

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

**KURŞUN KALKOJENLERDE YÜKSEK BASINÇ  
ETKİSİYLE YAPISAL FAZ DÖNÜŞÜMLERİ**

**Gözde Gül ARSLAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**KIRŞEHİR 2017**

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

**KURŞUN KALKOJENLERDE YÜKSEK BASINÇ  
ETKİSİYLE YAPISAL FAZ DÖNÜŞÜMLERİ**

**Gözde Gül ARSLAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN**  
**Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK**

**KIRŞEHİR 2017**

**Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne**

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

Başkan.....(imza)

Prof. Dr. Ziya MERDAN

Üye.....(imza)

Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK

Üye.....(imza)

Yrd. Doç. Dr. Ganimet M. KIZILIRMAK

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

.../.../2017

Prof. Dr. Levent KULA

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 yaptığımı bildiririm.

Gözde Gül ARSLAN



# KURŞUN KALKOJENLERDE YÜKSEK BASINÇ ETKİSİYLE YAPISAL FAZ DÖNÜŞÜMLERİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Gözde Gül ARSLAN

Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Eylül 2017

## ÖZET

Bu çalışmada kurşun kalkojenlerde yüksek basınç etkisiyle yapısal faz dönüşümleri, Siesta paket programı ile araştırıldı. Çalışmalar, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çerçevesinde genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) ve yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) kullanılarak yapıldı. GGA yaklaşımının kullanılmasıyla PbS ve PbSe bileşiklerinin NaCl-tipi yapılarının sırasıyla 240 ve 50 GPa basınçta ve LDA yaklaşımının kullanılmasıyla da PbS, PbSe ve PbTe bileşiklerinin NaCl-tipi yapılarının sırası ile 160, 50 ve 30 GPa basınç altında CsCl-tipi yapıya dönüştüğü görüldü. Deneysel sonuçlarla kıyaslanabilir faz geçiş basınçlarını araştırmak için toplam enerji ve entalpi hesaplamaları yapıldı. Bu hesaplamalara göre GGA yaklaşımı için PbS ve PbSe'nin NaCl-tipi yapılarının CsCl-tipi yapılara dönüşümü, sırası ile 12 ve 10 GPa civarında elde edildi. LDA yaklaşımı için PbS, PbSe ve PbTe'nin NaCl-tipi yapılarının CsCl-tipi yapılara dönüşümleri de, sırası ile 10, 8 ve 6.5 GPa civarında elde edildi. PbSe bileşiği için GGA yaklaşımı hariç diğer bütün yaklaşımlarda PbS, PbSe ve PbTe'nin başlangıçta NaCl-tipi olan yapılarının bazı ara fazların oluşumunu takiben CsCl-tipi yapıya dönüştüğü görüldü.

**Anahtar Kelimeler:** Yapısal faz dönüşümleri, Ab initio moleküler dinamik, PbS, PbSe, PbTe

**Sayfa Adedi:** 63

**Tez Yöneticisi:** Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK

# **PRESSURE INDUCED STRUCTURAL PHASE TRANSFORMATIONS IN LEAD CHALCOGENIDES**

**(Master Thesis of Science)**

**Gözde Gül ARSLAN**

**Ahi Evran University, Institute of Science**

**September 2017**

## **ABSTRACT**

In this study, the pressure induced phase transformations of lead chalcogenides have been investigated using SIESTA package program. The studies were performed using the generalized gradient approximation (GGA) and the local density approximation (LDA) in the context of density functional theory (DFT). It was observed that the NaCl-type structures of the PbS and PbSe compounds transformed to the CsCl-type structures at 240 and 50 GPa pressures, respectively, using the GGA and the NaCl-type structures of PbS, PbSe and PbTe compounds transformed to CsCl-type structures under the pressure of 160, 50 and 30 GPa, respectively, using the LDA approximation. In order to investigate the comparable transition pressure with the experimental results, total energy and enthalpy calculations were carried out. According to these calculations, transformations of NaCl-type structures of PbS and PbSe to CsCl-type structures for GGA approximation were obtained at around 12 and 10 GPa, respectively. The transformations from NaCl-type structures of PbS, PbSe and PbTe to CsCl-type structures for LDA approximation were obtained at 10, 8 and 6.5 GPa, respectively. In all other approximation except for the GGA for the PbSe compound, it was seen that the initially NaCl-type structures of PbS, PbSe and PbTe were transformed to the CsCl-type structure following the formation of some intermediate phases.

**Key Words:** Structural phase transformations, Ab initio molecular dynamic, PbS, PbSe, PbTe

**Nurber of Pages:** 63

**Advisor of Thesis:** Assoc. Prof. Dr. Hülya ÖZTÜRK

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında değerli bilgilerini paylaşan, kullandığı her kelimenin anlam ve önemini asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK'e teşekkürü bir borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum.

Tüm içtenliği ile her konuda yardım ve desteklerini esirgemeyen Ahi Evran Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu öğretim üyesi hocam Yrd. Doç. Dr. Cihan Kürkçü'ye teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca lisans ve yüksek lisans öğrenciliğim süresince değerli bilgilerinden istifade ettiğim başta Prof. Dr. Mustafa KURT olmak üzere Fizik Bölümümüzün bütün öğretim elemanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Destek ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli aileme sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım. Üniversite hayatım boyunca ve çalışmalarımda bana desteği olan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmayı FEF.A4.16.002 No'lu proje ile destekleyen Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Gözde Gül ARSLAN

## İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	v
ABSTRACT .....	vi
TEŞEKKÜR .....	vii
İÇİNDEKİLER .....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	x
TABLolar DİZİNİ .....	xiv
1. GİRİŞ .....	1
2. TEMEL TEORİK BİLGİLER.....	3
2.1. KRİSTAL YAPILAR.....	3
2.2. Basit Kristal Yapılar.....	5
2. 2. 1. Sodyum Klorür Kristal Yapısı .....	5
2. 2. 2. Sezyum Klorür Kristal Yapısı.....	6
2.3. YAPISAL FAZ DÖNÜŞÜMLERİ .....	7
2. 3. 1. Bulk Modülü .....	9
2.4. BOZULMA .....	10
2. 4. 1. Bir Boyutlu Bozulma .....	10
2. 4. 2. İki Boyutlu Bozulma .....	12
2. 4. 3. İki Boyutlu Homojen Bozulma .....	14
2. 4. 4. Üç Boyutlu Bozulma.....	15
2. 4. 5. Üç Boyutlu Homojen Bozulma.....	16
2.5. ESNEKLİK .....	17
2. 5. 1. Bir Boyutlu Hooke Yasası .....	17
2. 5. 2. Genelleştirilmiş Hooke Yasası.....	20
2. 5. 3. Esneklik Katsayıları .....	20



2. 5. 4. Zorlanan Kristalin Enerjisi.....	22
<b>3. MATERYAL VE METOTLAR.....</b>	<b>24</b>
3. 1. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (DFT).....	24
3. 2. ÇOK CİSİM PROBLEMİ.....	24
3. 3. HOHENBERG-KOHN TEOREMİ.....	25
3. 3. 1. Kohn-Sham Yaklaşımı.....	27
3. 4. YEREL YOĞUNLUK YAKLAŞIMI (LDA).....	27
3. 5. GENELLEŞTİRİLMİŞ GRADYENT YAKLAŞIMI (GGA).....	29
3. 6. SİESTA METODU.....	29
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>31</b>
4.1. KURŞUN SÜLFÜRÜN (PbS) YAPISAL FAZ DÖNÜŞÜMLERİ...32	
4.1.1. Kurşun Sülfürün (PbS) LDA Yaklaşımıyla Yapısal Faz Dönüşümleri.....	33
4.1.2. Kurşun Sülfürün (PbS) GGA Yaklaşımıyla Yapısal Faz Dönüşümleri.....	38
4.2. KURŞUN SELENYUMUN (PbSe) YAPISAL FAZ DÖNÜŞÜMLERİ.....	44
4.2.1. Kurşun Selenyumun (PbSe) LDA Yaklaşımıyla Yapısal Faz Dönüşümleri.....	45
4.2.2. Kurşun Selenyumun (PbSe) GGA Yaklaşımıyla Yapısal Faz Dönüşümleri.....	49
4.3. KURŞUN TELLERYUMUN (PbTe) YAPISAL FAZ DÖNÜŞÜMLER.....	52

4.3.1. Kurşun Telleryumun (PbTe) LDA Yaklaşımıyla Yapısal	
Faz Dönüşümleri.....	53
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>58</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>60</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>63</b>



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Kristal yapısı.....	4
Şekil 2.2. Wigner-Steitz ilkel hücresi .....	5
Şekil 2.3. NaCl Kristal yapısı.....	6
Şekil 2.4. CsCl Kristal yapısı .....	6
Şekil 2.5. a) Basınç uygulanmadan önceki hacim; b) Basıncıtan uygulandıktan sonraki hacim.....	9
Şekil 2.6. Uzayabilen telin bozulması.....	10
Şekil 2.7. Yer değiştirmenin (u) x'e bağımlılığı a) homojen bozulma, b) homojen olmayan bozulma .....	11
Şekil 2.8. İki-boyutlu bozulma .....	12
Şekil 2.9. İki boyutlu bozulmadaki bozulma ve bileşenleri .....	13
Şekil 2.10. Kenarları zorlanmanın ana eksenlerine paralel olan birim küpün zorlanması .....	16
Şekil 2.11. Etkileşme potansiyel enerjisinin değişimi .....	18
Şekil 2.12. a) Esnek zorlanma için zor-zorlanma eğrisi, b) Plastik zorlanma için zor-zorlanma eğrisi. ....	19
Şekil 2.13. $Ox_1$ eksenine dik olan küp yüzeyi üzerine etki eden zor bileşenleri ve bu zor bileşenlerinin oluşturduğu zorlanmalar. ....	22
Şekil 3.1. Hohenberg-Kohn teoremlerinin şematik gösterimi .....	26
Şekil 4.1. PbS'nin a) 0 GPa'daki NaCl-tipi yapısının, b) 160 GPa'daki CsCl-tipi yapısının birer görüntüsü.....	33
Şekil 4.2. PbS bileşiği için LDA yaklaşımıyla 160 GPa basınç uygulanması halinde örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılardan simülasyon adımına göre değişimi.....	34
Şekil 4.3. PbS bileşiğinin 160 GPa'daki CsCl-tipi yapısının oluşum sürecinde elde edilen ara fazlar. ....	36
Şekil 4.4. PbS bileşiğinin LDA yaklaşımının kullanıldığı durumda oluşan kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim grafiği.....	37

Şekil 4.5. PbS bileşiğinin LDA yaklaşımının kullanıldığı durumda oluşan kararlı fazları için entalpi-basınç grafiği. ....	37
Şekil 4.6. PbS'nin LDA yaklaşımının kullanıldığı durumda basınca bağlı normalize hacim grafiği. ....	38
Şekil 4.7. PbS'nin a) 0 GPa'daki NaCl-tipi yapısının, b) 240 GPa'daki CsCl-tipi yapısının birer görüntüsü. ....	39
Şekil 4.8. PbS bileşiği için GGA yaklaşımıyla 240 GPa basınç altında örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımına göre değişimi. ....	39
Şekil 4.9. PbS bileşiğinin 240 GPa'daki CsCl-tipi yapısının oluşum sürecinde elde edilen ara fazlar. ....	41
Şekil 4.10. PbS bileşiğinin GGA yaklaşımının kullanıldığı durumda oluşan kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim grafiği. ....	42
Şekil 4.11. PbS bileşiğinin GGA yaklaşımının kullanıldığı durumda oluşan kararlı fazları için entalpi-basınç grafiği. ....	43
Şekil 4.12. PbS'nin GGA yaklaşımının kullanıldığı durumda basınca bağlı normalize hacim grafiği. ....	43
Şekil 4.13. PbSe'nin a) 0 GPa'daki NaCl-tipi yapısının, b) 50 GPa'daki CsCl-tipi yapısının birer görüntüsü. ....	45
Şekil 4.14. PbSe bileşiği için LDA yaklaşımıyla 50 GPa basınç uygulanması halinde örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımına göre değişimi. ....	45
Şekil 4.15. PbSe bileşiğinin 50 GPa'daki CsCl-tipi yapısının oluşum sürecinde elde edilen ara fazlar. ....	46
Şekil 4.16. PbSe bileşiğinin LDA yaklaşımının kullanıldığı durumda oluşan kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim grafiği. ....	47
Şekil 4.17. PbSe bileşiğinin LDA yaklaşımının kullanıldığı durumda oluşan kararlı fazları için entalpi-basınç grafiği. ....	48
Şekil 4.18. PbSe'nin LDA yaklaşımının kullanıldığı durumda basınca bağlı normalize hacim grafiği. ....	48
Şekil 4.19. PbSe'nin a) 0 GPa'daki NaCl-tipi yapısının, b) 50 GPa'daki CsCl-tipi yapısının birer görüntüsü. ....	49

Şekil 4.20. PbSe bileşiği için GGA yaklaşımıyla 50 GPa basınç uygulanması halinde örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımına göre değişimi.....	50
Şekil 4.21. PbSe bileşiğinin GGA yaklaşımının kullanıldığı durumda oluşan kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim grafiği.....	50
Şekil 4.22. PbSe bileşiğinin GGA yaklaşımının kullanıldığı durumda oluşan kararlı fazları için entalpi-basınç grafiği.....	51
Şekil 4.23. PbSe'nin GGA yaklaşımının kullanıldığı durumda basınca bağlı normalize hacim grafiği.....	52
Şekil 4.24. PbTe'nin a) 0 GPa'daki NaCl-tipi yapısının, b) 30 GPa'daki CsCl-tipi yapısının birer görüntüsü.....	53
Şekil 4.25. PbTe bileşiği için LDA yaklaşımıyla 30 GPa basınç uygulanması halinde örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımına göre değişimi.....	54
Şekil 4.26. PbTe bileşiğinin 30 GPa'daki CsCl-tipi yapısının oluşum sürecinde elde edilen ara fazlar.....	55
Şekil 4.27. PbTe bileşiğinin LDA yaklaşımının kullanıldığı durumda oluşan kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim grafiği.....	56
Şekil 4.28. PbTe bileşiğinin LDA yaklaşımının kullanıldığı durumda oluşan kararlı fazları için entalpi-basınç grafiği.....	57
Şekil 4.29. PbTe'nin LDA yaklaşımının kullanıldığı durumda basınca bağlı normalize hacim grafiği.....	57

## TABLolar DİZİNİ

### Sayfa

Tablo 4.1. PbS'nin $Fm\bar{3}m$ ve $Pm\bar{3}m$ fazları için elde edilen örgü parametreleri, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türev değerleri.....	33
Tablo 4.2. PbS'nin 160 GPa da oluşan ara fazları. ....	35
Tablo 4.3. PbS bileşiminin 240 GPa'daki $Pm\bar{3}m$ uzay grubunun oluşum sırası ...	40
Tablo 4.4. PbSe'nin $Fm\bar{3}m$ ve $Pm\bar{3}m$ fazları için elde edilen örgü parametreleri, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türev değerleri.....	44
Tablo 4.5. PbTe'nin $Fm\bar{3}m$ ve $Pm\bar{3}m$ fazları için elde edilen örgü parametreleri, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türev değerleri.....	53

## 1.GİRİŞ

Yapısal faz dönüşümleri, sıcaklık ya da basınç etkisiyle doğada kendiliğinden gerçekleşen ya da laboratuvar ortamında gerçekleştirilebilen olaylardır. Katıhal fiziğinde, farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip yeni fazların keşfi oldukça önemlidir. Yüksek sıcaklık, genellikle düzensizliğe ve materyallerin erimesine neden olurken basıncın artması, hacmin azalmasına neden olduğundan yeni kristal yapıların oluşmasına yol açar.

Basınç ve sıcaklık etkisi altındaki malzemelerin yapıları ve farklı kristal yapılar arasındaki yapısal faz dönüşüm mekanizmaları, malzeme endüstrisi ve akademik araştırmalar için oldukça önemlidir. Bir malzemeye basınç uygulandığında sadece o malzemenin yapısı etkilenmekle kalmaz aynı zamanda malzemenin denge bağ uzunlukları ve elektronik özellikleri de değişebilir[1].

Kurşun kalkojenler, dar yasak enerji aralıklarına sahip olup  $PbX$  şeklinde ifade edilen bileşik ailesini oluşturur. Bu çalışmada  $PbX$  ifadesindeki X, IV. Grup elementleri olan kükürt (S), Selenyum (Se) ve Telleryum (Te) elementlerini temsil eder.

Genel olarak, belirli bir aileye ait bileşikler, diğer yarı-iletkenlere (II-VI) göre bir dizi elektronik yapı düzensizliği sergiler. Bununla birlikte, yarı-iletkenlerde enerji aralıklarının basınç ve sıcaklığa bağlılığının araştırılması son yıllarda birçok çalışmaya konu olmuştur.

Bu malzemelerin özelliklerini anlayabilmek için birçok deneysel ve teorik çalışma yapılmıştır[1-8].  $PbX$  bileşikleri, çevresel koşullarda NaCl-tipi yapıda kristalleşir ve yüksek basınç altında CsCl-tipi yapıya dönüşür[9-11].

IV-VI grubu yarı-iletkenler (kurşun kalkojenler) yüksek taşıma hareketlilikleri, yüksek dielektrik sabitleri ve dar band aralıkları gibi olağan dışı elektronik ve yapısal özelliklerinden dolayı yoğun çalışma alanıdır. IR aygıtları, diyot lazerleri, fotoresistör ve termovoltajik enerji dönüştürücüleri alanında yaygın olarak kullanılmaktadır[4-8,10,11].

Y. Bencherif ve arkadaşları kurşun kalkojenler için yapmış oldukları teorik çalışmalarında yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) altında genelleştirilmiş gradyent

(GGA) yaklaşımı kullanarak PbS, PbSe, PbTe materyallerinin sırası ile 25.3 GPa, 18.7 GPa ve 15.43 GPa basınç altında CsCl-tipi yapısına faz dönüşümüne uğradığını gözlemişlerdir [10].

P. Bhambhani ve arkadaşları teorik olarak yaptıkları çalışmalarında GGA ve LDA yaklaşımlarıyla PbSe'nin yapısal parametreleri ve faz dönüşümünü şu şekilde elde etmişlerdir. PbSe'nin GGA yaklaşımıyla çevresel koşullardaki NaCl-tipi yapısından CsCl-tipi yapısına geçişinin entalpi sonuçlarına göre 16.39 GPa ve LDA yaklaşımına göre ise 18.25 GPa'da gözlemlendiğini rapor etmişlerdir[11].

P. Bhambhani ve arkadaşları teorik çalışmalarında PbS için LDA yaklaşımı ile entalpi sonuçlarına göre bu malzemenin NaCl-tipi yapısından CsCl-tipi yapısına geçişini yaklaşık değerle 22.8 GPa olarak gözlemişlerdir[12].

Li Yanchun ve arkadaşları deneysel çalışmalarında kurşun kalkojenlerin bileşik ailesinden olan PbTe için başlangıç fazı NaCl-tipi yapıdan yüksek basınç fazı CsCl-tipi yapıya geçişin 18.4 GPa olduğunu rapor etmişlerdir. Bu yapı 50.7 GPa'ya kadar kararlı olarak devam etmiştir[13].



## 2. TEMEL TEORİK BİLGİLER

### 2.1. KRİSTAL YAPILAR

Bir katı, düzgün şekilli ve sürekli bir cisim olarak ele alınabilir. Bazı katılar atom ya da atom gruplarının oluşturduğu temel birimlerin düzenli tekrarı sonucu oluşur. Bu temel birimler, katının içinde rastgele dağılmamış olup birbirlerine göre oldukça düzenli konumlarda bulunurlar.

Bir atom ya da atom grubunun uzayda sonsuza kadar bir düzen içinde bulunduğu katı cisme **kristal** denir. Bir başka deyişle; kristal, atomların veya atom gruplarının üç boyutlu uzaydaki periyodik bir dizilişidir. Bazı katılardaki atomlar rastgele yerleşmiş olabilirler, bu katılar kristal yapıya sahip değildirler. Bunlara **amorft katılar** denir. Cam, plastik, odun ve bunun gibi maddeler amorf katılara örnek olarak gösterilebilir.

Üç boyutlu bir kristalin örgüsü  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlanabilir. Buna göre, atomların dizilişi  $\vec{r}$  konumlu bir yerde nasıl ise,

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.1)$$

ile ifade edilebilen  $\vec{r}'$  konumlu bir yerde de aynı olur. Bu ifadedeki  $n_1, n_2$  ve  $n_3$  katsayıları her tam sayı değerini alabilen üç değişkendir. (2.1) eşitliği ile tanımlanan  $\vec{r}'$  noktaları kümesine **örgü** denir. Kristali örgü ve baz gibi iki ayrı terimin toplamı şeklinde düşünebiliriz. Sembolik olarak;

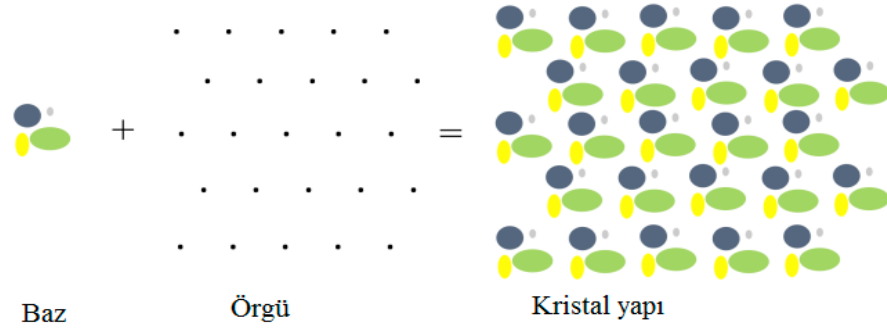
Baz + Örgü = Kristal Yapı

eşitliği yazılabilir (Şek. 2.1).

Örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna **baz** denir. Bazın uzayda sonsuza kadar ötelenmesi ile **kristal** oluşur. Ötelenme, kristallerin önemli bir özelliğidir. Üç boyutlu uzaydaki bir örgü öteleme işlemi,

$$\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.2)$$

ile gösterilen genel bir kristal öteleme vektörü ile tanımlanabilir ve örgü üzerindeki herhangi iki nokta bu tür vektörle birbiri üzerine ötelenebilir.



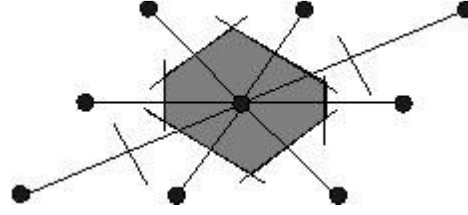
**Şekil 2.1.** Kristal Yapı [14]

Atomların dizilişi herhangi iki  $\vec{r}$  ve  $\vec{r}'$  noktasından bakıldığında, aynı olacak şekilde  $n_1, n_2, n_3$  tamsayı üçlüsü her zaman bulunabiliyorsa  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  vektörlerine **ilkel öteleme vektörleri** denir. Kristalin yapıtaşı olabilecek en küçük hücre bu ilkel öteleme vektörleriyle oluşturulur.  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  ilkel eksenleri ile tanımlanan paralelkenar prizmaya **ilkel hücre** adı verilir. İlkel hücre, kristal öteleme işlemini tekrarlamak suretiyle tüm uzayı dolduran iki boyutta en küçük alanlı ve üç boyutta en küçük hacimli hücredir. Eksenleri  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  olan bir paralelkenar prizmanın hacmi, vektör analizinden bilindiği gibi,

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

şeklinde ifade edilebilir.

Ters örgüde seçilen ilkel hücreye Wigner-Seitz hücresi denir. Bu hücre, orijine göre simetriktir ve iki boyutlu ters örgü için mümkün olan en küçük alanlı hücredir. Düzlemde böyle bir ilkel hücreyi kurmak için, merkez olarak bir örgü noktası seçilir ve bu noktadan öteki en yakın diğer örgü noktalarına birer doğru çizilir. Bu doğruların orta dikmeleri olan doğrular çizilir ve böylece oluşan en küçük alanlı bölge Wigner-Seitz ilkel hücresi olur [15].



Şekil 2.2. Wigner-Seitz ilkel hücresi [15]

## 2.2. BASİT KRİSTAL YAPILAR

### 2.2.1. Sodyum Klorür (NaCl) Kristal Yapısı

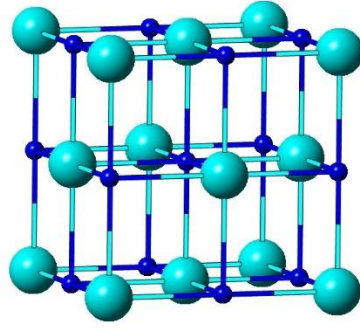
Sodyum klorür kristalinin yapısı, şekil 2.3.'te görülmektedir. Bu yapının bravais örgüsü yüzey merkezli kübik (fcc)'dir. Bu kübik yapının köşelerinde ve her bir yüzey merkezinde örgü noktası vardır. Doluluk oranına köşelerdeki her bir örgü noktasından 1/8, yüzey merkezlerindeki her bir örgü noktasından ise 1/2 oranında atom katkısı gelir.

Sodyum klorür kristalinin bazı, bir  $\text{Na}^+$  ve bir  $\text{Cl}^-$  iyonundan oluşur. Bu yapının uzay grubu  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  (No:225) olup bu yapıya örnek olarak LiH, MgO, MnO, NaCl, AgBr, PbS, KCl, KBr, CeSe, DyAs, GdN, BaS, PrBi, NaBr, LaP, UC, YN, YbO, ZrO kristallerinin çevresel koşullardaki yapıları verilebilir. Bu yapıda her ilkel küpte dört tane NaCl birimi olup Na ve Cl atomların konumları,

Na  $\longrightarrow$   $(1/2, 1/2, 1/2); (0,0,1/2); (0,1/2,0); (1/2,0,0)$

Cl  $\longrightarrow$   $(0,0,0); (1/2, 1/2, 0); (1/2,0,1/2); (0,1/2,1/2)$

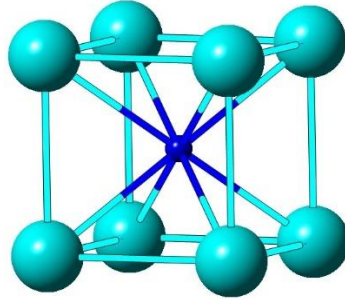
olarak verilir. Bu kristal yapıda her bir sodyum iyonu 6 tane klor iyonu ile ve her bir klor iyonu 6 tane sodyum iyonu ile çevrilidir.



Şekil 2.3. NaCl Kristal yapısı (Crystal Maker)

### 2.2.2. Sezyum Klorür (CsCl) Kristal Yapısı

Sezyum klorür kristalinin yapısı Şekil 2.4.'de görülmektedir. Bu yapı, iki farklı basit kübik yapının iç içe girmiş hali olarak düşünülebilir. Basit kübik yapılardan biri diğerinin cisim merkezinden başlar. Şekil 2.4.'deki gibi bazı oluşturan atomlardan Cs atomu (0, 0, 0) da bulunurken Cl atomları (1/2, 1/2, 1/2) de yer almaktadır. Bu durumda her bir atomun en yakın sekiz komşusu bulunmaktadır.



Şekil 2.4. CsCl Kristal yapısı (Crystal Maker)

CsCl kristalinin uzay grubu  $Pm\bar{3}m$  (No:221)'dir ve yapıya örnek olarak CsBr, AgZn, AlRu, BeCu, CeMg, RbCl kristallerinin çevresel koşullardaki yapıları verilebilir.

### 2.3.YAPISAL FAZ DÖNÜŞÜMLERİ

Belirli bir basınç ya da sıcaklık altında bütün kristal tipleri faz dönüşümüne uğrayabilir. Homojen bir kristalin başka bir homojen kristale dönüşmesi sırasında fiziksel ve kimyasal anlamda değişiklikler olabilir. Bu tür dönüşümlere **homojen dönüşümler** denir. Bir kristal kırılır veya farklı homojen bileşenlerine ayrılırsa dönüşüm **heterojen faz dönüşümü** olarak adlandırılır[16]. Bu çalışmada homojen faz dönüşümleriyle ilgilenilecektir.

İlgilendiğimiz faz dönüşümleri, öncelikle başlangıç fazı ve dönüşümden sonraki faz ile ilgili olacaktır. Faz dönüşümü süreci, dönüşümden sonra farklı bir doğa sergileyebilecek yeni bir faz oluşturabilmek için atomların yeniden düzenlenmesinden oluşur. Daha ileri araştırmaların amacı, faz dönüşümü olayının atomik boyutta daha incelikli olarak değerlendirmesini araştırmaktır.

Öncelikle makroskobik özelliklerdeki düzensiz değişikliklerden kaynaklanan faz dönüşümlerini dikkate alalım. Bir faz dönüşümü, çoğu zaman görsel ya da mikroskobik boyutta bir kristalin iç düzenindeki değişiklikler ve krak oluşumunun sonucu olarak incelenebilir.

Doğadaki sistemlerin tümü, her zaman kararlı bir yapıda olmak ister ve bunun için de enerjilerinin en az olması gerekir. Sabit sıcaklık ve sabit basınç altındaki bir sistemin kararlılığı serbest entalpi fonksiyoneli ile belirlenebilir. Evrensel entropi değişimi dikkate alındığında

$$-TdS_{evr.} = dH - TdS \quad (2.4)$$

eşitliği yazılabilir. Bu eşitlik, sıcaklık sabit olduğunda  $dT=0$  olduğundan

$$-TdS_{evr.} = dH - d(TS) = d(H - TS) = dG \quad (2.5)$$

şekline dönüşür. Sistem, olası en düşük Gibbs serbest enerjisine ulaştığında kararlı bir yapıya kavuşur ve dengede kalır. Bu durumda  $dG=0$  olur. Entalpinin

$$H = E + PV \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilmesi durumunda Gibbs serbest enerjisi için

$$G = E + PV - TS \quad (2.7)$$

ifadesine ulaşılır[17].

Gibbs serbest enerjisi, aralarında geçiş olan iki faz için ayrı ayrı hesaplandığında yapısal faz geçişleri tespit edilebilir. Teorik hesaplamalar mutlak sıfır sıcaklığı (0 K) civarında yapıldığında (2.7) eşitliğine göre Gibbs serbest enerjisi  $G = E + PV = H$  şeklinde entalpiye eşit olarak alınabilir. Kristallerin kararlı yapıları, sıfırdan büyük basınçlar için entalpilerinin en küçük olduğu durumlarda elde edilir. Faz geçişi gözlenen basınç değeri için iki fazın entalpileri birbirine eşit olur.

Sistemin içerdiği enerji ile hacim değişikliği basınçla ilişkilidir ve bu durumda basınç,

$$P = - \frac{dE_{tot}}{dV} \quad (2.8)$$

şeklinde ifade edilebilir. Sistem basınç altında bir faz geçişine maruz kalırsa, bu durumda  $G_1$  ve  $G_2$  birbirlerine eşit olacağından;

$$\Delta G = G_1 - G_2 = 0 \quad (2.9)$$

ifadesi yazılabilir. Dolayısıyla sistemin değişen entalpisi de

$$\Delta H = H_1 - H_2 = 0 \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Yapısal faz geçişleri, termodinamik olarak Ehrenfest tarafından verilen sınıflandırmaya göre yapılır. Faz geçişleri için Ehrenfest tarafından bir sınıflandırma yapılmıştır. Buna göre; Gibbs serbest enerjisinin 1. türevlerinde değişiklik olursa 1. dereceden geçiş, 2. türevlerinde değişiklik olursa 2. dereceden geçiş olacaktır. Gibbs serbest enerjisinin 1. türevleri,

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -S \quad \text{ve} \quad \left(\frac{dG}{dP}\right)_T = V \quad (2.11)$$

şeklinindedir. İfadelerden anlaşılacağı gibi 1. derece geçişlerde entropide ve hacimde süreksizlik görülür[18].

### 2.3.1. Bulk Modülü

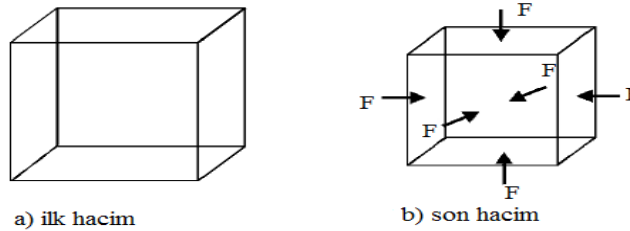
Bir cisme etkiyen dış kuvvetlerin cismin bütün yüzeylerine dik açılarda etkiğini ve cismin bütün yüzeylerine düzgün olarak dağıldığını kabul edelim. Bu tür bir etki altında kalan bir cismin hacmi değişir fakat şekli aynı kalır. Hacim zoru, yüzeye dik olan  $F$  kuvvetinin büyüklüğünün, yüzeyin  $A$  alanına oranı olarak tanımlanır. Cisim üzerindeki basınç  $\Delta P = \Delta F/A$  değeri kadar değişirse, cisim  $\Delta V$  hacim değişimine uğrar. Hacim zorlanması, hacimdeki  $\Delta V$  değişiminin başlangıçtaki  $V_i$  hacmine bölümüne eşittir. Hacim zorlanması başına hacim zoru **bulk modülü** olarak tanımlanır ve

$$B = \frac{\text{hacim zoru}}{\text{hacim zorlanması}} = -\frac{F/A}{\Delta V/V_i} = -\frac{\Delta P}{\Delta V/V_i} \quad (2.12)$$

eşitliği ile ifade edilebilir. Buradaki eksi işareti hacimdeki küçülmeyi anlatmak için kullanılmıştır. Bu şekilde  $B$ 'nin pozitif olarak ifade edilmesi de sağlanmış olur.

Basınç artışı (artı  $\Delta P$ ), hacim küçülmesine (eksi  $\Delta V$ ) neden olurken basınç küçülmesi (eksi  $\Delta P$ ), hacim büyümesine (artı  $\Delta V$ ) sebebiyet verir[19].

Hidrostatik zorlanma basıncı, katının hacminin artırılmasına ya da azaltılmasına bağlı olarak negatif ya da pozitif olabilir. Bulk modülünün tersi maddenin **sıkıştırılabilirliği** olarak bilinir[20].



**Şekil 2.5.** a) Basınç uygulanmadan önceki hacim; b) Basınçtan uygulandıktan sonraki hacim[20]

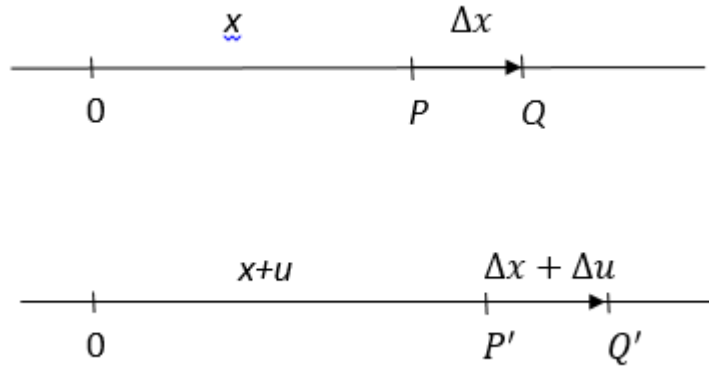
## 2.4. BOZULMA

Fizik problemlerinin bazılarında maddenin atomlu yapısı göz ardı edilerek bu yapı yerine sürekli bir matematiksel model dikkate alınır. Sürekli bir ortam olarak görünen katı cisimlerin mekaniği esneklik teorisinin konusudur.

Uygulanan kuvvetlerin etkisi altında sürekli bir cisimdeki noktaların gerçek konumlarının yanında bağıl konumları da değişir. Bu bağıl değişmelerin sonucunda cismin şeklinde ve hacminde değişiklik olur. Cisimdeki noktaların konumlarındaki değişmeye **bozulma**, cismin noktalarının bağıl konumlarında meydana gelen değişmeye ise **zorlanma** denir. Bozulan cismin ise zorlandığı söylenir[21].

### 2.4.1. Bir Boyutlu Bozulma

Uzayabilen bir telin bir ucunu orijinde seçerek teli gerelim. Şekil 2.6.'da görüldüğü gibi bu gerilme sonucunda telin üzerindeki bir  $P$  noktası  $P'$  noktasına gider.

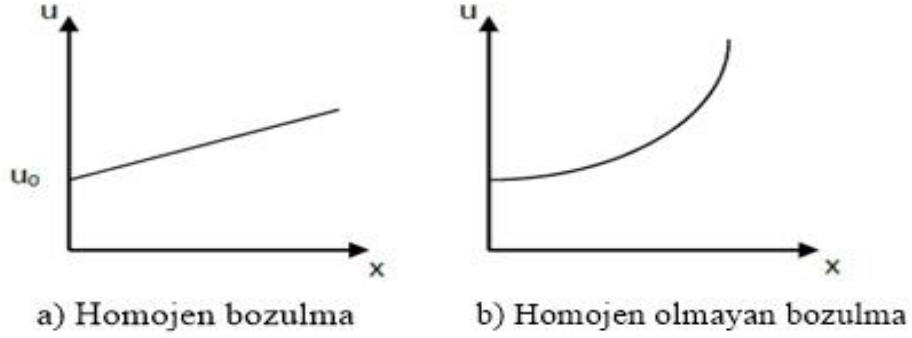


Şekil 2.6. Uzayabilen bir telin bozulması

$\overline{OP} = x$  ve  $\overline{OP'} = x + u$  olsun.  $u$  yer değiştirmesi  $x$ 'e bağlı olup  $x$ 'e göre doğrusal ve doğrusal olmayan değişimleri şekil 2.7'de görülmektedir. Yer değiştirme



$x$ 'in lineer bir fonksiyonu olduğunda bozulma **homojen bozulma** olarak adlandırılır. Lineerliğin bozulduğu daha genel bir bozulmaya **homojen olmayan bozulma** denir.



**Şekil 2.7.** Yer değiştirmenin ( $\vec{u}$ )  $x$ 'e bağımlılığı a) homojen bozulma, b) homojen olmayan bozulma

Tel gerilmeden önce, tel üzerinde birbirine yakın olarak seçilen  $P$  ve  $Q$  noktaları arasındaki uzaklık  $\overline{PQ} = \Delta x$  olsun. Gerilme sonucunda  $P$  noktası  $P'$  noktasına,  $Q$  noktası  $Q'$  noktasına hareket eder ve  $\overline{P'Q'} = \Delta x + \Delta u$  olur. Tel gerilmeden önceki  $\overline{PQ}$  elamanının bozulması veya birim uzunluk başına uzama miktarı[22],

$$\frac{\text{ilk uzunluktaki değişme}}{\text{ilk uzunluk}} = \frac{\overline{P'Q'} - \overline{PQ}}{\overline{PQ}} = \frac{\Delta u}{\Delta x} \quad (2.13)$$

şeklinde yazılabilir ve  $P$  noktasındaki bozulma,

$$e = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta u}{\Delta x} = \frac{du}{dx} \quad (2.14)$$

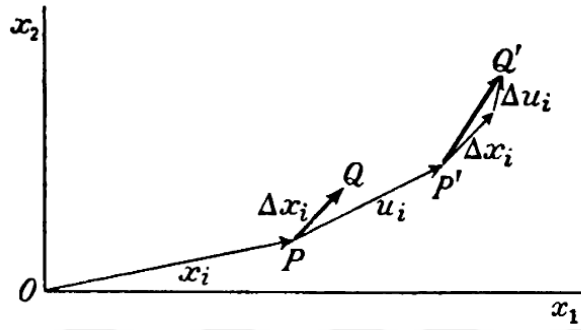
olarak ifade edilebilir. Herhangi bir noktadaki bozulma, yer değiştirmenin  $x$ 'e bağlı grafiğinde o noktaya çizilen teğetin eğimi ile bulunabilir. Homojen bozulma için  $e = \frac{du}{dx}$  sabit olup  $du = e dx$  ifadesinin integrali alınarak,

$$u = u_0 + ex \quad (2.15)$$

yer değiştirmesi elde edilir. Bu ifadedeki  $u_0$  koordinat başlangıcındaki noktanın yer değiştirmesini gösterir.

#### 2.4.2. İki Boyutlu Bozulma

Genişleyebilen bir düzlem tabakasındaki bozulmanın nasıl olduğunu inceleyelim. Uzayda sabit bir başlangıç noktası seçelim ve verilen bir düzlem parçasındaki noktaların konumlarının nasıl değiştiğine bakalım.



Şekil 2.8. İki-boyutlu bozulma [18]

Bozulmadan önce, uzayda sabit eksnelere göre koordinatları  $(x_1, x_2)$  olan bir  $P$  noktası, bozulmadan sonra koordinatları  $(x_1 + u_1, x_2 + u_2)$  olan  $P'$  noktasına hareket eder. Şekil 2.8'deki  $u_i$  vektörü,  $P$  noktasının yer değiştirmesini göstermektedir. Bu yer değiştirme sonucu oluşan bozulma bileşenleri,

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}, \quad (i,j=1,2) \quad (2.16)$$

şeklinde tanımlanabilir. Buradaki  $e_{ij}$  bileşenlerinin tamamı boyutsuz ve 1'den kktr. Bozulmadan sonra  $Q$  noktası  $Q'$  noktasına gitmiş olsun, buna bağlı olarak  $\overline{P'Q'}$  vektörü  $[\Delta x_i] + [\Delta u_i]$  şeklinde ifade edilebilir.  $[\Delta u_i]$  vektörü, bozulmaya uğramadan önce  $[\Delta x_i]$  mesafesinde bulunan  $P$  ve  $Q$  noktaları arasında bozulma sonucu meydana gelen yer değiştirmeyi temsil eder.  $[u_i]$  yer değiştirme vektörleri  $[x_i]$  konumlarının fonksiyonu olduğundan[22],

$$\Delta u_1 = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \Delta x_2 \quad (2.17)$$

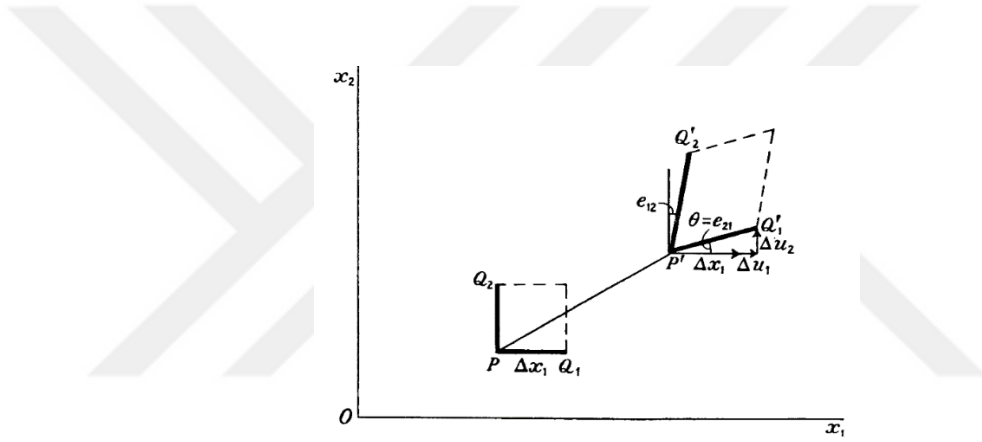
$$\Delta u_2 = \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \Delta x_2 \quad (2.18)$$

veya özetle,

$$\Delta u_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \Delta x_j = e_{ij} \Delta x_j \quad (2.19)$$

eşitliği yazılabilir. Burada  $[\Delta u_i]$  ve  $[\Delta x_i]$  nicelikleri vektör olduğu için  $[e_{ij}]$  bir tensördür. Bu tensöre **bozulma tensörü** denir.

$[\Delta x_i]$  vektörünü  $\overrightarrow{PQ_1}$  ve  $\overrightarrow{PQ_2}$  bileşenlerine ayırılım (Şek. 2.9) ve  $P$  noktasına yerleştirilen paralel kenarın nasıl bozulduğunu inceleyelim.



Şekil 2.9. İki boyutlu bozulmadaki bozulma ve bileşenleri [18]

$\overrightarrow{PQ_1}$  için  $\Delta x_2 = 0$ 'dır. Bu durumda (2.19) eşitlikleri,

$$\Delta u_1 = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \Delta x_1 = e_{11} \Delta x_1 \quad (2.20)$$

$$\Delta u_2 = \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \Delta x_1 = e_{21} \Delta x_1 \quad (2.21)$$

şeklinde ifade edilebilir. (2.20) eşitliğinden,

$$\frac{\Delta u_1}{\Delta x_1} = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} = e_{11} \quad (2.22)$$

ifadesi yazılabilir. Bu ifadedeki  $e_{11}$ ,  $Ox_1$  eksenini boyunca  $\overrightarrow{PQ_1}$ 'in birim uzunluğu başına uzama miktarının bir ölçüsüdür.

$e_{21}$ ,  $\overrightarrow{PQ_1}$  vektörünün saat dönüş yönünün tersi yönünde dönmesinin bir ölçüsü olup şekil 2.9'dan dönme açısı hesaplanabilir. Şekil 2.9'dan

$$\tan(\theta) = \frac{\Delta u_2}{\Delta x_1 + \Delta u_1} \quad (2.23)$$

olarak yazılabilir.  $\Delta u_1$  ve  $\Delta u_2$ ,  $\Delta x_i$  ile karşılaştırıldığında küçük olduklarından (2.23) eşitliğinden,

$$\tan\theta \cong \theta \cong \frac{\Delta u_2}{\Delta x_1} \cong e_{21} \quad (2.24)$$

şeklinde yazılabilir. (2.24) ifadesindeki  $\theta$ ,  $\overrightarrow{PQ_1}$  vektörünün saatin tersi yönünde  $\overrightarrow{PQ_2}$  vektörüne doğru dönme açısını göstermektedir.  $\overrightarrow{PQ_2}$  vektörü için  $\Delta x_1 = 0$ 'dır. Bu durumda (2.19) eşitlikleri,

$$\Delta u_1 = \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \Delta x_2 = e_{12} \Delta x_2 \quad (2.25)$$

$$\Delta u_2 = \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \Delta x_2 = e_{22} \Delta x_2 \quad (2.26)$$

şekline dönüşür. Yukarıda anlatılanlara uygun olarak;  $e_{12}$  için  $\overrightarrow{PQ_2}$  vektörünün saat yönünde  $\overrightarrow{PQ_1}$  vektörüne doğru dönmesinin bir ölçüsü olduğu ve  $e_{22}$  için  $\overrightarrow{PQ_2}$  vektörünün  $Ox_2$  doğrultusunda birim uzunluk başına uzama miktarı olduğu yorumları yapılabilir[22].

#### 2.4.3. İki Boyutlu Homojen Bozulma

$e_{ij}$  bileşenlerinin hepsi sabit olduğunda yer değiştirme ifadesi,

$$u_i = (u_0)_i + e_{ij}x_j \quad (i,j=1,2) \quad (2.27)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $(u_0)_i$  koordinat başlangıcındaki noktanın yer değiştirmesini gösterir. Bozulma öncesi tabaka üzerinde bir  $f(x_1, x_2) = 0$  eğrisi çizilirse bu eğrinin denklemi, bozulma sonrası  $f(x'_1, x'_2) = 0$  şekline gelir. Burada  $x'_i$ ,

$$x'_i = x_i + u_i = (u_0)_i + x_i + e_{ij}x_j \quad (i,j=1,2) \quad (2.28)$$

şeklinde olup (2.28) eşitliği doğrusal bir ifadedir. Bu ifadeden aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir.

- 1- Dönüşümden önceki bir doğru, dönüşümden sonra da doğrudur.
- 2- Paralel doğrular dönüşümden sonrada paralel kalırlar.
- 3- Aynı doğrultuda çizilen bütün doğrular, dönüşüm sırasında aynı oranda uzar veya kısalırlar.
- 4- Bir elips dönüşümden sonra farklı bir elipse dönüşür. Özel olarak bir çember dönüşümünden sonra elips haline gelir[21].

#### 2.4.4. Üç Boyutlu Bozulma

Üç boyutlu bozulmayı tanımlamak için, bir ve iki boyutlu bozulma konularındaki yöntemler kullanılarak benzer tanımlar yapılabilir. Cisimde  $x_i$  konumuna bağlı olarak  $u_i$  yer değiştirmesinin değişimi, dokuz tensör bileşenini tanımlamak için kullanılabilir. (2.16) eşitliğine benzer şekilde,

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (i,j=1,2,3) \quad (2.29)$$

ifadesi yazılabilir. Burada  $e_{ij}$  üç boyutlu bozulma tensörünün bileşenleridir ve bu bileşenlerin geometrik yorumları aşağıdaki gibi ifade edilebilir[22]:

- 1-  $e_{11}, e_{22}, e_{33}$  sırasıyla  $Ox_1, Ox_2, Ox_3$  eksenlerine paralel birim uzunluk başına uzama miktarlarını gösterir.
- 2-  $e_{12}, Ox_2$  eksenine paralel bir doğrunun  $Ox_1$  eksenine doğru  $Ox_3$  eksenini etrafında dönmesini ifade eder.
- 3-  $e_{21}, Ox_1$  eksenine paralel bir doğrunun  $Ox_2$  eksenine doğru  $Ox_3$  eksenini etrafında dönmesini temsil eder.

4-  $e_{31}$ ,  $Ox_1$  eksenine paralel bir doğrunun  $Ox_3$  eksenine doğru  $Ox_2$  eksenini etrafında dönmesini temsil eder.

5-  $e_{13}$ ,  $Ox_3$  eksenine paralel bir doğrunun  $Ox_1$  eksenine doğru  $Ox_2$  eksenini etrafında dönmesini temsil eder.

#### 2.4.5. Üç Boyutlu Homojen Bozulma

Bozulma homojen olduğunda  $e_{ij}$  bozulma bileşenlerinin hepsi sabittir ve bu durumda yer değiştirme,

$$u_i = (u_0)_i + e_{ij}x_j \quad (i,j=1,2,3) \quad (2.30)$$

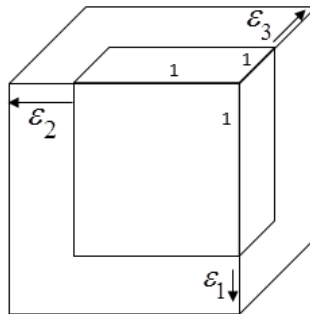
şeklinde yazılabilir. Burada  $(\vec{u}_0)_i$ , koordinat başlangıcındaki noktanın yer değiştirmesini temsil eder. (2.30) eşitliğindeki  $e_{ij}$  yerine, bunun  $\varepsilon_{ij}$  zorlanması ve  $w_{ij}$  katı cisim dönmesi cinsinden ifadesi yazılırsa,

$$u_i = (u_0)_i + \varepsilon_{ij}x_j + w_{ij}x_j \quad (i,j=1,2,3) \quad (2.31)$$

eşitliği elde edilir. Zorlanma tensörü simetrik olduğundan ana eksenlerine göre ifade edilebilir ve kesme bileşenleri sıfır olur. Bu tensör[22],

$$[\varepsilon_{ij}] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{bmatrix} \quad (2.32)$$

şeklinde gösterilebilir. Burada  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$  ana zorlanmalarının geometrik olarak ne ifade ettiği, kenarları zorlanmanın ana eksenlerine paralel olacak şekilde çizilen birim küb üzerinde inceleyelim.



**Şekil 2.10.** Kenarları zorlanmanın ana eksenlerine paralel olan birim kübün zorlanması[18].

Zorlanma sonucunda, birim kübün kenarları arasındaki dik açılar korunmakta ve kenar uzunlukları sırasıyla;  $(1+\varepsilon_1)$ ,  $(1+\varepsilon_2)$ ,  $(1+\varepsilon_3)$  şekline dönüşmektedir. Şekil 2.10'daki birim kübün hacminde zorlanma sonucu meydana gelen  $\Delta V$  değişmesi **dilatasyon** olarak adlandırılır.  $\varepsilon_i$  zorlanma bileşenleri birden çok küçük olduğundan dilatasyon ifadesi,

$$\Delta V = V_{son} - V_{ilk} = (1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2)(1 + \varepsilon_3) - 1 \cong \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \quad (2.33)$$

şeklinde yazılabilir.  $\Delta V$ , eksenlerin ortogonal dönüşüm altında değişmez kalır.

## 2.5. ESNEKLİK

Esneklik teorisi ile elektromanyetik teori birbirlerine paralel olarak gelişmiş olduğundan bu iki teori arasında büyük bir benzerlik vardır. Bazı katı cisimler kesin olarak rijit olmadıkları için yeterli büyüklükte bir kuvvet uygulandığında bu cisimlerin büyüklükleri ve şekli değişebilir. Değişime sebep olan kuvvet ortadan kaldırıldığında cisim eski haline dönemeyebilir. Bu tür değişikliklere **plastik bozulma** denir. Uygulanan kuvvet cismi eski haline dönmesine sebep olmayacak kadar büyük olmadığında cisim eski haline geri döner. Bu durum **esneklik** olarak tanımlanır.

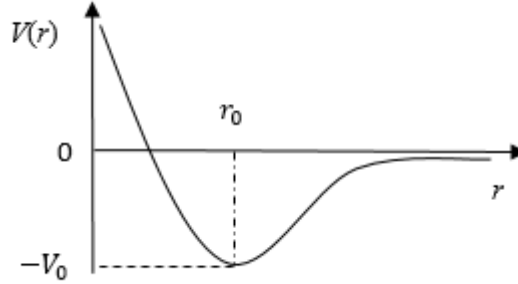
### 2.5.1. Bir Boyutlu Hooke Yasası

Bir boyutlu zorun etkisi altında olan katı cisim uzar veya kısalır. Zor, esneklik sınırını aşmayacak büyüklükte olduğunda, zor ortadan kalktığında cisim eski haline geri döner. Bu durumda zorlanma tersinirdir. Yeteri kadar küçük zorlar için zorlanmanın büyüklüğü, etkisi altında kaldığı zorun büyüklüğü ile doğru orantılıdır[21].

Esneklik bakımından izotropik olan bir tele bir eksenli  $\sigma$  **germe zoru** uygulanırsa, hooke yasasına uygun olarak telin doğrultusu boyunca bir  $\varepsilon$  **zorlanması** oluşur. Bu durum,

$$\varepsilon = S \sigma \quad \text{ya da} \quad \sigma = C \varepsilon \quad (2.34)$$

eşitlikleri ile ifade edilir. Burada S ile C katsayıları sırası ile yumuşaklık ve sertlik sabitleridir. İki atomun etkileşmesinden doğan bir boyutlu model potansiyel enerjinin atomlar arasındaki  $r$  uzaklığına bağlı olarak değişimi şekil 2.11’de görülmektedir[22].



**Şekil 2.11.** Etkileşme potansiyel enerjisinin değişimi.

Bir boyutlu bir kristale  $r$  eksenini doğrultusunda  $F$  kuvveti uygulandığında atomlar arası mesafedeki değişim  $\vec{u} = \vec{r} - \vec{r}_0$  kadar olsun. Bu durumda  $U(\vec{r})$  potansiyel enerjisi  $\vec{u}$ 'ya bağlı olarak değişir. Bu değişim incelemek için  $U(\vec{r})$  potansiyel enerji fonksiyonu  $\vec{r} - \vec{r}_0$  civarında Taylor serisine açılabilir:

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r}_0) + (\vec{r} - \vec{r}_0) \left( \frac{dU(\vec{r})}{d\vec{r}} \right)_{\vec{r}=\vec{r}_0} + \frac{(\vec{r}-\vec{r}_0)^2}{2!} \left( \frac{d^2U(\vec{r})}{d\vec{r}^2} \right)_{\vec{r}=\vec{r}_0} + \dots \quad (2.35)$$

Bu eşitlikte  $\vec{r} - \vec{r}_0$  yerine  $\vec{u}$  yazılırsa;

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r}_0) + \vec{u} \left( \frac{dU(\vec{r})}{d\vec{r}} \right)_{\vec{r}=\vec{r}_0} + \frac{\vec{u}^2}{2!} \left( \frac{d^2U(\vec{r})}{d\vec{r}^2} \right)_{\vec{r}=\vec{r}_0} + \dots \quad (2.36)$$

ifadesi elde edilir. Bu denklemde  $\left( \frac{dU(\vec{r})}{d\vec{r}} \right)_{\vec{r}=\vec{r}_0}$  terimi, şekil 2.11’deki eğrinin  $\vec{r} = \vec{r}_0$  noktasındaki teğetinin eğimine eşit olduğundan sıfırdır.  $\vec{u}$ , çok küçük olduğundan  $\vec{u}^2$  ve  $\vec{u}^3$ ’den daha yüksek mertebeli terimler ihmal edilebilir. Bu durumda (2.36) eşitliği,

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r}_0) + \frac{\vec{u}^2}{2!} \left( \frac{d^2U(\vec{r})}{d\vec{r}^2} \right)_{\vec{r}=\vec{r}_0} \quad (2.37)$$

şekline gelir. Bileşke kuvvet potansiyel enerjinin negatif gradyentine eşit olduğundan

$$F = -\frac{dU(\vec{r})}{d\vec{r}} = -\frac{d}{d\vec{r}} \left\{ U(\vec{r}_0) + \frac{\vec{u}^2}{2!} \left( \frac{d^2U(\vec{r})}{d\vec{r}^2} \right)_{\vec{r}=\vec{r}_0} \right\} = -\vec{u} \left( \frac{d^2U(\vec{r})}{d\vec{r}^2} \right)_{\vec{r}=\vec{r}_0} \quad (2.38)$$



şeklinde ifade edilebilir. Bu ifade,  $\left(\frac{dU(\vec{r})}{d\vec{r}}\right)_{\vec{r}=\vec{r}_0} = 0$  olduğu dikkate alındığında ve  $\vec{u}^2$ 'den daha yüksek mertebeli terimler ihmal edildiğinde

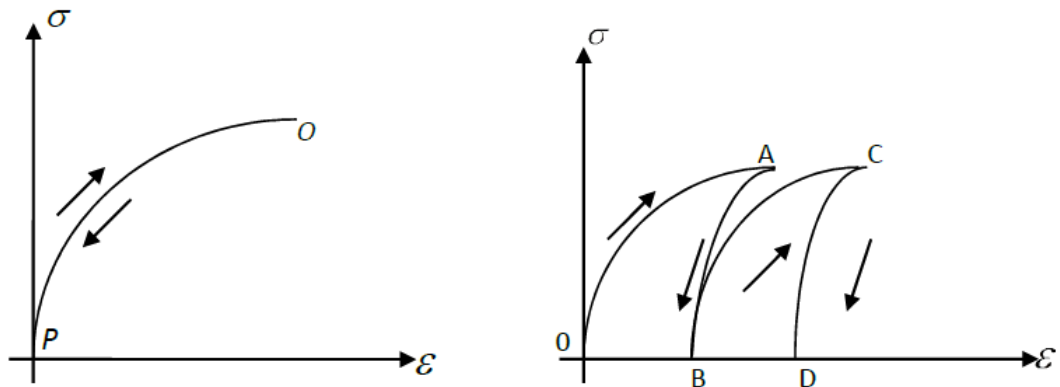
$$F \cong - \left\{ \left( \frac{d^2 U(\vec{r})}{d\vec{r}^2} \right)_{\vec{r}=\vec{r}_0} \right\} \vec{u} \quad (2.39)$$

şekline dönüşür. Bu eşitlikten kuvvetin yer değiştirme ile doğru orantılı olduğu görülmektedir. Bu doğru orantılılık Hooke Yasası olarak bilinir.

$\vec{u}^2$ 'den daha yüksek mertebeli terimlerden bir kaçını daha dikkate alınmış olsaydı (2.39) eşitliğindeki kuvvet ile yer değiştirme doğru orantılı olmayacaktı. Doğrusal olmayan bir zor-zorlanma eğrisi şekil 2.12'de görülmektedir. Bu şekilde görülen zor-zorlanma eğrisini veren bir madde için zor ortadan kalktığı anda, zorlanma da ortadan kalkar. Böyle bir durum, cismin eski haline dönmesini ifade eder ve bu durumda zorlanmanın esnek olduğu söylenebilir. Esnek zorlanma için zor ile zorlanma arasındaki bağımlılık,

$$\sigma = f(\varepsilon) \quad (2.40)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu durumda  $\sigma$  zoru,  $\varepsilon$  zorlanmasının tek değerli ve doğrusal olmayan fonksiyonu olup zorun uygulanması ve kaldırılması sırasında hep aynı  $OP$  eğrisi çizilir.



**Şekil 2.12.** a) Esnek zorlanma için zor-zorlanma eğrisi, b) Plastik zorlanma için zor-zorlanma eğrisi.

Şekil 2.12-b)'de görülen zor-zorlanma eğrisinin çizildiği durumlar da vardır. Cismin zorlanması durumunu  $AO$  eğrisi ile zorun kaldırılması durumunu ise  $AB$  eğrisiyle gösterdiğimizde zorun uygulanması ve kaldırılması sonucu  $OB$  ile ifade edilen bir zorlanmanın kaldığı görülür. Bu zorlanmaya **plastik zorlanma** denir.

### 2.5.2. Genelleştirilmiş Hooke Yasası

Sabit sıcaklıkta tutulan esnek ortam,

$$\sigma_{ij} = F_{ij}(\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \dots, \varepsilon_{23}), \quad (i,j=1,2,3) \quad (2.41)$$

analitik fonksiyonu ile var olduğunu ve  $\varepsilon_{ij}$  zorlanma bileşenlerinin ve  $\sigma_{ij}$  zor bileşenlerinin sıfır olduğunda, başlangıçta zorlanmamış haldeki bir cismin içinde zor olmadığı anlaşılır. (2.41) eşitliğinde  $F_{ij}$  fonksiyonu,  $\varepsilon_{ij}$  cinsinden Taylor serisine açılıp doğrusal olan terimler yazılırsa[22],

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= C_{ijmn}\varepsilon_{mn}, & (i,j,m,n=1,2,3) \\ \varepsilon_{ij} &= S_{ijmn}\sigma_{mn}, & (i,j,m,n=1,2,3) \end{aligned} \quad (2.42)$$

ifadeleri elde edilir.  $C_{ijmn}$  sertlik,  $S_{ijmn}$  yumuşaklık katsayılarıdır bu katsayılar cismin içinde bir noktadan başka bir noktaya değişirler, ancak sabit bir şekilde duruyorlarsa o zaman ortam **homojendir** ve bu eşitlikler **Genelleştirilmiş Hooke Yasası** olarak bilinir.

### 2.5.3. Esneklik Katsayıları

(2.42) eşitliklerinden 81 tane sertlik ve yumuşaklık katsayıları elde edilir ve bu 81 tane katsayıların bağımsız olanların sayısı azaltılabilir,

**Dönme Dengesi için**, dengelenmemiş bir dönme momentinin dengede kalabilmesi için  $\sigma_{12}$  zoru ve  $\sigma_{21}$  zorunun birlikte bulunması gerekir. Bu durum için,

$$\varepsilon_{ij} = S_{ij12}\sigma_{12} + S_{ij21}\sigma_{21} = (S_{ij12} + S_{ij21})\sigma_{21} \quad (2.43)$$

ifadesi ile elde edilir. Buradaki katsayıları birbirinden ayıracak deney hazırlamak imkansız olduğundan bu karmaşayı önlemek için katsayılar birbirine eşit seçilir,

$$S_{ij12} = S_{ij21} \quad (2.44)$$

bu durum sonucunda 81 tane olan katsayı 54'e düşürülür[22].

**Tek Eksenli Zor için,**  $Ox_3$  eksenine paralel tek eksenli bir zor da,  $\varepsilon_{33}$  zor bileşeni sadece sıfırdan farklıdır.

$$\varepsilon_{ij} = S_{ij33}\sigma_{33} \quad (2.45)$$

$\varepsilon_{ij}$  zorlanma tensörü simetrik olduğundan,

$$S_{ij33} = S_{ij33} \quad (2.46)$$

eşitliği sonucunda geriye 36 katsayı kalır.

**Sadece Kesme zorlanmalarının bulunması için,**  $\varepsilon_{12}$  ve  $\varepsilon_{21}$  kesme zorlarının olduğu durum için,

$$\sigma_{ij} = C_{ij12}\varepsilon_{12} + C_{ij21}\varepsilon_{21} = (C_{ij12} + C_{ij21})\varepsilon_{12} \quad (2.47)$$

burada katsayılar eşit olacağından,

$$C_{ij12} = C_{ij21} \quad (2.48)$$

geriye kalan katsayı 54'e düşmüş olur.

**Tek eksenli zorlanma için ise,**  $\varepsilon_{33}$  zorlanmasının bulunduğu durum için,

$$\sigma_{ij} = C_{ij33}\varepsilon_{33} \quad (2.49)$$

zor tensörünü simetrik kabul etmemizden dolayı da,

$$C_{ij33} = C_{ij33} \quad (2.50)$$

yazılır ve böylelikle 81 katsayıdan bağımsız olarak 36 kat sayı elde edilmiş olur.

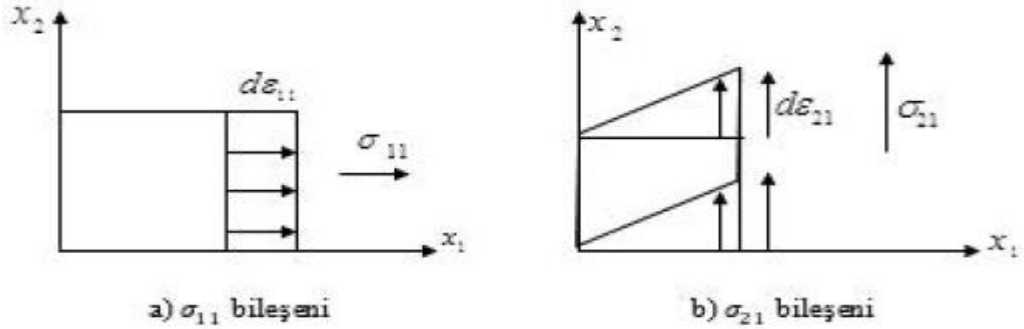
#### 2.5.4. Zorlanan Kristalin Enerjisi

Zorlanan bir kristalin enerjisini bulabilmek için zorlanmamış bir kristalin içinde bir birim küp seçelim  $\sigma_i$  zorunun  $d\varepsilon_i$  zorlanmasını oluştururken yaptığı iş,

$$dW = \sigma_i d\varepsilon_i, \quad (i=1,2,\dots,6) \quad (2.51)$$

şeklindedir. Şekil 2.13'de görüldüğü gibi  $\sigma_1$  ( $\sigma_{11}$ ) zoru,  $Ox_1$  eksenine dik olan düzlemin üzerine net bir  $\sigma_1$  kuvveti uygular. Bu durumda, birim kübün  $\sigma_1$  kuvvetinin etkisi altında kalan yüzü  $d\varepsilon_1$  ( $d\varepsilon_{11}$ ) kadar yer değiştirir ve bu sırada yapılan iş  $\sigma_1 d\varepsilon_1$  olur. Diğer dik zor bileşenlerinin yaptıkları işler de  $\sigma_2 d\varepsilon_2$  ve  $\sigma_3 d\varepsilon_3$  kadardır.

$\sigma_6$  ( $\sigma_{21}$ ) kesme zor bileşeni  $Ox_1$  eksenine dik olan düzlemi  $Ox_2$  eksenine doğrultusunda  $d\varepsilon_6$  ( $d\varepsilon_{21}$ ) kadar kaydırır bu sırada  $\sigma_6 d\varepsilon_6$  işi yapılır. Öteki kesme bileşenleri de benzer işleri yaparlar. Sonuç olarak elde edilen iş, yapılan işlerin toplamıdır[22].



**Şekil 2.13.**  $Ox_1$  eksenine dik olan küp yüzeyi üzerine etki eden zor bileşenleri ve bu zor bileşenlerinin oluşturduğu zorlanmalar.

İzotermal, adiyabatik ve tersinir olarak meydana gelen zorlanma olayında, termodinamiğin ikinci yasasına göre sıcaklık değiştirilmeden meydana getirilen tersinir bir olay için  $\delta Q = 0$  olduğundan, zorlanma sırasında yapılan  $dW$  işi sistemin serbest enerjisindeki  $d\psi$  değişimine eşit olur. Bu durumda

$$d\psi = dW = \sigma_i d\varepsilon_i, \quad (i=1,2,\dots,6) \quad (2.52)$$

yazılabilir.  $\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j$  olarak ifade edilen Hooke Yasası (2.52) eşitliğinde kullanılırsa

$$d\psi = C_{ij}\varepsilon_j d\varepsilon_i \quad (2.53)$$

ifadesi elde edilir. Bu eşitlik,

$$\frac{\partial\psi}{\partial\varepsilon_i} = C_{ij}\varepsilon_j \quad (2.54)$$

şeklinde de yazılabilir. (2.54) eşitliğinin her iki tarafının  $\varepsilon_j$ ' ye göre türevi alınırsa,

$$\frac{\partial}{\partial\varepsilon_j} \left( \frac{\partial\psi}{\partial\varepsilon_i} \right) = \frac{\partial}{\partial\varepsilon_j} (C_{ij}\varepsilon_j) = C_{ij} \quad (2.55)$$

denklemini elde edilir.  $\psi$  yalnızca cismin zorlanma bileşenlerinden belirlenen durumun bir fonksiyonu olduğundan alınacak türevlerinin sırası önemli değildir. Bu durum (2.55) eşitliğinin  $i$  ve  $j$  indislerine göre simetrik olduğu anlamına gelir. Buna göre sertlik katsayıları için,

$$C_{ij} = C_{ji} \quad (2.56)$$

eşitliği yazılabilir. Bu eşitlik esneklik katsayıları matrisinin simetrik olduğunu gösterir. Bu denklemle birlikte esneklik katsayıları matrisinin daha önce 36'ya düşmüş olan bağımsız esneklik katsayılarının sayısı, 21'e iner. Özetle; esneklik sabitleri,

$$C_{ijmn} = C_{ijnm} = C_{jimn} = C_{mnij} \quad (2.57)$$

$$S_{ijmn} = S_{ijnm} = S_{jimn} = S_{mnij} \quad (2.58)$$

simetrilerine sahiptir[21,22].

### 3. MATERYAL VE METOTLAR

#### 3.1. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ

Yoğunluk fonksiyonel teorisi, Hohenberg ve Kohn tarafından ispatlanan iki temel matematiksel teoreme ve Kohn ve Sham tarafından türetilen bir dizi denkleme dayanır[23-26]. Hohenberg ve Kohn tarafından ispatlanan ilk teorem: Schrödinger denkleminin taban-durum enerjisi, elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneldir. Bu teorem, taban-durumu dalga fonksiyonu ile taban-durumu elektron yoğunluğu arasında bire-bir eşleşme olduğunu ifade eder. Hohenberg ve Kohn'un bulmuş olduğu sonucu;  $E$ , taban-durum enerjisini ve  $n(\vec{r})$ , elektron yoğunluğunu göstermek üzere  $E[n(\vec{r})]$  şeklinde ifade edebiliriz. Bu konunun yoğunluk fonksiyonel teorisi olarak adlandırılmasının sebebi, elektron yoğunluğunun  $E[n(\vec{r})]$  şeklinde ifade edilmesidir[26].

Yoğunluk fonksiyonel teorisi, metaller, metalik alaşımlar, metal yüzeyleri ve metallerdeki kusurları anlamının teorik bir yöntemidir. Bu teori, moleküllerin ve katıların gerçekçi özelliklerini hesaplamada kullanılan iyi bir yaklaşımdır. Bu durum Thomas–Fermi yönteminin sonucudur. Birçok cisim kuantum mekaniksel elektron isteminin taban durum özelliklerinin tamamının  $n(\vec{r})$  elektron yoğunluğuna bağlı olarak elde edileceği, Hohenberg ve Kohn'un gözlemlerine dayanır[27]. Ayrıca yoğunluk fonksiyonel teorisi Hohenberg ve Kohn-Sham teoremi olarak da bilinir[28].

#### 3.2. ÇOK CİSİM PROBLEMİ

Katıhal fiziği problemlerinde sistemin Hamiltoniyen operatörünün kesin olarak ifade edilebilmesi, büyük bir şanstır. Bir katı, elektrik yük korunumu sağlanacak (nötr olacak) şekilde  $Z_e$  yüklü çekirdeklerden ve bunlara eşlik eden çekirdek başına her biri  $-e$  yüklü  $Z$  elektrondan oluşur. Katılar, 1000 K sıcaklığa kadar kararlı olduklarından çekirdeklerin iç yapısı, zayıf ya da güçlü etkileşimler gibi sorunlarla karşılaşmaz.

Sonuç olarak çekirdek ve elektronların sadece Coulomb etkileşmesi yaptığı kabul edilebilir. Burada bir katının kütlesi  $M$ , yükü  $Z$  olan  $N_i$  tane çekirdek ve kütlesi

m olan  $N_e=Z N_i$  tane elektrondan oluşan bir sistem olduğunu düşünelim. Böyle bir sistemin Hamiltoniyeni şu şekilde olacaktır:

$$H = \hat{T}_e + \hat{T}_i + V_{ii}(\vec{R}_\alpha) + V_{ee}(\vec{r}_i) + V_{ei}(\vec{r}_i - \vec{R}_\beta) \quad (3.1)$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \vec{\nabla}_i^2 \quad (3.2)$$

$$\hat{T}_i = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{\alpha=1}^{N_i} \vec{\nabla}_\alpha^2 \quad (3.3)$$

$$V_{ii}(\vec{R}_\alpha) = \frac{(Z_e)^2}{|\vec{R}_\alpha|} \quad (3.4)$$

$$V_{ee}(\vec{r}_i) = \frac{e^2}{|\vec{r}_i|} \quad (3.5)$$

$$V_{ei}(\vec{r}_i - \vec{R}_\beta) = -\frac{ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\beta|} \quad (3.6)$$

(3.1) eşitliğindeki 1. terim elektronların kinetik enerjisini, 2. terim çekirdeklerin kinetik enerjisini, 3. terim çekirdeklerin Coulomb etkileşimini, 4. terim elektronlar arası Coulomb etkileşmesini, 5. terim elektron-çekirdek arası etkileşimden kaynaklanan Coulomb etkileşmesini ifade eder. Bu eşitlik, spin-orbit etkileşimi gibi spin bağımlı potansiyeller içermez[29]. Böyle bir Hamiltoniyen için Schrödinger denklemi;

$$\mathcal{H}\psi = E\psi \quad (3.7)$$

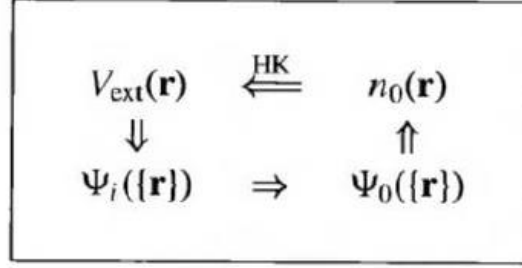
şeklinde ifade edilip denklemin çözümü yapılmak istendiğinde oldukça karmaşık hesaplamalar gerekeceğinden burada bazı yaklaşımlar yapmak gerekir.

### 3.3. HOHENBERG-KOHN TEOREMLERİ

Hohenberg ve Kohn'un yaklaşımı, yoğunluk fonksiyonel teorisini çok cisim sistemlerinin kesin bir teorisi olarak formüle eder. Formülasyon,  $V_{ext}$  dış potansiyeli içinde etkileşen herhangi bir parçacıklar sistemi için geçerlidir. Elektronlar ve sabit çekirdeklerden oluşan herhangi bir problem için Hamiltoniyen,

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.8)$$

şeklinde yazılabilir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi ilk olarak Hohenberg ve Kohn tarafından ispatlanan iki teoreme dayanır. Hohenberg-Kohn teoreminin şematik gösterimi şekil 3.1'deki gibidir.



**Şekil 3.1.** Hohenberg-Kohn teoremlerinin şematik gösterimi[30].

**Teorem 1:** Herhangi bir  $V_{ext}$  dış potansiyeli içinde etkileşen parçacık sistemi için  $V_{ext}$  dış potansiyeli,  $n_0(\vec{r})$  taban-durum parçacık yoğunluğuyla bir sabit haricinde kesin olarak belirlenir.

**Sonuç 1:** Hamiltoniyen tam olarak tanımlanabildiğinden enerjinin sabit bir kayması dışında bütün durumlar (taban ve uyarılmış) için çok cisim dalga fonksiyonları belirlenir. Bu nedenle sistemin bütün özellikleri yalnızca  $n_0(\vec{r})$  taban-durum parçacık yoğunluğu ile belirlenir.

**Teorem 2:**  $E[n]$  enerjisi için herhangi bir  $V_{ext}$  dış potansiyelde geçerli olan  $n(\vec{r})$  yoğunluğuna bağlı evrensel bir fonksiyon tanımlanabilir. Herhangi bir  $V_{ext}(\vec{r})$  için, sistemin taban-durum enerjisi, bu fonksiyonelin global minimum değeri ve  $n(\vec{r})$  yoğunluğunu en aza indiren  $n_0(\vec{r})$  taban-durum yoğunluğudur.

**Sonuç 2:**  $E[n]$  fonksiyoneli, taban-durum enerjisini ve yoğunluğunu belirlemek için tek başına yeterlidir. Genel olarak, elektronları uyarılan durumları başka yöntemlerle belirlenmelidir. Bununla birlikte Mermin'in çalışması, öz ısı gibi termal denge özelliklerinin direkt olarak yoğunluğun serbest enerji fonksiyonuyla belirlendiğini göstermektedir[30].

Bu teoremler çok kapsamlıdır ve ispatları çok kolaydır, bu nedenle teoremlerin temellerini ve mantıksal sınırlarını anlamak çok önemlidir.



### 3.3.1. Kohn-Sham Yaklaşımı

Yazarların zekice düşüncelerinin merkezinde, Thomas-Fermi yöntemi gibi doğrudan yoğunluk fonksiyonelleri ile ilgili problemlerin çoğunun kinetik enerjinin belirlenme şekli ile bağlantılı olduğunu fark etmeleri yatar. Kohn-Sham kinetik enerjinin büyük bir kısmını iyi bir yaklaşıklıkla hesaplayabilmek için bir dizi orbitalden oluşan etkileşimsiz bir referans sistemi kavramını ortaya koydu. Böylelikle kinetik enerjinin büyük bir kısmı iyi bir doğrulukla hesaplanabilir. Geri kalan kısım, elektron-elektron iticiliğine klasik olmayan katkılarla birleştirilir ancak bu işlemde gelen katkı oldukça küçüktür[31]. Bu yöntemle, yaklaşık bir fonksiyonel tarafından belirlenecek olan toplam enerjinin küçük bir kısmını ihmal ederek, mümkün olduğunca çok sayıda bilgi, büyük bir hassasiyetle hesaplanır.

### 3.4. YEREL YOĞUNLUK YAKLAŞIMI (LDA)

Homojen olmayan sistemler için değişim-tokuş korelasyon enerjisi bilinemediğinden dolayı yoğunluk fonksiyonel teoride yaklaşıklıklar yapılır. Kohn ve Sham tarafından önerilen en basit yaklaşıklık Yerel yoğunluk yaklaşımıdır. Onların fikri, Quantum Monte Carlo simülasyonlarıyla hesaplanabilen homojen elektron gazının değiş-tokuş korelasyon enerjisini kullanmaktır. Burada  $\rho = \rho(\vec{r})$  şeklinde ifade edilir ve  $\rho$ 'nun konuma bağıllığı göz ardı edilir. Daha sonra,  $r$ 'deki değiş-tokuş korelasyon enerjisi,  $\rho$  yoğunluğuna sahip homojen elektron gazının enerjisinin yerine yazılır. Homojen elektron gazının değiş-tokuş korelasyon enerjisi matematiksel olarak,

$$E_{xc}^{hom}(\vec{r}) = \rho \varepsilon_{xc}^{hom} \quad (3.9)$$

şeklinde verilir.  $\varepsilon_{xc}^{hom}$  homojen gazın değiş-tokuş korelasyon yoğunluğu konumsal olarak sabittir. Homojen olmayan sistem için,

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] \quad (3.10)$$

elde edilir. Böylece;

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}(\vec{r}) \quad (3.11)$$

ve

$$V_{xc}^{LDA}([\rho(\vec{r})]) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta[\rho(\vec{r})\epsilon_{xc}^{LDA}(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.12)$$

ifadeleri yazılabilir[32].

değiş-tokuş korelasyon potansiyeli için LDA'nın en basit şekli Slater ve arkadaşları tarafından

$$V_{xc}([\rho]) = -\left(\frac{3\alpha}{2}\right)\left(\frac{3\rho}{\pi}\right)^{1/3}$$

şeklinde verilmiştir.

Değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin bu şekilde seçilmesi genellikle  $X_\alpha$  metodu olarak adlandırılır.  $\alpha$  katsayısı, elektron gazı için bilinen sonuçlardan belirlenebilir. Örneğin, elektron gazının değiş-tokuş terimi için aynı formu verdiği bilinmektedir. Böylece sadece elektron gazında değerlendirilen değişim terimi göz önüne alınırsa  $\alpha = 2/3$  elde edilir. Başlangıçta Slater ve arkadaşları Hartree-Fock denklemindeki değiş-tokuş teriminin ortalamasını alarak  $\alpha = 1$  elde etmişlerdir.

Şu anda yaygın olarak kullanılan ve Ceperley ve Alder'in[33] sonuçlarına dayanan parametrelendirme, Perdew – Zunger[34] veya Goedecker ve arkadaşları tarafından önerilmiştir. Bu fonksiyonelleri kullanarak yapılan hesaplamalar, çok çeşitli materyallerin elektronik taban durumu için iyi sonuçlara götürür. Gunnarson ve arkadaşları yalnızca çift dağılım fonksiyonunun orijini yanındaki değiş-tokuş korelasyon holünün LDA tarafından iyi bir şekilde üretilen küresel ortalamasının, değiş-tokuş korelasyon potansiyelini etkilediği gerçeğinden kaynaklandığını vurguladı. LDA'nın bir uzantısı, Genel Gradyent Yaklaşımı (GGA)'dır [32].

GGA, değiş-tokuş korelasyon enerjisini yalnızca yerel yoğunluğun bir fonksiyonu olarak değil, aynı zamanda varyasyonunun bir fonksiyonu olarak ele alır.  $\epsilon_{xc}$  ortak parametrelendirmeleri, belirli şartları sağlayacak şekilde tasarlanmış analitik fonksiyonlardır. Örneğin; değiş-tokuş holü her yerde negatiftir ve bir elektron eksikliğini temsil eder. GGA'lar arasında Perdew ve Wang'ın veya Perdew, Burke ve Ernzerhof'un parametrelerine de rastlamak mümkündür[32].

### 3.5. GENELLEŞTİRİLMİŞ GRADYENT YAKLAŞIMI (GGA)

GGA, Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı anlamına gelen ‘Generalized Gradient Approximation’ ifadesindeki kelimelerin baŐ harflerinden oluşur. Bu yaklaşım, LDA'dan sonra en iyi bilinen fonksiyonel sınıfidır. Yerel elektron yoğunluğu ve elektron yoğunluğundaki yerel gradyentle ilgili bilgileri kullanır. GGA, LDA'dan daha fazla fiziksel bilgi iŐerdiĐinden bunun daha doğru olması gerektiği düŐünülür ancak bu durum her zaman doğru değildir. Bir GGA fonksiyoneline elektron yoğunluğunun gradyentinden gelen bilgilerin eklenebileceği birÇok yol olması nedeniyle birÇok GGA fonksiyoneli mevcuttur. Katılarla ilgili hesaplamalarda yaygın olarak kullanılan fonksiyonellerden iki tanesi Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [35] ve Perdew-Wang (PW91)[36] fonksiyonelleridir. Bu fonksiyonellerin her biri GGA fonksiyonelleri olup, özellikle izole edilmiş moleküllerle ilgili hesaplamalar iÇin düzinelerce GGA fonksiyoneli geliŐtirilmiŐ ve kullanılmıştır[26].

Farklı fonksiyoneller atomların herhangi bir konfigürasyonu iÇin biraz farklı sonuçlar verebileceğinden, herhangi bir hesaplamada bir DFT hesaplamasına atıfta bulunmak yerine hangi fonksiyonelin kullanıldığını belirtmek gereklidir.

### 3.6. SIESTA METOT

Siesta metodu, katı ve moleküllerin dinamik ve elektronik yapı hesaplamalarında kullanılabilen bir ab initio metodudur. Bu metot, yerel yoğunluk yaklaŐımı (LDA) veya genelleŐtirilmiŐ gradyent (GGA) yaklaŐımındaki standart Kohn-Sham öz-uyumlu yoğunluk fonksiyoneli yöntemi norm koruyucu pseudopotansiyeller ve ők genel sayısal atomik orbitallerin lineer kombinasyonu ile kullanır. Hartree ve deĐiŐ-tokuŐ korelasyon potansiyelleri ile bunların matris elemanları gerček uzayda yoğunluk ve elektron dalga fonksiyonlarından faydalanılarak hesaplanır.

Siesta kelimesi, Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms” ifadesindeki kelimelerin baŐ harflerinden oluşur. Bu ifade, binlerce atomun elektronik simülasyonları iÇin İspanyol inisiyatifi anlamına gelir. Simülasyonların iŐleyiŐi sırasında atomik konumlar, süper hücre parametreleri, örgü sabitleri ve diğer

simülasyon şartları, uzantısı fdf (flexible data format) olan esnek veri formatlı dosyalardan okutturulur. Bu dosyalarda moleküler dinamik ve yapısal optimizasyonlar için farklı seçenekler kullanılabilir. Bunlardan bazıları ve kısa açıklamaları aşağıda verilmiştir:

- **ParrinelloRahman:** Basınç Kontrolü
- **NoseParrinelloRahman:** Sıcaklık ve Basınç Kontrolü
- **MeshCutoff:** Enerji değişiminin çok az olduğu yani hemen hemen değişmeyen değerine karşılık gelen MeshCutoff ideal değerdir. Bu değer ne kadar yüksek olursa sonuçlar o kadar güvenilir şekilde elde edilir. Ancak bu değer yükseldikçe hesaplama süreleri de artar. Optimizasyon yapılarak ideal MeshCutoff değerleri tespit edilebilir.
- **XC authors:** LDA yaklaşımlarında CA [33] ve PW92 [36] metotlarını kullanırken GGA yaklaşımlarında RPBE [35] metodunu kullanır.
- **Kuvvetler:** Hellman-Feynman teoreminden yararlanılarak hesaplanır.
- **Basis Setler:** Bu setler, program tarafından otomatik olarak üretebileceği gibi kullanıcı tarafından da oluşturulabilir. Elde edilecek sonuçların doğruluk derecesi kullanılan basis setlerin ne kadar iyi seçildiğine bağlıdır. Atomik durumların herbiri için sayısal atomik orbitaller (NAO: Number of Atomic Orbital) kullanılır. Bu orbitaller, Pseudo-atom için Schrödinger denkleminin radyal kısmı çözümlenerek bulunur. SZ (Single- $\xi$ ) ve DZ (Double- $\xi$ ) olmak üzere iki tip atomik orbital vardır.

Siesta metoduyla bir sistemin kısmi ve toplam enerjileri, bant yapıları, durum yoğunlukları, yük yoğunlukları, atomik kuvvetleri, zor tensörleri, elektrik dipol momentleri gibi hesaplamalar yapılabilir. Ayrıca, sıcaklığa ve basınca bağlı moleküler dinamik (MD) hesaplamalar da yapılabilmektedir[37-39].

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada kurşun kalkojenlerin [PbX (X=S, Se, Te)] yapısal faz dönüşümleri araştırıldı. Bu bileşiklerin yapılarında meydana gelen faz dönüşümleri, LDA ve GGA yaklaşımları kullanılarak Siesta paket programı ile incelendi. PbSe'nin GGA yaklaşımında Parrinello-Rahman metodu kullanılırken, PbS bileşiğinin LDA ve GGA yaklaşımında CG (Conjugate Gradient) metodu, PbSe ve PbTe bileşiklerinin LDA yaklaşımında aynı şekilde GC metodu kullanılmıştır.

Malzemelere uygulanan her bir basınç değeri için malzemelerin yapısal faz dönüşümüne uğrayıp uğramadığını tespit etmek amacıyla KPLOT programı kullanıldı. Elde edilen yapılar, Crystalmaker paket programı yardımıyla çizildi.

Kurşun kalkojenler, çevresel koşullarda uzay grubu  $Fm\bar{3}m$  olan NaCl-tipi yapıda kristalleşir. Bu materyaller üzerine LDA ve GGA yaklaşımı ile kademeli olarak artan basınçlar uygulandığında yüksek basınç fazı olan kübik CsCl-tipi yapıya dönüşür. PbX bileşiklerinde yüksek basınç etkisiyle faz dönüşüm mekanizmalarını açıklayabilmek için simülasyon hücresinin örgü öteleme vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre nasıl değiştikleri incelendi. Bu incelemeler sırasında  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$  ve  $\vec{C}$  vektörleri tanımlandı.  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$  ve  $\vec{C}$  vektörleri sırasıyla [100], [010] ve [001] doğrultuları boyunca olup  $\vec{A}$  ile  $\vec{B}$  arasındaki açı  $\gamma$ ,  $\vec{A}$  ile  $\vec{C}$  arasındaki açı  $\beta$  ve  $\vec{B}$  ile  $\vec{C}$  arasındaki açı  $\alpha$  ile ifade edildi.

Yapılan çalışmalar sonucu bazı ara fazlar elde edildi. Titizlikle yapılan literatür araştırmaları sonucu bu ara fazların ilk defa bu çalışmada elde edildiği kanaatine varıldı. Bu malzemeler için elde edilen ana ve ara fazlar KPLOT programı ile yapılan analizler sonucu tespit edildi. KPLOT programı malzemeye kademeli olarak uygulanan her bir basınç değeri için malzemenin; atomik koordinatları, uzay grupları ve örgü parametreleri hakkında detaylı bilgiler verir. KPLOT programından elde edilen bu bilgiler Crystalmaker paket programında kullanılarak malzemelerin birim hücreleri elde edilir. Bu birim hücrelerden yararlanılarak sıfır (0 GPa) basınçta Siesta simülasyonlarıyla süper hücreler oluşturulur ve bu süper hücrelerin PbX kristallerini temsil etmekte olduğu kabul edilir.

Sabit basınç simülasyonlarında elde edilen faz geçiş basınçları genellikle yüksek olduğundan bu çalışmada elde edilen yüksek basınç fazlarının kararlılığını araştırmak için enerji-hacim hesaplamaları yapıldı. Hesaplamalar sırasında ilgili yapıların birim hücreleri kullanıldı ve hesaplanan toplam enerji ve hacimler,

$$P = 1.5B_0[(V/V_0)^{-7/3} - (V/V_0)^{-5/3}]x\{1 + 0.75(B'_0 - 4)[(V/V_0)^{-2/3} - 1]\} \quad (4.1)$$

eşitliği ile verilen Birch-Murnaghan durum denkleminde uyarlandı. Bu eşitlikteki  $P$ , uygulanan basıncı,  $V$ , ilgili basınçtaki hacmi ve  $V_0$ ,  $B_0$  ve  $B'_0$  ise sırasıyla çevresel koşullardaki hacim, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevini göstermektedir[40,41].

Yapılan simülasyon çalışmalarında sistem bir fazdan diğerine dönüşmek için önemli bir enerji engelinden geçmek zorunda kalır. Termodinamiğin doğası gereği sıfır sıcaklıkta elde edilen kararlı faz en düşük entalpiye sahiptir. Entalpi hesaplamaları, genellikle deneysel verilere yakın faz geçiş basıncı verir. Bu nedenle entalpi hesaplamaları yapılarak basınca bağlı entalpi grafikleri çizildi. Faz geçişi sırasında iki fazın entalpisi birbirine eşit olduğundan entalpi eğrilerinin kesişim noktaları faz geçiş basıncı olarak değerlendirildi.

#### 4.1. KURŞUN SÜLFÜRÜN (PbS) YAPISAL FAZ DÖNÜŞÜMLERİ

Bu çalışmada PbS kristali, LDA ve GGA yaklaşımlarıyla 0 GPa basınç altında denge durumuna getirildi. Daha sonra basınç değerleri 10 ar GPa aralıklarla kademeli olarak artırıldı. Basınç, LDA yaklaşımı ile 150 GPa'dan 160 GPa'ya artırıldığında ve GGA yaklaşımı ile 230 GPa'dan 240 GPa'ya artırıldığında PbS'nin uzay grubu  $Fm\bar{3}m$  olan NaCl-tipi yapısının, uzay grubu  $Pm\bar{3}m$  olan CsCl-tipi yapıya dönüştüğü görüldü. Oluşan bu yapılar üzerine her iki yaklaşımla da 400 GPa'ya kadar basınç uygulanmaya devam edilmesine rağmen PbS bileşiği için başka bir faz geçişine rastlanılmadı.

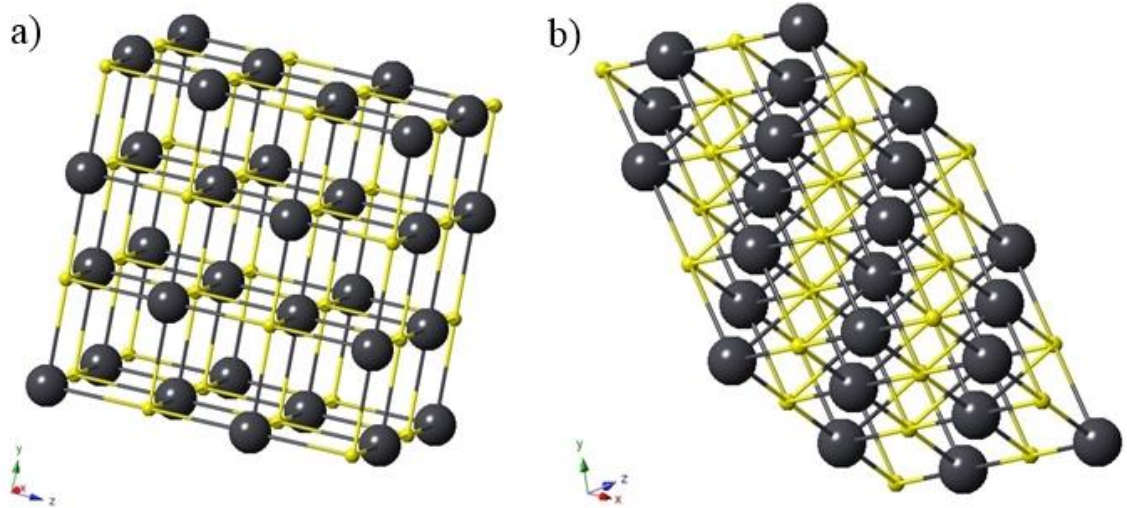
PbS'nin NaCl-tipi ve CsCl-tipi yapıları için örgü parametreleri ( $a$ ), bulk modülü ( $B_0$ ) ve bulk modülünün türevi ( $B'_0$ ) deneysel ve teorik sonuçlar ile birlikte Tablo 4.1.'de verilmiştir.

**Tablo 4.1.** PbS'nin  $Fm\bar{3}m$  ve  $Pm\bar{3}m$  fazları için elde edilmiş örgü parametreleri, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türev değerleri.

PbS	NaCl-tipi Yapı			CsCl-tipi Yapı			Kaynak
	$a(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	$B'_0$	$a(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	$B'_0$	
Bu Çalışma	6.00323 <sup>LDA</sup> 6.00323 <sup>GGA</sup>	64.8 <sup>LDA</sup> 64.8 <sup>GGA</sup>	4.291 <sup>LDA</sup> 4.291 <sup>GGA</sup>	3,0313 <sup>LDA</sup> 3,7699 <sup>GGA</sup>	57.51 <sup>LDA</sup> 57.51 <sup>GGA</sup>	4.26 <sup>LDA</sup> 4.26 <sup>GGA</sup>	Bu Çalışma
Teorik Çalışma	6.078	63.35	3.42	3.686	70.05	4.10	[42]
	6.012 <sup>GGA</sup>	53.3 <sup>GGA</sup>	4.637 <sup>GGA</sup>	3.649 <sup>GGA</sup>	55.8 <sup>GGA</sup>	4.465 <sup>GGA</sup>	[43]
	5.860 <sup>LDA</sup>	64.8 <sup>LDA</sup>	4.291 <sup>LDA</sup>	3.548 <sup>LDA</sup>	69.8 <sup>LDA</sup>	4.548 <sup>LDA</sup>	[43]
Deneysel Çalışma	5.936	62.8	-	-	-	-	[44]

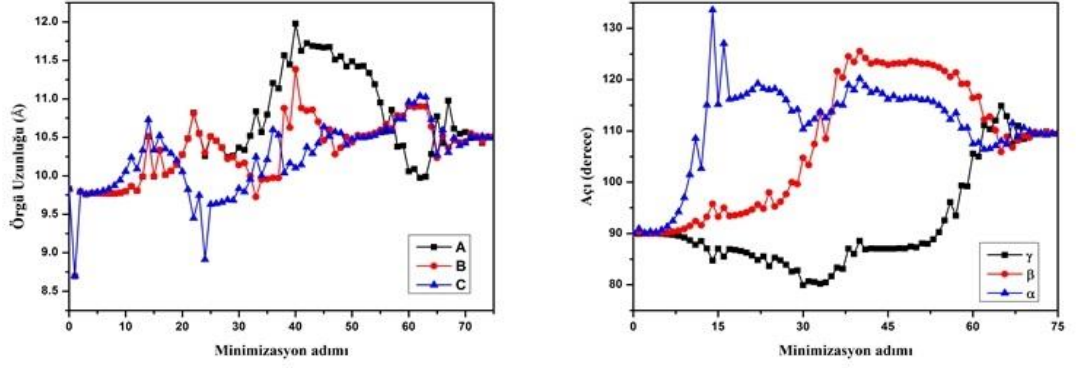
#### 4.1.1. Kurşun Sülfürün (PbS) LDA Yaklaşımıyla Yapısal Faz Dönüşümü

Kurşun Sülfürün LDA yaklaşımıyla 0 GPa'da elde edilen NaCl-tipi ve 160 GPa'da elde edilen CsCl-tipi yapılarının birer görüntüsü Şekil 4.1'de verildiği gibidir.



**Şekil 4.1.** PbS'nin a) 0 GPa'daki NaCl-tipi yapısının, b) 160 GPa'daki CsCl-tipi yapısının birer görüntüsü.

Şekil 4.2., PbS bileşiğinin LDA yaklaşımıyla simülasyon hücresinin örgü öteleme vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılar simülasyon adımlarına göre nasıl değiştiklerini göstermektedir.



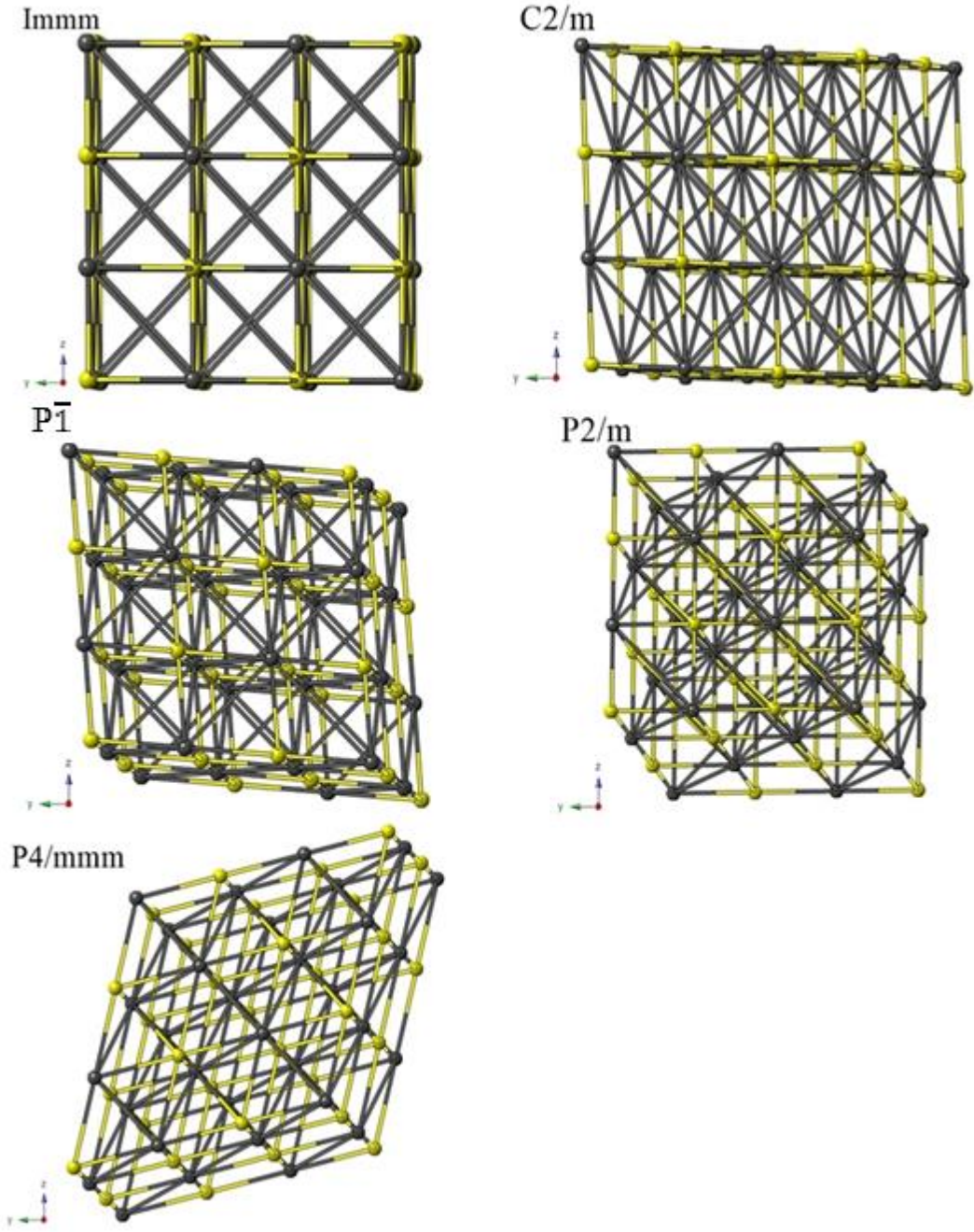
**Şekil 4.2.** PbS bileşiği için LDA yaklaşımıyla 160 GPa basınç uygulanması halinde örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılar simülasyon adımına göre değişimi.

160 GPa basınç altında oluşan faz dönüşümü sırasında ara faz oluşup oluşmadığını incelemek amacıyla, KPLLOT programı ile her bir simülasyon adımı için analizler yapıldı. Yapılan bu analizler sonucu faz geçişi sırasında 5 farklı ara faz elde edildi. Bu ara fazların oluştuğu simülasyon adımları ve uzay grupları, Tablo 4.2.'de ve bu ara fazlara ait yapıların birer görüntüleri Şekil 4.3.'de görülmektedir.



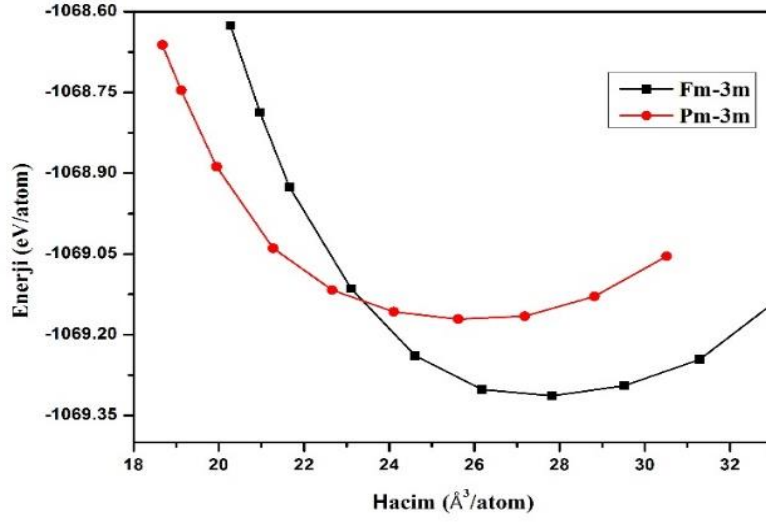
**Tablo 4.2.** PbS bileşiminin LDA yaklaşımının kullanıldığı durumda 160 GPa da oluşan ara fazları.

Simülasyon adımı	Uzay grubu	Kristal yapısı
0-7	$Fm\bar{3}m$	Kübik
8-15	$Immm$	Ortorombik
16	$C2/m$	Monoklinik
17-19	$Immm$	Ortorombik
20-29	$C2/m$	Monoklinik
30-34	$P\bar{1}$	Triklinik
35	$C2/m$	Monoklinik
36-44	$P\bar{1}$	Triklinik
45-61	$P2/m$	Monoklinik
62	$C2/m$	Monoklinik
63	$P\bar{1}$	Triklinik
64	$Pm\bar{3}m$	Kübik
65	$P4/mmm$	Tetragonal
66-74	$Pm\bar{3}m$	Kübik



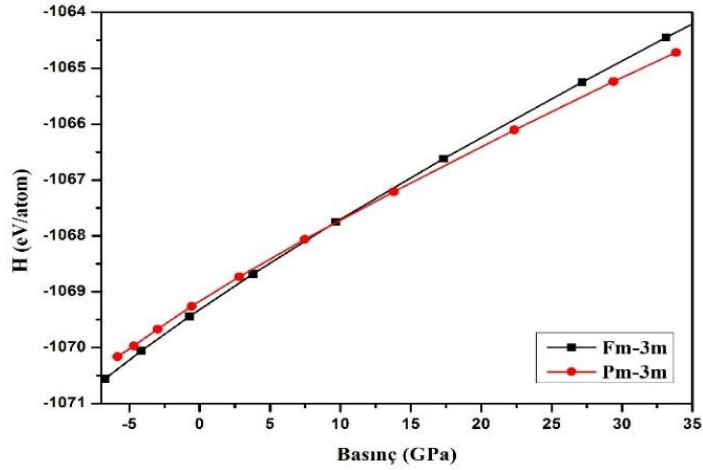
**Şekil 4.3.** PbS bileşiğinin 160 GPa'daki CsCl-tipi yapısının oluşum sürecinde elde edilen ara fazlar.

Faz geçiş basıncının deneysel verilere uygunluğunu araştırmak için enerji-hacim hesaplamaları yapılarak grafiği Şekil 4.4. ile verildi. Bu şekilden basınç artışıyla elde edilen  $Pm\bar{3}m$  fazının,  $Fm\bar{3}m$  fazından daha yüksek enerjili olduğu ve bu fazın denge hacminin  $Fm\bar{3}m$  fazının denge hacminden daha küçük olduğu görülebilir.

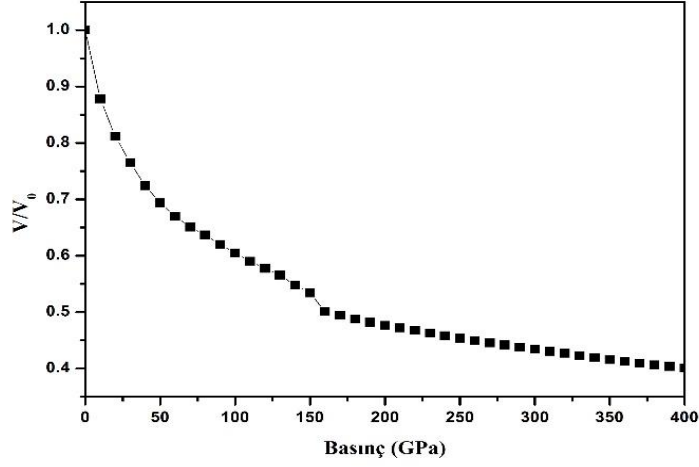


Şekil 4.4. PbS bileşiğinin LDA yaklaşımının kullanıldığı durumda oluşan kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim grafiği.

Enerji-hacim hesaplamalarından elde edilen sonuçlar doğrultusunda çizilen entalpi-basınç grafiği Şekil 4.5.'de görülmektedir. İki fazın entalpisi birbirine eşit olduğunda faz geçişi gerçekleştiğinden faz geçiş basıncı yaklaşık olarak 10 GPa olarak alınabilir.



Şekil 4.5. PbS bileşiğinin LDA yaklaşımının kullanıldığı durumda oluşan kararlı fazları için entalpi-basınç grafiği.

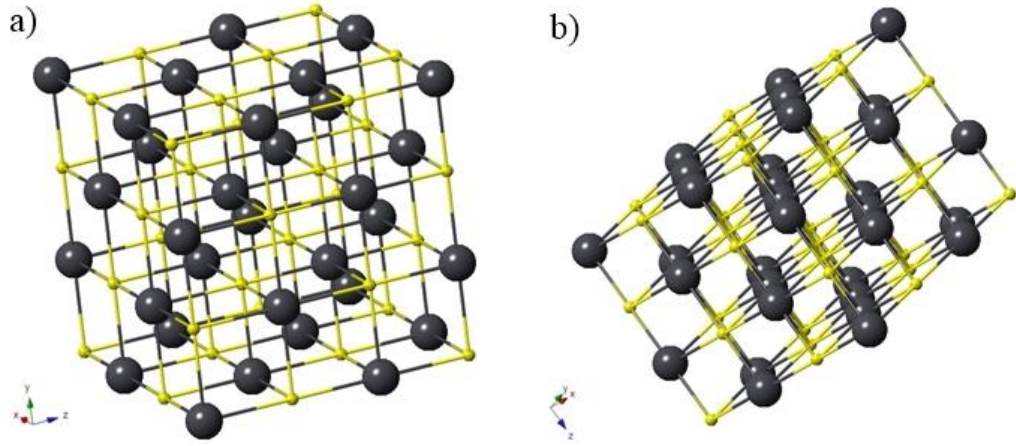


**Şekil 4.6.** PbS'nin LDA yaklaşımının kullanıldığı durumda basınca bağlı normalize hacim grafiği.

PbS nin yapısal faz dönüşümünün termodinamik doğasını araştırmak için hacminin basınca bağlılığı incelendi Bu amaçla basınca karşılık normalize hacim grafiği çizilerek Şekil 4.6.'da gösterildi. Bu grafikten basınç arttıkça hacmin azaldığı ve 160 GPa da bir süreksizlik olduğu görüldü. Bu süreksizlik, faz geçişinin işaretçisi olup beklenildiği gibi, 160 GPa basınç uygulandığında PbS bileşiğinin NaCl-tipi yapısının CsCl-tipi yapıya dönüştüğü görüldü. Bu faz dönüşümü Dines C. Gupta ve İdris Hamid[42] tarafından da elde edilmiştir.

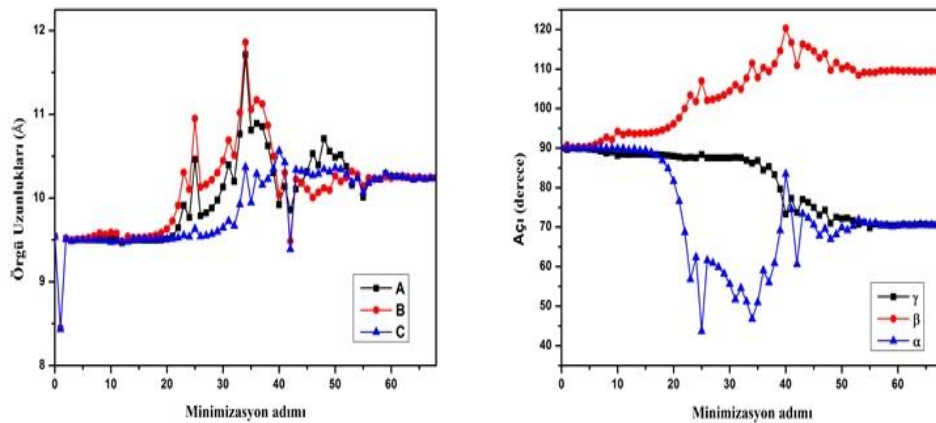
#### 4.1.2. Kurşun Sülfürün (PbS) GGA Yaklaşımıyla Yapısal Faz Dönüşümü

Kurşun sülfürün GGA yaklaşımıyla 0 GPa'da elde edilen NaCl-tipi ve 240 GPa'da elde edilen CsCl-tipi yapılarının birer görüntüsü Şekil 4.7'de verilmiştir.



**Şekil 4.7.** PbS'nin a) 0 GPa'daki NaCl-tipi yapısının, b) 240 GPa'daki CsCl-tipi yapısının birer görüntüsü.

Şekil 4.8., PbS için GGA yaklaşımıyla simülasyon hücresinin örgü öteleme vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre değişimlerini göstermektedir. 240 GPa basınç da oluşan faz dönüşümü sırasında ara faz oluşup oluşmadığını incelemek amacıyla, KPLOT programı ile yapılan bu analizler sonucu faz geçişi sırasında beş farklı ara faz elde edildi. Yapılan literatür araştırmalarına göre bu ara fazların ilk defa bu çalışmada elde edildiği kaanatine varıldı. Şekil 4.8. incelendiğinde, 57. minimizasyon adımından sonra örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların kararlı hale geldikleri görülmektedir.

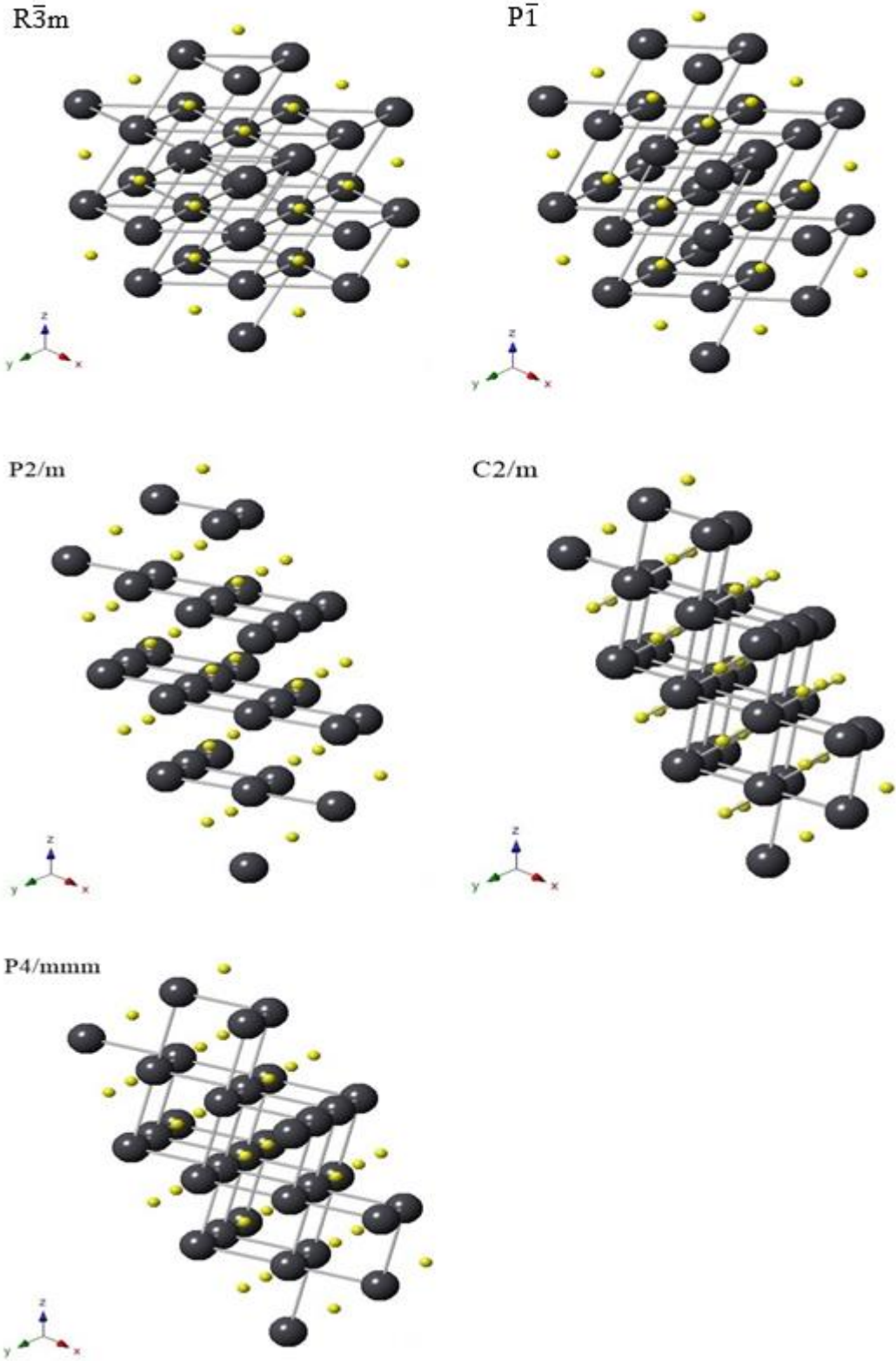


**Şekil 4.8.** PbS bileşiği için GGA yaklaşımıyla 240 GPa basınç altında örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açılarının simülasyon adımına göre değişimi.

**Tablo 4.3.** PbS bileşiğinin GGA yaklaşımının kullanıldığı durumda 240 GPa oluşan ara fazları.

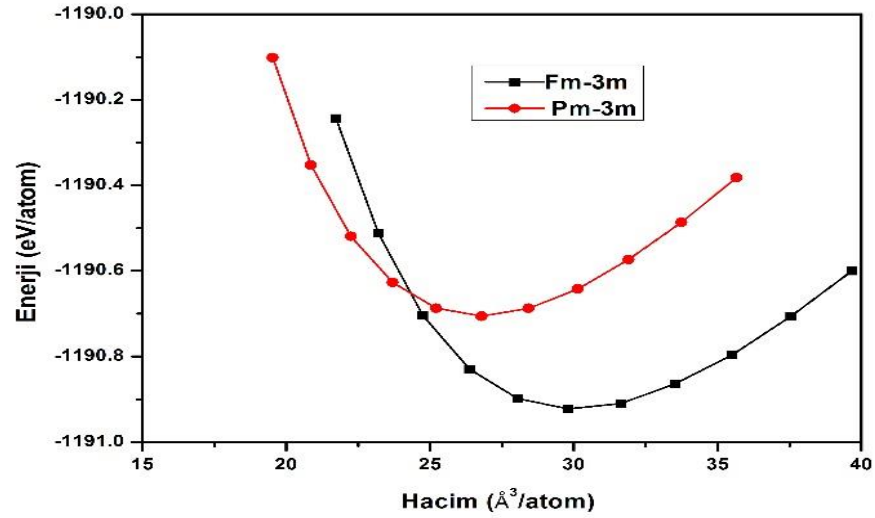
Similasyon adımı	Uzay grubu	Kristal yapısı
0-17	$Fm\bar{3}m$	Kübik
18	$R\bar{3}m$	Trigonal
19-21	$P\bar{1}$	Triklinik
22-38	$P2/m$	Monoklinik
39-41	$P\bar{1}$	Triklinik
42	$C2/m$	Monoklinik
43	$P2/m$	Monoklinik
44	$P4/mmm$	Tetragonal
45-46	$Pm\bar{3}m$	Kübik

PbS bileşiğinin NaCl-tipi yapısı bir takım ara faz oluşumundan sonra CsCl-tipi yapıya dönüşür. Bu ara fazlar, simülasyon adımlarına göre Tablo 4.3.'de verildiği gibi özetlenebilir. Tablo 4.3'de görüldüğü gibi 45. Simülasyon adımında PbS'nin uzay grubu  $Pm\bar{3}m$  olan CsCl-tipi yapısı elde edildi. Bu yapının oluşum sürecinde elde edilen ara fazlara ait yapılar Crystalmaker programı ile çizilerek birer görüntüsü Şekil 4.9.'da verilmiştir.



**Şekil 4.9.** PbS bileşiğinin 240 GPa'daki CsCl-tipi yapısının oluşum sürecinde elde edilen ara fazlar.

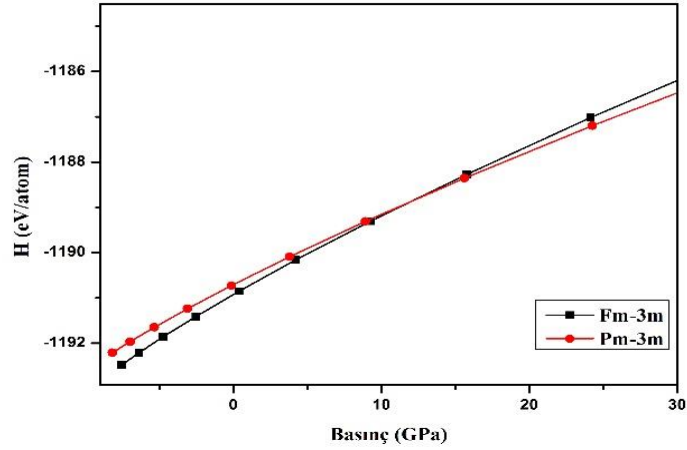
PbS'nin GGA yaklaşımıyla elde edilen NaCl-tipi ve CsCl-tipi kararlı yapılarının hacim değişimlerine karşı enerji hesaplamaları yapıldı ve enerji-hacim grafikleri Şekil 4.10.'da verildi. Bu grafikten PbS'nin CsCl-tipi yapısının, NaCl-tipi yapısından daha yüksek enerjili olduğu ve bu yapının denge hacminin NaCl-tipi yapısının denge hacminden daha küçük olduğu görülebilir.



**Şekil 4.10.** PbS bileşiğinin GGA yaklaşımının kullanıldığı durumda oluşan kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim grafiği.

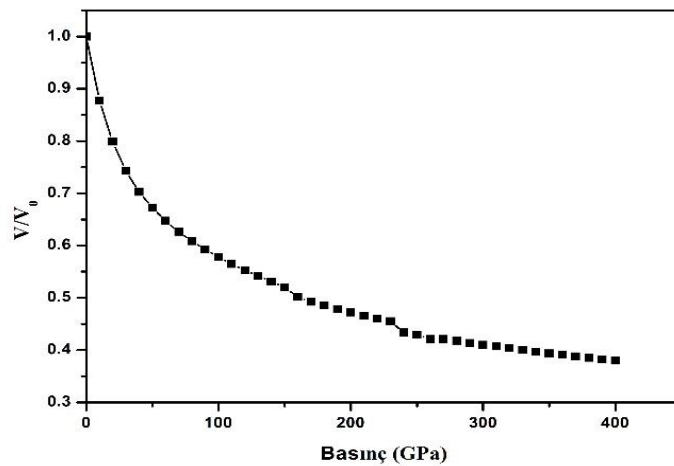
Enerji-hacim hesaplamalarından elde edilen sonuçların 4.1 eşitliğiyle verilen Birch-Murnaghan durum denkleminde uyarlanması doğrultusunda çizilen entalpi-basınç grafiği Şekil 4.11.'de görülmektedir. İki fazın entalpisi birbirine eşit olduğunda faz geçişi gerçekleştiğinden faz geçiş basıncı yaklaşık olarak 12 GPa olarak alınabilir.





**Şekil 4.11.** PbS bileşiğinin GGA yaklaşımının kullanıldığı durumda oluşan kararlı fazları için entalpi-basınç grafiği.

PbS'nin GGA yaklaşımının kullanılmasıyla elde edilen yapısal faz dönüşümünün termodinamik doğasını inceleyebilmek için Bölüm 4.1.1'dekine benzer şekilde basınca bağlı olarak hacminin nasıl değiştiği araştırıldı ve basınca karşılık normalize hacim grafiği çizildi. Şekil 4.12'de basınç arttıkça hacmin monoton bir şekilde azaldığı ve 240 GPa basınç değerinde bir süreksizlik olduğu görülmektedir. Bu süreksizlik, faz geçişinin işaretçisi olup beklenildiği gibi, 240 GPa basınç uygulandığında PbS bileşiğinin NaCl-tipi yapısı CsCl-tipi yapıya dönüşmektedir.



**Şekil 4.12.** PbS'nin GGA yaklaşımının kullanıldığı durumda basınca bağlı normalize hacim grafiği.

## 4.2. KURŞUN SELENYUMUN (PbSe) YAPISAL FAZ DÖNÜŞÜMLERİ

Bu çalışmada da PbSe bileşiği, LDA ve GGA yaklaşımlarıyla 0 GPa basınç altında denge durumuna getirildi. Daha sonra basınç değerleri 10'ar GPa aralıklarla kademeli olarak artırıldı. Basınç, LDA ve GGA yaklaşımlarının her ikisi için de 40 GPa'dan 50 GPa'ya artırıldığında PbSe bileşiğinin uzay grubu  $Fm\bar{3}m$  olan NaCl-tipi yapısının, uzay grubu  $Pm\bar{3}m$  olan CsCl-tipi yapıya dönüştüğü görüldü. Bu yapı üzerine her iki yaklaşımla da 200 GPa'ya kadar basınç uygulanmaya devam edilmesine rağmen PbSe bileşiği için başka bir faz dönüşümüne rastlanılmadı.

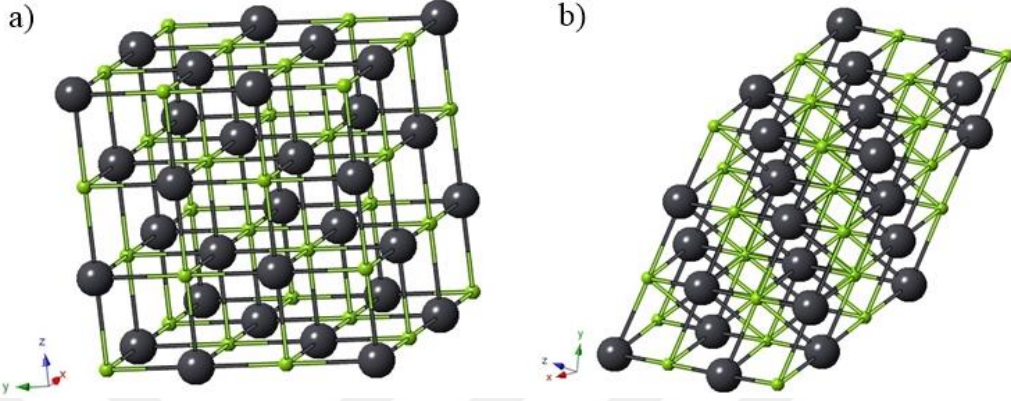
PbSe bileşiğinin NaCl-tipi ve CsCl-tipi yapıları için örgü parametreleri ( $a$ ), bulk modülü ( $B_0$ ) ve bulk modülünün basınca göre türevi ( $B'_0$ ) deneysel ve teorik sonuçlar ile birlikte Tablo 4.4.'te verilmiştir.

**Tablo 4.4.** PbSe'nin  $Fm\bar{3}m$  ve  $Pm\bar{3}m$  fazları için elde edilen örgü parametreleri, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türev değerleri.

PbSe	NaCl-tipi Yapı			CsCl-tipi Yapı			Kaynak
	$a(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	$B'_0$	$a(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	$B'_0$	
Bu Çalışma	$6.2268^{\text{LDA}}$	$56.87^{\text{LDA}}$	$4.49^{\text{LDA}}$	$3.3610^{\text{LDA}}$	$56.87^{\text{LDA}}$	$4.49^{\text{LDA}}$	Bu Çalışma
	$6.2268^{\text{GGA}}$	$56.87^{\text{GGA}}$	$4.49^{\text{GGA}}$	$3.3872^{\text{GGA}}$	$70^{\text{GGA}}$	$3.9^{\text{GGA}}$	
Teorik Çalışma	6.243	54.75	3.45	3.770	56.87	4.49	[42]
	$6.196^{\text{GGA}}$	$49.1^{\text{GGA}}$	$4.425^{\text{GGA}}$	$3.763^{\text{GGA}}$	$51.5^{\text{GGA}}$	$4.715^{\text{GGA}}$	[43]
	$6.053^{\text{LDA}}$	$58.3^{\text{LDA}}$	$4.463^{\text{LDA}}$	$3.672^{\text{LDA}}$	$62.8^{\text{LDA}}$	$4.500^{\text{LDA}}$	[43]
Deneysel Çalışma	6.124	54.1	-	-	-	-	[44]

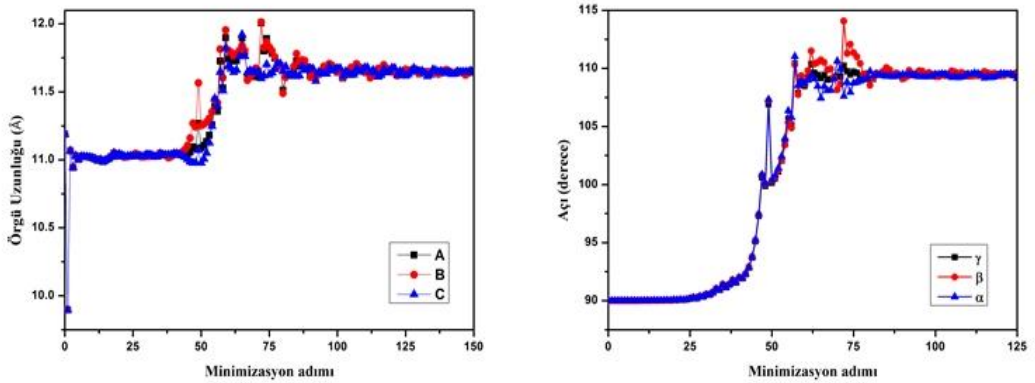
#### 4.2.1. Kurşun Selenyumun (PbSe) LDA Yaklaşımıyla Yapısal Faz Dönüşümü

Şekil 4.13. Kurşun Selenyumun LDA yaklaşımıyla 0 GPa'da elde edilen NaCl-tipi ve 50 GPa'da elde edilen CsCl-tipi yapılarının birer görüntüsüdür.



Şekil 4.13. PbSe'nin a) 0 GPa'daki NaCl-tipi yapısının, b) 50 GPa'daki CsCl-tipi yapısının birer görüntüsü.

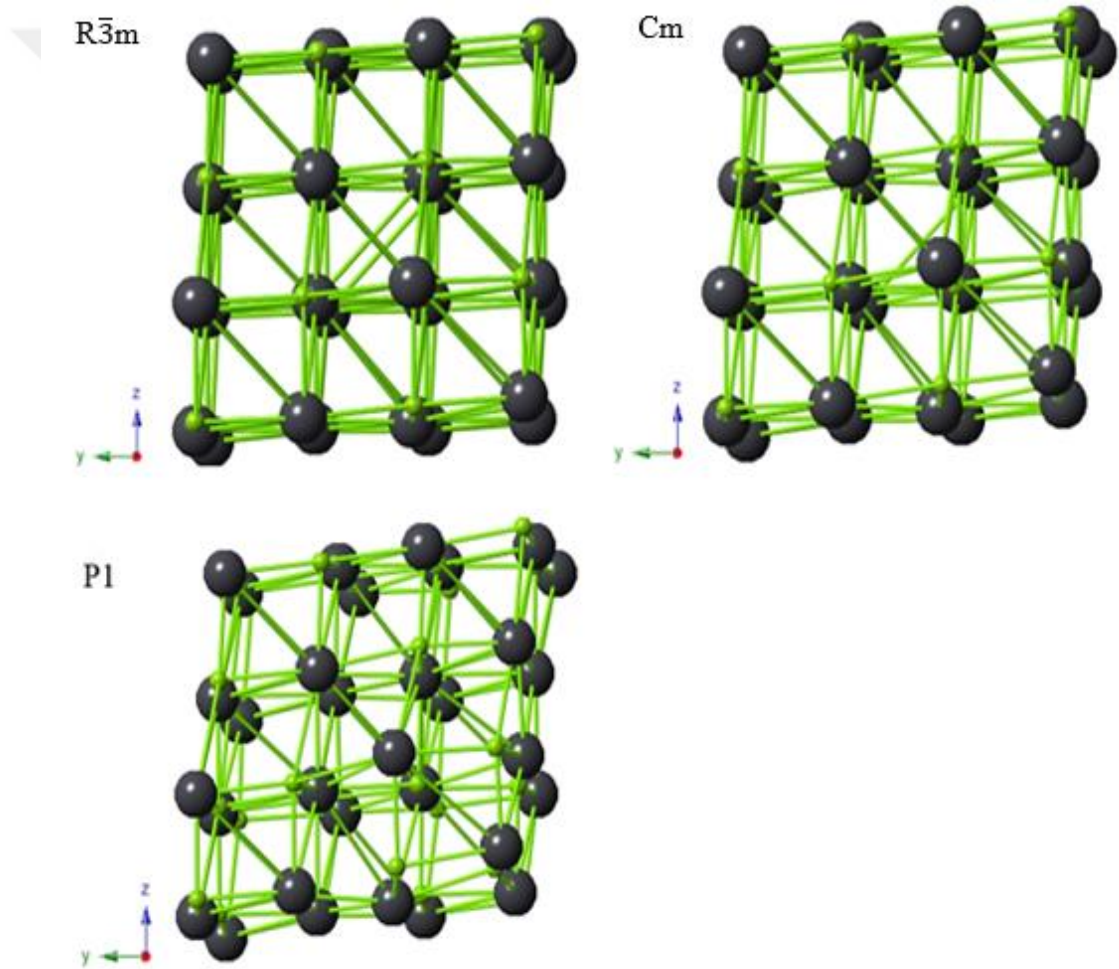
Şekil 4.14. PbSe bileşiğinde LDA yaklaşımıyla simülasyon hücresinin örgü öteleme vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre nasıl değiştiklerini göstermektedir. 50 GPa basınç altında oluşan faz dönüşümü sırasında ara faz oluşup oluşmadığını incelemek amacıyla, KPLOT programı ile her bir simülasyon adımı için analizler yapıldı. Yapılan bu analizler sonucu faz geçişi sırasında üç farklı ara faza rastlanıldı.



Şekil 4.14. PbSe bileşiği için LDA yaklaşımıyla 50 GPa basınç uygulanması halinde örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımına göre değişimi.

Şekillerden de açıkça görüldüğü gibi sistem, 100. minimizasyon adımından sonra yeniden düzenlenmeye maruz kalır.

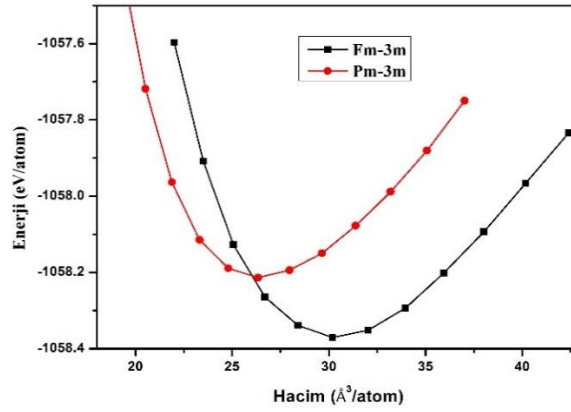
PbSe bileşiği, 44. simülasyon adımına kadar uzay grubu  $Fm\bar{3}m$  olan NaCl-tipi yapısındadır. 45. simülasyon adımında uzay grubu  $R\bar{3}m$  olan trigonal yapıya, 46. simülasyon adımında uzay grubu Cm olan monoklinik yapıya, 47. simülasyon adımında uzay grubu P1 olan triklinik yapıya dönüştükten sonra 69. simülasyon adımına kadar bu yapıyı korumuş, 70. simülasyon adımında ise uzay grubu  $Pm\bar{3}m$  olan CsCl-tipi yapıya dönüşmüştür. Oluşan bu yapılara ait şekiller Crystalmaker programı ile çizilerek birer görüntüsü Şekil 4.15.'te verilmiştir.



**Şekil 4.15.** PbSe bileşiğinin 50 GPa'daki CsCl-tipi yapısının oluşum sürecinde elde edilen ara fazlar.

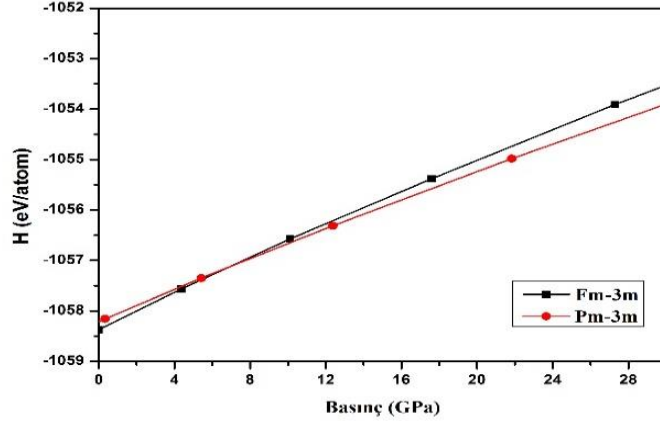
Bu faz dönüşümüyle ilgili daha fazla bilgi elde etmek amacıyla öncelikle enerji-hacim hesaplamaları yapılarak Şekil 4.16'da verilen grafikler çizildi. Bu şekil

incelendiğinde basınç artışıyla elde edilen  $Pm\bar{3}m$  fazının başlangıç fazı olan  $Fm\bar{3}m$  fazından daha yüksek enerjili olduğu ve bu fazın denge hacminin  $Fm\bar{3}m$  fazının denge hacminden daha küçük olduğu görülmektedir. Ayrıca bu iki faza ait grafiklerin minimum enerji değerlerinden geçmeleri nedeniyle bu fazların kararlı faz oldukları da aşıkardır.



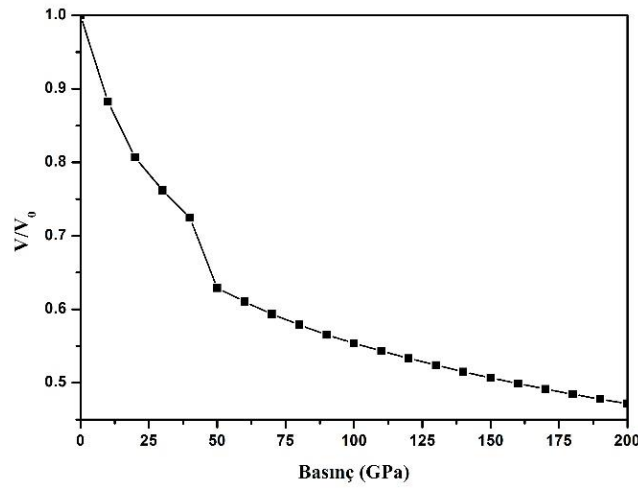
**Şekil 4.16.** PbSe bileşiğinin LDA yaklaşımının kullanıldığı durumda oluşan kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim grafiği.

Enerji-hacim verilerinin 4.1 eşitliği ile verilen Birch-Murnaghan durum denkleminde uyarlanması doğrultusunda çizilen entalpi-basınç grafiği Şekil 4.17'de görülmektedir. İki fazın entalpileri eşit olduğunda faz dönüşümü gerçekleşeceğinden faz geçiş basıncının yaklaşık olarak 8 GPa olduğu söylenebilir.



**Şekil 4.17.** PbSe bileşiğinin LDA yaklaşımının kullanıldığı durumda oluşan kararlı fazları için entalpi-basınç grafiği.

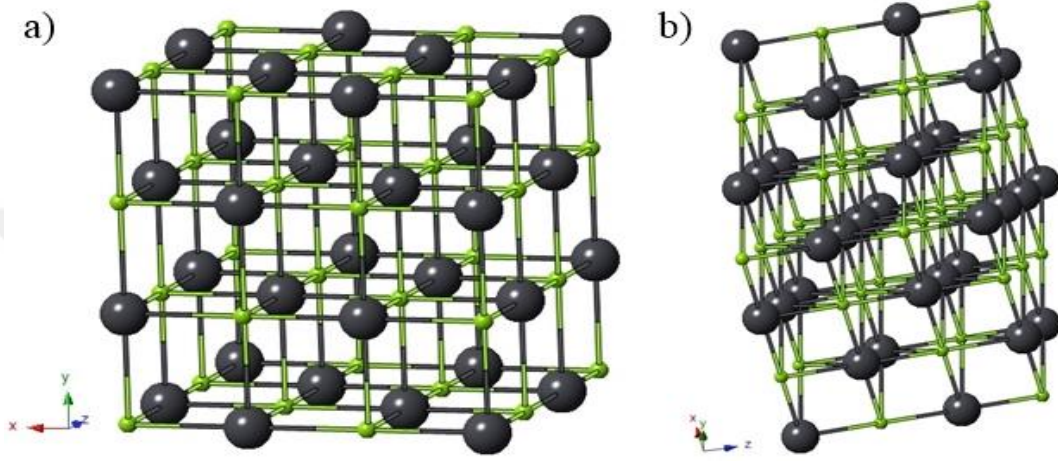
Şekil 4.18’de PbSe’nin LDA yaklaşımının kullanılmasıyla elde edilen yapısal faz dönüşümünün termodinamik doğasını inceleyebilmek için basınca bağlı normalize hacim grafiği verilmiştir. Şekil 4.18’de basınç arttıkça hacmin monoton bir şekilde azaldığı ve 50 GPa basınç değerinde bir süreksizlik olduğu görülmektedir. Bu süreksizlik, faz geçişinin işaretçisi olup beklenildiği gibi, 50 GPa basınç uygulandığında PbSe bileşiğinin NaCl-tipi yapısı CsCl-tipi yapıya dönüşmektedir.



**Şekil 4.18.** PbSe’nin LDA yaklaşımının kullanıldığı durumda basınca bağlı normalize hacim grafiği.

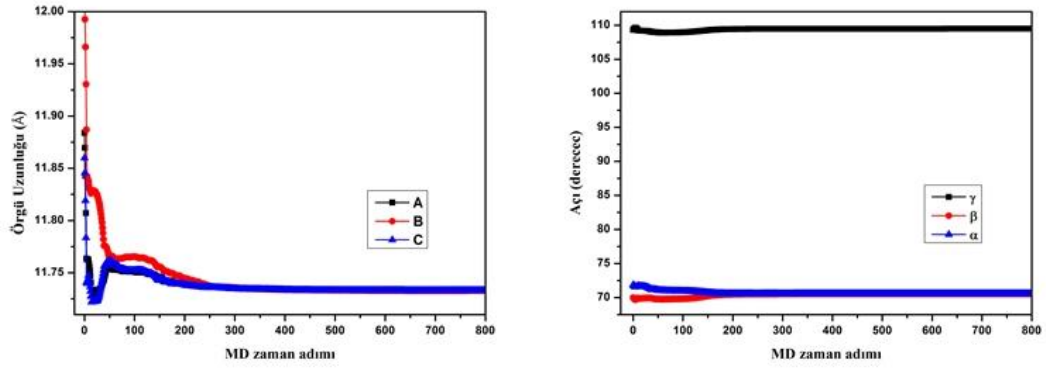
#### 4.2.2. Kurşun Selenyumun (PbSe) GGA Yaklaşımıyla Yapısal Faz Dönüşümü

Şekil 4.19'da Kurşun selenyumun GGA yaklaşımıyla 0 GPa'da elde edilen NaCl-tipi ve 50 GPa'da elde edilen CsCl-tipi yapılarına ait birer görüntüsü verilmiştir.



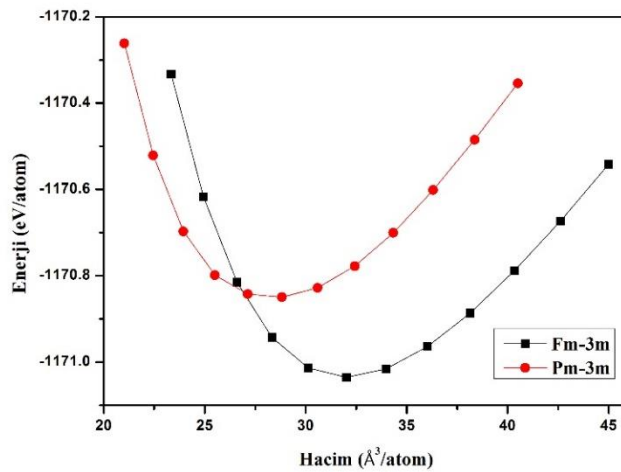
**Şekil 4.19.** PbSe'nin a) 0 GPa'daki NaCl-tipi yapısının, b) 50 GPa'daki CsCl-tipi yapısının birer görüntüsü.

Çalışmamızın bu bölümünde diğer bölümlerden farklı olarak basınç Parrinello-Rahman metoduyla uygulandı. Şekil 4.20. PbSe bileşiğinde GGA yaklaşımıyla simülasyon hücresinin örgü öteleme vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre nasıl değiştiklerini göstermektedir. 50 GPa basınç altında elde edilen faz dönüşümü sırasında ara faz oluşup oluşmadığını incelemek amacıyla, KPLOT programı ile her bir simülasyon adımı için analizler yapıldı. Yapılan bu analizler sonucu faz dönüşümü sırasında hiçbir ara faza rastlanılmadı.



**Şekil 4.20.** PbSe bileşiği için GGA yaklaşımıyla 50 GPa basınç uygulanması halinde örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımına göre değişimi.

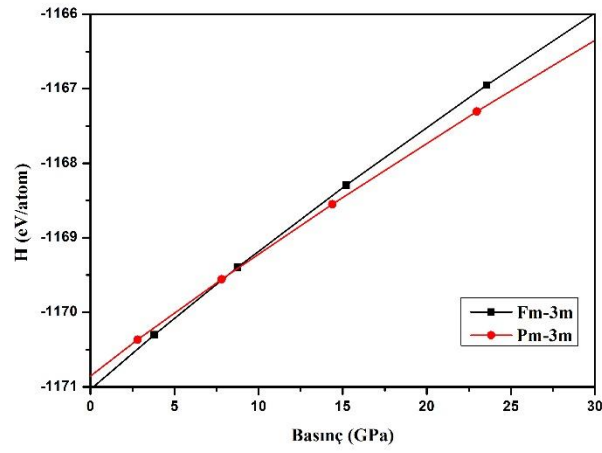
Şekilden de açıkça görüldüğü gibi sistem, bu kristal için 250. minimizasyon adımından sonra kararlı yapıya ulaşmıştır. PbSe'nin NaCl-tipi yapıdan CsCl-tipi yapıya dönüşümü ile ilgili daha ayrıntılı bilgiye ulaşmak için öncelikle Şekil 4.21'de grafiği çizilen enerji-hacim hesaplamaları yapıldı. Bu şekli incelendiğinde basınç artışıyla elde edilen  $Pm\bar{3}m$  fazının başlangıç fazı olan  $Fm\bar{3}m$  fazından daha yüksek enerjili olduğu ve bu fazın denge hacminin  $Fm\bar{3}m$  fazının denge hacminden daha küçük olduğu görülmektedir. Ayrıca bu iki faza ait grafiklerin minimum enerji değerlerinden geçmeleri nedeniyle bu fazların kararlı faz oldukları da aşikardır.



**Şekil 4.21.** PbSe bileşiğinin GGA yaklaşımının kullanıldığı durumda oluşan kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim grafiği.

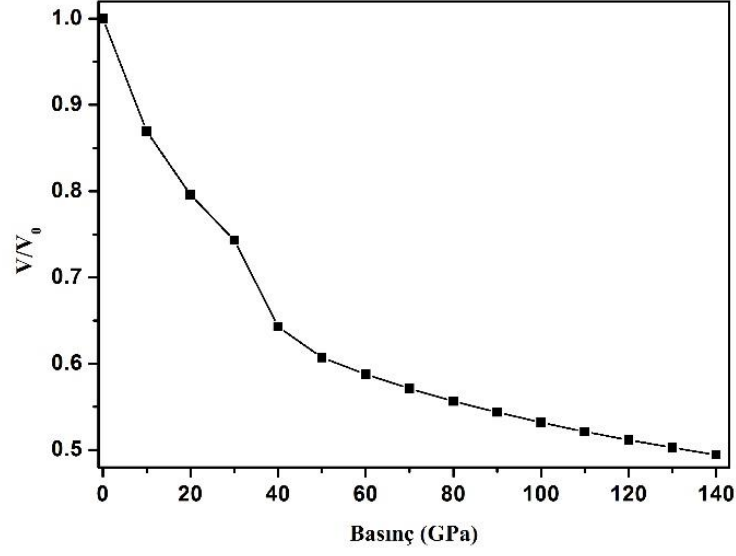


Enerji-hacim verilerinin 4.1 eşitliği ile verilen Birch-Murnaghan durum denkleminde uyarlanması doğrultusunda çizilen entalpi-basınç grafiği Şekil 4.22’de görülmektedir. Bu şekli incelediğimizde 10 GPa değerinde iki fazın entalpilerinin eşit olduğu görülmektedir. Bu nedenle faz dönüşümünün gerçekleştiğini söyleyebiliriz. PbSe’nin NaCl-tipi yapıdan CsCl-tipi yapıya faz dönüşümüne uğradığı P. Bambhani ve arkadaşları[11] tarafından da doğrulanmıştır.



**Şekil 4.22.** PbSe bileşiğinin GGA yaklaşımının kullanıldığı durumda oluşan kararlı fazları için entalpi-basınç grafiği.

Şekil 4.23’te PbSe’nin GGA yaklaşımının kullanılmasıyla elde edilen yapısal faz dönüşümünün termodinamik doğasını inceleyebilmek için basınca bağlı normalize hacim grafiği verilmiştir. Bu şekilden basınç arttıkça hacmin monoton bir şekilde azaldığı ve 50 GPa basınç değerinde bir süreksizlik olduğu görülmektedir. Bu süreksizlik, faz geçişinin işaretçisi olup beklenildiği gibi, 50 GPa basınç uygulandığında PbSe bileşiğinin NaCl-tipi yapısı CsCl-tipi yapıya dönüşmektedir.



**Şekil 4.23.** PbSe'nin GGA yaklaşımının kullanıldığı durumda basınca bağlı normalize hacim grafiği.

#### 4.3. KURŞUN TELLERYUMUN (PbTe) YAPISAL FAZ DÖNÜŞÜMLERİ

Bu çalışmada PbTe, LDA yaklaşımıyla 0 GPa basınç altında denge durumuna getirildi. Daha sonra basınç değerleri 10 ar GPa aralıklarla kademeli olarak artırıldı. Basınç, 20 GPa'dan 30 GPa'ya artırıldığında PbTe'nin uzay grubu  $Fm\bar{3}m$  olan NaCl-tipi yapısının, uzay grubu  $Pm\bar{3}m$  olan CsCl-tipi yapıya dönüştüğü görüldü. Oluşan bu yapı üzerine 100 GPa'ya kadar basınç uygulanmaya devam edilmesine rağmen PbTe bileşiği için başka bir faz dönüşümüne rastlanılmadı.

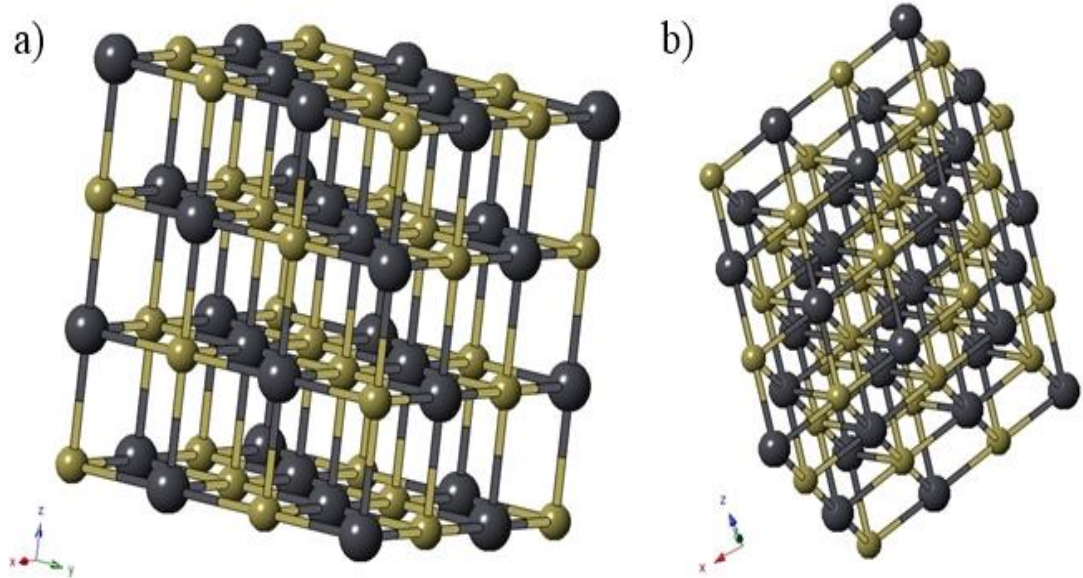
PbTe bileşiğinin NaCl-tipi ve CsCl-tipi yapıları için örgü parametreleri ( $a$ ), Bulk modülü ( $B_0$ ) ve Bulk modülünün türevi ( $B'_0$ ) deneysel ve teorik sonuçlar ile birlikte Tablo 4.5'te verilmiştir.

**Tablo 4.5.** PbTe ‘nin  $Fm\bar{3}m$  ve  $Pm\bar{3}m$  fazları için elde edilmiş örgü parametreleri ( $a$ ), bulk modülü ( $B_0$ ) ve bulk modülünün basınca göre türev ( $B'_0$ ) değerleri.

PbTe	NaCl-tipi Yapı			CsCl-tipi Yapı			Kaynak
	$a(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	$B'_0$	$a(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	$B'_0$	
Bu Çalışma	6.4384	48.242	5.576	3.6110	68.242	4.440	Bu Çalışma
Teorik Çalışma	6.426	49.90	4.06	3.836	57.75	3.47	[42]
	6.565 <sup>GGA</sup>	41.4 <sup>GGA</sup>	3.352 <sup>GGA</sup>	3.997 <sup>GGA</sup>	40.9 <sup>GGA</sup>	3.801 <sup>GGA</sup>	[43]
	6.370 <sup>LDA</sup>	51.4 <sup>LDA</sup>	4.080 <sup>LDA</sup>	3.879 <sup>LDA</sup>	50.3 <sup>LDA</sup>	4.900 <sup>LDA</sup>	[43]
Deneyisel Çalışma	6.462	39.8	-	-	-	-	[44]

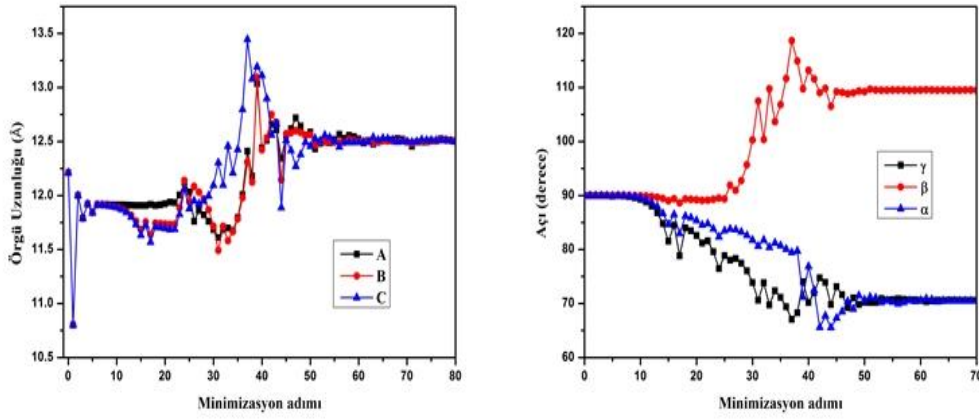
#### 4.3.1. Kurşun Telleryumun (PbTe) LDA Yaklaşımıyla Yapısal Faz Dönüşümü

Şekil 4.24. Kurşun telleryumun LDA yaklaşımıyla 0 GPa’da elde edilen NaCl-tipi ve 30 GPa’da elde edilen CsCl-tipi yapılarının birer görüntüsüdür.



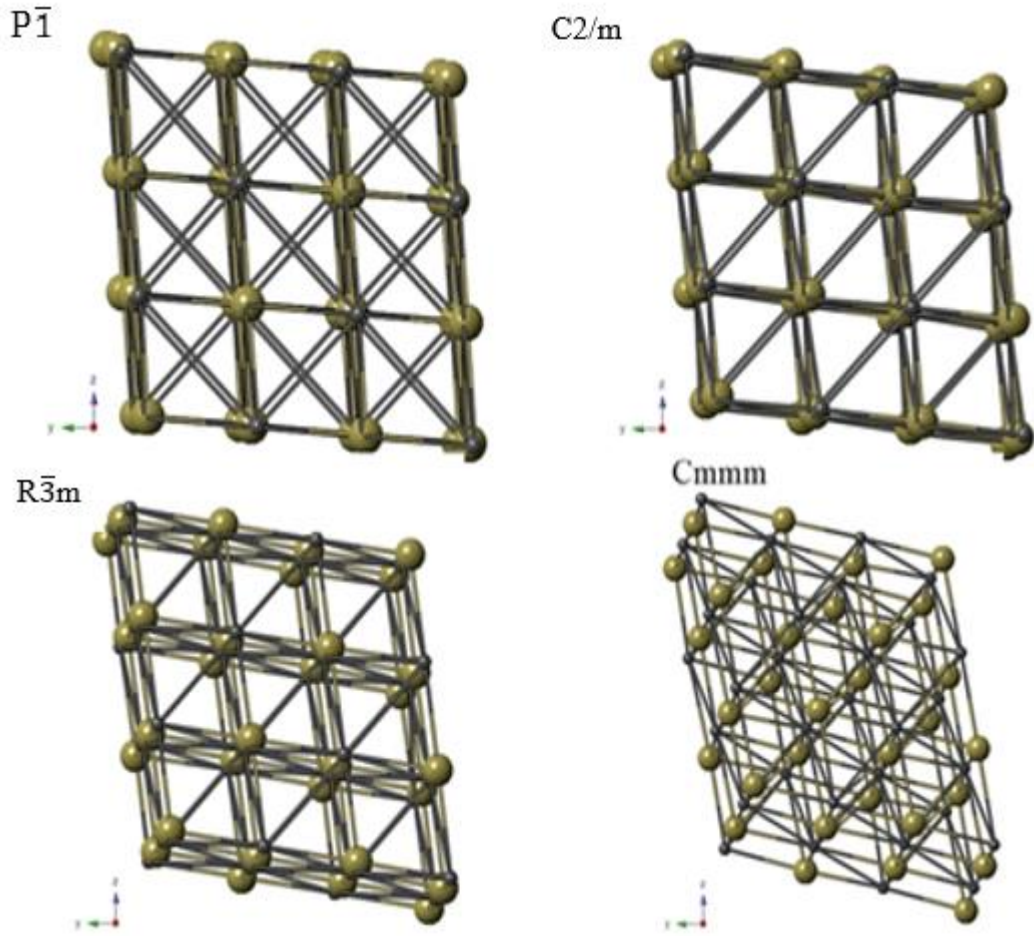
**Şekil 4.24.** PbTe’nin a) 0 GPa’daki NaCl-tipi yapısının, b) 30 GPa’daki CsCl-tipi yapısının birer görüntüsü.

Şekil 4.25., PbTe bileşiğinde LDA yaklaşımıyla simülasyon hücresinin örgü öteleme vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre nasıl değiştiklerini göstermektedir. 30 GPa basınçta oluşan faz dönüşümü sırasında ara faz oluşup oluşmadığını incelemek amacıyla, KPLOT programı ile her bir simülasyon adımı için analizler yapıldı. Yapılan bu analizler sonucu faz dönüşümü sırasında 4 farklı ara faza rastlanıldı.



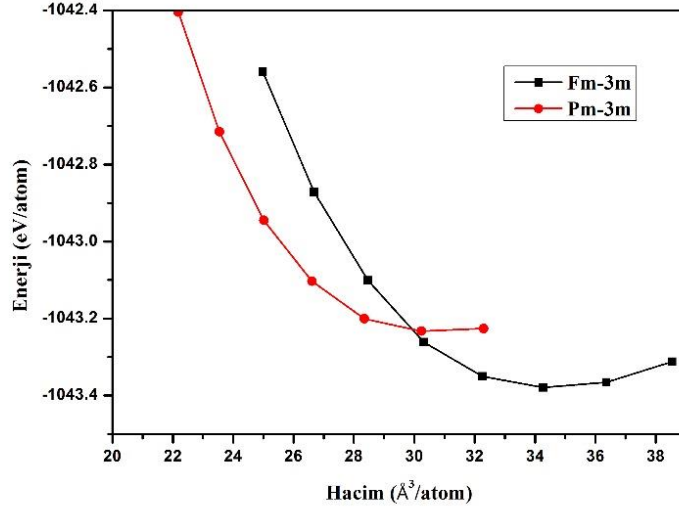
**Şekil 4.25.** PbTe bileşiği için LDA yaklaşımıyla 30 GPa basınç uygulanması halinde örgü vektörü uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımına göre değişimi.

Şekilden de açıkça görüldüğü gibi sistem, bu bileşik için 50. minimizasyon adımından sonra belirli şekilde yeniden düzenlenmeye maruz kalır. PbTe bileşiği, 20. simülasyon adımına kadar uzay grubu  $Fm\bar{3}m$  olan NaCl-tipi yapısındadır. Bu yapı daha sonra 21. simülasyon adımında uzay grubu  $P\bar{1}$  olan triklinik yapıya, 28. simülasyon adımında uzay grubu  $C2/m$  olan monoklinik yapıya, 30. simülasyon adımında uzay grubu  $R\bar{3}m$  olan trigonal yapıya dönüşür. 31. simülasyon adımında uzay grubu  $C2/m$  olan monoklinik yapı, 32. simülasyon adımında uzay grubu  $R\bar{3}m$  olan trigonal yapı, 33. simülasyon adımında uzay grubu  $C2/m$  olan monoklinik yapı, 37. simülasyon adımında uzay grubu  $P\bar{1}$  olan triklinik oluşumları tekrarlanır. 38. simülasyon adımında uzay grubu  $Cmmm$  olan ortorombik yapısının oluşumundan sonra 39. simülasyon adımında uzay grubu  $Pm\bar{3}m$  olan CsCl-tipi yapısı elde edilir. Bu faz dönüşümü sürecinde oluşan ara fazlara ait yapılar Crystallmaker programı ile çizilerek birer görüntüsü Şekil 4.26'da verilmiştir.



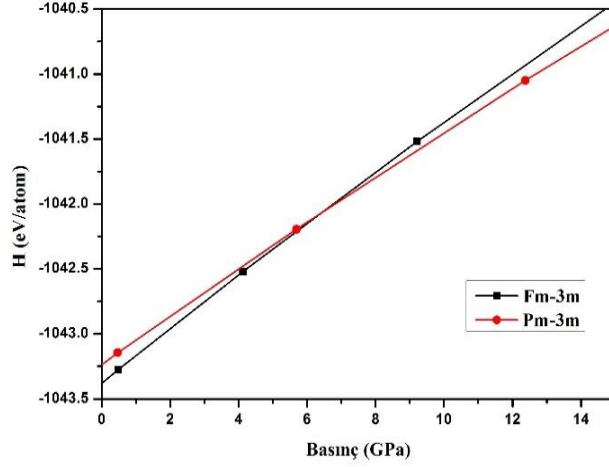
**Şekil 4.26.** PbTe bileşiğinin 30 GPa'daki CsCl-tipi yapısının oluşum sürecinde elde edilen ara fazlar.

Bu faz dönüşümüyle ilgili daha fazla bilgiye ulaşmak için öncelikle enerji-hacim hesaplamaları yapılarak Şekil 4.27'de verilen grafikler çizildi. Bu şekil incelendiğinde basınç artışıyla elde edilen  $Pm\bar{3}m$  fazının başlangıç fazı olan  $Fm\bar{3}m$  fazından daha yüksek enerjili olduğu ve bu fazın denge hacminin  $Fm\bar{3}m$  fazının denge hacminden daha küçük olduğu görülmektedir. Ayrıca bu iki faza ait grafiklerin minimum enerji değerlerinden geçmeleri nedeniyle bu fazların kararlı faz oldukları da aşıkardır.



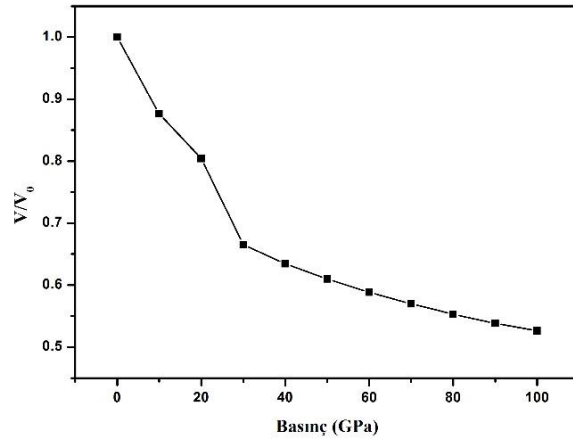
**Şekil 4.27.** PbTe bileşiğinin LDA yaklaşımının kullanıldığı durumda oluşan kararlı fazlarının atom başına enerji-hacim grafiği.

Enerji-hacim verilerinin 4.1 eşitliği ile verilen Birch-Murnaghan durum denkleminde uyarlanması doğrultusunda çizilen entalpi-basınç grafiği Şekil 4.28'de görülmektedir. İki fazın entalpileri eşit olduğunda deneysel sonuçlara daha yakın olan faz dönüşüm basıncı elde edilir. Bu grafiği incelediğimizde PbTe bileşiğinin uzay grubu  $Fm\bar{3}m$  olan NaCl-tipi yapıdan uzay grubu  $Pm\bar{3}m$  olan CsCl-tipi yapıya dönüşüm basıncının yaklaşık olarak 6.5 GPa olduğunu söyleyebiliriz. Bu değer T.Chattopadhyay ve arkadaşlarının[6] 6 GPa olarak elde etmiş oldukları faz geçiş basıncıyla kıyaslanabilir derecededir.



**Şekil 4.28.** PbTe bileşiğinin LDA yaklaşımının kullanıldığı durumda oluşan kararlı fazları için entalpi-basınç grafiği.

Şekil 4.29'da PbTe'nin LDA yaklaşımının kullanılmasıyla elde edilen yapısal faz dönüşümünün termodinamik doğasını inceleyebilmek için basınca bağlı normalize hacim grafiği verilmiştir. Şekil 4.29'da basınç arttıkça hacmin monoton bir şekilde azaldığı ve 30 GPa basınç değerinde bir süreksizlik olduğu görülmektedir. Bu süreksizlik, faz geçişinin işaretçisi olup beklenildiği gibi, 30 GPa basınç uygulandığında PbTe bileşiğinin NaCl-tipi yapısı CsCl-tipi yapıya dönüşmektedir.



**Şekil 4.29.** PbTe'nin LDA yaklaşımının kullanıldığı durumda basınca bağlı normalize hacim grafiği.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, PbS, PbSe ve PbTe bileşiklerinin yüksek basınç etkisi altındaki yapısal faz dönüşümleri yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çerçevesinde incelendi. Hesaplamalarda kod olarak SIESTA, yaklaşım olarak LDA ve GGA kullanıldı. Malzemelere uygulanan her bir basınç değeri için malzemelerin yapısal faz dönüşümüne uğrayıp uğramadığı araştırıldı. Elde edilen sonuçlar, grafik ve tablolar halinde sunularak literatürdeki teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı.

Bu bileşiklerin çevresel koşullardaki NaCl-tipi yapıları, artan basınçların etkisiyle CsCl-tipi yapılara dönüştü. Bu yapıların oluşumları sırasında bazı ara fazlar elde edildi. Bu ara fazları deneysel ortamlarda gözlemek mümkün değildir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilebilen çelişkili sonuçların açıklanması, malzemelerin istenilen faz dönüşümlerine uğratılması, deneyler sırasında gözlenemeyen ara faz durumları için yeni yöntemler geliştirilmesi açılarından simülasyon çalışmaları oldukça önemlidir. Simülasyon çalışmalarından elde edilen sonuçların kullanılmasıyla gerçek sistemlere uygulamalar ile bilim ve teknolojiye yeniliklerin getirilmesi hedeflenmektedir.

PbS kristalinin GGA yaklaşımı için, basınç 240 GPa'da ve LDA yaklaşımı için basınç 160 GPa'da sabit iken simülasyon adımlarına göre yapıları incelendiğinde bu malzemenin başlangıçtaki NaCl-tipi yapısının her iki durum için de 5 farklı ara faz oluşumunu takiben CsCl-tipi yapıya dönüştüğü görüldü. GGA yaklaşımıyla 240 GPa'da ve LDA yaklaşımıyla 160 GPa'da elde edilen ara fazlardan dört tanesi ortak olup bunlar,  $C2/m$ ,  $P\bar{1}$ ,  $P2/m$  ve  $P4/mmm$  uzay gruplarına sahip ara fazlardır. Ara fazların simülasyon adımlarına göre oluşum sıralaması, GGA yaklaşımı için  $R\bar{3}m \rightarrow P\bar{1} \rightarrow P2/m \rightarrow C2/m \rightarrow P4/mmm$  iken LDA yaklaşımı için  $Immm \rightarrow C2/m \rightarrow P\bar{1} \rightarrow P2/m \rightarrow P4/mmm$  şeklindedir.

PbSe kristalinin NaCl-tipi olan başlangıç yapısının 50 GPa'daki yüksek basınç fazı olan CsCl-tipi yapısına  $R\bar{3}m \rightarrow Cm \rightarrow P1$  şeklinde sıralanan üç ara faz oluşumunun ardından dönüştüğü görüldü. PbTe kristalinin de NaCl-tipi olan başlangıç yapısının 30



GPa'daki yüksek basınç fazı olan CsCl-tipi yapısına  $P\bar{1} \rightarrow C2/m \rightarrow R\bar{3}m \rightarrow Cmmm$  sıralamasını takip eden ara faz oluşumları sonucunda dönüştüğü görüldü.

Simülasyonlar sonucu elde edilen faz dönüşümü basınç değerleri çoğu zaman deneysel verilerle uyum içinde olmayabilir. Bu durum, sistemin bir fazdan diğerine dönüşürken önemli bir enerji engelinden geçmek zorunda kalmasından kaynaklanır. Bu enerji engeli faz dönüşüm basıncını yüksek değerlere taşır. Bu nedenle kademeli olarak artırılan basınç denemeleriyle faz dönüşümünün elde edilmesinin ardından deneysel verilere uygun faz geçiş basıncı araştırması çalışmasına geçilir.

Bu çalışmada faz dönüşüm basınçlarının deneysel sonuçlara yakın değerlerini elde edebilmek için toplam enerji ve entalpi hesaplamaları yapıldı. Ana fazlar için birim hücre hacimleri % 90 ile %112 aralığında düzenli olarak değiştirilerek enerji hesaplamaları yapıldı. Enerji-hacim verilerinden yararlanılarak basınca karşı entalpi grafikleri çizildi. Aralarında faz geçişi olan iki fazın entalpi-basınç grafiklerindeki eğrilerinin kesiştiği nokta deneysel değerlere yakın faz geçiş basıncını verir.

Bu çalışmada elde edilen ana ve ara fazlara ait birer görüntü Crystalmaker paket programı ile çizildi ve şekillerle gösterildi. Yapılmış olan bu çalışmalara ilaveten Siesta paket programıyla Kurşun kalkojen grubundan olan bu malzemelerin bant yapıları ve elektronik özellikleri de incelenebilir.

## KAYNAKLAR

1. J. Maclean, P.D.; Hatton, R.O.; Piltz, J.; Crain, R.J. *Cernik, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **1995**, B 97, 354-357.
2. Nabi, Z. ; Abbar, B.; Mecabih, S.; Khalfi, A. N. *Amrane, Comput. Mater. Sci.*, **2000**, 18, 127.
3. Welber, B. ; Cardona, M. ; Kim, C.K. ; Rodriguez, S. *Phys. Rev.* **1975**, 12, 5729.
4. Rouse, G. ; Klotz, S. ; Saitta A. M. *Physical Review*, **2005**, B, vol. 71, no. 22, Article ID 224116.
5. Ovsyannikov, S. V. ; Shchennikov, V. V. ; Manakov, A. Y. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, **2007** vol. 244, no. 1, pp. 279–284.
6. Chattopadhyay, T. ; Werner, A. ; von Schnering, H. G. ; Pannetier, Revue de, *J. Physique Appliqu'ee*, **1984**, vol. 19, no. 9, pp. 807–813.
7. Chattopadhyay, T. ; von Schnering, H. G. ; Grosshans, W. A. ; Holzapfel, W. B. *Physica B+C*, **1986**, vol. 139-140, pp. 356–360.
8. Grzechnik, A. ; Friese, K. *Journal of Physics Condensed Matter*, **2010**, vol. 22, no. 9, Article ID095402.
9. Hummer, K. ; Gruneis, A. ; Kresse, G. *Phys. Rev. B* 75, **2007**, 195211.
10. Bencherif, Y. ; Boukra, A. ; Zaoui, A. ; Ferhat M. *Materials Chemistry and Physics*, **2011**, vol. 126, no. 3, pp. 707–710.
11. Bhambhani, P. ; Kabra, K. ; Sharma, B. K. ; Sharma, G. *Journal of Solid State Physics*, **2014**, 7 pages.
12. Bhambhani, P. ; Munjal, N. ; Sharma, G. ; Vyas, V. B. ; Sharma, K. *Journal of Physics*, **2012**, 377, 012068.
13. Yanchun, Li. ; Chuanlong Lin. ; Hui Li. ; Xiaodong Li .; Jing Liu. *High Pressure Research*, **2013**, Vol. 33, No. 4, 713–719.
14. Internet:<https://andreaslm.wordpress.com/2015/06/21/crystallography-i-basis-and-lattice/>
15. Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, (Seventh Edition, J. Wiley, New York, **1996**.
16. Naumann, R. J. *Introduction to the Physic and Chemistry of Materials*, CRC Press, New York, **2008**.

17. Boulfelfel, S. E. *Atomic Scale Investigation of Pressure Induced Phase Transitions in the Solid State*, der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden, 125, **2009**.
18. Dikici, M. *Kristallerin Fiziksel Özellikleri*, Seçkin Yayınları, Ankara, **2014**.
19. Serway, R. A. ; Beichner, R. J. *Fen ve Mühendislik için Fizik-1*, Kemal Çolakoğlu, Palme Yayıncılık, Ankara, **2007**.
20. Tilley, R. J. D. *Understanding Solids The Science of Materials*, Jhon Willey & Sons, LTD, England, **2004**.
21. Nye, J. F. *Physical Properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford, **1964**.
22. Dikici, M. *Katıhal Fiziği*, Seçkin Yayınları, Ankara, **2012**.
23. Hohenberg, P. ; Kohn, W. *Phys. Rev B* **1964**, 136, 864.
24. Kohn, W. ; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1113-A1138
25. Sholl, S. D. ; Steckel J. A. *Density Functional Theory a Practical introduction*, A John Wiley & Sons, INC., Publication, Canada, **2009**.
26. Kaxiras E. *Atomic and electronic structure of solids*, Cambridge, UK, **2003**.
27. Gersten, J. L. ; Smith, F. W. *The Physics and Chemistry of Materials*, John-Wiley & Sons, Canada **2001**.
28. Koch W. ; Holthausen, M.C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley WCH, Weinheim, **2001**.
29. Pruschke, T. *Introduction to Solid State Theory*, Wise, Göttingen, **2012-2013**.
30. Martin M. R. *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge, UK, **2004**.
31. Raoux S. ; Wuttig M. *Phase Change Materials*, Springer, New York, **2009**.
32. Amador, C. ; Das, M. P. ; Donnelly, R. A. ; Gázquez, J. L.; Harriman, J. E. ; Keller, J. ; Levy, M.; Perdew, J. P. ; Robledo, A. ; Varea, C. ; Zaremba, E. *Density Functional Theory*, Siplringer-Verlag, Berlin, **1983**.
33. Ceperley, D. M.; Alder, B. J. *Phys. Rev. Lett.*, **1980** 45, 566.
34. Perdew, J. ; Zunger, A. *Physical Review Letters*, **1981**, 23, 5048-5079.
35. Perdew, J.P ; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865.
36. Perdew, J. P. ; Wang, Y. *Phys. Rev.*, **1986** B 33, 8800

37. Deligöz, E. *Bazı İkili Bileşiklerin Yapısal, Elektronik, Elastik, Termodinamik Ve Titreşimsel Özelliklerinin Ab İnitio Yöntemle İncelenmesi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara **2007**.
38. Ordejon, P. ; Artacho, E. ; Soler, J. M. *Phys. Rev.*, **1996**, B 53, 10441.
39. Kürkcü, C. *MgF<sub>2</sub>'de Yüksek Basınç Etkisiyle Yapısal Faz Dönüşümleri Ve Dönüşüm Mekanizmasının İncelenmesi*, Ahi Evran Üniversitesi, Kırşehir, **2014**.
40. Murnaghan, F. D. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1944**, 30, 244.
41. Birch, F. *Phys. Rev.*, **1947**, 71, 809.
42. Gupta, D. C. ; Hamid, I. *Lead-chalcogenides under pressure: ab-initio study*, International Journal of Modern Physics: Conference Series, **2013**, vol. 22, pp. 612–618.
43. Lach-hab, M. D.A. Papaconstantopoulos, and M. J. Mehl, *J. Phys. Chem. Solids* **2002**, 63, 833.
44. Madelung, O. M. ; Schulz, H. Weiss (Eds.), *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology Landolt-Bornstei*, New Series, **1983**, vol. 17, Springer, Berlin.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Gözde Gül Arslan  
**Doğum Yeri** : Çankaya/Ankara  
**Doğum Tarihi** : 1990  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**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 (Uluslar Arası)

- 1- 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).
- 2- G. G. Arslan, H. Öztürk, C. Kürkçü, Pressure Induced Phase Transformation In PbS, 32. TFD Uluslararası Fizik Kongresi, (2016).
- 3- H. Öztürk, G. G. Arslan, C. Kürkçü, Ab Initio Molecular Dynamics Study Of Lead Sulphide, 32. TFD Uluslararası Fizik Kongresi, (2016).
- 4- 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).
- 5- H. Öztürk, G. G. Arslan, C. Kürkçü, High-Pressure Structural Phase Transformation Of PbSe, III. International Conference on Engineering and Natural Science (ICENS), (2017).