiyel metoduna dayanan DFT yöntemi ile yapılmıştır. Simülasyon programı olarak bu yönteme dayanan SIESTA kodu (Ordejon ve ark. 1996)

kullanılmıştır. Programda değiş-tokuş korelasyon enerjisi için Ceperley-Alder (1980) fonksiyonelinin kullanıldığı yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) seçilmiştir. Baz seti olarak atomik orbitallerin lineer kombinasyonu ve Trouller- Martins (1991) norm-konservatif pseudopotansiyelleri kullanılmıştır. Double-Zeta (DZ) polarizasyon nümerik temel seti ve elektron yoğunluğunu, pseudopotansiyellerin yerel kısmını, Hartree ve değiş-tokuş korelasyon potansiyelini ifade etmek için düzlem-dalga kesilimi 100 Ry olan bir düzgün örgü kullanılmıştır. Periyodik sınır koşullarının kullanıldığı simülasyon hücresi 96 atom içermektedir. Broullin bölgesi integrasyonu için Γ -noktası şekillenimi kullanılmıştır. Basınç, Conjugate-Gradient (CG, Koordinat Optimizasyonu) Metodu yoluyla uygulanmıştır. CG metodunda sistem kuvvet toleransına göre dengelenir. Sistem ilk olarak, sıfır basınçta dengelenmiştir ve sonra basınç 10 Gpa'lık artışlarla aşamalı olarak arttırılmıştır. Simülasyon programında uygulanan basınç değerleri 10GPa, 20GPa, 30GPa, ,70GPa şeklindedir. Uygulanan her basınç değeri için örgü vektörleri, stres toleransının 1.0 GPa' dan küçük ve maksimum atomik kuvvetin $0.04 \text{ eV}/\text{Å}$ ' dan küçük oluncaya kadar, optimize edilmiştir.

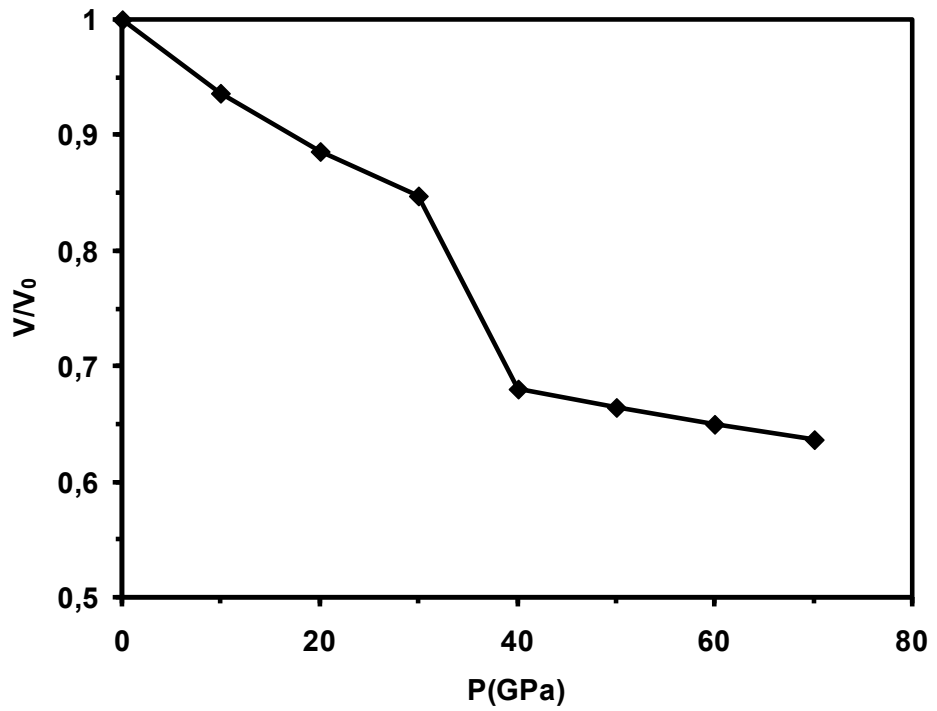
Enerji-hacim hesaplamalarında, InN' nin wurtzite ve sodyum klorür birim hücreleri alındı. Brillouin bölgesi integrasyonu, wurtzite ve sodyum klorür fazları için Monkhorst ve Pack yaklaşımıyla otomatik oluşturulan $10 \times 10 \times 10$ luk **k**-noktaları örgüleri ile hesaplanmıştır.

Faz geçişi boyunca bir ara durumu tanımlamak için, verilen bir yapının atomik konumu, hücre parametreleri ve uzay grubu hakkında detaylı bilgi sağlayan KPLOT programını kullanılarak bulunur.

Simetri analizi için, sırasıyla; düzlemler arası aralık, bant açıları, bant genişlikleri için $0,2 \text{ Å}$, 4° ve $0,7 \text{ Å}$ toleranslarını kullandık.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

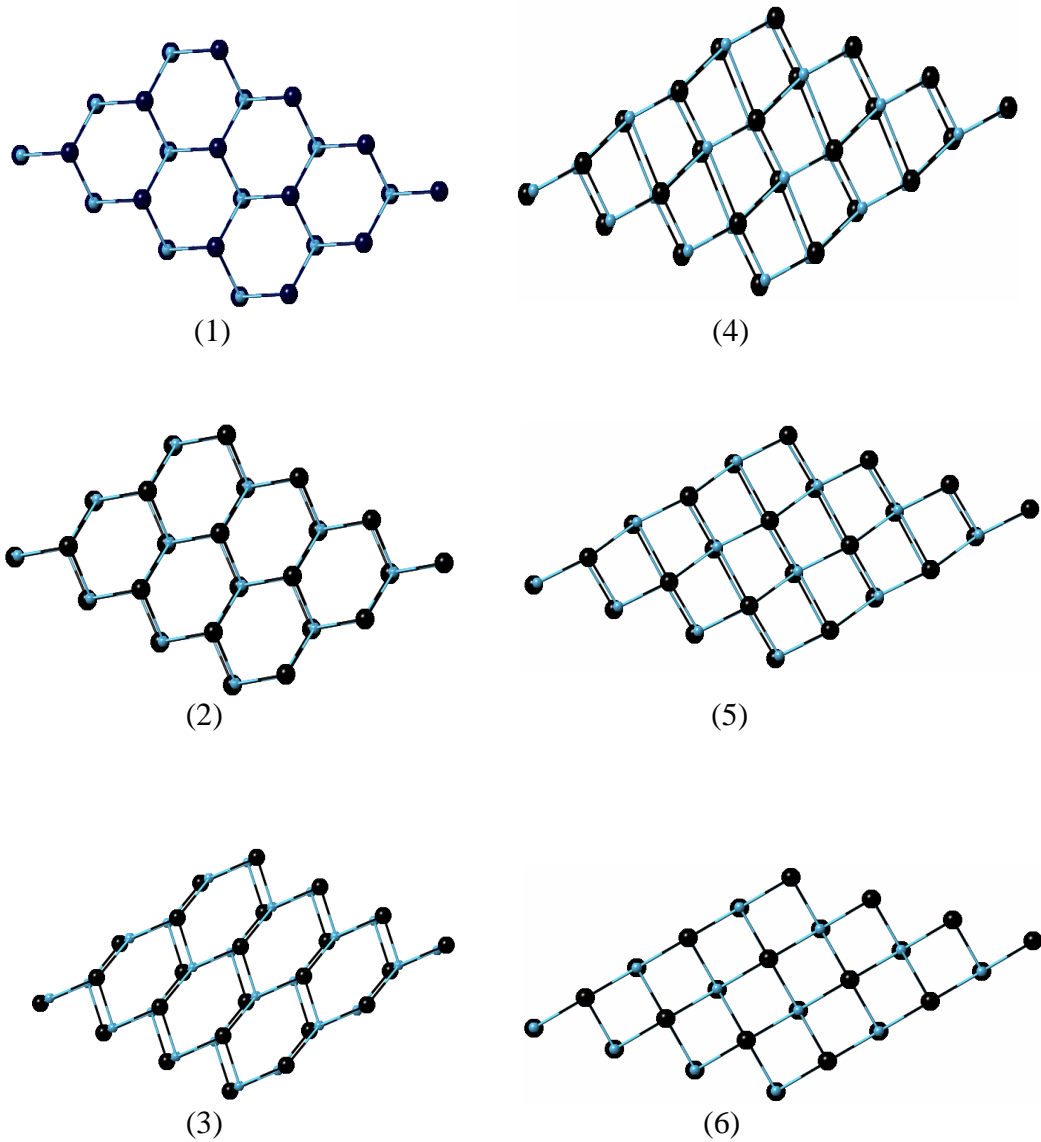
InN' nin basınç etkisiyle faz geçişini termodinamik kategoride sınıflandırmak için Şekil 4. 1' deki basınç-hacim grafiği çizildi. Basınç-hacim grafiğinden görüldüğü gibi InN' nin hacmi, simülasyon basıncı 30 GPa' dan 40 GPa' ya arttırıldığında ani olarak değişmektedir. Basınç-hacim eğrisi bu noktada bir süreksizlik göstermektedir.



Şekil 4. 1. Sabit-basınç kuantum mekaniği simülasyonu ile, basınç-hacim grafiği

Gibbs serbest enerjisinin sabit sıcaklıkta basınca göre türevi Eşitlik 1. 1' de verildiği gibi hacme eşit olduğu için basınca dayalı 1. mertebe faz geçişi birim hücrenin hacminde bir fazdan diğerine geçerken ani bir değişim gösterir. Ehrenfest, süreksizlik gösteren termodinamik değişkenlerin fonksiyonu olarak, faz geçişlerini sınıflandırmıştır. Eşitlik 1. 1. ve 1. 2. bir süreksizlik gösterdiğinde, faz geçişi birinci derecedendir. Bu da InN için birinci dereceden bir faz geçişi olduğunu ifade eder.

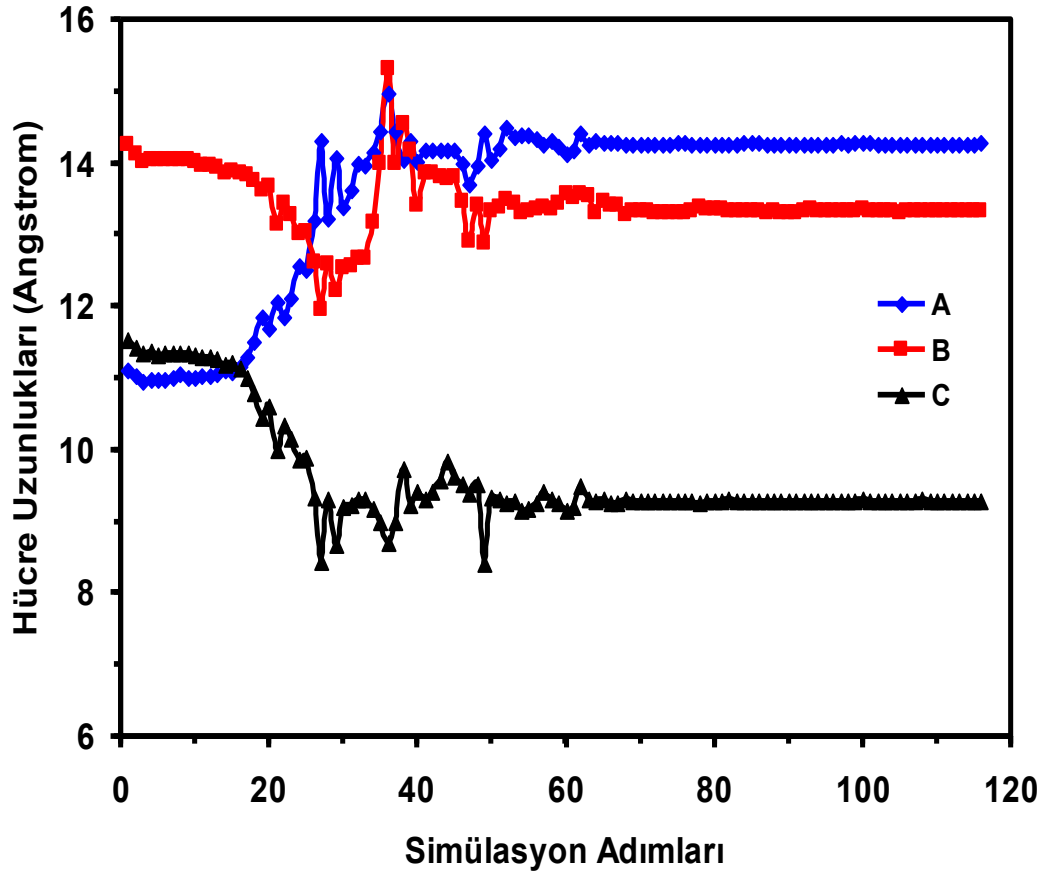
Faz geçişinde simetri değişimi grup teorisi metoduyla belirlendi. Simülasyon programında uygulanan her basınç değeri için elde edilen yapı, KPLOT programı (Hundt ve ark. 1999) kullanarak simetrisi analiz edildi. 40 GPa simülasyon basıncında kristal örgü yapısının wurtzite yapıdan ($P6_3mc$) sodyum klorür yapıya (Fm_3m) geçtiği gözlemlendi. 40 GPa'nın ayrıntılı analizinde, wurtzide simetrisinin 20' inci zaman adımına kadar devam ettiği, 20 ile 30' uncu zaman adımlarında sırasıyla $P21$ ve $P21/m$ ara fazlarına geçtiği ve 45' inci adımdan sonra sodyum klorür yapıya dönüştüğü gözlemlendi.



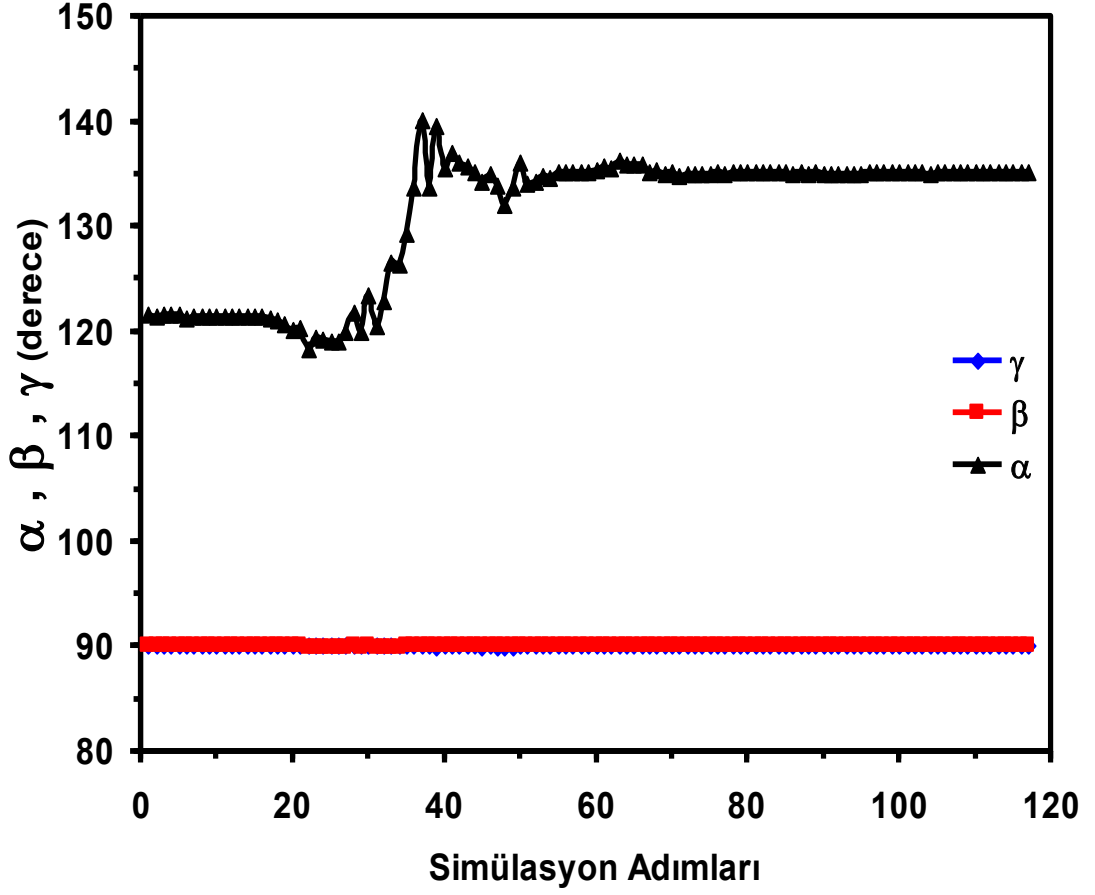
Şekil 4.2. InN'nin wurtzite fazından sodyum klorür fazına dönüşüm evrimi (Oluşum safhaları)

Şekil 4. 2' de de gösterildiği gibi, InN kristali yüksek basınç altında wurtzite yapıdan sodyum klorür yapıya dönüşür. Bu sonuç InN' nin yüksek basınç altında sodyum klorür yapıya döndüğünün kesin bir kanıtıdır.

Şekil 4. 3 ve 4. 4' de açık olarak görüldüğü gibi sistem 20' inci simülasyon adımından sonra belirli şekilde yeniden düzenlenmeye maruz kalmıştır ve 45' inci simülasyon adımında dönüşüm tamamlanarak yapı sodyum klorür kristal fazına geçmiştir. 40 GPa' da gözlenen fazların, atomik konumları ve örgü parametreleri Tablo 4. 1' de verilmiştir.



Şekil 4. 3. 40 GPa' da zamanın fonksiyonu (simülasyon adımları) olarak, hücre uzunlukları değişimi (A, B ve C [001], [010] ve [001] yönleri)



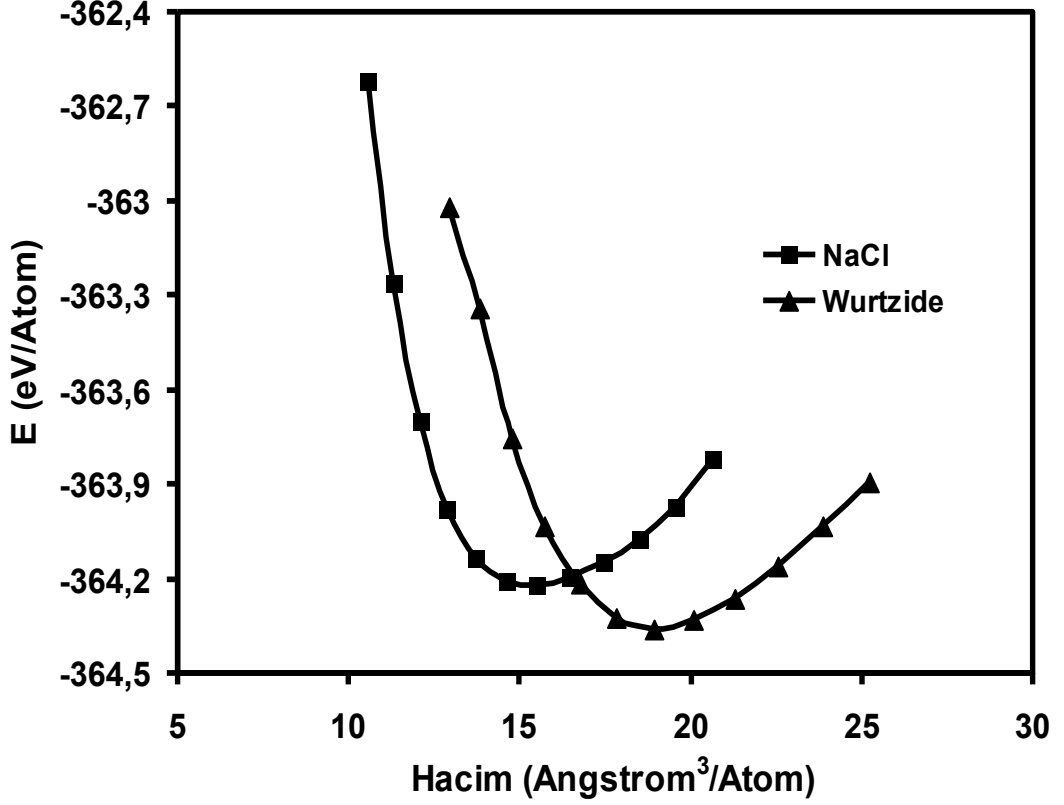
Şekil 4. 4. 40 GPa’ da zamanın fonksiyonu (simulasyon adımları) olarak α , β , γ açılarının değişimi (α , β , γ açıları sırasıyla; A ve B, A ve C, B ve C hücre vektörleri arasındaki açılarıdır)

Tablo 4. 1. InN’ nin gözlenen fazları, örgü parametreleri ve kesirli atomik koordinatları

Yapı	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	x	y	z
Wurtzite ($P63mc$)	3.6939	3.6939	6.0163	In: 0.3333 N: 0.3333	0.6666 0.6666	0.0000 0.6238
Rocksalt (Fm_3m)	4.6994	4.6994	4.6994	In: 0.0000 N: 0.5000	0.0000 0.5000	0.0000 0.5000

InN’ nin wurtzite ve sodyum klorür fazları için ayrı ayrı hacim-enerji hesaplamaları yapıldı. Toplam enerji hesaplamalarından elde edilen verilerin grafiği Şekil 4. 5’ deki gibidir. Her bir faz için elde edilen hacim-enerji eğrileri Eşitlik 3. 26 ve 3. 27’ de verilen Birch-Murnaghan durum eşitliğine uydurularak InN’ nin wurtzite

yapısı ve sodyum klorür yapısına ait bulk modülü ve bulk modülün sıfır sıcaklıktaki basınca göre türevi hesaplandı.



Şekil 4.5. InN' nin wurtzite ve sodyum klorür fazlarının, hacmin bir fonksiyonu olarak hesaplanmış enerji değerleri

InN' nin çevresel koşullardaki fazı ve yüksek basınç fazı için hesaplanan hücre parametreleriyle beraber B_0 ve B'_0 değerleri Tablo 4. 2' de verilmiştir.

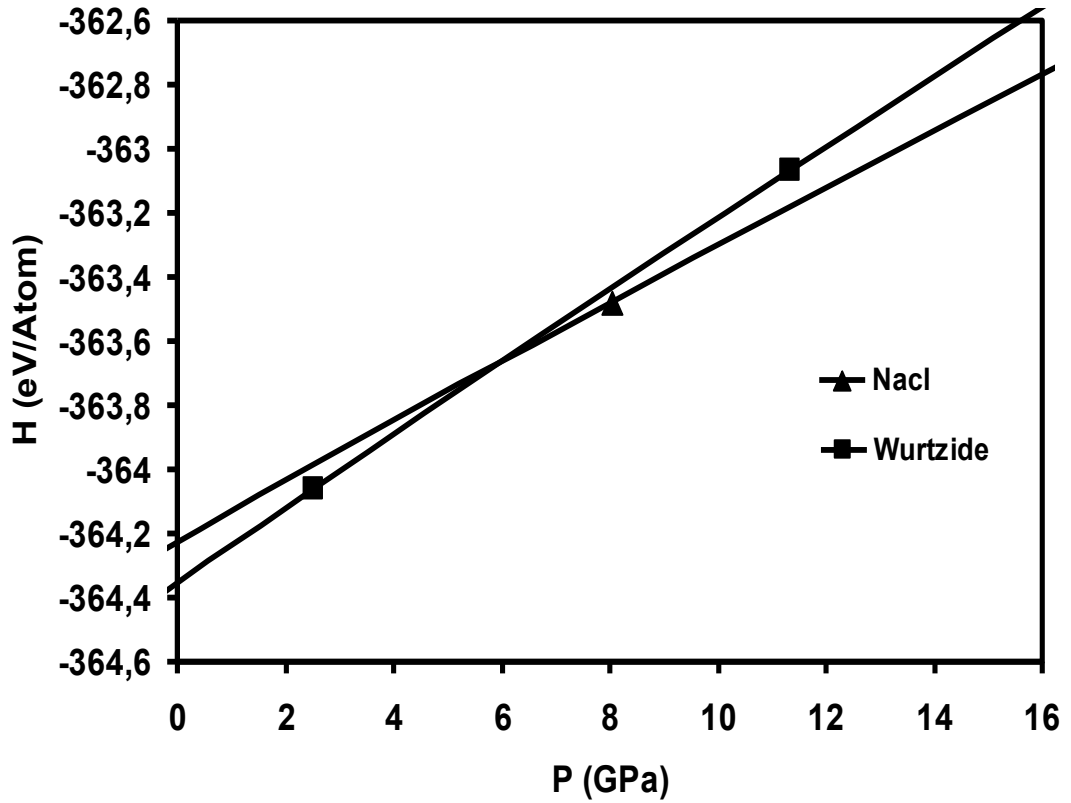
Tablo 4. 2. InN' nin Gözlenen Fazları, Örgü Parametreleri, B_0 ve B'_0 Değerleri

Yapı	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	B_0	B'_0
Wurtzite($P63mc$)	3.6939	3.6939	6.0163	125.6304	3.0161
Rocksalt ($Fm_{\bar{3}m}$)	4.6994	4.6994	4.6994	143.307	6.3310

Son olarak InN' nin wurtzite kristal yapısından sodyum klorür kristal yapısına hangi basınç değerinde kesin olarak geçtiğini tespit etmek için entalpi

hesaplamaları yapıldı. Her bir faz için hesaplanan hacim-enerji verileri kullanılarak eşitlik 3. 25 yardımıyla InN' nin hem wurtzite fazı hem de sodyum klorür fazı için entalpiler hesaplanabilir. Eşitlik 3. 25' te E_{tot} ve V bilinmekte fakat P bilinmemektedir. $P = \frac{\partial E_{tot}}{\partial V}$ olduğu için Şekil 4. 5' te verilen hesaplanmış hacim-enerji eğrilerinin doğrudan türevi alınarak P değerleri elde edilir. InN' nin düşük ve yüksek basınç fazları için hesaplanan entalpilerinin basınca göre değişimi Şekil 4. 6' da gösterildiği gibi bulunmuştur.

Katıdan katıya faz geçişlerinde yapısal faz geçişleri için geçiş basıncı, serbest enerji eşitliğinin termodinamik kriteri kullanılarak bulunabilir. Yani, bir faz geçişi olduğunda, örgü entalpisi iki faz arasında eşit olur.



Şekil 4. 6. InN' nin wurtzite ve sodyum klorür fazlarının, basıncın bir fonksiyonu olarak hesaplanmış entalpileri

Şekil 4. 6' da olduğu gibi belli bir basınç değerine kadar InN' nin kararlı atomik dizilişinin oluşturduğu wurtzite kristal yapısının entalpisi basıncın artmasıyla

artmıştır. Belli bir basınç değerinden sonra, sistemin sahip olduğu serbest enerjisinden daha küçük serbest enerjili bir atomik dizilişe sahip bir yapı mevcuttur (sodyum klorür). Bu basınç değerinde wurtzite fazındaki malzemenin atomik dizilişi sodyum klorür olarak isimlendirdiğimiz yeni atomik dizilişe göre kararsızdır ve serbest enerjisini azaltmak için atomik dizilişini değiştirmek InN için daha kararlı bir durumdur. Böylece 6.1 GPa basınç değerinde malzememiz ani olarak atomik dizilişinin simetrisini wurtzite kristal yapısından sodyum klorür kristal yapısına değiştirerek basıncın etkisiyle faz geçişine uğramıştır. Dolayısıyla bu olaya basıncın etkisinde faz geçişi denir; $P_t = 6.1$ GPa.

Bu çalışmada bulunan InN' nin örgü parametreleri, bulk modülü, bulk modülünün türevi ve faz geçiş basıncı gibi değerler ile diğer teorik ve deneysel çalışmalarda bulunan değerler Tablo 4. 3' de özetlenmiştir. InN' nin ortam koşullarında bulunan fazı ve yüksek basınçta bulunan fazı için hesaplanan örgü parametreleri, bulk modülü ve bulk modülünün türevi teorik ve deneysel çalışmalarda bulunanlar ile uyum içindedir.

Wurtzite-sodyum klorür geçiş basıncı daha önce bulunan teorik ve deneysel geçiş basınç değerlerinden farklı olarak yeni bir faz geçişi basınç değerine sahiptir.

Tablo 4. 3. Dengedeki örgü parametreleri, geçiş basıncı, bulk modülü ve bulk modülünün türevi

Yapı	Bu Çalışma	Teorik Hesaplamalar	Deneyisel Veriler
<i>Wurtzite (P63mc)</i>			
$a(\text{Å})$	3.693	3.483 ^a , 3.628 ^b , 3.53 ^c , 3.528 ^d , 3.52 ^{(LDA)e} , 3.58 ^{(GGA)e} , 3.525 ^f , 3.477 ^f , 3.53 ^g , 3.544 ^h , 3.614 ^h , 3.53 ⁱ , 3.59 ⁱ , 4.92 ^m	3.54 ^g , 3.60 ^g , 4.98 ^p , 4.68 ^t , 3.54 ^v , 5.54 ^z , 6.545 ^x , 3.53 ^y
$c(\text{Å})$	6.016	5.7039 ^a , 5.866 ^b , 5.715 ^c , 5.708 ^d , 5.702 ^{(LDA)e} , 5.763 ^{(GGA)e} , 5.685 ^f , 5.542 ^g , 5.611 ^f	5.7 ^v , 5.703 ^x 5.69 ^y
$B_0(\text{GPa})$	125.627	166 ^a , 128.487 ^b , 160.17 ^c , 144 ^d , 142.58 ^{(LDA)e} , 123.51 ^{(GGA)e} , 136 ^f , 146 ^g , 125 ^m , 212 ^f , 165 ⁿ , 166 ^s	125.5 ^f , 125.5 ^v 170 ^t , 170 ^z
B'_0	3.016	3.8 ^a , 5.158 ^b , 3.45 ^c , 4.6 ^d , 4.67 ^{(LDA)e} , 4.63 ^{(GGA)e} , 3.9 ^f , 3.4 ^g , 8.1 ^m , 3.4 ^f	12.7 ^f , 12.79 ^v , 5.0 ^t , 5.0 ^z
$P_i(\text{GPa})$	6.10	4.93 ^a , 12.7 ^b , 10.2 ^c , 10.1 ^d , 25.4 ⁿ , 11.1 ^f , 10.0 ^f , 10.86 ^{(LDA)e} , 12.47 ^{(GGA)e}	10.0 ^j , 12.1 ^v
<i>Rocksalt (Fm_3m)</i>			
$a(\text{Å})$	4.699	4.574 ^a , 4.604 ^b , 4.645 ^c , 4.641 ^d , 4.532 ^y , 4.63 ^{(LDA)e} , 4.71 ^{(GGA)e} , 4.65 ^m	4.532 ^y , 4.688 ^z , 4.532 ^v
$B_0(\text{GPa})$	143.307	213 ^a , 206 ^b , 191.99 ^c , 189 ^d , 186.20 ^{(LDA)e} , 161.45 ^{(GGA)e} , 191 ^f , 192 ^f , 154 ^m	170 ^f , 170 ^z
B'_0	6.331	4.4 ^a , 4.685 ^b , 4.64 ^c , 4.9 ^d , 4.67 ^{(LDA)e} , 4.45 ^{(GGA)e} , 4.6 ^f , 3.8 ^f , 8.8 ^m	5.0 ^f , 5.0 ^z
a = Munoz ve Kunc (1993), b = Saoud ve ark. (2012), c = Feng ve ark. (2010), d = Peng ve ark. (2008), e = Saib ve Bouarissa (2007), f = Serrano ve ark. (2000), g = Kim ve ark. (1996), h = Stampfl ve Van de Walle (1999), i = Vogel ve ark. (1997), j = Xia ve ark. (1994), k = Ibanez ve ark. (2010), m = Christensen ve Gorczyca (1994), n = Perlin ve ark. (1993), p = Numerical Data and Functional (1982), r = Xu ve ark. (1993), s = Van Camp ve ark. (1991-1992), t = Nag (2002), v = Ueno ve ark. (1994), x = Pichugin ve Tlachala (1978), y = Wckooft (1963), z = Uehora ve ark. (1997)			

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sabit basınç altında kuantum mekaniği simülasyonu tekniği kullanılarak InN' nin basınca dayalı yapısal faz geçişi çalışıldı ve hidrostatik basınç uygulayarak InN' nin wurtzite kristal yapıdan sodyum klorür yapıya yapısal faz geçişi olduğu bulundu. InN' nin basınç-hacim grafiği çizilerek basınç etkisiyle faz geçişi termodinamik kategoride sınıflandırıldı. InN' nin hacmi, simülasyon basıncı 30 GPa' dan 40 GPa' ya arttırıldığında basınç-hacim eğrisi bu noktada bir süreksizlik göstermektedir. Bu InN için birinci dereceden bir faz geçişi olduğunu ifade eder. Çalışmamızdaki faz geçişini ilk kanıtlayan grafiğimiz böylelikle elde edilmiş oldu.

Faz geçişinde simetri değişimi grup teorisi metoduyla belirlenerek simülasyon programında uygulanan her basınç değeri için elde edilen yapı, KPLOT programı kullanarak simetrisi analiz edildi ve 40 GPa simülasyon basıncında kristal örgü yapısının wurtzite yapıdan (P63mc) sodyum klorür yapıya (Fm_3m) geçtiği safha safha gözlemlendi. 40 GPa' nın ayrıntılı analizinde gördük ki; wurtzite simetrisi 40 GPa' nın 20' inci zaman adımına kadar devam ettiği ve 20 ile 30' uncu zaman adımlarında sırasıyla $P21$ ve $P21/m$ ara fazlarına geçtiği ve 45' inci adımdan sonra sodyum klorür yapıya dönüştüğü gözlemlendi. Bu sonuç InN' nin yüksek basınç altında sodyum klorür yapıya döndüğünün kesin bir kanıtıdır.

Kristal örgünün wurtzite fazından sodyum klorür fazına dönüştüğü simülasyon basıncında (40GPa) hücre vektörlerinin ve açılarının değişimi zamanın fonksiyonu (simülasyon adımları) olarak belirlendi ve grafiğe aktarıldı. 20' inci simülasyon adımından sonra belirli şekilde yeniden düzenlenmeye maruz kalmıştır ve 45' inci simülasyon adımında dönüşüm tamamlanarak yapı sodyum klorür kristal fazına geçmiştir. 40 GPa' da gözlenen fazların, atomik konumları ve örgü parametreleri de elde edildi.

InN' nin wurtzite ve sodyum klorür fazları için ayrı ayrı hacim-enerji hesaplamaları yapıldı. Toplam enerji hesaplamalarından elde edilen verilerin grafiği çizildi. Her bir faz için elde edilen hacim-enerji eğrileri Birch-Murnaghan durum

eşitliğine uydurularak InN' nin wurtzite yapısı ve sodyum klorür yapısına ait bulk modülü ve bulk modülün sıfır sıcaklıktaki basınca göre türevi hesaplandı. InN' nin çevresel koşullardaki fazı ve yüksek basınç fazı için hesaplanan hücre parametreleriyle beraber B_0 ve B'_0 değerleri elde edildi. Değişim gözlenerek tabloya aktarıldı.

Son olarak InN' nin wurtzite kristal yapısından sodyum klorür kristal yapısına hangi basınç değerinde kesin olarak geçtiğini tespit etmek için entalpi hesaplamaları yapıldı. Her bir faz için hesaplanan hacim-enerji verileri kullanılarak InN' nin hem wurtzite fazı hem de sodyum klorür fazı için entalpiler hesaplandı. Hacim-enerji eğrilerinin doğrudan türevi alınarak P değerleri elde edildi. InN' nin düşük ve yüksek basınç fazları için hesaplanan entalpilerinin basınca göre değişimi grafiğe aktarıldı.

Katıdan katıya faz geçişlerinde yapısal faz geçişleri için geçiş basıncı, serbest enerji eşitliğinin termodinamik kriteri kullanılarak bulunabildiğinden yani bir faz geçişi olduğunda, örgü entalpisi iki faz arasında eşit olduğu bulunur ve bu basınç-entalpi grafiğimizde de gözlemlendi. Yine grafikte de görüldüğü gibi belli bir basınç değerinden sonra, sistemin sahip olduğu serbest enerjisinden daha küçük serbest enerjili bir atomik dizilişe sahip bir yapı mevcut olup, bu basınç değerinde wurtzite fazındaki malzemenin atomik dizilişi sodyum klorür olarak isimlendirdiğimiz yeni atomik dizilişe göre kararsızdır ve serbest enerjisini azaltmak için atomik dizilişini değiştirmek InN için daha kararlı bir durumdur. Böylece $P_t = 6.1$ GPa basınç değerinde malzememiz ani olarak atomik dizilişinin simetrisini wurtzite kristal yapısından sodyum klorür kristal yapısına değiştirerek basıncın etkisiyle faz geçişine uğradığı saptandı.

Bu çalışmada bulunan InN' nin örgü parametreleri, bulk modülü, bulk modülünün türevi ve faz geçiş basıncı gibi değerler ile diğer teorik ve deneysel çalışmalarda bulunan değerler genel bir tabloya aktarıldı. InN' nin ortam koşullarında bulunan fazı ve yüksek basınçta bulunan fazı için hesaplanan örgü parametreleri, bulk modülü ve bulk modülünün türevi literatürdeki teorik ve deneysel çalışmalarda bulunanlar ile uyum içinde olduğu görüldü.

Wurtzite-sodyum klorür geçiş basıncı ise daha önce bulunan teorik ve deneysel geçiş basınç değerlerinden farklı olarak yeni bir faz geçişi basınç değerine sahiptir. Çalıştığımız bu malzemenin gelecekte yapılacak olan araştırmalarda güvenilir veriler oluşturacağını umuyoruz.

Bu çalışmada yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ile bu sonuçlar bulunmuştur. Aynı alışma GGA yaklaşımı seçilerek farklı kodlarla tekrar edilebilir. Ayrıca kuantum mekaniği simülasyonu ile burada bulunanlara ilaveten InN' nin elektronik bant yapısı ve fonon bant yapısı hesaplanabilir.

KAYNAKLAR

- Becke, A. D. *Phys. Rev. A.* **1988**, 6, 3098-3100.
- Bellaiche, L. ; Kunc, K. ; Besson, J. M. *Phys. Rev. B.* **1996**, 54, 8945.
- Besson, J. M. ; Bellaiche, L. ; Kunc, K. *Phys. Statüs Solidi B.* **1996**, 198, 469.
- Birch, F. J. *Geophys. Res.* **1978**, 83, 1257.
- Ceperley, D. M. ; Alder, B. J. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 566-569.
- Christensen, N. E. ; Gorczyca, I. *Phys. Rev. B.* **1994**, 7, 4397-4415.
- Feng, W. ; Cui, Shouxin. ; Hu, Haiquan. ; Zhao, Wei. *Phys. Statüs Solidi B.* **2010**, 247, 313-317.
- Hohenberg, P. ; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864-B871.
- High Pressure In Semiconductor Physics I*, Suski, T. ; Paul, W. Edt. ; Academic Press, USA, 1998.
- Hundt, R. ; Schön, J. C. ; Hannemann, A. ; Jansen, M. *J.Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 413.
- Ibanez, J. ; Segura, A. ; Manjon, F. J. ; Artus, L. ; Yamaguchi, T. ; Nanishi, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96, 201903-1-3.
- Jones, R. O. ; Gunnarsson, O. *Rev. Mod. Phys.* **1989**, 61, 689-746.
- Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, USA, 1986.
- Koch, W. ; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH 1-89, 2000.
- Kohn, W. ; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1113-A1138.
- Manjon, F. J. ; Errandonea, D. *Phys. Statüs Solidi B.* **2009**, 246, 9-31.
- Monkhorst, H. J. ; Pack, J. D. *Phys. Rev. B.* **1976**, 13, 5188.
- Munoz, A. ; Kunc, K. *J. Phys.: Condens. Matter.* **1993**, 5, 6015-6022.
- Numerical Data and Functional Relationship in Science and Teknology*, Madelung, O. ; Schulz, M. ; Weis, H. Edt. ; Springer- Veriag, Berlin, 1982.
- Ordejon, P. ; Artacho, E. ; Soler, J. M. *Phys. Rev. B.* **1996**, 53, 10441.
- Perlin, P. ; Gorczyca, I. ; Porowski, S. ; Suski, T. ; Christensen, N. E. ; Polian, A. *J. Appl. Phys. Suppl.* **1993**, 32-1, 334.
- Peng, F. ; Han, Y. X. ; Fu, H. Z. ; Cheng, X. L. *Phys. Status Solidi B.* **2008**, 245, 2743.

- Pichugin, I. G. ; Tlachala, M. *Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater.* **1978**, *14*, 175.
- Saib, S. ; Bouarissa, N. *Physica B.* **2007**, *387*, 377-382.
- Saoud, F. S. ; Plenet, J. C. ; Henini, M. *Physica B.* **2012**, *407*, 1008-1013.
- Troullier, N. ; Martins, J. M. *Phys. Rev. B.* **1991**, *43*, 1993.
- Uehara, S. ; Masamoto, T. ; Onodera, A. ; Ueno, M. ; Shimomura, O. ; Takemura, K. *J. Phys. Chem. Solids.* **1997**, *58*, 2093.
- Ueno, M. ; Yoshida, M. ; Onodera, A. ; Shimomura, O. ; Takemura, K. *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* **1993**, *32-1*, 42.
- Ueno, M. ; Yoshida, M. ; Onodera, A. ; Shimomura, O. ; Takemura, K. *Phys. Rev. B.* **1994**, *1*, 14-21.
- Xia, O. ; Xia, H. ; Ruoff, A. L. *Mod. Phys. Lett. B.* **1994**, *8*, 345.
- Wyckoff, R. V. G. *Crystal Structure*, Interscience Publication, USA, 1963.