



T.C.
KIRŞEHİR AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**YÜKSEK BASINÇ ALTINDA İKİ BOYUTLU
KATMANLI YAPIYA SAHİP BAZI BİLEŞİKLERİN
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Yılaydın GÜZEL

DOKTORA TEZİ

KIRŞEHİR / 2022



T.C.
KIRŞEHİR AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**YÜKSEK BASINÇ ALTINDA İKİ BOYUTLU
KATMANLI YAPIYA SAHİP BAZI BİLEŞİKLERİN
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Yılaydın GÜZEL

DOKTORA TEZİ

DANIŞMAN

Prof. Dr. Hülya ÖZTÜRK

KIRŞEHİR / 2022

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 bilginin kaynağına eksiksiz atf yapıldığını bildiririm.

Yılaydın GÜZEL



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi’nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.



ÖNSÖZ

Doktoraya başlamamda ve tüm doktora sürecinde yardımlarını, desteklerini ve tavsiyelerini esirgemeyen değerli danışmanım Prof. Dr. Hülya ÖZTÜRK' e büyük bir içtenlikle teşekkür ederim. Tez sürecim boyunca gerek sorularıyla gerekse tez izleme komitesi sunumlarında tezin şekillenmesinde ve sonuca ulaşmasında katkıları olan değerli jüri üyelerim Pof. Dr. Ziya MERDAN ve Dr. Öğr. Üyesi Ganimet MÜLAZIMOĞLU KIZILIRMAK' a teşekkürlerimi içtenlikle sunarım.

Tezi yazma sürecimde daima yanımda ve her zaman destek olan Doç. Dr. Cihan KÜRKCÜ' ye teşekkür ederim. Ayrıca her zaman destekleriyle yanımda hissettiğim Dr. Öğr. Üyesi Çağatay YAMÇIÇIER' e şükranlarımı sunarım.

Tezimi, öncelikle eşime ve bu süreçte sabırla bana destek olan çocuklarıma ithaf ederim.

Haziran, 2022

Yılaydın GÜZEL

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ	ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç.....	3
1.2. Önem.....	3
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. Temel Bilgiler.....	4
2.2. Kristal Yapılar.....	4
2.2.1. Sodyum Klorür Yapı.....	6
2.2.2. Sezyum Klorür Yapı.....	7
2.2.3. Kübik Çinko Sülfür (ZnS) Yapı.....	8
2.2.4. Sıkı Paketli Altıgen Yapı.....	9
2.3. Ters Örgü Vektörleri ve Brillion Bölgeleri.....	11
2.4. Zor, Zorlanma ve Bozulma.....	13
2.4.1. Zor.....	13
2.4.1.1. Zor Vektörü.....	13
2.4.1.2. Zor Tensörü.....	14
2.4.1.3. Zorun Tensör olduğunun ispatı.....	15
2.4.2. Zorlanma ve Bozulma.....	16
2.4.2.1. Bir Boyutta Zorlanma.....	16
2.4.2.2. İki Boyutlu Zorlanma.....	17
2.4.2.3. Üç-Boyutlu Zorlanma.....	21
2.5. Esneklik.....	21
2.6. Hooke Yasası.....	24
2.7. Yapısal Faz Dönüşümleri.....	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM	27

3.1. Malzeme Olarak Kullanılan Toprak Alkali Florohalidleri	27
3.2. Schrödinger Denklemi	28
3.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	29
3.3.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	30
3.3.2. Hohenberg-Kohn Teoremi	31
3.3.3. Kohn-Sham Teoremi	34
3.4. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı	36
3.5. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı.....	37
3.6. Basınç Kontrol Teknikleri	38
3.7. Siesta Metodu	39
3.8. Birch-Murnaghan Durum Denklemi.....	39
3.9. Ab-İnitio Moleküler Dinamiği.....	40
3.10. KPlot Programı	41
3.11. Crystal Maker Programı.....	41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	43
4.1. Yapısal Özellikler	43
4.2. Elektronik Özellikler.....	57
4.3. Elastik Özellikleri	62
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	65
ÖZGEÇMİŞ	72

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Wigner-Seitz ilkel hücresi	5
Şekil 2.2. 0 GPa'da NaCl' nin kristal yapısı.	6
Şekil 2.3. 0 GPa'da CsCl' nin kristal yapısı.....	7
Şekil 2.4. 0 GPa'da ZnS' in kristal yapısı.	8
Şekil 2.5. 0 GPa'da Sıkı Paketli Altıgen Yapı' nın kristal yapısı.	9
Şekil 2.6. Zor tensörünün bileşenleri.	14
Şekil 2.7. Esnek bir telin bozulması. a) Zorlanmadan önce, b) Zorlanmadan sonra.....	16
Şekil 2.8. İki boyutlu bozulma.	17
Şekil 2.9. İki boyutlu bozulmanın bileşenleri.....	18
Şekil 2.10. Plaka düzlemi içinde küçük katı cisim dönmesi.	20
Şekil 4.1. 0 GPa basınçta SrFI'nın tetragonal yapısının birim hücresi.	43
Şekil 4.2. 0 GPa basınçta SrFCl'nin tetragonal yapısının birim hücresi.	44
Şekil 4.3. SrFI'nın denge durumundaki uzay grubu P4/nmm olan kristal ve polihedral yapısı.	45
Şekil 4.4. SrFCl' nin denge durumundaki uzay grubu P4/nmm olan kristal ve polihedral yapısı.....	45
Şekil 4.5. SrFI'nın 250 GPa basınç altındaki ortorombik yapısının birim hücresi.	46
Şekil 4.6. SrFCl'nin 190 GPa basınç altındaki tetragonal yapısının birim hücresi.	46
Şekil 4.7. SrFI'nın 250 GPa basınç altında Pmmn uzay grubuna sahip kristal ve polihedral yapısı.....	48
Şekil 4.8. SrFCl'nin 190 GPa basınç altında Pmmn uzay grubuna sahip kristal ve polihedral yapısı.....	48
Şekil 4.9. SrFI için sabit-basınç ab-initio simülasyonlarından elde edilen basınca karşılık normalize hacim grafiği.	50
Şekil 4.10. SrFCl için sabit-basınç ab-initio simülasyonlarından elde edilen basınca karşılık normalize hacim grafiği.	50
Şekil 4.11. SrFI'nın kararlı fazları için atom başına enerji-hacim değişim eğrileri.	52
Şekil 4.12. SrFCl'nin kararlı fazları için atom başına enerji-hacim değişim eğrileri.	53
Şekil 4.13. SrFI için basınca bağlı entalpi eğrileri.	55
Şekil 4.14. SrFCl için basınca karşılık hesaplanan entalpi eğrileri.	55
Şekil 4.15. SrFI için her bir minimizasyon adımının fonksiyonu olarak simülasyon açıları ve örgü uzunlukları.....	56
Şekil 4.16. SrFCl için her bir moleküler dinamik zaman adımının fonksiyonu olarak simülasyon açıları ve örgü uzunlukları.....	56

Şekil 4.17. SrFI' nin P4/nmm fazı için elde edilen bant yapısı.	57
Şekil 4.18. SrFI' nin Pmmn fazı için elde edilen bant yapısı.	58
Şekil 4.19. SrFCI' nin P4/nmm fazı için elde edilen bant yapısı.	58
Şekil 4.20. SrFCI' nin Pmmn fazı için elde edilen bant yapısı.	59
Şekil 4.21. SrFI için 0 GPa' da durum yoğunluğu eğrileri.	60
Şekil 4.22. SrFI 250 GPa' da durum yoğunluğu eğrileri.....	60
Şekil 4.23. SrFCI 0 GPa' da durum yoğunluğu eğrileri.	61
Şekil 4.24. SrFCI 190 GPa' da durum yoğunluğu eğrileri.	61



TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. Kristal sistemler ve Bravais örgüleri.	10
Tablo 2.2. Elektrik ve esneklik denklemlerinin benzerlikleri.	23
Tablo 4.1. SrFI'nın 0 GPa'da P4/nmm fazı için bağ uzunluklarının minimum (B_{min} (Å)) ve maksimum (B_{max} (Å)) değerleri ile koordinasyon sayıları.	47
Tablo 4.2. SrFCl'nin 0 GPa'da P4/nmm fazı için bağ uzunluklarının minimum (B_{min} (Å)) ve maksimum (B_{max} (Å)) değerleri ile koordinasyon sayıları.	47
Tablo 4.3. SrFI'nın 250 GPa'da Pmmn fazı için bağ uzunluklarının minimum (B_{min} (Å)) ve maksimum (B_{max} (Å)) değerleri ile koordinasyon sayıları.	49
Tablo 4.4. SrFCl'nin 190 GPa'da Pmmn fazı için bağ uzunluklarının minimum (B_{min} (Å)) ve maksimum (B_{max} (Å)) değerleri ile koordinasyon sayıları.	49
Tablo 4.5. SrFI için elde edilen örgü parametreleri ve atom konumları.	51
Tablo 4.6. SrFCl için elde edilen örgü parametreleri ve atom konumları.	51
Tablo 4.7. SrFI denge durumlarındaki denge örgü parametreleri, hacim, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türev değerleri.	53
Tablo 4.8. SrFCl denge durumlarındaki denge örgü parametreleri, hacim, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türev değerleri.	54
Tablo 4.9. SrFI'nın elde edilen fazları için Elastik Sabitleri (GPa) değerleri.	62
Tablo 4.10. SrFCl'nın elde edilen fazları için Elastik Sabitleri (GPa) değerleri.	62
Tablo 4.11. Bulk modülü (B), Kayma (Shear) modülü G (GPa), G/B and B/G oranları, Poisson oranları (σ), and SrFI'nın elde edilen fazı için Young modülü E (GPa).	63
Tablo 4.12. Bulk modülü (B), Kayma (Shear) modülü G (GPa), G/B and B/G oranları, Poisson oranları (σ), and SrFCl'nın elde edilen fazı için Young modülü E (GPa).	63

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
\AA	: Angstrom
\AA^3	: Angstrom küp
GPa	: Gigapascal
C_{ij}	: Elastik sabitleri
K	: Kelvin
eV	: Electron volt
C_{ijmn}	: Sertlik katsayısı
S_{ijmn}	: Yumuşaklık katsayısı
σ_{ij}	: Zor tensörü
ε_{ij}	: Zorlanma tensörü
ω_{ij}	: Antisimetrik bir tensör
Kısaltmalar	Açıklama
Sr	: Stronsiyum
F	: Flor
Cl	: Klor
I	: İyot
SrFCl	: Strontiyum Flor Klorür
SrFI	: Strontiyum Flor İyodür
Bcc	: Hacim Merkezli Kübik
Fcc	: Yüzey Merkezli Kübik
DFT	: Yoğunluk fonksiyonel teori
DZ	: Double zeta
GGA	: Genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı
LDA	: Yerel yoğunluk yaklaşımı
MD	: Moleküler dinamik
G	: Ters örgü vektörü
B_0	: Bulk modülü
B'_0	: Bulk modülünün basınca göre türev

ÖZET

DOKTORA TEZİ

YÜKSEK BASINÇ ALTINDA İKİ BOYUTLU KATMANLI YAPIYA SAHİP BAZI BİLEŞİKLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yılaydın GÜZEL

Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hülya ÖZTÜRK

Bu tez çalışmasında, artan yüksek basınç altında Siesta programı kullanılarak iki boyutlu katmanlı yapıya sahip Matlockite tipi bileşikler olan SrFCl ve SrFI'nın yapısal, elektronik ve elastik özellikleri incelendi. SrFCl ve SrFI, P4/nmm uzay grubu ile tetragonal tipi yapıda kristalleşir. Bu yapılara sırasıyla 250 GPa ve 300 GPa'a kadar kademeli olarak artan basınçlar uygulandığında Pmmn uzay grubuna ait ortorombik tipi bir yapıya faz dönüşümü gözlemlendi. Bu çalışmalara ek olarak, SrFCl ve SrFI'nin örgü parametreleri, bulk modülü, bulk modülünün türevi ve hacim değerleri gibi bazı fiziksel özellikleri de hesaplandı. Öte yandan, faz geçiş basınç değerlerini deneysel sonuçlarla daha uyumlu bir şekilde elde etmek için toplam enerji ve entalpi hesaplamaları yapıldı. Ek olarak, SrFCl ve SrFI'nın elektronik ve elastik özelliklerinin basınç altında nasıl değiştiği de incelendi.

Haziran 2022, 73 Sayfa

Anahtar Kelimeler: ab-initio hesaplamaları, entalpi, faz dönüşümü, elektronik ve elastik özellikler

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF SOME COMPOUNDS WITH TWO - DIMENSIONAL LAYERED STRUCTURE UNDER HIGH PRESSURE

Yılaydn GÜZEL

Kırsehir Ahi Evran University
Graduate School of Sciences and Engineering
Physics Department

Supervisor: Prof. Dr. Hülya ÖZTÜRK

In this thesis, the structural, electronic and elastic properties of SrFCl and SrFI, which are Matlockite-type compounds with two-dimensional layered structure, were investigated using the Siesta program under increased high pressure. SrFCl and SrFI crystallize in tetragonal type structure with P4/nmm space group. When gradually increasing pressures up to 250 GPa and 300 GPa were applied to these structures, phase transformation was observed to an orthorhombic type structure belonging to the Pmmn space group. In addition to these studies, some physical properties of SrFCl and SrFI such as lattice parameters, bulk modulus, derivative of bulk modulus and volume values were also calculated. On the other hand, total energy and enthalpy calculations were made to obtain the phase transition pressure values more consistent with the experimental results. In addition, how the electronic and elastic properties of SrFCl and SrFI change under pressure was also examined.

June 2022, 73 Pages

Keywords: ab-initio calculations, enthalpy, phase transformation, electronic and elastic properties

1. GİRİŞ

Değişen ve sürekli gelişen teknolojiyle birlikte çeşitli alanlarda daha kullanışlı malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Ne tür malzemelerin kullanılacağı ve malzemelerin özellikleri teorik ve deneysel olarak belirlenebilir.

Toprak alkali florohalojenürleri olarak bilinen MFX (M=Ca, Sr, Ba, Pb, Eu; X=Cl, Br, I) bileşikleri, önemli bir malzeme sınıfı oluşturur. Bu florohalojenürler, tetragonal yapıda kristalleşen katmanlı bileşiklerdir. Bu katmanlı malzemeler, iki komşu Cl-tabakası arasında nispeten zayıf bir bağ ile aşağı yukarı iki boyutlu bir karaktere sahiptir [1].

Katmanlı malzemeler, grafin veya florohalojenür bileşikleri gibi interkalasyon (arakatki) depoları, yarı iletkenler, yağlayıcılar (kayganlaştırıcılar), süper iletkenler gibi konularda birçok çalışma başarı ile sonuçlandığından büyük bir ilgi görmüştür [2-5].

MFX bileşiklerinin geniş bir teknolojik yelpazeye sahip olması ve pratikteki uygulamaları nedeniyle bu bileşiklerle ilgili literatürde kapsamlı çalışmalar mevcuttur [6-17]. Örneğin, öropiyum katkılı florohalojenürler olarak bilinen BaFX:Eu⁺² (X=Br, Cl), radyografi ve kristalografi alanlarında iki boyutlu X-ışını görüntülemeleri için geliştirilmiş algılama sistemlerinde fosfor olarak kullanılmaya uygun bir dizi özelliğe sahiptir. Fosfor kaplı plakalar, yerel olarak tuzaklanmış (kapana kısılmış) elektron-hol (delik) çiftleri biçimindeki X-ışını radyasyon enerjisini gizli bir görüntü olarak depolayabilir, depolanan bilgi (görüntü) bir taramalı He-Ne lazeri ile optik uyarımla (stimülasyonla) kurtarılır ve bir bilgisayarda saklanarak istenilen zamanda kullanılabilir. Optik uyarım sırasında, elektronlar serbest bırakılır ve tuzaklanmış hol merkezleriyle yeniden birleşir, bu da karakteristik Eu⁺² salınımıyla (emisyonuyla) sonuçlanır. Başka bir deyişle uyarılmış ışıltama (photostimulated luminescence – PSL) gerçekleşir [18].

MFX bileşiklerleri, yüksek sıcaklıklarda elmas örs hücreleriyle yapılan deneylerde basınç göstergeleri olarak ta uygulama alanı bulur. Örneğin, SrFC1:Sm⁺², yüksek sıcaklıklarda elmas örs hücrelerinde basınç ölçmek amacıyla sensör olarak kullanılabilir. Bu malzeme elmas örs hücrelerinde basınç ölçümü için kullanılan yakut sensöründen daha hassas ölçüm sonuçları verir [7,9,19].

MFX Florohalojenür bileşiklerinin makroskopik katmanlı karakterlerinin doğrudan bir sonucu olan anizotropik özellikler sergilediği bilinmektedir. Bu bileşiklerinin tetragonal yapısının, makroskopik katmanlı özelliklerle doğrudan ilişkili olarak anizotropik sıkıştırılabilirlik sergilediği de gösterilmiştir [6]. Shen ve ark. tarafından bu bileşiklerden bazıları üzerine yüksek basınç koşullarında kapsamlı x-ışını kırınım çalışmaları yapılmıştır[20]. Kalpana ve ark. tarafından bazı toprak alkali florohalojenür bileşiklerinin yüksek basınç altında yapısal ve elektronik özellikleri üzerine çalışmalar yapılmıştır [9]. Kanchana ve ark. yüksek basınç altında bazı iyonik PbFCl-tipi bileşiklerin elektronik yapılarını incelemişlerdir [21].

Bu çalışmada, iki boyutlu katmanlı yapıya sahip olan matlockite-tipi toprak alkali florohalojenürleri olarak bilinen SrFX (X = Cl, I) bileşiklerinin yüksek hidrostatik basınç altındaki yapısal faz dönüşümleri ve bazı fiziksel özellikleri araştırıldı. P4/nmm uzay grubuna sahip olan matlockite yapı kimyasal formülü PbFCl olan bir kurşun halojenürdür [15].

Kuantum mekaniğine dayalı yöntemler kullanılarak farklı sıcaklık ve basınç koşullarında malzemelerde oluşabilecek yapısal faz dönüşümleri incelenebilir. Bu dönüşümler, malzemelerin örgü parametreleri, entalpi ve toplam enerjileri hesaplanarak belirlenebilir.

Kristallerin fiziksel özelliklerini araştırmak için SIESTA, ABINIT, VASP ve Wien2k gibi ab-initio yöntemlere dayanan paket programlar kullanılabilir. Bu çalışmada SIESTA paket programı kullanılarak SrFI ve SrFCl'nin yapısal, elektronik ve elastik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çerçevesinde incelendi. Hesaplamalarda yaklaşım olarak genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı (GGA) ve Pseudopotansiyeller için Troullier-Martins norm conserving pseudopotansiyeli kullanıldı.

Bu bileşikler çevresel koşullarda uzay grubu P4/nmm olan tetragonal yapılarda kristalleşir. Bu yapılar üzerine kademeli olarak artan basınçlar uygulandığında, SrFCl için 190 GPa ve SrFI için 250 GPa' da uzay grubu Pmmn olan ortorombik yapılara faz dönüşümleri gözlemlendi. Bu faz dönüşümlerinin deneysel çalışmalarda hangi değerlerde gözlenebileceğini tahmin edebilmek için toplam enerji ve entalpi hesaplamaları yapıldı. Elde edilen sonuçlara göre SrFCl için yaklaşık 115 GPa ve SrFI için yaklaşık 45 GPa' da faz dönüşümü oluşacağı görüldü. Bu faz dönüşümleri sırasında arafaz oluşup oluşmadığı araştırıldı ve iki faz dönüşümü için de arafaz oluşmadığı kanaatine varıldı.

Bu çalışmalara ilaveten SrFI ve SrFCl bileşiklerinin elektronik ve elastik özelliklerinin uygulanan basınçla nasıl değiştiği incelendi. Entalpi hesaplamalarından SrFCl ve SrFI için elde edilen tüm yapıların mekanik olarak kararlı olduğu kanaatine varıldı. Elektronik yapı hesaplamalarında, 0 GPa basınçta SrFCl ve SrFI için sırasıyla 6.52 eV ve 5.09 eV bant aralıkları elde edilirken 190 GPa' da SrFCl için 3.55 eV ve 250 GPa' da SrFI için 0.16 eV büyüklüklerinde bant aralıklarının oluştuğu görüldü. Bu sonuçlara göre SrFCl bileşiğinin elde edilen kararlı fazlarının tümünün yalıtkan karaktere sahip olduğu kanaatine varıldı. SrFI bileşiğinin ise 0 GPa'da yalıtkan, 250 GPa'da ise yarıiletken karaktere sahip olduğu görüldü.

1.1. Amaç

Bu çalışmanın amacı iki boyutlu katmanlı yapıya sahip Matlockite tipi yapılardan SrFI ve SrFCl bileşikleri için kademeli olarak artan basınç değerleri altında yapısal, elektronik ve elastik gibi fiziksel özelliklerindeki değişimi inceleyerek günümüz teknolojilerine katkılar sağlamaktır.

1.2. nem

Bu çalışmada kullanılan SrFI ve SrFCl bileşikleri zerine Siesta programı ile yaptığımız simülasyon çalışmasının deneysel çalışmalarla da doğrulanabilir olduğu ve tıbbi görüntüleme alanları gibi gelişen teknolojilerde çalışılan malzemelerin kullanımının önemli bir yerinin olabileceğidir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. Temel Bilgiler

Bu kısımda, kristalleri tanıma bakımından konuyla ilgili temel kavramlardan, basit kristal yapı türlerinden, temel örgü çeşitlerinden ve esneklik konularından bahsedeceğiz.

2.2. Kristal Yapılar

Kristaller, yoğun madde fiziği araştırmalarının en önemli çalışma alanlarından. Kristallerle ilgili çalışmalar, atomların düzenli (periyodik) dizilimi nedeniyle matematiksel modeller kurularak kolaylaşır. Yoğun madde fiziği, çeşitli mühendislik alanlarında kullanılması amacıyla kristallerin elektrik, manyetik, optik ve mekanik karakterlerini fizik ilkelerine dayalı olarak inceler. Schrödinger dalga denklemi ise yoğun madde fiziği teorisi hesaplamalarının ana çatısını oluşturur.

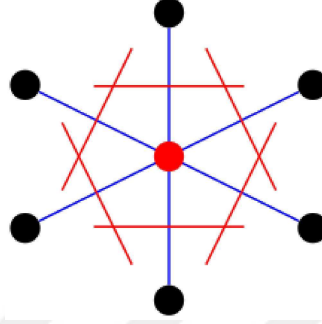
Günümüzde yoğun madde fiziği, yeni malzemeleri üretmede ve geliştirmede kaynak konumundadır. Yoğun madde fiziğinin sağladığı kolaylıklar bakımından, sağlık alanında; manyetik kaydedici ortamlar (disk), Manyetik Rezonans makineleri, bilgisayarlı sistemler, elektronik alanda: şarj edilebilir piller, LCD, LED, günlük yaşamda; tren, otomobil, olarak karşımıza çıkar. Kristal, atomların mükemmel yakın periyodiklikle sıralanmasıyla oluşur. Doğada mükemmel kristal yoktur (mükemmel kristal periyodikliği $-\infty$ 'dan $+\infty$ ' a kadar sağlamalı). Kristal yüzeyleri, kristal içi termal titreşimler ve kristallerin safsızlıkları, kristallerde periyodikliği yani mükemmelliği bozar. Her bir atomu bir nokta olarak varsayarsak, noktaların oluşturduğu geometrik desene kristal örgü ya da sadece örgü denir. Tüm örgü noktaları eşdeğer olan örgülere Bravais örgüsü denir.

$$\text{Kristal} = \text{Örgü (noktalar takımı)} + \text{Baz (atom grupları)}$$

Katılar, birbirlerine göre simetrik atom veya atom gruplarından oluşan temel birimleri düzenli tekrarlanan yapılardır. Kristaller ise atomları mikroskobik ve periyodik (simetrik) bir düzenlemeye sahip yapılardır. Yani atom veya atom gruplarının üç boyutlu ve periyodik

simetri içinde yerleştiği katı cisimlerdir. Genellikle kristal yapılar simetrik yapılarına bakılarak sınıflandırılır.

İlkel hücre, en-küçük hacimli hücredir ve ilkel eksenleriyle tanımlanan bir prizmadır. Diğer bir ilkel hücre türü de Wigner-Seitz hücresidir. Merkezine göre simetrik olan bu hücre aynı zamanda en küçük alanlı hücredir.



Şekil 2.1. Wigner-Seitz ilkel hücresi

Öteleme simetrisi şartından kaynaklanan 14 farklı Bravais örgüsü vardır. Bravais örgüleri yapıları farklı yapıdadırlar. İki boyutta 5 farklı Bravais örgüsü, üç boyutta 14 farklı Bravais örgüsü vardır. 14 Bravais örgüsü, 7 kristal sisteme ayrılmıştır. Ayrıca 230 adet uzay grubu bulunmaktadır.

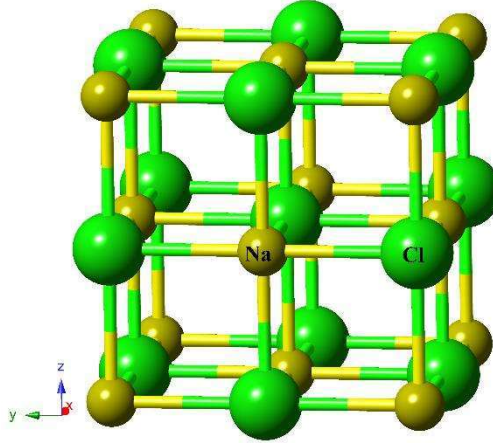
İki boyutta Bravais örgülerini aşağıdaki şekillerde inceleyebiliriz;

Hacim merkezli kübik yapı (Body Centered Cubic, *BCC*), merkezinde bir atom ve köşegenlerinde sekiz atom barındırır. Bu dokuz atomun bir araya gelmesiyle birim hücre oluşur ancak atomlar yapı içerisinde iki atom hacmine eşit bir hacim kaplarlar. Yüzey merkezli kübik yapı (Face Centered Cubic – *FCC*) ise, kübün altı yüzeyinde de birer atom ve köşegenlerde sekiz atom barındırır. Birim hücre başına dört atom vardır [22].

2.2.1. Sodyum Klorür Yapı

Sodyum Klorür (Kaya tuzu) yapısı, Na ve Cl'nin bileşigi olan NaCl'nin kristalize olmuş yapısından meydana gelir. Sodyum Klorür, kararlı haldeki birçok iyondan oluşan kristal yapıya sahiptir. Uzay grubu $Fm\bar{3}m$ (No:225) dır. Örgü yüzey merkezli kübik yapıya sahiptir. Her atom birbirine zıt altı en yakın komşu atoma sahiptir [22,23]. Şekil 2.2'de Sodyum Klorür yapının bir görüntüsü verilmiştir. Bu yapının örgü parametresi: $a = b = c = 5.69169 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ dır. Atom konumları ise aşağıda verildiği gibidir.

1. Na	0.0000	0.0000	0.0000
2. Na	0.0000	0.5000	0.5000
3. Na	0.5000	0.0000	0.5000
4. Na	0.5000	0.5000	0.0000
5. Cl	0.5000	0.0000	0.0000
6. Cl	0.5000	0.5000	0.5000
7. Cl	0.0000	0.0000	0.5000
8. Cl	0.0000	0.5000	0.0000

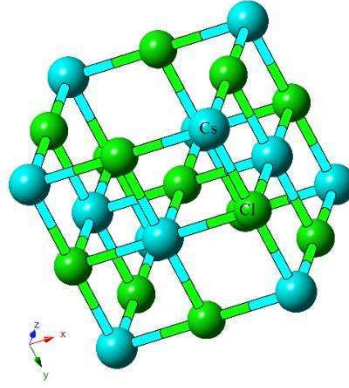


Şekil 2.2. 0 GPa'da NaCl' nin kristal yapısı.

2.2.2. Sezyum Klorür Yapı

Birbirinden farklı iki basit kübik yapının iç içe geçmesiyle oluşan bu yapıda örgülerden birinin başlangıç noktası diğer örgünün cisim köşegeninin ortasıdır. Uzay grubu $Pm\bar{3}m$ (No:215) olan CsCl yapısına CsBr, BeCu, MgCe, RbCl kristal yapıları örnek olarak verilebilir. Şekil 2.3' de Sezyum Klorür yapının bir görüntüsü verilmiştir [22,23]. Birim hücresi, Kübik ve örgü parametresi değerleri $a = b = c = 7.06201 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ dir. Atom konumları ise aşağıda verildiği gibidir.

1. Cs	0.0000	0.0000	0.0000
2. Cs	0.0000	0.5000	0.5000
3. Cs	0.5000	0.0000	0.5000
4. Cs	0.5000	0.5000	0.0000
5. Cl	0.5000	0.0000	0.0000
6. Cl	0.5000	0.5000	0.5000
7. Cl	0.0000	0.0000	0.5000
8. Cl	0.0000	0.5000	0.0000

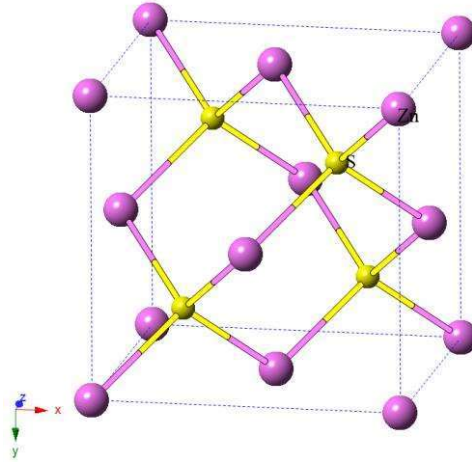


Şekil 2.3. 0 GPa'da CsCl' nin kristal yapısı

2.2.3. Kübik Çinko Sülfür (ZnS) Yapı

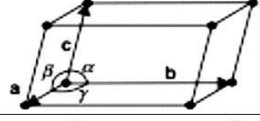


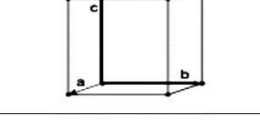
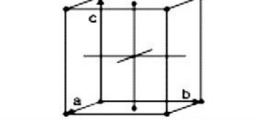
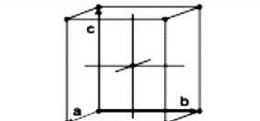
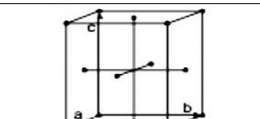
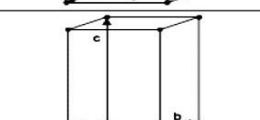
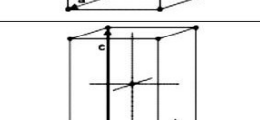
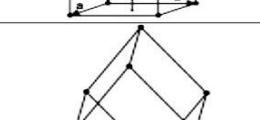
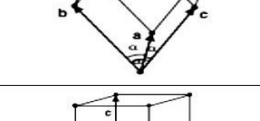
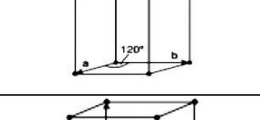
Birbirinden farklı iki fcc bravais örgünün iç içe geçmiş halidir. Uzay grubu $F\bar{4}3m$ (No:216) dir. Çinko sülfür yapısı, Zn atomları bir fcc örgüye ve S atomları diğer fcc örgüsü üzerine yerleştirildiğinde ortaya çıkar. Geleneksel hücresi küptür. Hücre başına dört ZnS molekülü vardır [22,23]. Şekil 2.4’de Çinko Sülfür yapının crystal maker programında çizilmiş bir görüntüsü verilmiştir. Örgü parametresi: $a = b = c = 5.45027 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ dir. Atom konumları ise aşağıda verildiği gibidir.

1. Zn	0.0000	0.0000	0.0000
2. Zn	0.0000	0.5000	0.5000
3. Zn	0.5000	0.0000	0.5000
4. Zn	0.5000	0.5000	0.0000
5. S	0.2500	0.2500	0.7500
6. S	0.2500	0.7500	0.2500
7. S	0.7500	0.2500	0.2500
8. S	0.7500	0.7500	0.7500



Şekil 2.4. 0 GPa’da ZnS’ in kristal yapısı.

Tablo 2.1. Kristal sistemler ve Bravais örgüleri.

Kristal Sistem	Örgü Parametreleri	14 Bravais Örgüsü
Basit Triklirik	$a \neq b \neq c, \alpha \neq 90^0$ $\beta \neq 90^0, \gamma \neq 90^0$	
Basit Monoklinik	$a \neq b \neq c, \alpha = 90^0$ $\beta \neq 90^0, \gamma = 90^0$	
Taban Merkezli Monoklinik		
Basit Ortorombik	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	
Taban Merkezli Ortorombik		
Hacim Merkezli Ortorombik		
Yüzey Merkezli Ortorombik		
Basit Tetragonal	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	
Hacim Merkezli Tetragonal		
Trigonal (Rombohedral)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$ (basit hücre) $a' = b' \neq c', \alpha' =$ $\beta' = 90^0, \gamma' = 120^0$ (hegzagonal hücre)	
Basit Hegzagonal	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^0, \gamma = 120^0$	
Basit Kübik	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	

2.3. Ters Örgü Vektörleri ve Brillouin Bölgeleri

Bir kristalde elektron hareketleri hem gerçek uzayda hem de momentum uzayında (k uzayında) tanımlanabilir. Gerçek örgü - ters örgü ilişkisi, periyot - frekans ilişkisine benzer şekilde birbirleriyle ters orantılıdır. Bunda dolayı birim olarak gerçek örgü vektörleri *uzunluk* boyutunda iken ters örgü vektörlerinin *1/uzunluk* boyutundadır. Her iki hücre tipinde de birim hücre vardır ve ters örgü birim hücreleri bölgesi Brillouin bölgesi olarak adlandırılır.

Örgü vektörleri, gerçek uzayda $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ iken ters uzayda $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ şeklinde ifade edilir. Burada ters örgünün eksen vektörlerini kuralım;

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (2.1)$$

Eğer $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ kristal örgüsünün eksen vektörleri ise, $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ ters örgünün eksen vektörleri olur. Ters örgü eksen vektörleri kristal örgünün diğer örgünün eksen vektörleri olurlar. Bu açıkça şu şekilde yazılır.

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.2)$$

olup $i = j$ ise $\delta_{ij} = 1$ ve $i \neq j$ ise $\delta_{ij} = 0$ dır.

Ters örgü noktaları cinsinden genel öteleme vektörü,

$$\vec{G} = v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3 \quad (2.3)$$

olup v_1, v_2, v_3 tamsayılarıdır. Burada \vec{G} ters örgü vektörü' dür. \vec{G} mümkün olabilen x-ışını yansımalarını belirler.

İki örgü vardır: ters örgü ve kristal örgüsü. Kristal ters örgüsü, kristalde oluşan x-ışını kırınım saçaklarıdır.

Kristal örgü ile Ters örgü arasındaki ilişkiler;

1. Bir kristalin mikroskop altındaki görüntüsü, onun kristal örgüsünün bir görünümüdür.
Bir kristalden elde edilen kırınım deseni ise bu kristalin ters örgüsünün bir görünümüdür.
2. Kristal örgüdeki vektörler *uzunluk* boyutuna, ters örgüdeki vektörler ise *uzunluğun tersi* boyutuna sahiptir.

3. Bir kristal döndürüldüğünde, onun her iki örgüsü de döner.
 4. Kristal örgü, gerçek uzaydaki veya keyfi bir uzaydaki bir örgüdür.
 5. Ters örgü ise Fourier uzayındadır. Dalga vektörleri, her zaman Fourier uzayında alınır.
- \vec{G} ters örgü vektörü ile tanımlanan noktalar özel bir öneme sahiptir. Çünkü bu \vec{G} vektörleri kırınım şartının sağlandığı noktaları gösterir [26].

Wigner-Seitz ilkel hücresi, ters örgüdeki bir Brillouin bölgesine karşılık gelir.

Brillouin bölgesinin önemi,

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2 \quad (2.4)$$

denklemindeki kırınım koşulunun geometrik bir ifadesi oluşundandır. Bu eşitliğin her iki tarafını 4'e bölersek;

$$\vec{k} \cdot \left(\frac{1}{2}\vec{G}\right) = \left(\frac{1}{2}G\right)^2 \quad (2.5)$$

Ters uzayda \vec{k} ve \vec{G} vektörleri kullanılır. Saçılan dalga vektörü $\vec{k} - \vec{G}$ yönünde olup $\Delta\vec{k} = -\vec{G}$ olacaktır ($\Delta\vec{k}$ dalga sayısındaki değişmeyi gösterir ve saçılma vektörü adını alır). O halde Bragg yansımadaki tüm dalga vektörleri Brillouin Bölgeleri ile gösterilir [22].

$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2$ Brillouin kırınım şartı idi bu da $n\lambda = 2d \sin \theta$ olarak verilen Bragg kırınım şartının bir başka ifadesidir. Şöyle ki ; \vec{G} doğrultusuna dik paralel olan düzlemler arası uzaklık $d = \frac{2\pi}{G}$ ise ve $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ olduğundan $2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2$ denkleminde yazıldığında;

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} \cos \varphi = G^2 \quad (2.6)$$

$$2 \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \sin \theta = G = \frac{2\pi}{d} \quad (2.7)$$

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.8)$$

Elde edilir, bu ise $n = 1$ için Bragg kırınım şartıdır. Burada θ açısı, gelen demetle yansıtıcı düzlem arasındaki açıdır. Bu da Brillouin kırınım şartının Bragg kırınım şartına eşdeğer olduğunu belirtir [26].

Brillouin bölgeleri kristal yapının x-ışınları kırınımında alışılmış bir kavram olmamakla beraber, elektron enerji bantları analizinin temel parçasıdır.

2.4. Zor, Zorlanma ve Bozulma

2.4.1. Zor

Kristal yapısı bozulmamış bir cismin içindeki atomların veya moleküllerin düzenlenmesi termal denge durumuna karşılık gelir. Termal denge durumundaki cismin bütün kısımları mekanik olarak da dengededir. Bu durumda cismin herhangi bir kısmı göz önüne alınırsa o parça üzerine etki eden kuvvetlerin bileşkesi sıfır olur.

Bozulma meydana geldiğinde atomların veya moleküllerin düzenlenişi değişir ve yeni kuvvetler cismi tekrar denge durumuna getirmeye çalışır. Cisim bozulduğu zaman ortaya çıkan bu yeni kuvvetlere iç zoru (stress) denir.

Dış kuvvetlerin etkisinde kalan bir cismin veya daha genel olarak içindeki bölgelerinin üzerine bu bölgelere komşu olan bölgeler tarafından kuvvet uygulanan bir cismin zorlanmış durumda olduğu söylenir [26].

2.4.1.1. Zor Vektörü

Ortamın içinde veya sınır yüzeyi üzerinde ve büyüklüğü δS olan bir yüzey elemanı olsun. Bu yüzey elemanına etki eden kuvvet $\delta \vec{T} = \vec{K} \delta S$ olsun. Kuvvet fonksiyonu sürekli kabul edildiğinden,

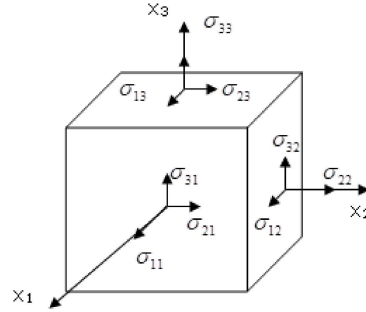
$$\lim_{\delta S \rightarrow 0} \frac{\delta \vec{T}}{\delta S} = \lim_{\delta S \rightarrow 0} \frac{\vec{K} \delta S}{\delta S} = \vec{T}(x_1, x_2, x_3) \quad (2.9)$$

denklem (2.9) gibi olur. Bütün maddi cisimler az da olsa bozulmuş durumda olduğu halde, bozulmayan cisim soyutlamasını yapmak zaman zaman yararlı olmaktadır. Bozulmayan cisim, noktalarının her çifti arasındaki uzaklık cismin ömrü boyunca değişmez kalan ideal bir cisimdir. Bir kuvvetin etkisinde kalan böyle bir cismin yapabileceği hareket ötelenme ve dönmeden ibarettir. $\vec{T}(x_1, x_2, x_3)$, yüzeyin birim alanı başına (x_1, x_2, x_3) noktasına etki eden yüzey kuvvetidir ve zor vektörü olarak adlandırılır. δS yüzey elemanı ortamın iç kısmında seçilirse, δS elemanın bir yanı artı öte yanı eksi işaretli olur. Bu durumda, artı işaretli taraftaki kısmın eksi işaretli taraftakinin üzerine uyguladığı kuvvet $\delta \vec{T} = \vec{K} \delta S$ olur. δS yüzey elemanının yönü artı tarafa doğru seçilirse, eksi tarafta kalan maddenin artı tarafındakine uyguladığı kuvvet $\delta \vec{T} = -\vec{K} \delta S$ olur. Bu ifade Newton' un üçüncü hareket kanununa göre yazılmıştır. Sonuç olarak yüzey kuvvetlerinin yüzey elemanının yerine ve yönelimine bağlı olduğu söylenebilir [26].

2.4.1.2. Zor Tensörü

Birim yüzey başına düşen kuvvet olarak tanımlanan zorun, ortamın herhangi bir (x_1, x_2, x_3) noktasındaki durumu; $[\sigma_{ij}]$ zor tensörünün bileşenleri olarak bilinen dokuz σ_{ij} niceliği ile tam olarak belirlenir.

Bir cisim içindeki şekli ve yönelimi sabit tutulan bir hacim elemanın yüzeyine etki eden kuvvetler, bu hacim elemanın konumuna bağlı değilse bu cismin homojen olduğu söylenir. Homojen bir cismin içindeki her noktada öteleme simetrisi sağlanır. Zor homojen olmadığında cisim istatistiksel olarak dengede değilken zaman ve cisim kuvveti varlığında $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ eşitliği geçerlidir. Yani zor tensörü simetriktir denir.



Şekil 2.6. Zor tensörünün bileşenleri.

Bir katı cisimde meydana gelen iki boyutlu bozulmada zorlanma tensörünü simetrik ve antisimetrik tensörlerin toplamı şeklinde yazabiliriz. Zorlanma tensörü simetrik kısmını, dönme tensörü de antisimetrik kısmını oluşturur.

Sürekli bir ortam olarak görülen katı cisimlerin mekaniği Esneklik Teorisinin konusunu oluşturur. Katıların esneklik ilkelerini “zor” ve “zorlanma” kavramlarıyla açıklarız. Zorun, zorlanmaya oranı sabit bir oran olan cismin esnekliğidir.

$$\sigma_{ij} = C_{ijmn} \varepsilon_{mn} \quad (i, j, m, n) = 1, 2, 3 \quad (2.10)$$

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijmn} \sigma_{mn} \quad (i, j, m, n) = 1, 2, 3 \quad (2.11)$$

Esneklik katsayıları da denilen, C_{ijmn} , S_{ijmn} sertlik ve yumuşaklık katsayılarıdır ve bu katsayılar cismin içinde farklı noktalarda farklılıklar gösterir. Cisim içinde her noktada bu katsayılar aynı ise cisim homojendir [26].

2.4.1.3. Zorun Tensör olduğunun ispatı

σ_{ij} niceliğinin gerçekten tensör olup olmadığını anlamak için ;

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + \rho g_i = \rho \frac{\partial^2 x_i}{\partial t^2} \quad \text{ve} \quad (\sigma_{12} - \sigma_{21}) + G_3 = \left[I_3 \frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} \right] \quad (2.13)$$

p_i ve l_i gibi iki vektör ele alalım. Bu iki vektörün birbirine bağlanıp bağlanmadığına ve tensör dönüşümü yasasına uyup uymadığına bakılmalıdır. Bunun için, bozulmuş cisim içindeki bir Q noktasını içine alan, δS alanlı küçük herhangi bir yüzey elemanı seçelim ve ona dik bir birim vektörü I ile gösterelim. Birim yüzey başına düşen kuvvet \vec{F} ise δS yüzeyini geçen kuvvet $\vec{F} \delta S$ olur.

Buna göre;

Ox_1 eksenine paralel kuvvet bileşeni;

$$P_1 \cdot ABC = \sigma_{11} \cdot BOC + \sigma_{12} \cdot AOC + \sigma_{13} \cdot AOB \quad (2.14)$$

$$P_1 = \sigma_{11} I_1 + \sigma_{12} I_2 + \sigma_{13} I_3 \quad (2.15)$$

Ox_2 eksenine paralel kuvvet bileşeni;

$$P_2 \cdot ABC = \sigma_{21} \cdot BOC + \sigma_{22} \cdot AOC + \sigma_{23} \cdot AOB \quad (2.16)$$

$$P_2 = \sigma_{21} I_1 + \sigma_{22} I_2 + \sigma_{23} I_3, \quad (2.17)$$

Ox_3 eksenine paralel kuvvet bileşeni;

$$P_3 \cdot ABC = \sigma_{31} \cdot BOC + \sigma_{32} \cdot AOC + \sigma_{33} \cdot AOB \quad (2.18)$$

$$P_3 = \sigma_{31} I_1 + \sigma_{32} I_2 + \sigma_{33} I_3 \quad (2.19)$$

ise ;

$$P_i = \sigma_{ij} I_j \quad (2.20)$$

Sonuç olarak σ_{ij} ' nin P_i ve I_j gibi iki vektörü lineer olarak birbirine bağladığı bu yüzden de σ_{ij} ' nin bir tensör olduğu gösterilmiş olur [26].

2.4.2. Zorlanma ve Bozulma

Bazı fizik problemlerinde maddenin sürekli bir ortam olduğu kabul edilir ve geometrik noktaları ile özdeşleştirilen matematiksel bir model kurulur. Maddelerin incelenmesi sürekli ortamlar mekaniğinin konusunu teşkil eder. Esneklik, plastiklik, hidrodinamik, aerodinamik ve elektrodinamik problemlerinin çoğu bu alana girer.

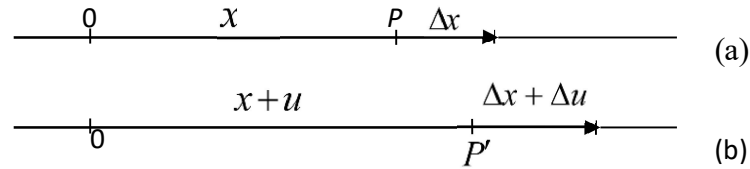
Esneklik teorisini, katı cisimlerin mekaniğini inceler. Sürekli bir cisme kuvvet uygulandığında cisimdeki noktaların bağıl konumları değişir. Bunun sonucu olarak cismin şeklinde ve hacminde değişme meydana gelir, bu değişmeye “bozulma” denir. Bozulan cismin zorlanmış olduğu söylenir.

Zorlanan cismin verdiği tepkilere dayalı olarak üç modülden söz edilebilir:

- 1) Uygulanan zor sonucu cismin boyca bozulmaya karşı direnci (Young Modülü, Y),
- 2) Cismin düzlemlerinin üst üste kaymasına karşı direnç (Kesme Modülü, S),
- 3) Cismin hacimce değişime karşı gösterdiği direnç (Bulk Modülü, B)

2.4.2.1. Bir Boyutta Zorlanma

Bir boyutlu uzayda sabit bir başlangıç noktası 0 noktası seçip tel gerildiğinde, gerilme sonucu tel üzerindeki bir P noktası P' noktasına hareket eder.



Şekil 2.7. Esnek bir telin bozulması. a) Zorlanmadan önce, b) Zorlanmadan sonra [26]

u yer değiştirmesinin x in fonksiyonu olarak değişimi Şekil 2.7a ve 2.7b de gösterilmektedir. Şekil 2.7b’ de, u ve x in lineer bir fonksiyonudur ve tel her noktasında eşit olarak gerilmektedir. Tel gerilmeden önce, P ye en yakın seçilen bir Q noktası için $|PQ| = \Delta x$ olsun. Gerilme sonucu P noktası P' konumuna, Q noktası ise Q' konumuna gider. O zaman $|P'Q'| = \Delta x + \Delta u$ olur. Bozulma incelenirken, noktaların gerçek yer değiştirmeleri ile değil onların birbirine göre bağıl yer değiştirmeleri ile ilgilenilir. Buna göre, birim uzunluktaki uzama miktarı,

$$\frac{\text{Uzunluktaki Değişme}}{\text{İlk Uzunluk}} = \frac{P'Q' - PQ}{PQ} = \frac{\Delta u}{\Delta x} \quad (2.21)$$

olarak tanımlanır. P noktasındaki bozulma ise,

$$e = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta u}{\Delta x} = \frac{du}{dx} \quad (2.22)$$

şeklinde tanımlanır. Homojen bir bozulma için “ e ” sabittir ve (2.22) eşitliğinin integrali alınarak

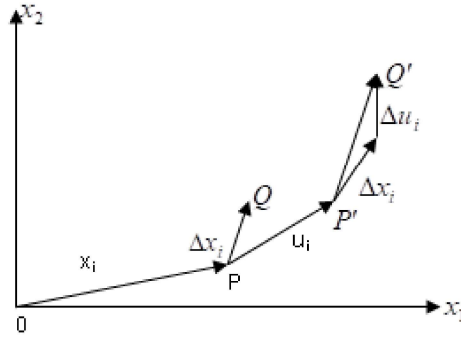
$$u = u_0 + ex \quad (2.23)$$

elde edilir. Burada u_0 , başlangıç noktasının yer değiştirmesidir ve “ e ” bozulmanın bir ölçüsüdür [27].

2.4.2.2. İki Boyutlu Zorlanma

İki boyutlu uzayda sabit bir başlangıç noktası seçelim ve verilen bir düzlem parçasındaki noktaların yer değiştirmelerinin koordinatlara bağlı olarak nasıl değiştiğini Şekil 2.8.’de inceleyelim.

Bozulmadan önce uzayda sabit eksenlere göre koordinatları (x_1, x_2) olan P noktası, bozulma sonucu koordinatları $(x_1 + u_1, x_2 + u_2)$ olan P' noktasına gitmiş olsun. \vec{u}_i , P noktasının yer değiştirme vektörüdür. Düzlem tabakasında meydana gelen bozulma,



Şekil 2.8. İki boyutlu bozulma [27].

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} ; (i, j = 1, 2) \quad (2.24)$$

şeklinde ifade edilir. e_{ij} ' lerin hepsi boyutsuz ve birden küçüktür ($e_{ij} < 1$).

e_{ij} ' lerin geometrik olarak ne ifade ettiklerini görmek için, $\overline{PQ} = [\Delta x_i]$ olacak şekilde P ye yakın bir Q noktası seçelim. Bozulmadan sonra P noktası P' noktasına ve Q noktası Q' noktasına gitsin. $\overline{P'Q'}$ vektörü, $[\Delta x_i] + [\Delta u_j]$ gibi iki vektörün toplamıdır. $[\Delta u_j]$ vektörü,

başlangıçta birbirinden $|\Delta x_i|$ uzaklığında bulunan P ve Q noktaları arasında bozulma sonucu meydana gelen farkı göstermektedir. $[\Delta u_i]$ ' nin bileşenleri konumun fonksiyonu olduğundan

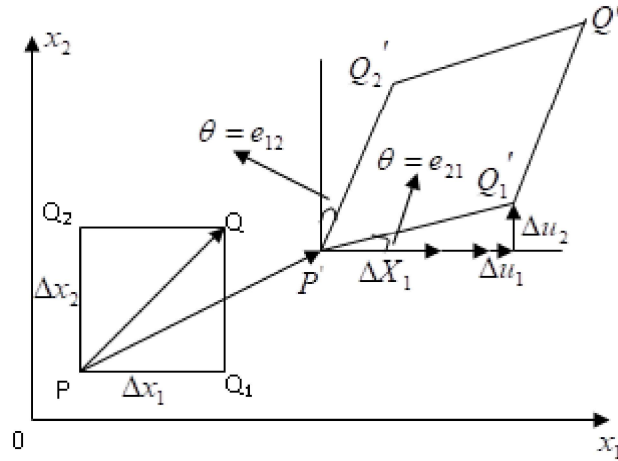
$$\Delta u_j = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \Delta x_j = e_{ij} \Delta x_j \quad (2.25)$$

yazılabilir. Burada, $[u_i]$ ve $[\Delta x_j]$ nin her ikisi de vektör olduğundan e_{ij} bir tensördür ve bozulma tensörü denir. İfade şekli tensörlerin dönüşüm yasasına uygun olarak bir eksen sisteminden diğer eksen sistemine

$$e'_{ij} = a_{ik} a_{jm} e_{km} \quad (2.26)$$

şeklinde dönüşür.

$[\Delta x_i]$ vektörünü biri Ox_1 eksenine paralel \overline{PQ}_1 ve diğeri Ox_2 eksenine paralel \overline{PQ}_2 bileşenlerine ayıralım. Bu şekilde P ye yerleştirilen bir paralel kenar elemanının nasıl bozulduğunu inceleyelim.



Şekil 2.9. İki boyutlu bozulmanın bileşenleri.

e_{11} ; Ox_1 eksenini boyunca \overline{PQ}_1 in birim uzunluğu başına

$$\frac{\Delta u_1}{\Delta x_1} = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} = e_{11} \quad (2.27)$$

şeklinde hesaplanan uzama miktarının bir ölçüsüdür.

e_{21} , \overline{PQ}_1 'in saatin dönüş yönünün tersi yönde dönmesinin bir ölçüsüdür ve dönme açısı

$$\tan \theta = \frac{\Delta u_2}{\Delta x_1 + \Delta u_1} \quad (2.28)$$

eşitliği ile hesaplanır. Sadece küçük yer değiştirmeler ile ilgilendiğimiz için Δu_1 ve Δu_2 ; Δx_1 ile karşılaştırıldığında küçüktür. Bunun sonucu olarak da

$$\theta = \frac{\Delta u_2}{\Delta x_1} = e_{21} \quad (2.29)$$

olur.

e_{12} , Ox_2 eksenini doğrultusunda ki $\overrightarrow{PQ_2}$ 'in saatin dönüşünde dönmesinin bir ölçüsüdür ve dönme açısı,

$$\tan\emptyset = \frac{\Delta u_1}{\Delta x_2 + \Delta u_2} \quad (2.30)$$

eşitliğinden hesaplanır. Küçük yer değiştirmeler için bu eşitlikten

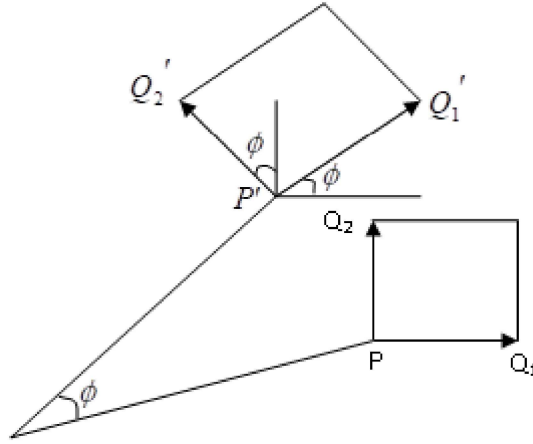
$$\emptyset = \frac{\Delta u_1}{\Delta x_2} = e_{12} \quad (2.31)$$

elde edilir.

Küçük bir \emptyset açısı kadar saatin tersi yönünde katı-cisim dönmesi yapan bir tabakayı dikkate alalım (Şekil 2.10). Bu durumda $\overrightarrow{PQ_1}$ ve $\overrightarrow{PQ_2}$ vektörlerinin de ikisi saatin tersi yönünde \emptyset açısı kadar döner. Tabakada bozulma olmasına rağmen yukarıda e_{ij} bileşenleri için yapılmış olan geometrik yorumlardan,

$$[e_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & -\phi \\ \phi & 0 \end{bmatrix} \quad (2.32)$$

elde edilir. Bu ifade, *antisimetrik bir tensör* ifadesidir. Tabakada bozulma yoktur ancak $[e_{ij}]$ bozulma tensörünün bütün elemanları sıfır olmamıştır. Bu güçlüğü aşmak için $[e_{ij}]$ katı-cisim dönmesine karşılık gelen bozulma tensörünün antisimetrik tensör kısmını ayırmanın bir yolunu bulmak gerekir.



Şekil 2.10. Plaka düzlemi içinde küçük k atı cisim dönmesi.

Rankı iki olan herhangi bir tensör, bir simetrik tensörle bir antisimetrik tensörün toplamı olarak ifade edilebilir. $[e_{ij}]$ bozulma tensörü için, bu yapıldığında;

$$e_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}) + \frac{1}{2}(e_{ij} - e_{ji})$$

$$e_{ij} = \varepsilon_{ij} + \omega_{ij} \quad (2.33)$$

yazılabilir. Burada,

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}) \quad \text{ve} \quad \omega_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} - e_{ji}) \quad (2.34)$$

dir. Böylece, $[e_{ij}]$ bozulma tensörünün simetrik kısmı, $[\varepsilon_{ij}]$ dir ve bu, zorlanma tensörü olarak adlandırılır. $[\omega_{ij}]$ ise antisimetrik bir tensördür.

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}) \quad , \quad \omega_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} - e_{ji}) = -\omega_{ji} \quad (2.35)$$

Yukarıdaki şekilde tanımlanır.

İki boyutlu bozulmayı temsil eden $[e_{ij}]$ tensörünün iki kısma ayrıldığı görülür [26,27].

$$[e_{ij}] = [\varepsilon_{ij}] + [\omega_{ij}] \quad (2.36)$$

2.4.2.3. Üç-Boyutlu Zorlanma

Üç boyutlu bozulma tanımlanmak istendiğinde, metot bir ve iki boyutlu bozulma hallerindeki ile esas olarak aynıdır. Cisimde x_i konumuna bağlı olarak u_i yer değiştirmesinin değişimi, dokuz tensör bileşenini tarif etmek için kullanılır. Buna göre

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}, \quad (i, j, = 1, 2, 3) \quad (2.37)$$

olur. Burada, e_{ij} üç boyutlu bozulma tensörünün bileşenleridir [26,31].

2.5. Esneklik

Katı cisimler mutlak anlamda rijid olmadıkları için, uygun kuvvetlerin etkisi altında, bu maddelerin hem büyüklüğü hem de şekli değişir. Büyüklük ve şekildeki değişimler dikkate alındığında, genel olarak, değişimin kaynağı olan etki ortadan kalksa bile cisim ilk şekline dönmez. Öte yandan, değişim dönüştürülebilir ise durum farklıdır ve olay tersine işler. Cisim ilk haline döner. Etki ortadan kalktıktan sonra ilk haline geri dönebilme özelliği esneklik olarak adlandırılır.

Fizik, cisimleri esneklik özelliklerine göre üç'e ayırır. Bunlar, uygulanan kuvvetin sonunda şekillerinde değişiklik meydana gelmeyen rijit cisimler, uygulanan kuvvet sonunda cisimde bir değişiklik olan ve kuvvet kalktıktan sonra eski haline gelemeyen plastik cisimler ve uygulanan kuvvet sonunda deforme olan ancak kuvvet ortadan kalktıktan sonra eski haline gelen esnek cisimlerdir.

Katıların esnekliği ile ilgili araştırmaları 1676 yılında Robert Hooke yapmıştır. Günümüzde "Hooke yasası" adıyla adlandırılır.

Katı cisimler mutlak anlamda rijid olmadıkları için, uygun kuvvetlerin etkisi altında, bu maddelerin hem büyüklüğü hem şekli değişir,

Büyüklük ve şekildeki değişiklikler dikkate alındığında, eğer değişimler bir sınırın üstüne çıkarsa, genel olarak, uygulanan kuvvet kaldırılrsa da cisim eski şeklini geri almaz. Böyle bozulmalara plastik bozulma (plastic deformation) denir.

Öte yandan, değişime geri dönülmeyecek kadar büyük olmadığı zaman durum farklıdır ve olay tersine işler, yani, cismin şekli aynı kalır. İlk durumuna geri dönebilme özelliği esneklik olarak tanımlanır.

Esneklik teorisi, Elektromanyetik teoriye paralel olarak geliştirilmiştir ve bu yüzden de aralarında büyük bir benzerlik vardır. Bu benzerliği daha yakından görebilmek için Tablo 2.2'yi incelemek yeter [26].

Bir cismin durumunu tam olarak belirtebilmek için, cismin iç düzenlenişinin yanında, onun her parçasının sıcaklığını da bilmek gerekmektedir. Genel olarak bozulmanın yeteri kadar yavaş işlediği ve bu sayede, dış şartlara bağlı olarak cismin içinde termodinamik dengenin kurulduğu kabul edilir. Bu durumda, küçük bozulmaları için, olayın termodinamik olarak tersinir olduğu söylenir.

Bir katı cisimde meydana gelen iki boyutlu bozulmada zorlanma tensörünü simetrik ve antisimetrik tensörlerin toplamı şeklinde yazabileceğimizi gördük. Zorlanma tensörü simetrik kısmını, dönme tensörü de antisimetrik kısmını oluşturur. Sürekli bir ortam olarak görülen katı cisimlerin mekaniği Esneklik Teorisinin konusunu oluşturur. Katıların esneklik ilkelerini “zor” ve “zorlanma” kavramlarıyla açıkladık.

Zorun/ zorlanma oranı sabit bir orandır. Bu oran cismin esnekliğidir.

$$\sigma_{ij} = C_{ijmn} \varepsilon_{mn} \quad (i,j,m,n = 1,2,3) \quad (2.38)$$

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijmn} \sigma_{mn} \quad (i,j,m,n = 1,2,3) \quad (2.39)$$

C_{ijmn} sertlik katsayısı ve S_{ijmn} yumuşaklık katsayısıdır. Bu katsayılara aynı zamanda *esneklik katsayıları* da denir. Eğer bu katsayıların cisimlerde sabitliği ortamın homojenliği olarak tanımlanır.

Tablo 2.2. Elektrik ve esneklik denklemlerinin benzerlikleri.

Elektrik Denklemleri	Esneklik Denklemleri
$div(\vec{D}) = \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho$ \vec{D} : dielektrik yer değiştirme vektörü ρ : yük yoğunluğu	$div(\sigma) = -\vec{F}, \frac{\partial \sigma_y}{\partial x_j} = -F_j$ $\sigma = \sigma_y$: zor tensörü, \vec{F} : kuvvet vektörü
$rot(\vec{E}) = \vec{\nabla} \times \vec{E} = 0$ \vec{E} : elektrik alan vektörü	Uygunluk (compatibility) Denklemleri: $inc(\epsilon) = \eta = 0$ $E_{ikl}E_{jmn} \frac{\partial^2 \epsilon_{jm}}{\partial x_k \partial x_n} = \eta_y = 0$ burada $\epsilon = \epsilon_{ij}$ zorlanma tensörü $\eta = \eta_y$ simetrik uyumsuzluk (incompatibility) tensörü
$\vec{D} = \epsilon \vec{E}, D_j = \epsilon_{ij} E_j$ $\epsilon = \epsilon_{mn}$: dielektrik sabiti tensörü	$\sigma = C \epsilon, \sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl}$ $C = C_{ijmn}$: sertlik katsayıları tensörü ϵ : zorlanma tensörü
$e = (1/2) \vec{D} \cdot \vec{E}$ e : elektrik enerjisi yoğunluğu	$e = (1/2) \sigma \cdot \epsilon, e = (1/2) \sigma_{ij} \epsilon_{ij}$ e : esneklik enerjisi yoğunluğu

Young Modülü (Uzunlukta Esneklik), L_i ilk uzunluklu ve A kesit alanına sahip çubuğa kesitine dik F dış kuvveti uygulanıyor bu kuvvete karşı çubuktaki iç kuvvetler boyca uzamaya karşı direnç göstereceklerdir. Bunun sonucunda iç ve dış kuvvetler dengelenmiş ve çubuk L_{son} uzunluğuna ulaşmış olur. Bu duruma çubuğa etki eden zor etkisi denir. Uygulanan kuvvet F 'nin çubuğun A kesit alanına oranına, gerilme zorunu denir. $\Delta L/L_i$ 'a oranı gerilme zorlaması olarak tanımlanır. Young modülü için eşitliğini kullanabiliriz,

$$Y = \frac{\text{gerilme zoru}}{\text{gerilme zorlanması}} = \frac{F/A}{\Delta L/L_i} \quad (2.40)$$

Maddeler için esneklik sınırı, o maddenin kalıcı bozulma anına kadar cisme uygulanabilen en büyük zordur denir. Zor esneklik sınırını geçtiğinde, cisim kalıcı halde bozulur, zoru daha da artırırsak cisim kopar.

Kesme Modülü (Şeklin Esnekliği), kullanılan küp veya dikdörtgenler prizması şeklindeki cismin bir yüzeyi sabitlenip diğer yüzeyine bir F kuvveti uygulandığında blok cisim kesme zorunun etkisiyle şekli bozularak üç boyutlu paralelkenar şeklini alacaktır. Cisme bu şekli aldırın zora kesme (makaslama) zoru denir. Masa üzerindeki bir kitabı yüzeyine paralel bir

kuvvet uygulanmasıyla oluşan şekil bu olaya örnektir. Bu zor sonucunda cismin hacmi değişime uğramaz.

Burada Kesme zoru yüzeye teğet uygulanan F kuvvetinin A yüzey alanına, oranı olarak F/A şeklinde tanımlanır. Kayma miktarının uzunluğa oranı $\Delta x/h$ ise Kesme zorlanması olarak tanımlanır. Bu durumda, kesme modülü,

$$S = \frac{\text{kesme zoru}}{\text{kesme zorlanması}} = \frac{F/A}{\Delta x/h} \quad (2.41)$$

olur. Kesme modülünün birimi, N/m^2 dir.

Bulk Modülü (Hacim Esnekliği), her noktasından eşit kuvvetlerde sıkıştırılan bir cismin bu kuvvetlere karşı gösterdiği direnç olarak ifade edilir. Cisme etki eden dış kuvvetler, cisme tüm yüzlerine dik ve tüm yüzeylere eşit olarak uygulanır. Her yöne eşit kuvvet ancak cisim akışkan içindeyken uygulanabilir. Böyle bir etki altında bozulma hacmi değiştirir ancak şekli değiştirmez. Hacim zoru, yüzeylere dik olan F kuvvetlerinin büyüklüğünün, yüzeyin A alanına oranıdır ve buna basınç (Press) $P = F/A$ denir. Eğer bu basınç $\Delta P = \Delta F/A$ oranıyla değiştiğinde cisim hacmi de ΔV kadar değişecektir. Hacim zorlanması, hacim değişiminin (ΔV), V başlangıç hacmine oranıdır. Hacimdeki (bulk) küçülmeye, bulk modülü denilir [25,27] ve

$$B = \frac{\text{HACİM ZORU}}{\text{HACİM ZORLANMASI}} = - \frac{F/A}{\Delta V/V_i} = - \frac{\Delta P}{\Delta V/V_i} \quad (2.42)$$

biçiminde tanımlanır. Burada eksi işareti Bulk 'un pozitif bir sayı olmasını içindir. Basınç küçülürse (eksi ΔP), hacim büyür (artı ΔV).

Hem katıları hem de sıvılar bulk modülüne sahiptirler. Ancak sıvılarda kesme modülü ve Young modülü görülmez. Bunun sebebi sıvıya kesme zoru veya germe zoru uygulanamamasıdır.

2.6. Hooke Yasası

Hooke yasası esneklik sınırı aşılmadıkça dışarıdan uygulanan kuvvete karşı cisimdeki bozulmanın uygulanan kuvvetle doğru orantılı olduğunu ifade eder. Esneklik, zor ve zorlanma kavramlarıyla açıklamıştır. Zor, birim yüzeye etki eden kuvvettir ve bozulmaya sebep olan kuvvetle orantılıdır.

$$Zor = \frac{F}{A} \quad (2.43)$$

Bozulmamış bir cismin bütün parçaları mekanik dengededir. Başka bir deyişle bozulmamış cisimlerin atom veya molekülleri termal dengeyi sağlayacak şekilde düzenlenir. Bozulmuş cisim denge durumuna geri getirmeye çalışan kuvvetler vardır ve bunlar iç zoru oluşturur. Zorlanma da bozulmanın bir ölçüsü olup ve boydaki artışın ilk boy oranıdır $\Delta L/L_0$.

Hooke yasasına göre katı cisim için, zor/zorlanma oranı cismin esnekliği olup bu oran sabittir. Bir boyutlu katı cisme zor uygulanırsa cisim uzar veya kısalır. Esneklik sınırının altındaki cisimde, zor ortadan kalkınca cisim eski şekline geri döner. Homojen bir tele tek eksenli olarak uygulanan σ germe zoru, boyuna ε zorlanması meydana getirir. Bu iki kuvvet birbirine,

$$\sigma = S\varepsilon \quad \text{veya} \quad \sigma = C\varepsilon \quad (2.44)$$

bağıntıları ile bağlıdır. Burada C sertlik sabiti, S ise yumuşaklık sabitidir ve aralarında $C = 1/S$ bağıntısı vardır. Zor etkisinin sıfır olduğu durumlarda atomlar arası $r=r_0$ mesafesinde minimum olan bir $V(r)$ potansiyel enerji fonksiyonu vardır.

$$F = -\frac{dV_r}{dr} = \left(-\frac{d^2V_r}{dr^2}\right)_{r=r_0} u \quad (2.45)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadeden F kuvveti, u değişiminin doğru orantılı olduğu görülmekte olup. Bu orantılılık Hooke yasasını anlatır.

Genelleştirilmiş Hooke yasası ortamın her noktasındaki ε_{ij} zorlanma bileşenlerinin σ_{ij} zor bileşenlerine lineer olarak bağlanabileceği ifade eder ve

$$\sigma_{ij} = C_{ijmn}\varepsilon_{mn} \quad , \quad \varepsilon_{ij} = S_{ijmn}\sigma_{mn} \quad (i, j, m, n = 1,2,3) \quad (2.46)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikteki C_{ijmn} ve S_{ijmn} katsayılarına esneklik katsayıları denilmekte olup C_{ijmn} sertlik ve S_{ijmn} yumuşaklık katsayıları olarak da bilinir [26,27].

2.7. Yapısal Faz Dönüşümleri

Bir sistemin kararlılığı, sabit basınç ve sabit sıcaklık altında entalpi fonksiyoneli ile belirlenir. Evrensel entalpi değişimi,

$$-TdS_{evr} = dH - TdS \quad (2.47)$$

eşitliği ile ifade edilir. Sabit basınç altında bir sistemin kararlılığını belirler ve bu denklem aynı zamanda evrensel entropi değişimini ifade eder. Burada H entalpi, T mutlak sıcaklık, S ise entropidir. $dT=0$ ' da yani başka bir deyişle sabit sıcaklıkta,

$$d(TS) = TdS + SdT = TdS \quad (2.48)$$

eşitliği aracılığıyla,

$$-TdS_{evr} = dH - d(TS) = d(H - TS) \quad (P, T \text{ Sbt}) \quad (2.49)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadedeki $(H - TS)$ terimi Gibbs serbest enerjisi olarak tanımlanır. Bu terimin entropi değişimi ile doğrudan ilgili olduğu görülmektedir [28]. Burada H entalpi olup, $H=E+PV$ ile verilir (E iç enerji, P basınç, V hacimdir). Teorik çalışmalar mutlak sıfır sıcaklığı civarında yapıldığında Gibbs serbest enerjisi entalpiye eşit olur. Bu durumda G , Gibbs enerjisi,

$$G = E + PV - TS \quad (2.50)$$

şeklinde ifade edilebilir. Sistemin iç enerjisi faz dönüşümü sırasında ısı alış verişi nedeniyle değişir. Gibbs denklemindeki diğer bir nicelik de sistemin düzensizliğinin bir ölçüsü olan entropidir [29]. En düşük serbest enerji düzeyindeki sistemler kararlı yapıya sahiptir ve sistem dengededir deriz. Bu durumda $dG=0$ olur. Sistemi oluşturan atomlar düşük sıcaklık değerlerinde kuvvetli bağlıdırlar, bu da iç enerjinin düşük olduğu anlamına gelmektedir. $-TS$ terimi yüksek sıcaklık değerlerinde etkili olur bu durumda da sıvı ve gaz fazlardan bahsedilir.

Yapısal faz geçişlerini tespit edebilmek için Gibbs serbest enerjisini her faz için hesaplamak önemlidir. Basınç değişimine bağlı faz dönüşümlerinde iki fazın Gibbs serbest enerjisinin dolayısıyla entalpisinin eşit olduğu basınç değeri aynı zamanda iki fazın ΔG enerji farklarının basınca göre çizilecek grafiğinin P (basınç) eksenini kestiği nokta faz geçiş basıncını verir [27,28].

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Malzeme Olarak Kullanılan Toprak Alkali Florohalidleri

Toprak alkali florohalidleri, MFX (M=Pb, Sr, Ba, Eu; X=Cl, Br, I), PbFCl tipi tetragonal yapıda (P4/nmm) kristalize olan önemli bir malzeme sınıfı oluşturur ve geniş bir teknolojik yelpazeye sahip spektroskopik uygulamalarda kullanılırlar [29-31]. Bu yapıya matlockite tipi yapı da denir [19,32].

PbFCl tipi bileşikler tıbbi görüntüleme için x-ışını fosforları olarak kullanılır [33]. SrFCl, elmas örs hücreleri basınç ölçümleri için kullanılan yakut sensöründen daha hassas bir malzeme olarak kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda elmas örs hücreleri ile yapılan deneyler için basınç göstergeleri olarak da bulunurlar [34].

Fotostimüle edilen işlemlere ek olarak, bu bileşiklerin ortam koşullarında yapısal sistematığı incelenmiştir. Kalpana ve arkadaşları tarafından sıkı bir şekilde bağlanan doğrusal muffin-kalay orbital (TBLMTO) yöntemi kullanılarak bazı PbFCl tipi bileşiklerin elektronik özellikleri incelenmiştir. BaFX (X = F, Cl, Br), SrFCl ve SrFI üzerinde kapsamlı bir çalışma yapılmış ve bu iyonik bileşiklerin metalizasyon basınçları da tahmin edilmiştir [35]. Shen ve arkadaşları tarafından MFCl bileşikleri üzerinde kapsamlı yüksek basınçlı x-ışını kırınım çalışmaları gerçekleştirildi [19]. Kurobori ve arkadaşları tarafından SrFX'in termal genleşme katsayısı (X = Cl, Br) incelenmiştir [36]. Liu ve arkadaşları tarafından SrFCl için yüksek basınç faz geçişinin moleküler dinamik uyarımları yapılmıştır [37].

Kanchana ve arkadaşları, PbFCl-tipi yapıda kristalize olan toprak alkali halojenleri SrFCl ve SrFI'nın elektronik yapıları, lokal yoğunluk yaklaşımı dahilinde sıkı bağlayıcı lineer muffin kalay orbital yöntemi kullanılarak incelemiştir. Hesaplanan temel durum özellikleri, deneysel sonuçlar ile oldukça uyum halinde olduğunu gösterir. Ayrıca bant aralığının basınca bağlı değişimini incelemiştir. Bant aralığı yüksek basınçlarda daraldığını ve bant çakışmasına yol açtığını gözlemlemiştir [21,37].

Bu çalışmada, SrFI ve SrFCl bileşikleri incelenmiştir. Bu karışık halojenür sistemleri için elektronik bant yapısı hesaplamaları, çevresel koşulların yanısıra yüksek basınçlarda gerçekleştirilmiştir. Kullanılan bileşikler iyonik yalıtkanlardır.

3.2. Schrödinger Denklemi

Dalga fonksiyonunun uzay-zaman bağımlı değişimini ilk Erwin Schrödinger bulduğundan denklem Schrödinger denklemi olarak adlandırılmıştır.

Schrödinger denklemi,

$$H\psi = E\psi \quad (3.1)$$

şeklindedir. Burada H , parçacığın toplam enerjisini veren Hamiltonyen operatördür.

$H\psi = \frac{p^2}{2m} + V$ ile tanımlanır ve $\frac{p^2}{2m}$ kinetik enerji, V ise potansiyel enerjidir.

$\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ momentum operatörüdür ve denklemde yerine yazılırsa,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \quad (3.2)$$

zamana bağlı Schrödinger denklemi elde edilir. Denklemde, $\hbar = 1,01.10^{-34}$ Js, Planck sabiti, m ; parçacığın kütlesi, V ; potansiyel enerji, ψ parçacığa eşlik eden dalga fonksiyonudur.

Genel olarak zamana bağlı Schrödinger denklemi,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \hat{H}\psi \quad (3.3)$$

ile ifade edilir. \hbar , planck sabitinin 2π ' ye oranıdır. " $\partial/\partial t$ " zamana bağlı kısmi türevidir.

Zamana bağlı Schrödinger denklemi,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(r, t) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r, t)\right]\psi(r, t) \quad (3.4)$$

zamandan bağımsız Schrödinger denklemi,

$$E\psi = \hat{H}\psi \quad (3.5)$$

ile ifade edilir. E , ψ durumunun enerjisidir.

$$E\psi = \left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]\psi(r) \quad (3.6)$$

Görelili olmayan parçacık için zamandan bağımsız Schrödinger denklemini ifade eder [40].

Schrödinger denklemini çözmek için bazı yaklaşımlar geliştirildi. Bunlardan biri Born - Oppenheimer yaklaşımı. Born-Oppenheimer yaklaşımı, çekirdekler ve elektron hareketleri

arasındaki farklar nedeniyle, çekirdekler elektronlarda sabit değer olarak düşünülebilir [46]. Born-Oppenheimer yaklaşımından sonra Schrödinger denklemin çözümü daha kolay hale geldi. Schrödinger denklemini çözmek için üç ana pratik yöntem grubu kullanılabilir. Bunlar ab-initio, yarı deneysel yöntemler ve DFT. Yarı deneysel yöntemler ile diğerleri arasındaki temel fark yarı deneysel yöntemlerin hesaplamalarda deneysel verileri kullanmasıdır. Ab-initio yöntemi çözüm için Hartree-Fock ve Hartree-Fock sonrası hesaplamaları kullanır. Diğer yandan yoğunluk fonksiyonel yöntemleri Hohenberg-Kohn teoremlerini ve Kohn-Sham denklemlerini kullanır.

Bu çalışmada hesaplamalar için DFT yöntemi kullanılmıştır.

3.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory), atom, molekül ve katıların elektronik yapılarını inceleyebilen, katıhal fiziği ve malzeme biliminde yaygın bir şekilde kullanılan ve deneysel sonuçlar ile uyum sağlayabilen başarılı bir teoridir. Bu teori, fizik, kimya ve özellikle malzeme biliminde atom, molekül ve çok cisimli sistemlerin temel durumlarını araştırmak için hesaplamalı kuantum mekanik modelleme yöntemini kullanır. Bu teori yardımıyla çok elektronlu bir sistemin özellikleri, fonksiyoneller başka bir deyişle fonksiyonun fonksiyonları kullanılarak belirlenebilir.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi'nin temelini, Thomas ve Fermi'nin 1927 yılında yaptıkları çalışma oluşturur [38].

Bu teoriden Hohenberg ve Kohn 1964 yılında iki teorem geliştirdiler. Birinci Hohenberg-Kohn teoremi, $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak değiş tokuş ve korelasyon etkisini içeren elektron gazının toplam enerjisini, $E = E[n(\vec{r})]$ olarak ifade etmiştir. İkinci Hohenberg-Kohn teoreminde ise toplam enerji fonksiyonelinin minimum olduğu değer sistemin taban durum enerjisine karşılık gelir [39,40].

Kohn-Sham 1965 yılında önerdikleri teoremlerine dayalı uygulamalar geliştirdiler. Bu teoremleri DFT'nin en yaygın şekilde kullanılan uygulamaları haline geldi. Kohn-Sham teoremi DFT için etkileşen bir elektronik enerjiyi hesaplamak için aynı yoğunlukta etkileşmeyen yinelemeli bir sistemi kullanan yöntemdir. Kohn-Sham teoremi, çok elektronlu bir sistemin yerine tek elektronlu denklem setlerinin nasıl kullanılabilir hale getirildiğini

göstermiştir. Bu teorem, elektron yük yoğunluğu $n(\vec{r})$ ' yi çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini bulmakta temel değişken olarak kabul eder [41].

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin bu başarısı, metotların ilk prensiplere dayalı olması ve temel kuantum mekanik yasalarından yararlanarak malzemelerin özelliklerini açıklamayı amaç edinmesindedir [42].

3.3.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bu yaklaşım adını 1927'de teoremi öneren Max Born ve J. Robert Oppenheimer'dan almıştır. Buna göre, moleküldeki atom çekirdeği ve elektron hareketinin ayrı ayrı incelenebileceğini ifade eder. Katıhal fiziği ve kuantumda kullanılan çoğu yaklaşımın sonuçtaki hedefi, göreceli olmayan çok parçacıklı Schrödinger denklemini çözmektir. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi, $H\psi = E\psi$ idi. Burada, E , Hamilton operatörünün enerji öz-değeridir (toplam enerji), ψ , Hamiltonyen için elektronik dalga fonksiyonu, H Hamiltonyen operatörü. Bu durumda denklemi,

$$H = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{l=1}^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_l} \nabla_l^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{l=1}^{N_i} \frac{e^2 Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^{N_i} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.7)$$

şeklinindedir. Denklemden M_l , çekirdeğin, m_e , elektronun kütlesidir. Z_l , atom sayısı, \vec{r}_i , elektronun ve \vec{R}_l çekirdeğin konum koordinatlarıdır. (3.7) denklemindeki birinci terim; elektronun kinetik enerjisi, ikinci terim; çekirdeğin kinetik enerjisi, üçüncü terim; elektron-çekirdek arasındaki Coulomb etkileşimi, dördüncü terim; elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimi, beşinci terim; çekirdek çiftleri arasındaki Coulomb etkileşimidir. Bu denklemden elde edilen sonuçlar, sistemin taban durum özelliklerini belirler. Born-Oppenheimer yaklaşımı, kuantum kimyasında, moleküler fizikte ve moleküler dinamiklerde en çok bilinen matematiksel yaklaşımdır. Bu yaklaşım elektronun ve çekirdeğin birbirlerinden bağımsız hareket etme durumlarında geçerlidir ve yaklaşıma göre çekirdeğin kütlesi elektron kütlesinden 1836 kat büyük olduğundan çekirdeğin hareketi elektron hareketi yanında ihmal edilir (hareketsiz sayılır). Bundan dolayı (3.7) denklemindeki ikinci terim ihmal edilir. Beşinci terimdeki çekirdekler arasındaki etkileşimlerde sabit olduğu düşünüldüğünde bu terimde ihmal edildiğinde (3.7) denklemi,

$$H_e = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{l=1}^{N_i} \frac{e^2 Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.8)$$

şekline dönüşür. Bu Hamiltonyen ifadesi N_e tane elektronun, N_i tane çekirdeğin olduğu sistemin hareketidir.

Sonuç olarak, çekirdekler arası nükleer etkileşimler de ele alındığında bu yaklaşımı için toplam enerji,

$$\varepsilon_{top}(R) = \varepsilon_e(R) + \sum_{\alpha=1}^{N_i} \sum_{\beta>\alpha}^{N_i} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (3.9)$$

şeklinde ifade edilir.

Dolayısıyla bu yaklaşım, büyük moleküller için moleküler dalga fonksiyonları hesaplamalarını hızlandırmak için yaygın kullanılmaktadır. Moleküler spektroskopide bu yaklaşımının kullanılması, moleküler enerjinin bağımsız terimlerin bir toplamı olarak düşünülmesi anlamına gelir [46,47].

3.3.2. Hohenberg-Kohn Teoremi

Hohenberg-Kohn 1964 yılında, Thomas ve Fermi tarafından yapılan çalışmalardaki $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğunu değişken olarak iki teorem geliştirmişler ve bunları ispatlamışlardır. Bu teorem, sisteme dışarıdan etki eden potansiyelin etkisi ile hareket eden elektronların oluşturduğu sistemle ilgilidir.

Bunlardan ilki yani birinci teorem; $n(r)$ temel durum elektron yoğunluğu tarafından, $V(\vec{r})$ dış potansiyelindeki elektronlar sistemi için yine dış potansiyel bir sabit ile belirlenir. Başka bir ifadeyle, elektron yoğunluğu (bir sabit ilavesiyle) dış potansiyeli belirler [39,48]

Bu varsayıma göre, enerji fonksiyoneli,

$$E[n(r)] = \int n(r) v(r) dr + F[n(r)] \quad (3.10)$$

bu ifadenin Hamiltonyen karşılığı,

$$E[n(r)] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (3.11)$$

biçimindedir. Hamiltonyen $\hat{H} = \hat{F} + \hat{V}_{dış}$ 'dır. Burada \hat{F} kinetik enerji operatörü ve $\hat{V}_{dış}$ dış potansiyeldir. \hat{F} kinetik enerji operatörüdür.

Birinci teoremin ispatı için ve taban durumları için denklem (3.11)'i denklem (3.10)'da yerine yazdığımızda,

$$E_1 = \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle = \int n(r) v_1(r) dr + \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (3.12)$$

olur. Burada $v_1(r)$, taban durumu dış potansiyeli, $n(r)$ taban durumu yoğunluğu, $\int n(r) dr$ toplam parçacık sayısı N . Aynı zamanda taban durum Hamiltonyeni H_1 , taban durum yoğunluğu ψ_1 ve taban durum enerjisi E_1 ' dir.

Dış potansiyeli, enerjisi ve hamiltonyeni farklı başka bir sistem için taban durum enerjisi yazacak olursak,

$$E_2 = \langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle = \int n(r) v_2(r) dr + \langle \psi_2 | T + U | \psi_2 \rangle \quad (3.13)$$

şeklinde yazabiliriz. Rayleigh-Ritz ilkesinden, $E_1 < \langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle$, ifadesini denklem (3.13)' de yerine yazdığımızda

$$\begin{aligned} E_1 &< \int n(r) v_1(r) dr + \langle \psi_2 | T + U | \psi_2 \rangle \\ &< E_2 + \int |v_2(r) - v_1(r)| n(r) dr \end{aligned} \quad (3.14)$$

o halde,

$$E_2 < \langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle = E_1 + \int |v_2(r) - v_1(r)| n(r) dr \quad (3.15)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklemi düzenlediğimizde,

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 \quad (3.16)$$

ifadesini elde ederiz (dış potansiyeller $v_2(r) \neq v_1(r) + sbt$ dir ve bundan dolayı taban durum yoğunluğu $\psi_1 \neq \psi_2$ durumunda). Bu teorem taban durum yoğunluğu bozulsun veya bozulmasın tüm sistemleri kapsar. Bundan dolayıdır ki; sistemin taban durum kinetik enerjisi $T(n)$, taban durum potansiyel enerjisi $V(n)$, ve taban durum toplam enerjisi $E(n)$, yoğunluk $n(r)$ belirler [49-51].

Hohenberg-Kohn' un ispatlamış olduğu ikinci teorem yani Varyasyon Prensibi;

$E[n(\vec{r})]$ evrensel fonksiyoneli, $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli ve tüm elektron sistemleri için tanımlanabilir. $V(\vec{r})$ dış potansiyeli minimum temel durum

enerjisine ve $n(\vec{r})$ temel durum yoğunluğuna sahiptir. $E[n(\vec{r})]$ 'yi bilmekle temel durum enerjisini ve temel durum yoğunluğunu bilebiliriz.

$V(\vec{r})$ dış potansiyelinin ve karşılıklı Coulomb etkileşmelerinin altında olan elektronların olduğu sistemde temel durumun dejenere olamadığını öngörelim. O halde sistemin Hamiltonyeni,

$$H_e = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{l=1}^{N_l} \frac{e^2 Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = T + V + V_{ee} \quad (3.17)$$

biçiminde yazabiliriz. Burada, T kinetik enerji, V elektron çekirdek arasındaki potansiyle ve V_{ee} elektronlar arasındaki potansiyel çekim kuvvetleridir ve,

$$T = \frac{1}{2} \int \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.18)$$

$$V = \int V(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.19)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi^*(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}') \psi(\vec{r}) \psi(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.20)$$

ψ temel durumu için elektron yoğunluğu,

$$n(\vec{r}) = [\psi, \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \psi] \quad (3.21)$$

ile ifade edilir.

ψ dalga fonksiyonu $n(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyoneli olduğundan kinetik ve etkileşme enerjileri de elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur ifadesini kullanabilir. Bu durumda,

$$F[n(\vec{r})] = [\psi, (T + V_{ee}) \psi] \quad (3.22)$$

ve buradan $V(\vec{r})$, potansiyeli için enerji fonksiyoneli,

$$E[n(\vec{r})] = \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + F[n(\vec{r})] \quad (3.23)$$

şeklinde ifade edilir. Bu denklemden, elektron yoğunluğu $n(\vec{r})$ bir fonksiyonu olan $E[n(\vec{r})]$, temel durum enerjisi E' ye eşit olmalıdır. $F[n(\vec{r})]$ 'nin bilinmesi dış potansiyeldeki temel durum enerjisini ve yoğunluğunun belirlenmesini sağlar.

Bu teorem, yoğunluk fonksiyoneli teorisini taban durumu çalışmalarını sınırlandırır. Hafif bir genişletme, taban durumuna ortogonal olduğu garanti edilebilen uyarılmış durumlara

uygulanabilmesine izin verir; ama tam taban durumu bilgisine ulaşabilmek için ilgili dalga fonksiyonu gereklidir [39,48].

3.3.3. Kohn-Sham Teoremi

Kohn - Sham teoremi, yük yoğunluğunun hamiltonyeni belirlediği dalga fonksiyonlarının bir ürünüdür. Hamiltonyenin birbirleriyle etkileşmeyen parçacıklar için ifadesi (3.24) denklemindeki gibi yazılabilir:

$$H_s = T + V_{dış} = \sum_i \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{dış}(r_i) \right) \quad (3.24)$$

bu denklem için dalga fonksiyonu,

$$\Psi_s(r_1, r_2, r_3 \dots r_N) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\Psi_3(r_3)\dots \Psi_N(r_N) \quad (3.25)$$

biçimindedir ve bu durumda bu parçacık için Schrödinger denklemi,

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \Psi_i(r) + V_{dış}(r_i)\Psi_i(r) \right) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (3.26)$$

şekindedir. Bu durumda $n(r)$ elektron yoğunluğu;

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (3.27)$$

şeklinde yazılır. N en düşük enerji seviyesi üzerinden toplamdır. Kohn-Sham denklemlerini elde etmek için,

$$T_s[n] = \langle \Psi_s | T | \Psi_s \rangle \quad (3.28)$$

şeklindeki enerji dalga denklemini kullanabiliriz. Burada $T_s[n]$ sistemin toplam enerjisini tanımlayan ve etkileşen parçacıkların dikkate alınmadığı durumlardaki sistemin kinetik enerjisine karşılık gelir. Bu durumda $E(n)$ enerjisi,

$$E[n] = T_s[n] + \int V_{dış}(r)n(r)dr \quad (3.29)$$

şeklinde yazılabilir. Bunu Euler denklemiyle tekrar yazarsak,

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + V_{dış}(r) = \mu \quad (3.30)$$

elde ederiz. Burada μ maddenin elektrokimyasal potansiyelidir. Taban durumları için bu denklem tüm taban durum özelliklerinin hesaplayabilir. Bu durumda Schrödinger denklemi,

$$H = T + U + V_{\text{dış}} \quad (3.31)$$

$$E = E[n] = T_S[n] + V[n] \quad (3.32)$$

biçiminde yazılabilir. Burada $V[n]$ zamana bağlı bilinmeyen bir fonksiyon, $T_S[n]$ etkileşmeyen sistemin kinetik enerjisidir. Bu notasyonu kullandığımızda $V_{\text{etkin}}(r)$ fonksiyonu,

$$V_{\text{etkin}}(r) = \frac{\delta V[n]}{\delta n(r)} \quad (3.33)$$

şeklinde yazılabilir.

Bu durumda μ maddenin elektrokimyasal potansiyeli,

$$\mu = \frac{\delta T_S[n]}{\delta n(r)} + V_{\text{etkin}}(r) \quad (3.34)$$

şeklinde yazılabilir. $n(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2$ idi. Buradaki $\Psi_i(r)$ verilen diferansiyel denklemi sağladığında Schrödinger denklemi,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(r) + V_{\text{etkin}}(r_i) \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (3.35)$$

olur. Şu ana kadar yazdıklarımızdan,

$$V_{\text{etkin}}(r) = \frac{\delta V[n]}{\delta n(r)}, \dots \dots \dots n(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2, \quad (3.36)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(r) + V_{\text{etkin}}(r_i) \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r)$$

denklemleri Kohn-Sham denklemleri olarak adlandırılırlar. Kohn-Sham denkleminin öz değer ve öz fonksiyonları sadece matematiksel bir anlam ifade eder. Bu denklemler sayesinde taban durumlarda etkileşen çoklu cisim sistemleri için taban durum yoğunlukları çözülebilir [49]. Değiş-tokuş ve Korelasyon enerjilerinin etkin potansiyel cinsinden ifadesi,

$$V_{\text{etk}}(r) = e\phi(r) + \frac{\delta E(n)}{\delta n(r)} \quad (3.37)$$

şeklinindedir. Burada E_{xc} , korelasyon enerjisi,

$$E_{xc} = E[n] - T_S[n] + V_{dış}[n] - H[n] \quad (3.38)$$

buradaki değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerinin çözümlerinin en genel yolu Yerel yoğunluk (LDA) ve Genelleştirilmiş Gradyent(GGA) yaklaşımlarıdır [41].

3.4. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Yerel yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation (LDA)), sistemdeki her bir noktada aynı elektron yoğunluklu elektronun ve etrafındaki diğer elektronlarla çok cisim etkileşmesine sahip olması yaklaşımıdır. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi E_{xc} , bir elektronun hareketinin diğer tüm elektronların varlığından ne kadar etkilendiğinin bir ölçüsüdür. Yaklaşım hem işlem kolaylığı sağlarken doğru sonuçlarda vermektedir. Bu yaklaşımda katıdaki veya moleküldeki her bir nokta belirli bir elektron yoğunluğuna sahiptir. Bu durumda tüm katı veya molekülün tamamının değiş-tokuş korelasyon enerjisinin hesaplanabilmesi için tüm hacim elemanları üzerinden integralinin alınması gereklidir. Bu durumda yerel yoğunluk yaklaşımı şu şekilde yazılır:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))dr \quad (3.39)$$

burada $n(\vec{r})$ olan elektronik yoğunluk ve ϵ_{xc} partikül başına değişim korelasyon enerji homojen elektron gazının yük yoğunluğu $n(\vec{r})$. Değişim-korelasyon enerjisi, doğrusal olarak değişim ve korelasyon terimlerine ayrıştırılır,

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (3.40)$$

böylece E_x ve E_c için ayrı ifadeler aranır. Sadece korelasyon yoğunluğu için sınırlayıcı ifadeler tam olarak bilinmekte ve bu da ϵ_{xc} için çok sayıda farklı yaklaşıma yol açmaktadır. Yerel yoğunluk yaklaşımları ab-initio DFT çalışmalarında katıhal fizikçileri tarafından yoğun bir şekilde kullanılır. Bu hesaplamalı çalışmaların önemi, ilk ilkelere dayalı analizi gerektiren sentez parametrelerine yüksek hassasiyet getiren sistem karmaşıklıklarının çözebilmesidir [52]. Yalnızca yoğunluğa bağlı olarak ϵ_{xc} için yaklaşım çeşitli şekillerde geliştirilebilir. En başarılı yaklaşım homojen elektron gazına dayanmaktadır. Bu, N etkileşimli elektronları, sistemi nötr tutan pozitif bir arka plan yükü ile V hacmine yerleştirerek oluşturulur. N ve V daha sonra yoğunluğu koruyacak şekilde sonsuza alınır ($n(\vec{r}) = N/V$). Toplam enerji yalnızca kinetik enerji ve değişim-korelasyon enerjisinden

gelen katkılardan oluştuğundan ve dalga fonksiyonunun düzlem dalgaları cinsinden ifade edilebildiğinden yararlı bir yaklaşımdır [53,54].

3.5. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı

Yerel yoğunluk yaklaşımı, elektron yoğunluğunu her yerde aynı olduğunu varsayar. Bu nedenle, LDA değişimi enerjisini önemsemezken, korelasyon enerjisini önemser. Ayrıca Yerel yoğunluk yaklaşımı, büyük gradyent değerlerinde yetersiz kalır. Değişim ve korelasyon bölümlerinden kaynaklanan hatalar, belirli bir dereceye kadar birbirini telafi ederler. Bu hataları telafi edebilmek için yapılan, gerçek elektron yoğunluğunun homojen olmaması için yoğunluk gradyanı cinsinden genişletilir. Bu durum, koordinattan uzakta yoğunluktaki değişikliklere dayalı düzeltmelere izin verir. Ayrıca, genelleştirilmiş gradyent teoremi, değiş tokuş-korelasyon fonksiyonları için dikkate alınan yoğun gradyent katkıları tarafından homojen olmayan durumları hesaba katar Bu genişletmeler genelleştirilmiş gradyent yaklaşımları (GGA) olarak adlandırılır ve aşağıdaki biçimde ifade edilir [55-57].

$$E_{XC}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}) n(\vec{r}) d^3r \quad (3.41)$$

(GGA)'nın kullanımıyla molekül geometri ve taban durum enerjileri için çok iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Günümüzde GGA geliştirilmektedir. Meta-GGA bu gelişimin bir sonucudur. Meta-GGA işlevleri, GGA işlevlerinden potansiyel olarak daha doğru sonuçları olan doğal bir gelişmedir. GGA, DFT işlevselliği için elektron yoğunluğunun yalnızca yoğunluk ve değişim-korelasyon potansiyelindeki ilk türevini içerirken, Meta-GGA ikinci türevlerini de içerir (Laplacian).

LDA ve GGA, birçok açıdan kolaylık sağlamasına rağmen bu yaklaşımlarında belli sınırlılıkları da vardır.

LDA ile yapılan çalışma sonuçlarında, örgü sabitleri deneysel yolla elde edilen değerlerden küçük iken bağ enerji verileri ve bulk modülü verileri deneylerle elde edilen verilerden büyük sonuçlar vermektedir. Yine bu uygulama, zayıf bağlarda (özellikle Hidrojen bağlarında), dielektrik sabitleri ve dielektrik sabitlerine bağlı verilerle yapılan çalışmalarda sonuca ulaşma açısından kullanışlı olamamıştır. Bunun yanında uygulama, sabit elektron

yoğunluklu saf metaller için doğrulanırken, değişen elektron yoğunluklu saf olmayan sistemlerde doğru sonuçlar göstermemektedir [58-60].

GGA ile yapılan hesaplamalarda, bağ uzunlukları ve örgü sabiti değerleri deneysel yolla elde edilen verilerden büyük, bulk modülü değerleri ise deneysel olarak hesaplanan verilerden küçük olduğu görülmüştür. Ayrıca LDA, hidrojen bağlarının açıklanmasında yetersiz kalırken GGA yaklaşımı ile güzel sonuçlar elde edilmiştir. Yalnız GGA yaklaşımı bu defa da yüzey enerji hesaplamalarında LDA'dan daha yetersiz sonuçlara götürmüştür. Bunun muhtemel nedeni zayıf bağlarda GGA'nın doğru öngörülerde bulunamaması olabilir. Ayrıca GGA'da bağlı enerji hesaplamalarındaki doğruluk LDA'ya nazaran daha iyidir. LDA ve GGA basit metallerle yapılan uygulamalarda, bant yapılarını deneysel çalışmalardan elde edilen verilere çok yakın bulurken, yarıiletkenlerde ister LDA isterse de GGA ile çalışılın bant aralığı deneysel çalışmalardan elde edilen değerlerden düşük hesaplanmaktadır. Bu sorunun nedeni muhtemelen DFT'nin yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu eksiklik, bu uygulamaların yeni versiyonları olan meta-GGA veya hibrid fonksiyoneller gibi "tam-değiş tokuş fonksiyoneli"nden yararlanılarak düzeltilebilir [61].

3.6. Basınç Kontrol Teknikleri

Moleküler dinamik (MD), atom ve moleküllerin fiziksel davranışlarını incelemekte kullanılan bir bilgisayarlı simülasyon yöntemidir. Bu yöntemde temel olarak, atomları ve molekülleri belli bir süre boyunca etkileşime sokulur ve böylece sistemin dinamik evrimi hakkında bilgi edinilir. Atom ve moleküllerin yörüngeleri, parçacıkların potansiyel enerjileri arasındaki kuvvetleri ve atomlar arası potansiyelleri mekanik kuvvet alanları kullanılarak hesaplandığı, bir metottur. Metod 1950' lerde fizik uygulamaları için geliştirilmesine rağmen, günümüzde kimyasal fizik, metalurji ve biyomoleküllerin modellenmesinde de kullanılmaktadır [62].

İlk olarak Andersen, Sabit basınç Moleküler Dinamik (MD) metodu kullanmıştır. Bu metod, simülasyondaki hücrenin hacminde oluşan izotop değişimine yol açar. Daha sonra, Parrinello ve Rahman bu metod üzerinde çalışmalar yapmış ve metodu geliştirmişlerdir. Metod, dış basınç ve stress nedeniyle simülasyon süper hücrelerinin şeklindeki değişikliği dikkate alır. Parrinello-Rahman bu methodda farklı olarak, katı-katı faz geçişi için çekirdeklenme, simülasyonun sonlu büyüklüğünü dahil etmeden geçiş basıncını fazlasıyla öngörür [63].

3.7. Siesta Metodu

SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms). Binlerce Atomlu Elektronik Simülasyonlar için İspanyol Girişimi anlamına gelen bu metot ab-initio moleküler dinamik simülasyonlarını moleküller ve katıların üzerinde kullanan yapısal ve elektronik yapı hesaplamaları için tasarlanmış bir yöntem ve bilgisayar programı uygulamasıdır. SIESTA'nın kullanımı, yerleştirilmiş kümelerden yararlanılarak farklı sistemler için kullanılabilen doğrusal ölçekleme algoritmalarından kaynaklanmaktadır. Kodun bir diğer avantajı da, doğruluğu ve maliyetinin düşük olmasıdır. Ayrıca hızlı hesaplamaları, düzlem dalga ve tüm elektron yöntemlerde uygulanabilir olması gibi diğer yaklaşımlarla uyumlu olması, çok hassas simülasyonlara uygulanabilir olması da diğer avantajlarıdır. SIESTA'nın ağır basan yönleri için esnek kodluluk, karmaşık hesaplama gerektiren sistemlerde kolay çalışabilir olması, Yüksek verimli paralelleştirme, uzmanlık gerektiren kullanımlarda kolaylık sağlaması söylenebilir.

Programın günümüzde bize sağladığı çözümler; Eş doğrusal ve birbiri ile eşleşemeyen spin polarize hesaplamaları, Van der Waals fonksiyonel etkin uygulamaları, Wannier fonksiyon uygulamaları, TranSIESTA / TBTrans modülü, Yerinde Coulomb düzeltmeleri (DFT + U), Güçlü bölgesel elektronların ifadesi, geçiş metali oksitleri, Spin-yörünge elektriksel bağlantısı (SOC / Spin-orbit coupling) yüzeysel izolatör, yarıiletken yapılar ve kuantum dönüşüm hesapları, NEB (Nudged Elastic Band) olarak sıralanabilir. Halen Siesta paket programı geliştirme çalışmalarında; GW varsayımı, Zamana Bağlı DFT (TDDFT), Hibrit Fonksiyoneller, Bant açılımı, Gerçek uzayda Poisson çözücü konularında çalışmalar yapılmaktadır.

SIESTA çıktısını işlemek veya programın işlevselliğini desteklemeye yardımcı olabilmek için bir dizi işlem sonrası araç geliştirilmiştir. İlk günden bu zamana kadar SIESTA, çok çeşitli sistemlere (nanotüpler, nanokümeler, biyolojik moleküller, amorf yarıiletkenler, ferroelektrik filmler, düşük boyutlu metallere, vb.) uygulandı.[64]

3.8. Birch-Murnaghan Durum Denklemi

Albert Francis Birch ve Francis Dominic Murnaghan, Euler sınırlı-gerilme teorisinden faydalanarak Birch–Murnaghan durum denklemini elde etmişler ve Albert Francis Birch denklemi 1947 yılında yayınlanmıştır.

Denklem, izotermal bulk ve mineral malzemelerin basınç, hacim ve sıcaklık gibi termodinamik nicelikleri arasındaki ilişkilerin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Aynı zamanda, bir sistemin hacmi ile toplam enerjisi, basınç ve bulk modülü arasında da bir ilişkiyi hesaplayabilmektedir. 3. dereceden Birch – Murnaghan durum denklemi, yüksek basınç çalışmalarında yaygın olarak kullanılır ve sırasıyla toplam enerji, basınç ve bulk modülü için hacmin bir fonksiyonu olacak şekilde verilir,

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (3.42)$$

burada, E_0 denge durum enerjisi, V_0 denge hacmi, B_0 bulk modülü, B'_0 bulk modülünün basınca göre türevidir.

$P = -\partial E/\partial V$ de denklem (3.43) de yerine yazdığımızda,

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (3.43)$$

Bunun yanında bulk modülü için de, $B = -V(\partial P/\partial V)$ denklemini kullanarak 3. dereceden Birch – Murnaghan durum denklemini hacmin bir fonksiyonu olarak da türetebileceği denklem (3.44) verilmiştir,

$$B(V) = \frac{B_0}{2} \left[-\frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left(5 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} - 7 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} \right) \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right) + 7 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - 5 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \quad (3.44)$$

elde edilir.

Serbest Gibbs enerjisi (veya sıfır sıcaklıktaki entalpi), bulk modülü ve bulk modülünün dangedeki basınca göre türevi gibi fiziksel nicelikler, enerji–hacim verilerini durum denkleminde uyarlanak elde edilebilir [65]

3.9. Ab-İnitio Moleküler Dinamiği

Farklı kuantum yöntemler kullanarak Schrödinger denklemini çözümler getiren metottur. Ab initio yöntemleri, denklemlerinde deneysel ya da yarı deneysel parametreler içermeyen yöntemler kullanır. Bu, çözümün kesin doğruluğunu ispatlamaz. Çalışmaların tümü yaklaşık kuantum mekanik hesaplamalarıdır. Bu, kuantum mekaniksel prensipleri üzerinde titizlikle

tanımlandığı ve daha sonra belli bir hata marjı içinde çözüldüğü anlamına gelir. Sayısal tekrarlı yöntemlerin kullanılması gerekiyorsa, en doğru sonuca ulaşıncaya kadar uygulamaya devam etmek gerekmektedir.

Ab-initio metodu Schrödinger denklemi ve benzeri hareket denklemlerini kullanarak deneysel sonuçlara gerek duymadan hesaplama yöntemidir. Düzgün bir kristalin yapısını elektronik, mekanik, esneklik ve diğeri fiziksel özellikleri ve kuantum seviyeleri gibi yoğun madde fiziğinin ilgilendiği yönler hakkında bilgi edinmemizi hızlandırdı.

Klasik moleküler dinamikler "önceden tanımlanmış potansiyelleri" Ya deneysel temelli kullanan veri veya bağımsız elektronik yapı hesaplamaları, birçok cisimli yoğun madde sistemlerini araştırmak için güçlü bir araçtır. Herhangi bir moleküler dinamik şemasının tam merkezinde atomlar arası etkileşimler nasıl tanımlanacağı sorusu vardır. Bu potansiyelleri moleküler dinamikte önceden belirlemek için geleneksel rota izlendi [61].

3.10. KPlot Programı

KPlot programı kristal yapıları çizmek ve analiz etmek için tasarlanmıştır. 1979'daki ilk sürümünden itibaren yazılım sürekli olarak geliştirildi ve güncellendi. Şunları sağlar:

- Kristal modelleri oluşturmak için çeşitli stratejiler
- Birden fazla kristal yapı aynı anda çalışma imkânı
- İki kristal yapının birbirleri ile karşılaştırılması
- Top ve çubuk modellerinin, termal elipsoidlerin ve koordinasyon polihedralarının çizimi
- Simetri analizi ve dönüşümü, uzay grubu belirleme
- Atomlar arası mesafelerin, açıların ve burulma açılarının hesaplanması
- Shelx, Ortep, Schakal, Missym, Lazy Pulverix için arayüzler [66].

3.11. Crystal Maker Programı

Crystal Maker, kristal ve moleküler yapıları görselleştirmenin en etkili yoludur. Etkileşimli tasarımı, "ağaçların ahşabını görmenizi" ve karmaşık malzemeler hakkında kendi görsel anlayışınızı oluşturmanızı sağlar. Crystal Maker, geleneksel kristalografi yazılımının ötesine geçerek, döndürülebilir animasyonlarla dinamik görselleştirmeler oluşturmanıza olanak tanır. Enerji modelleme araçları, yeni yapılar tasarlamaya ve rahatlatmaya, titreşim

özelliklerini tahmin etmenize ve diğer malzemelerle nasıl arayüz oluşturduklarını keşfetmenize olanak tanır.

Crystal Maker, üretkenlik üzerine yoğunlaşan aerodinamik bir iş akışı sağlar: muhteşem foto-gerçekçi renkte anında görüntüleme için veri dosyalarınızı programa sürükleyip bırakmanız yeterlidir. Çoklu Görünüm "yer imleri" ve geri alma seviyeleri keşif ve keşfetmeyi teşvik eder - öğretim ve araştırma için idealdir.

Crystal Maker X, yaklaşık 1200 yapıya sahip entegre bir yapı kitaplığı içerir: açıklamalı, indekslenmiş ve özizlemeli - anında görüntülenmeye hazır. Kütüphane 400'den fazla mineral (tüm önemli kayaç oluşturan mineraller artı daha fazlası) ve önemli inorganik ve organik kristalleri ve molekülleri içerir: Buckyball'lardan zeolitlere ve dental seramiklerden yüksek Tc süper iletkenlere. Ayrıca, kristal-kimyasal tip yapıların öğretildiği bir kitaplığın yanı sıra kimyasal savaş, tıbbi kimya, gıda aromaları ve daha fazlası gibi çeşitli konuları kapsayan tematik kitaplıklar da dâhildir.

Crystal Maker X, mükemmel örtüşme düzeltmesi ve yarı saydamlık ile muhteşem - ve hızlı - piksel mükemmel görselleştirmeler için endüstri lideri 3B grafiklere sahiptir. En yeni Mac'lerde veya Surface Pro cihazlarda yüksek çözünürlüklü "Retina" grafiklerin keyfini çıkarın. Saydamlıkla yayın kalitesinde grafikleri kaydeder veya dönen yapıların veya animasyonların ilgi çekici videolarını oluşturur.

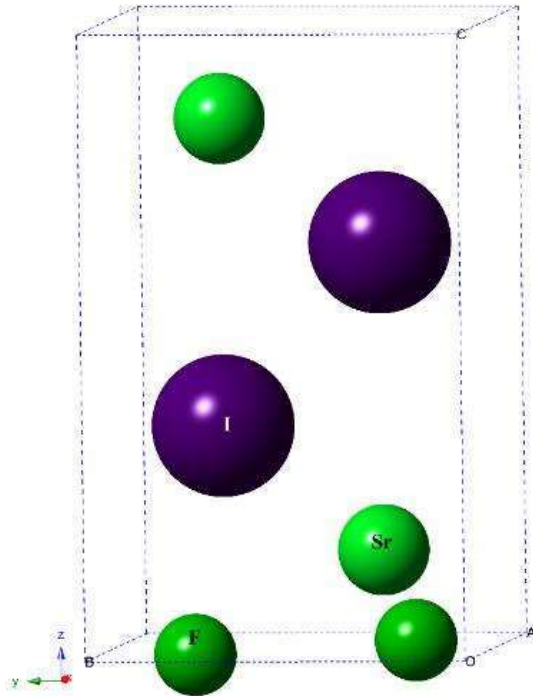
Crystal Maker, her hangi bir sayıda 3D veri setini mevcut yapıyla, her biri kendi görsel ayarlarına sahip olarak birleştirmenize olanak tanır. Metin dosyalarından içe aktarılan verileri veya program içinde oluşturulan verileri elektron yoğunluğu veya gözeneklilik hesaplamalarında görselleştirebilir.

Kırınım desenleri, için Crystal Diffraction (toz kırınımı) ve Single Crystal (X-ray, nötron ve TEM tek kristal kırınım) programları kullanılabilir. Böylece yapınızı döndürürken kırınım modeli döner ve bunun tersi yeni bir "Canlı Toz Kırınım" modu Crystal Maker'daki yapısını düzenlemek ve Crystal Diffract içinde, gerçek zamanlı olarak karşılık gelen toz kırılma modeli güncellemesini görmeyi sağlar [67].

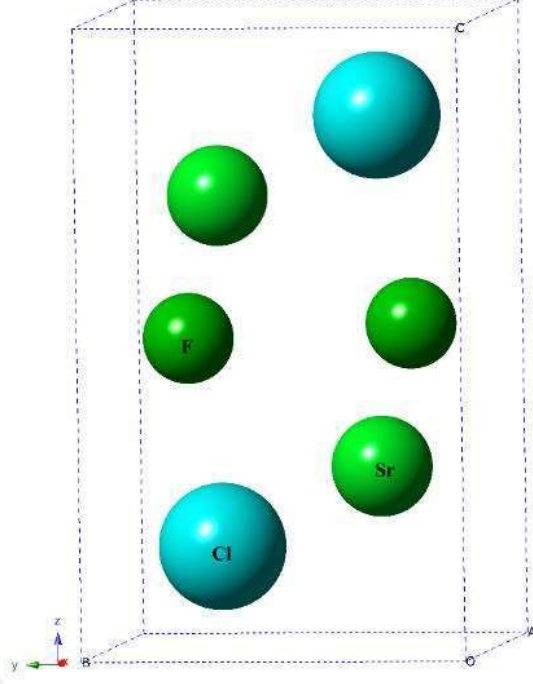
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Yapısal Özellikler

Bu çalışmada SrFX (X:I ve Cl) bileşiklerinin uzay grubu P4/nmm olan tetragonal matlockite tipi yapısı yüksek hidrostatik basınç altında incelendi. Bu yapı üzerine 10 GPa'lık artan basınçlar uygulandı. SrFI için basınç değeri 300 GPa ve SrFCl için 250 GPa'ya kadar artırıldı. SrFI ve SrFCl'nin tetragonal yapılarından sırası ile 250 ve 190 GPa basınç değerlerinde uzay grubu Pmmn olan ortorombik yapıya faz dönüşümleri elde edildi. SrFX'in yapısında gözlemlenen bu faz dönüşümleri KPlot programı kullanılarak yapılan analizler sonucunda elde edildi. Ayrıca KPlot programı ile elde edilen yapıların örgü parametreleri, uzay grupları ve atomik konumları hakkında da bilgi edinildi. Bu bilgiler ve Crystal Maker programı yardımı ile yapıların birim hücreleri elde edildi. SrFI ve SrFCl için Crystal Maker programından alınan görüntüler aşağıda verildi.

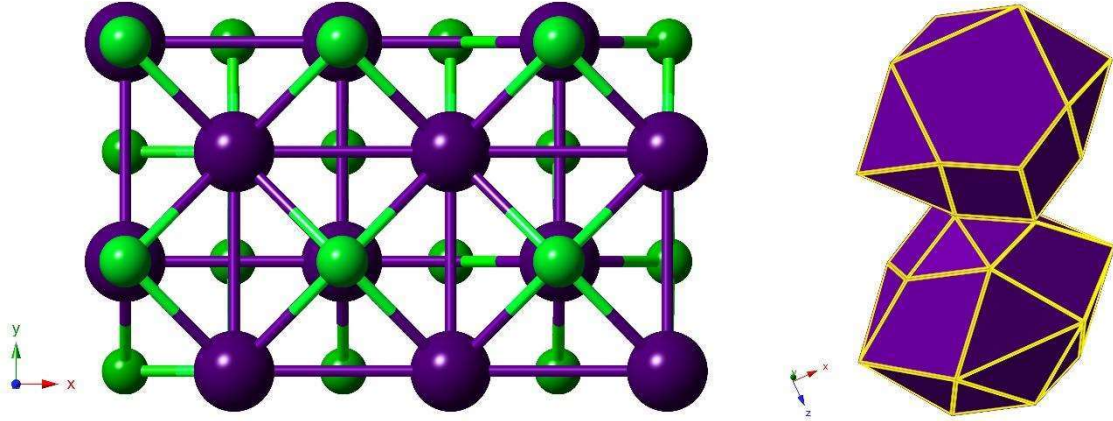


Şekil 4.1. 0 GPa basınçta SrFI'nın tetragonal yapısının birim hücresi.

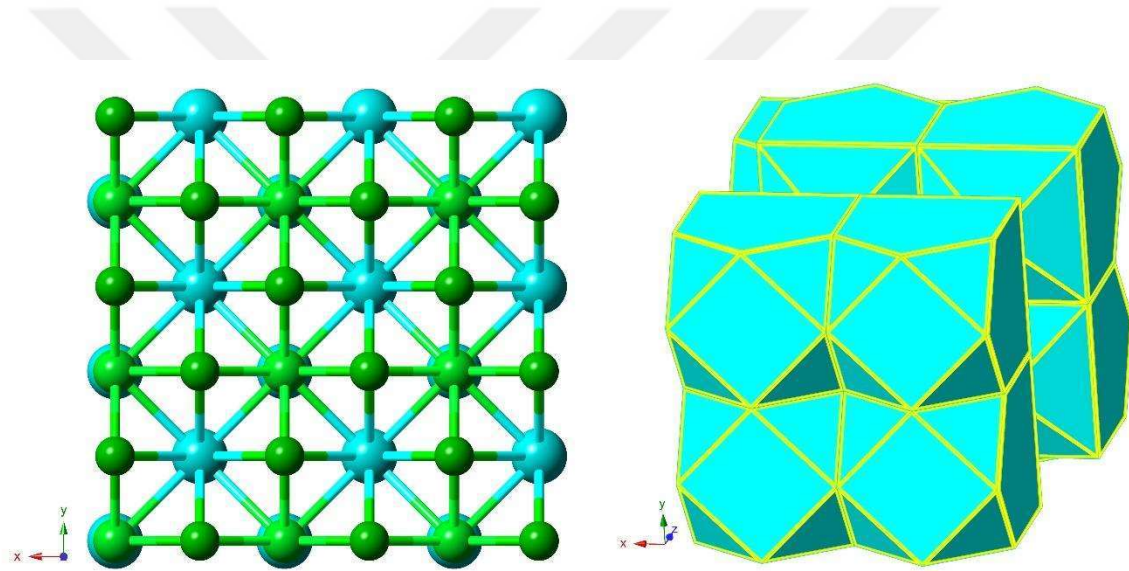


Şekil 4.2. 0 GPa basınçta SrFCl'nin tetragonal yapısının birim hücresi.

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de sırası ile 0 GPa'daki SrFI ve SrFCl'nin tetragonal yapılarının birim hücreleri verilmiştir. Bu yapıların örgü parametreleri SrFI için $a = b = 4.4469 \text{ \AA}$ ve $c = 7.2801 \text{ \AA}$ ve SrFCl için $a = b = 4.0719 \text{ \AA}$ ve $c = 6.6644 \text{ \AA}$ olarak elde edilmiştir. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'den de görüldüğü gibi iki bileşiğin de tetragonal yapılarının birim hücrelerinde 6 atom vardır. SrFI'nin birim hücresi üzerine $3 \times 2 \times 2$ süpercell ve SrFCl'nin birim hücresi üzerine $3 \times 3 \times 2$ süpercell uygulanarak atom sayıları sırası ile 72 ve 108'e çıkarılmıştır. 72 ve 108 atomdan oluşan bu yapıların da SrFI ve SrFCl'yi temsil etmekte olduğu kabul edildi. Yapmış olduğumuz simülasyon çalışmasında SrFI için LDA altında Conjugate Gradient tekniği ve SrFCl için GGA altında Parrinello-Rahman tekniği kullanılmıştır. SrFI'nin yapısı, 0 GPa da gerekli yakınsamalar yapıldıktan sonra 53. minimizasyon adımında denge durumuna gelmiştir. SrFCl ise 500. moleküler dinamik zaman adımında denge durumuna gelmiştir. Denge durumundaki sistemler analiz edildiğinde ise SrFI ve SrFCl'nin $P4/nmm$ yapıları elde edilmiştir. 72 ve 108 atomdan oluşan bu yapıların polihedral yapıları ile birlikte bir görüntüsü Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de verilmiştir.

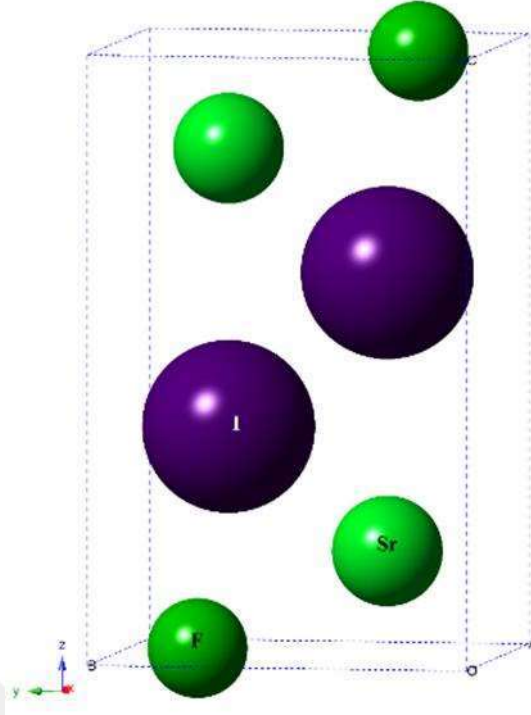


Şekil 4.3. SrFI'nin denge durumundaki uzay grubu P4/nmm olan kristal ve polihedral yapısı.

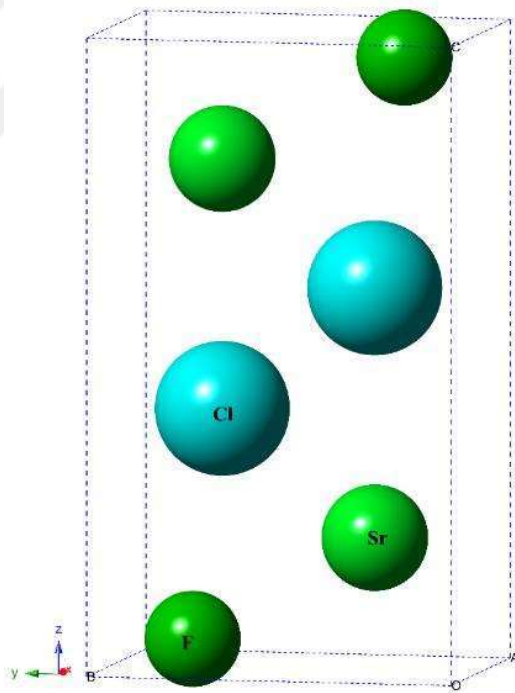


Şekil 4.4. SrFCl' nin denge durumundaki uzay grubu P4/nmm olan kristal ve polihedral yapısı.

SrFI ve SrFCl'nin 0 GPa da elde edilen tetragonal yapıları üzerine 10 GPa'lık kademeli olarak artan basınçlar uygulandığında sırası ile 250 GPa ve 190 GPa basınç değerlerinde uzay grubu Pmmn olan ortorombik bir yapıya faz dönüşümü gözlemlenmiştir. Bu yapıların örgü parametreleri SrFI için $a = 3.3250 \text{ \AA}$, $b = 3.6749 \text{ \AA}$ ve $c = 5.8469 \text{ \AA}$ ve SrFCl için $a = 2.6228 \text{ \AA}$, $b = 3.7028 \text{ \AA}$ ve $c = 6.3659 \text{ \AA}$ olarak elde edilmiştir. Bu ortorombik yapıların birim hücrelerinde de tetragonal yapıda olduğu gibi 6 atom vardır. Elde edilen bu yapıların birim hücreleri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.5. SrFI'nın 250 GPa basınç altındaki ortorombik yapısının birim hücresi.



Şekil 4.6. SrFCl'nın 190 GPa basınç altındaki tetragonal yapısının birim hücresi.

SrFI ve SrFCl için sırası ile 250 GPa ve 190 GPa'lık basınç altında elde edilen 72 ve 108 atomlu Pmmn uzay grubuna sahip ortorombik yapıların polihedral yapıları ile birlikte görüntüleri Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir.

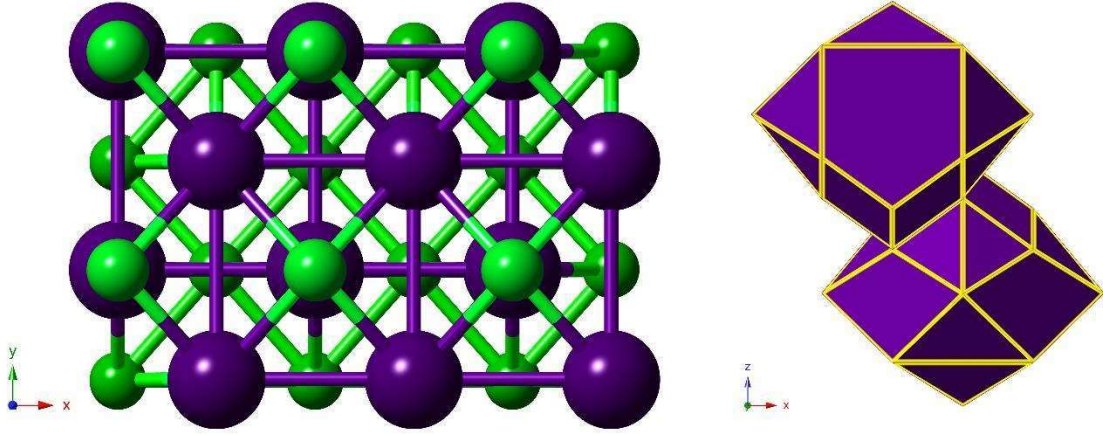
Ek olarak, SrFI ve SrFCl'nin P4/nmm fazları için atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve koordinasyon sayıları ile ilgili veriler Tablo 4.1 ve 4.2'de sırası ile verilmiştir.

Tablo 4.1. SrFI'nin 0 GPa'da P4/nmm fazı için bağ uzunluklarının minimum ($B_{min}(\text{Å})$) ve maksimum ($B_{max}(\text{Å})$) değerleri ile koordinasyon sayıları.

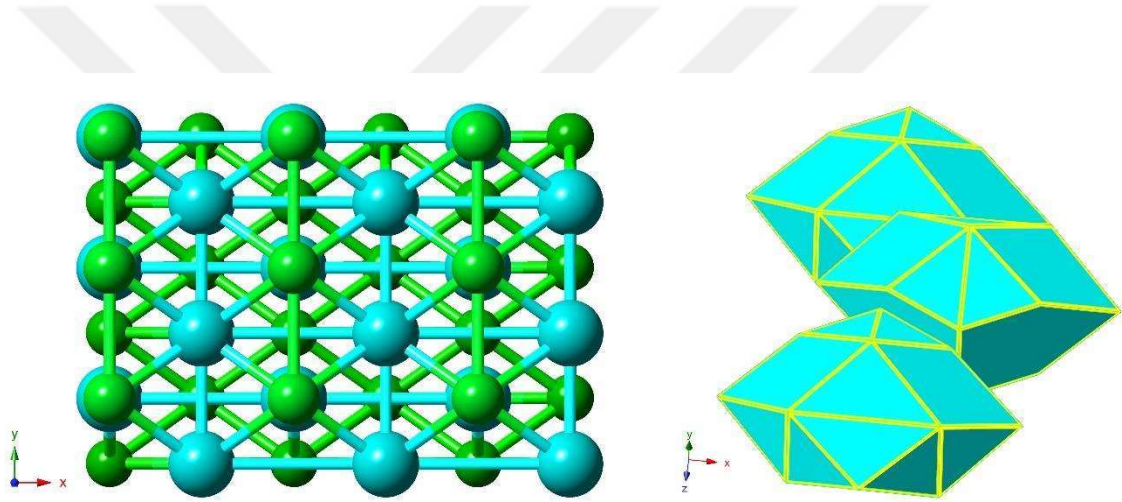
Fazlar	Başlangıç	Bitiş	$B_{min}(\text{Å})$	$B_{max}(\text{Å})$	Koordinasyon Sayıları
P4/nmm	F	I	0	3.356	$F \Rightarrow [1 - 4]I$ $I \Rightarrow [0 - 4]F$
	F	Sr	0	2.554	$F \Rightarrow [1 - 4]Sr$ $Sr \Rightarrow [0 - 4]F$
	I	I	0	4.467	$I \Rightarrow [3 - 7]I$
	I	Sr	0	3.730	$I \Rightarrow [2 - 6]Sr$ $Sr \Rightarrow [2 - 6]I$

Tablo 4.2. SrFCl'nin 0 GPa'da P4/nmm fazı için bağ uzunluklarının minimum ($B_{min}(\text{Å})$) ve maksimum ($B_{max}(\text{Å})$) değerleri ile koordinasyon sayıları.

Fazlar	Başlangıç	Bitiş	$B_{min}(\text{Å})$	$B_{max}(\text{Å})$	Koordinasyon Sayıları
P4/nmm	Cl	Cl	0	3.497	$Cl \Rightarrow [1 - 4]Cl$
	Cl	Sr	0	3.046	$Cl \Rightarrow [2 - 5]Sr$
					$Sr \Rightarrow [2 - 5]Cl$
	Cl	F	0	3.104	$Cl \Rightarrow [0 - 4]F$
					$F \Rightarrow [1 - 4]Cl$
F	Sr	0	2.444	$F \Rightarrow [1 - 4]Sr$ $Sr \Rightarrow [0 - 4]F$	



Şekil 4.7. SrFI'nin 250 GPa basınç altında Pmmn uzay grubuna sahip kristal ve polihedral yapısı.



Şekil 4.8. SrFCl'nin 190 GPa basınç altında Pmmn uzay grubuna sahip kristal ve polihedral yapısı.

Ek olarak, SrFI ve SrFCl'nin Pmmn fazları için atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve koordinasyon sayıları ile ilgili veriler Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'de sırası ile verilmiştir.

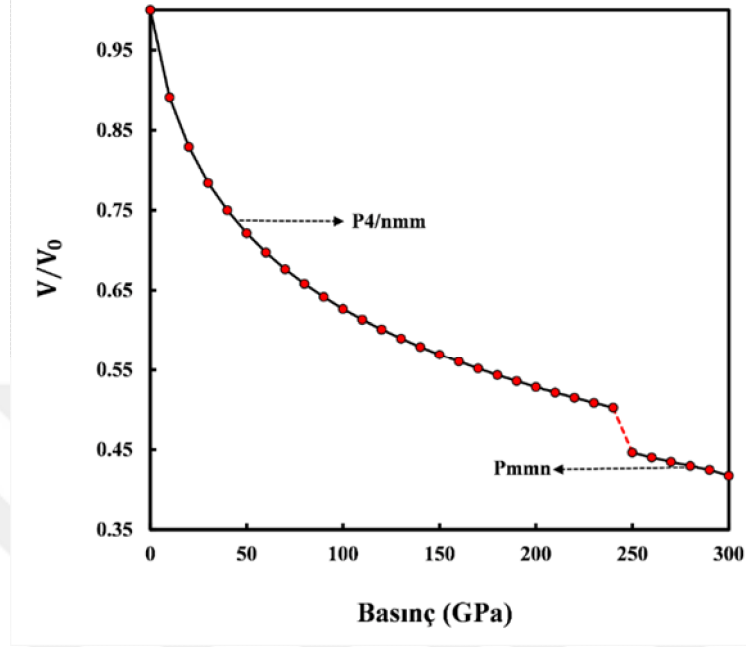
Tablo 4.3. SrFI'nin 250 GPa'da Pmmn fazı için bağ uzunluklarının minimum ($B_{min}(\text{Å})$) ve maksimum ($B_{max}(\text{Å})$) değerleri ile koordinasyon sayıları.

Fazlar	Başlangıç	Bitiş	$B_{min}(\text{Å})$	$B_{max}(\text{Å})$	Koordinasyon Sayıları
Pmmn	F	F	0	2.519	$F \Rightarrow [1 - 4]I$
	F	I	0	2.912	$F \Rightarrow [1 - 4]I$ $I \Rightarrow [0 - 4]F$
	F	Sr	0	2.073	$F \Rightarrow [1 - 4]Sr$ $Sr \Rightarrow [0 - 4]F$
	I	I	0	3.676	$I \Rightarrow [3 - 7]I$
	I	Sr	0	3.184	$I \Rightarrow [2 - 6]Sr$ $Sr \Rightarrow [2 - 6]I$

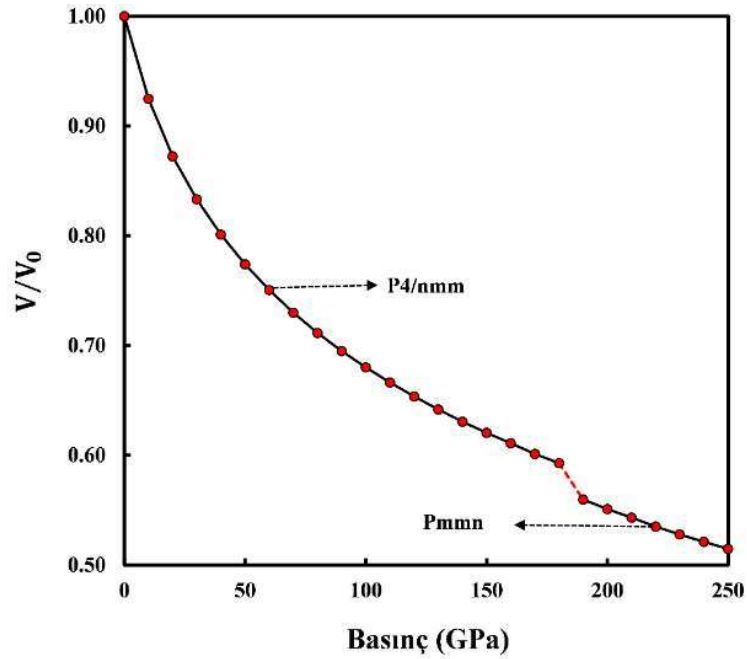
Tablo 4.4. SrFCl'nin 190 GPa'da Pmmn fazı için bağ uzunluklarının minimum ($B_{min}(\text{Å})$) ve maksimum ($B_{max}(\text{Å})$) değerleri ile koordinasyon sayıları.

Fazlar	Başlangıç	Bitiş	$B_{min}(\text{Å})$	$B_{max}(\text{Å})$	Koordinasyon Sayıları
Pmmn	Cl	Cl	0	3.705	$Cl \Rightarrow [3 - 8]Cl$
	Cl	Sr	0	2.529	$Cl \Rightarrow [2 - 5]Sr$ $Sr \Rightarrow [2 - 5]Cl$
	Cl	F	0	2.535	$Cl \Rightarrow [0 - 2]F$ $F \Rightarrow [0 - 2]Cl$
	F	F	0	2.625	$F \Rightarrow [2 - 6]F$
	F	Sr	0	2.167	$F \Rightarrow [1 - 4]Sr$ $Sr \Rightarrow [0 - 4]F$
	Sr	Sr	0	2.626	$Sr \Rightarrow [1 - 2]Sr$

Bu yapılar üzerine kademeli olarak artan basınç uygulanmaya devam edildi ancak başka bir faz dönüşümü gerçekleşmedi. Elde edilen faz dönüşümü hakkında bilgi edinebilmek için basınca karşılık hacim değişimi incelendi ve Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da sırası ile SrFI ve SrFCl için verildi.



Şekil 4.9. SrFI için sabit-basınç ab-initio simülasyonlarından elde edilen basınca karşılık normalize hacim grafiği.



Şekil 4.10. SrFCl için sabit-basınç ab-initio simülasyonlarından elde edilen basınca karşılık normalize hacim grafiği.

Şekilden görüleceği gibi basınç arttıkça hacimde azalma meydana gelmiştir. SrFI ve SrFCl için basınç değerleri sırası ile 250 GPa ve 190 GPa'ya ulaştığında hacim değerlerinde keskin bir düşüş olmuştur. Bu düşüş, faz dönüşümünün işaretidir.

Tablo 4.5. SrFI için elde edilen örgü parametreleri ve atom konumları.

FAZ	a (Å)	b(Å)	c(Å)	x	y	z
P4/nmm	4.4469	4.4469	7.2801	0.7500	0.2500	0.0000
				0.2500	0.7500	0.0000
				0.2500	0.2500	0.6574
				0.7500	0.6574	0.3426
				0.2500	0.2500	0.1673
				0.7500	0.7500	0.8327
Pmmn	3.3250	3.6749	5.8469	0.2500	0.7500	0.198
				0.7500	0.2500	0.9802
				0.2500	0.2500	0.6392
				0.7500	0.7500	0.3608
				0.2500	0.2500	0.1834
				0.7500	0.7500	0.8166

Tablo 4.6. SrFCl için elde edilen örgü parametreleri ve atom konumları.

FAZ	a (Å)	b (Å)	c (Å)	x	y	z
P4/nmm	4.0719	4.0719	6.6644	0.2500	0.2500	0.8513
				0.7500	0.7500	0.1487
				0.7500	0.2500	0.5000
				0.2500	0.7500	0.5000
				0.2500	0.2500	0.2974
				0.7500	0.7500	0.7026
Pmmn	2.6228	3.7028	6.3659	0.2500	0.2500	0.6087
				0.7500	0.7500	0.3913
				0.2500	0.7500	0.0521
				0.7500	0.2500	0.9479
				0.2500	0.2500	0.2176
				0.7500	0.7500	0.7824

Hacim değerindeki bu süreksizlik aynı zamanda faz dönüşümünün 1. dereceden olduğuna işaret etmektedir. SrFI ve SrFCl için elde edilen tüm yapıların örgü parametreleri ve atomların yerleştiği konumlar sırası ile Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da verilmiştir.

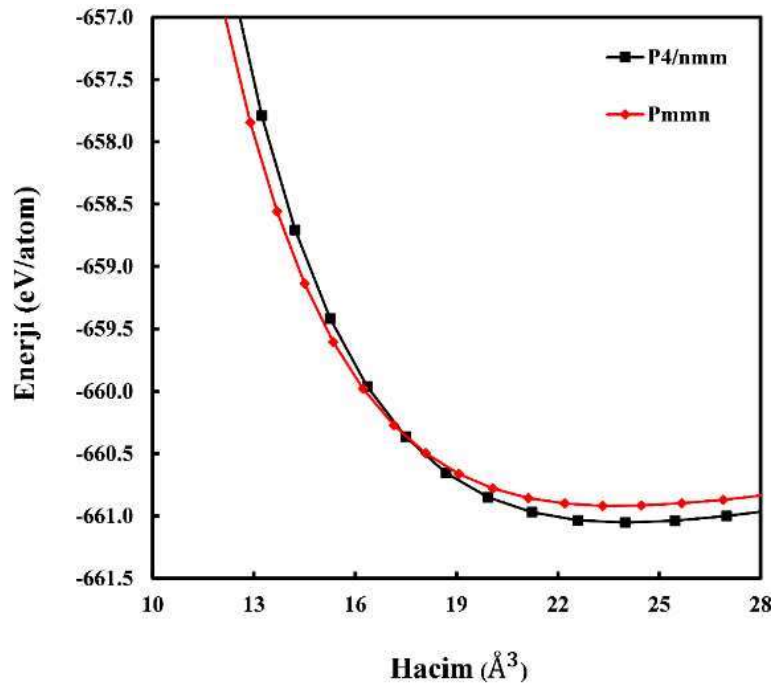
0 GPa ve yüksek basınç altında SrFI ve SrFCl için elde edilen fazların hangisinin daha kararlı olduğunu bulabilmek için enerji-hacim hesaplamaları yapıldı. Bu hesaplamalar yapılırken yapıların birim hücrelerinden yararlanıldı. Ayrıca enerji-hacim değerleri (4.1) eşitliği ile verilen 3. Dereceden Birch-Murnaghan durum denklemine uyarlandı.

$$E = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B_0' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (4.1)$$

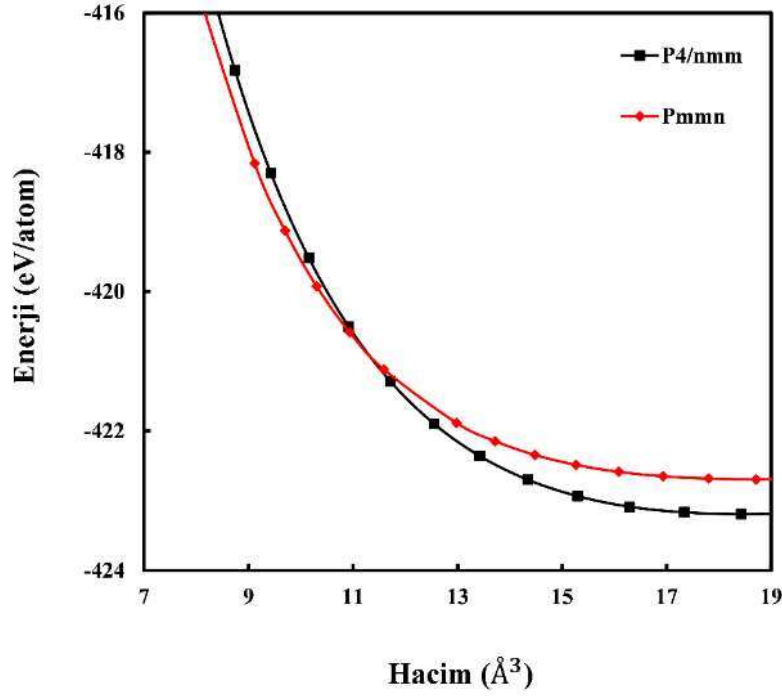
Bu eşitliktteki E_0 , V_0 , B_0 ve B_0' sırası ile denge durumundaki enerji, hacim, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevidir. Ayrıca aşağıdaki eşitliği kullanarak sisteme uygulanan dış basıncı da hesaplayabiliriz.

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \times \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (4.2)$$

Denklem 4.2 de verilen basınç değeri $P = - \left[\frac{\partial E}{\partial V} \right]_{T=0K}$ ile bulunur. Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de SrFI ve SrFCl için atom başına enerjinin hacime bağlı grafikleri görölmektedir.



Şekil 4.11. SrFI'nın kararlı fazları için atom başına enerji-hacim değişim eğrileri.



Şekil 4.12. SrFCl'nin kararlı fazları için atom başına enerji-hacim değişim eğrileri.

Şekil. 4.11 ve Şekil 4.12' de görüldüğü gibi minimum enerjiye sahip P4/nmm fazları SrFI ve SrFCl için daha kararlı yapıdadırlar.

Bu çalışmada elde edilen ve daha önceki deneysel ve teorik çalışmalardan alınan denge örgü parametreleri, hacim, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türev değerleri SrFI ve SrFCl için sırası ile Tablo 4.7 ve Tablo 4.8'de özetlenmiştir.

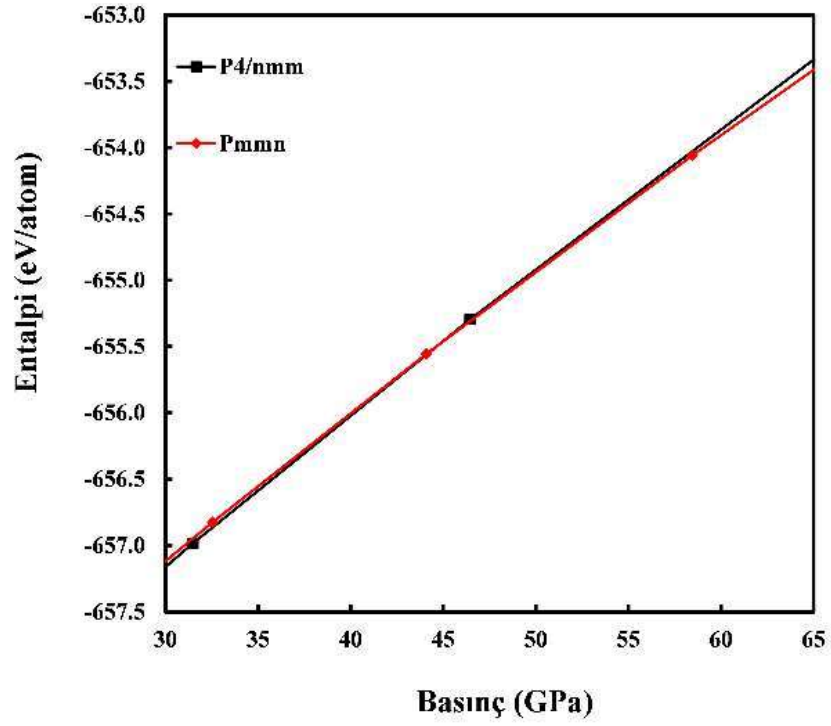
Tablo 4.7. SrFI denge durumlarındaki denge örgü parametreleri, hacim, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türev değerleri.

Fazlar	P_t (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	B_0 (GPa)	B'_0	Kaynaklar
P₄/nmm	0	4.4469	4.4469	7.2801	143.96	64.94	4.81	Bu Çalışma
		4.3050	4.3050	8.916	165.24	38.09	4.02	[27]
		4.2960	4.2960	8.888	164.03			[19]
		4.1730	4.1730	8.667	150.93	50.40		[33]
		4.2530	4.2530	8.8330	159.77			[62]
Pmmn	45	3.3250	3.6749	5.8469	71.44	61.52	4.62	Bu çalışma

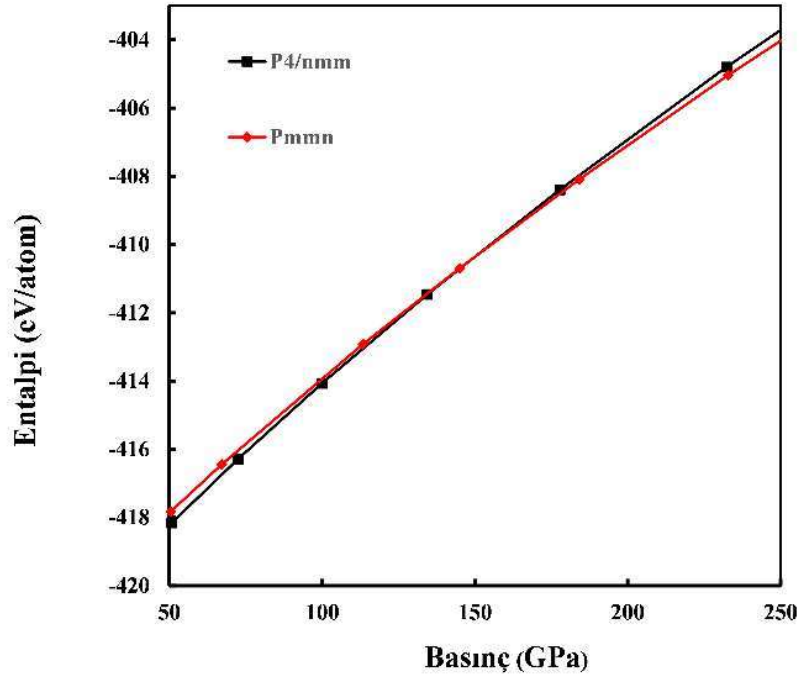
Tablo 4.8. SrFCl denge durumlarındaki denge örgü parametreleri, hacim, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türev değerleri.

Fazlar	P_t (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	B_0 (GPa)	B'_0	Kaynaklar
P4/nmm	0	4.0719	4.0719	6.6644	110.50	120.64	3.88	Bu Çalışma
		4.126	4.126	6.958	118.45			[33]
		4.185	4.185	7.057	123.60	51.79	4.22	[27]
		4.176	4.176	6.990	121.90			[19]
		4.135	4.135	6.958	117.25			[38]
		4.126	4.126	6.958	118.45			[71]
		4.393	4.393	7.2248	139.41			[72]
Pmmn	115	2.6228	3.7028	6.3659	61.82	82.73	4.36	Bu Çalışma

Basıncı kademeli olarak artırdığımızda, SrFI ve SrFCl' nin bir fazdan diğerine geçtiğini gözlemledik. Kristal yapılar bağlanma şartları ve yüzey kusurları bakımından mükemmel olmamalarına rağmen simülasyon çalışmalarında kristal mükemmelmiş gibi yani kusurları yokmuş gibi kabul edilir. Simülasyon çalışmalarında sistem yüksek bir enerji bariyeri ile karşılaşır ve bu bariyeri aşmak için fazlaca basınca maruz kalır. Deneysel verilerle daha uyumlu faz dönüşüm basıncı değerini tahmin edebilmek için termodinamik yasalar kullanarak basınca karşılık entalpi hesabı yapılır. Entalpi hesapları genellikle deneysel verilere yakın geçiş basınç değerleri verir. SrFI ve SrFCl' nin P4/nmm ve Pmmn fazları için elde edilen basınca bağlı entalpi grafiklerinin kesişim noktaları, faz geçiş basınç değerini vermektedir. SrFI ve SrFCl için basınca bağlı entalpi grafikleri sırası ile Şekil 4.13 ve Şekil 4.14' de verilmiştir.



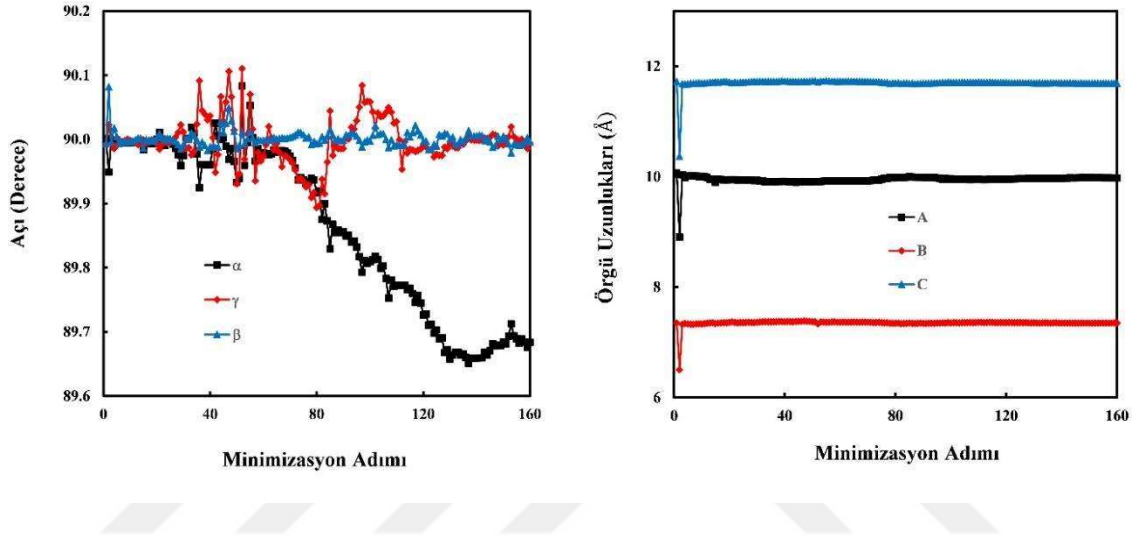
Şekil 4.13. SrFI için basınca bağlı entalpi eğrileri.



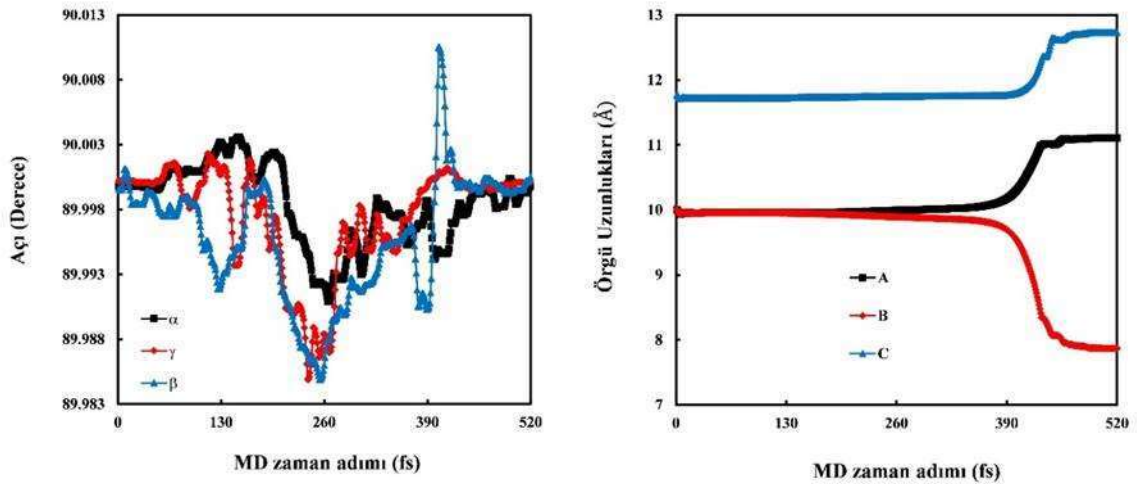
Şekil 4.14. SrFCl için basınca karşılık hesaplanan entalpi eğrileri.

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 incelendiğinde P4/nmm fazından Pmnm fazına faz dönüşüm basınç değeri SrFI için 45 GPa ve SrFCl için 115 GPa olarak elde edilmiştir.

Faz geçişlerinin mekanizmasını açıklayabilmek için simülasyon hücresinin örgü öteleme vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre nasıl değiştikleri incelendi. Bu vektörler, sırasıyla [100], [010] ve [001] doğrultuları boyunca \vec{A} , \vec{B} ve \vec{C} ile gösterildi. \vec{A} ile \vec{B} vektörleri arasındaki açı γ , \vec{A} ile \vec{C} vektörleri arasındaki açı β ve \vec{B} ile \vec{C} vektörleri arasındaki açı α ile ifade edildi. Örgü vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre değişimi, SrFI ve SrFCl bileşikleri için sırası ile Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da gösterildi.



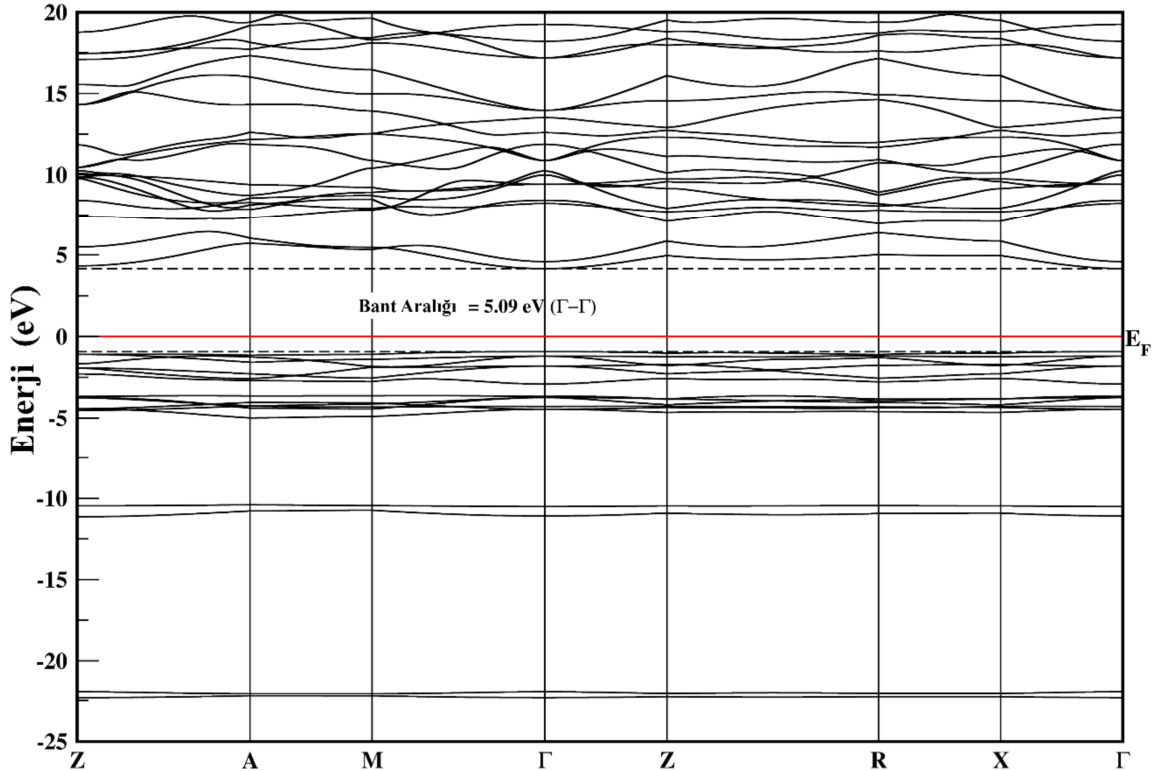
Şekil 4.15. SrFI için her bir minimizasyon adımının fonksiyonu olarak simülasyon açıları ve örgü uzunlukları.



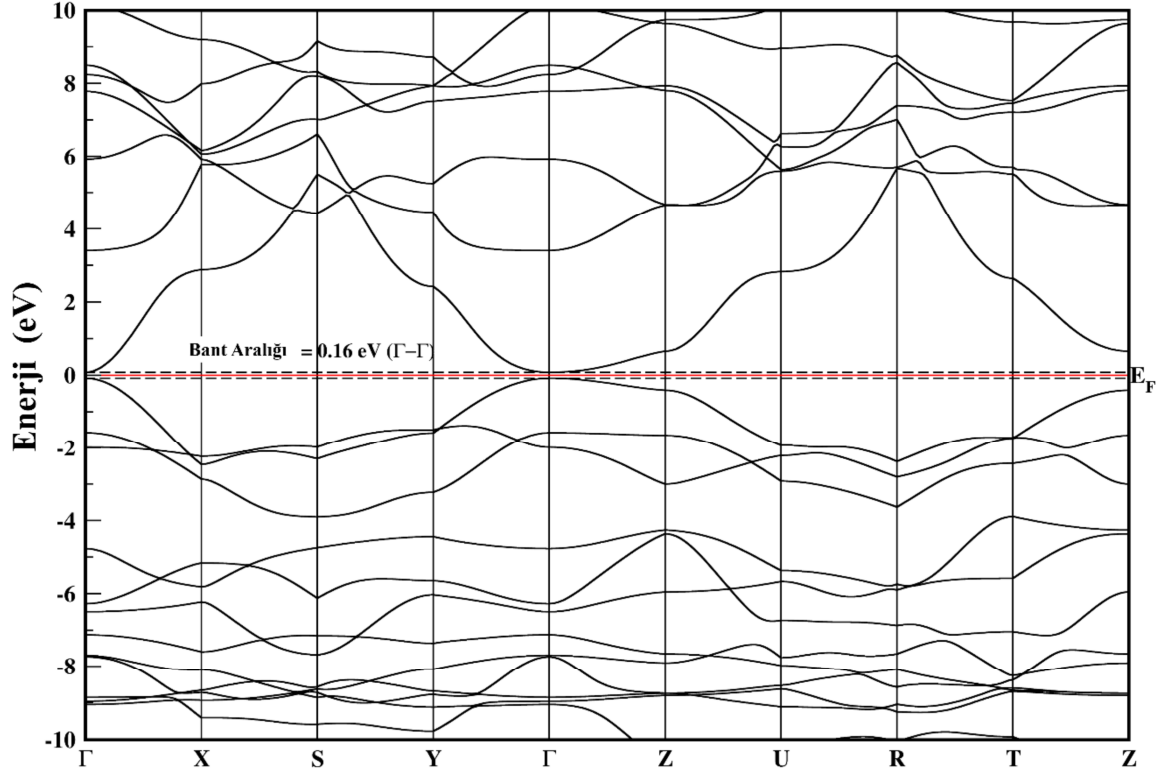
Şekil 4.16. SrFCl için her bir moleküler dinamik zaman adımının fonksiyonu olarak simülasyon açıları ve örgü uzunlukları.

4. 2. Elektronik Özellikler

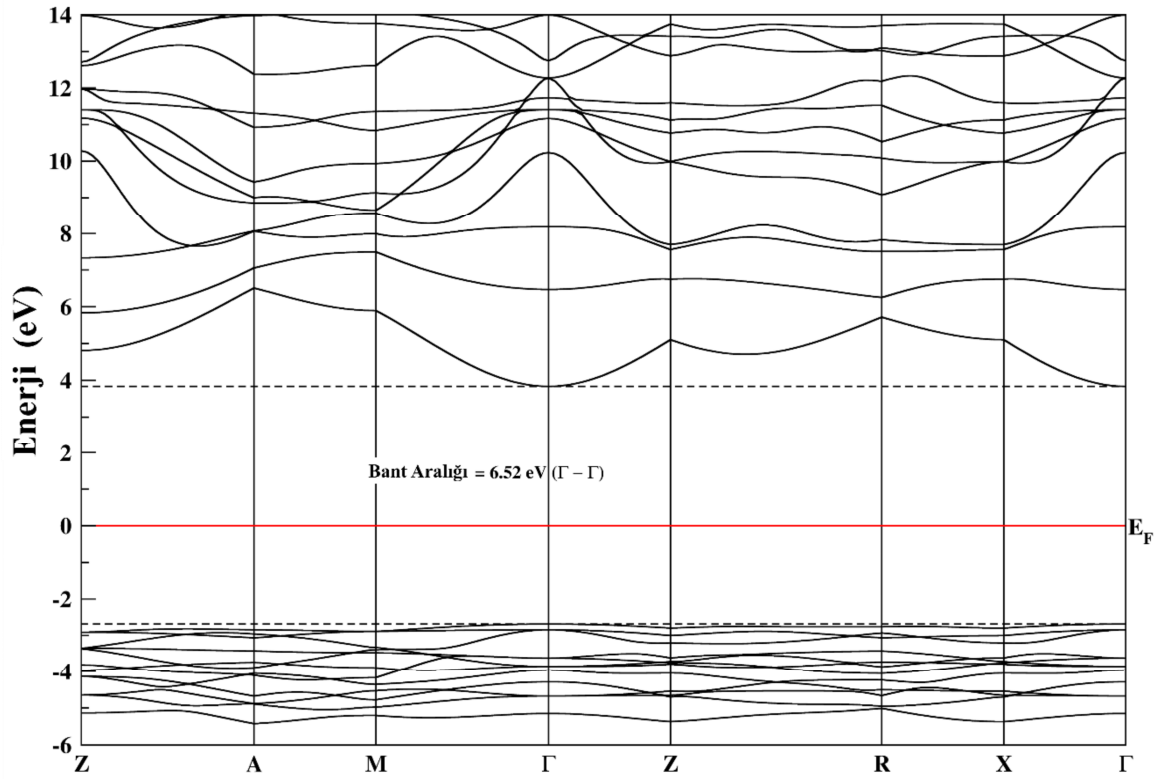
SrFI ve SrFCl için P4/nmm ve Pmmn fazları'nın elektronik özellikleri basınç varlığında yüksek simetri doğrultuları boyunca hesaplandı. Hesaplamalar yapılırken Fermi enerjisi seviyesi 0 eV olarak ayarlandı. SrFI için 0 GPa ve 250 GPa'da elde edilen bant yapıları sırası ile Şekil 4. 17 ve Şekil 4.18'de verilmiştir. Bu şekillerden görüldüğü üzere iletim bandı ile değerlik (valans) bandı arasında bir yasak enerji bant aralığı vardır. SrFI'nın 0 GPa'da elde edilen bant aralığı 5.09 eV iken 250 GPa'da elde edilen bant aralığı değeri 0.16 eV'dur. SrFI 0 GPa'da geniş bant aralığına sahip olduğundan dolayı yalıtkan özelliğe sahiptir. SrFI'nın 250 GPa' da elde edilen yapısı için ise iletim bandının maksimumu ile değerlik bandının minimumunu aynı simetri noktasında ($\Gamma - \Gamma$) olduğu için SrFI, bu fazda doğrudan bant geçişli yarıiletken özelliğe sahiptir. SrFCl için elde edilen bant aralığı grafikleri sırası ile P4/nmm ve Pmmn fazları için Şekil. 4.19 ve Şekil 4.20'de verildi. SrFCl'nin P4/nmm fazı için elde edilen bant aralığı değeri 6.52 eV ve Pmmn fazı için elde edilen bant aralığı değeri 3.55 eV dur. SrFCl her iki yapıda geniş bant aralığına sahip olduğundan dolayı yalıtkan özelliğe sahiptir.



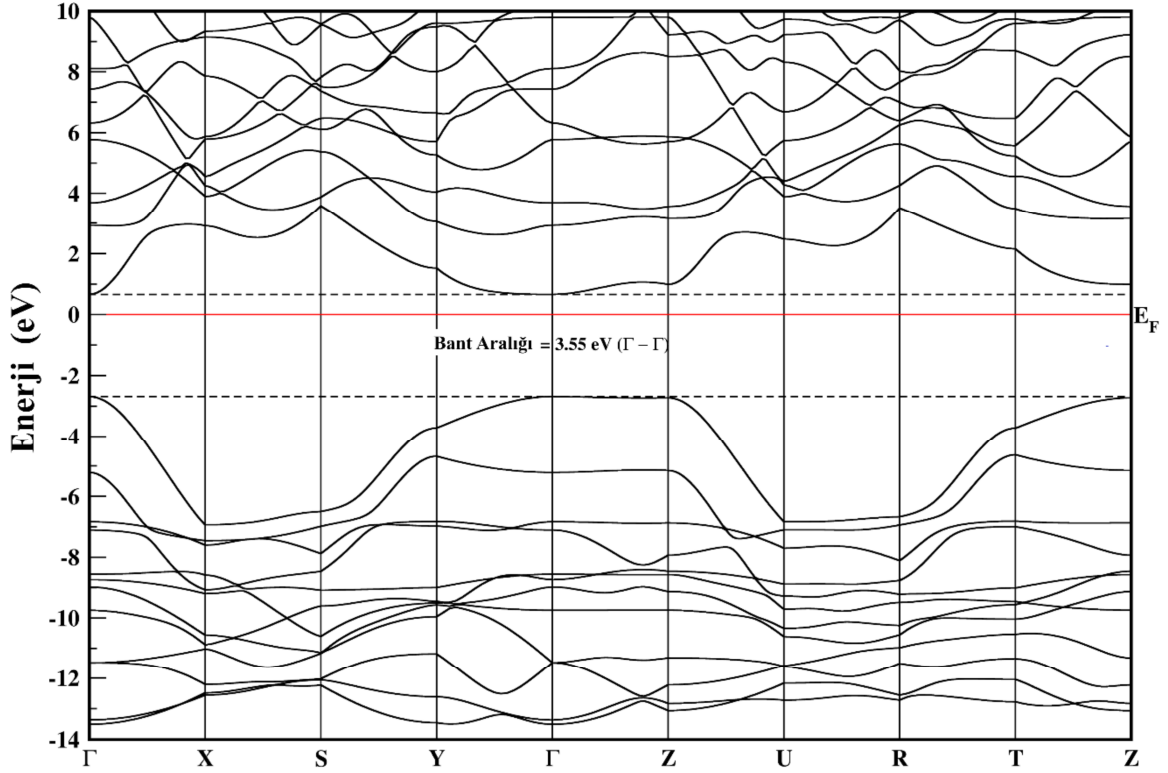
Şekil 4.17. SrFI'nın P4/nmm fazı için elde edilen bant yapısı.



Şekil 4.18. SrFI' nin Pmmn fazı için elde edilen bant yapısı.



Şekil 4.19. SrFCI' nin P4/nmm fazı için elde edilen bant yapısı.



Şekil 4.20. SrFCl' nin Pmmn fazı için elde edilen bant yapısı.

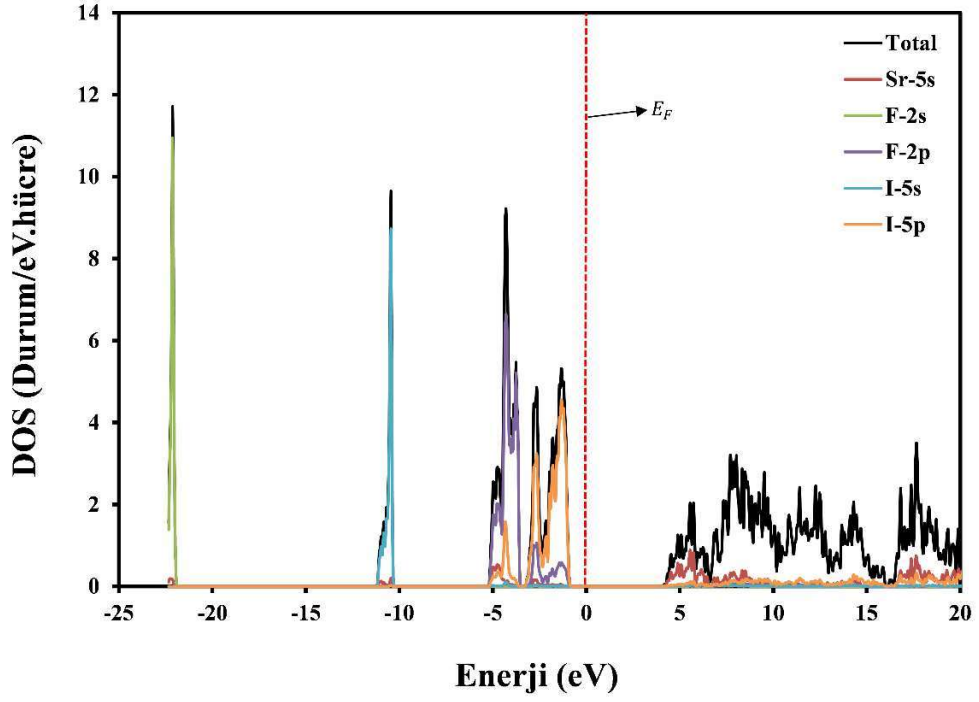
Elektronik bant yapı grafiklerinden bant aralıklarının basıncın artırılması ile azaldığı görülmektedir. Ayrıca bu malzemelerin elektronik bant aralığı değerlerini durum yoğunluğu eğrilerinden de hesaplayabiliriz. Durum yoğunluğu eğrileri SrFI için Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de, SrFCl için Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de verilmiştir. Şekil 4.21' dan görüldüğü gibi, Fermi enerji seviyesinin altında (0) - (-4) eV aralığında en büyük katkı I-5p'den gelmiştir. (-4) - (-5) eV aralığında ise en büyük katkı F-2p'den gelmiştir. Yaklaşık -10 eV ve -22 eV'da ise katkılar sırası ile I-5s ve F-2s'den gelmektedir. Fermi enerji seviyesinin üzerinde ise çoğunlukla katkı Sr-5s'den kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.22'de ise Fermi enerji seviyesinin altında yaklaşık -7 eV'a kadar en büyük katkı I-5p'den gelirken (-7) - (-10) eV aralığında katkı F-2p'den gelmiştir. Fermi enerji seviyesinin üzerinde ise en büyük katkı I-5p'den gelmiştir.

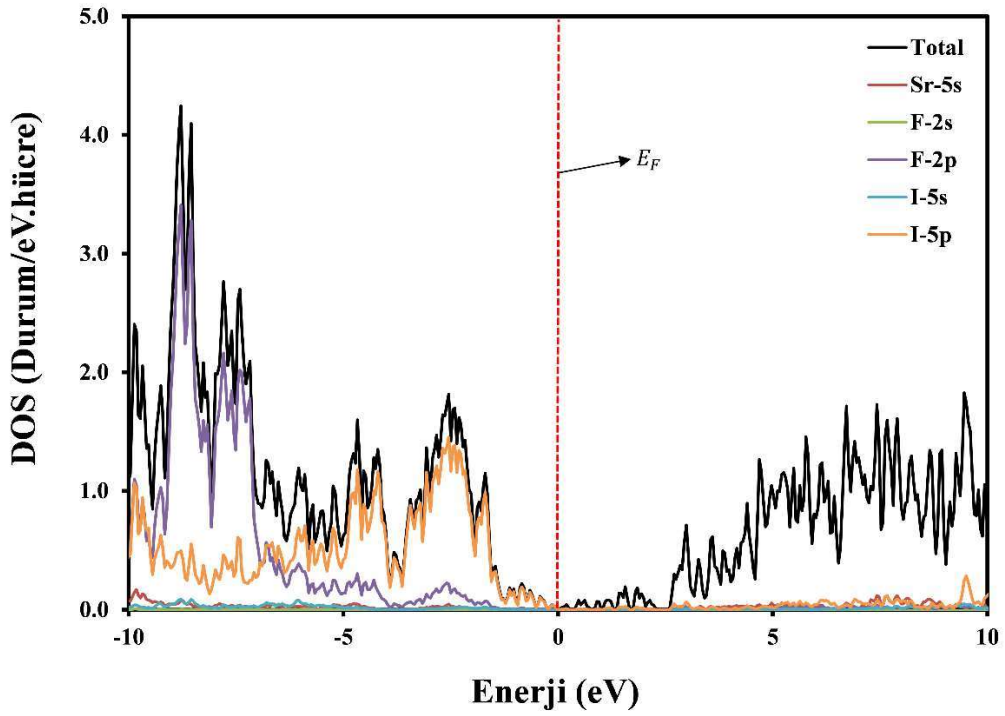
Şekil 4.23 de, Fermi enerji seviyesinin altında en büyük katkı F-2p'den gelmiştir. Fermi enerji seviyesinin üzerinde ise çoğunlukla katkı Sr-5s'den kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.24'de ise Fermi enerji seviyesinin altında yaklaşık (0) - (-8) eV enerji aralığında en büyük katkı Cl-3p'den gelirken (-8) - (-12) eV aralığında katkı F-2p'den ve (-12) - (-14) eV

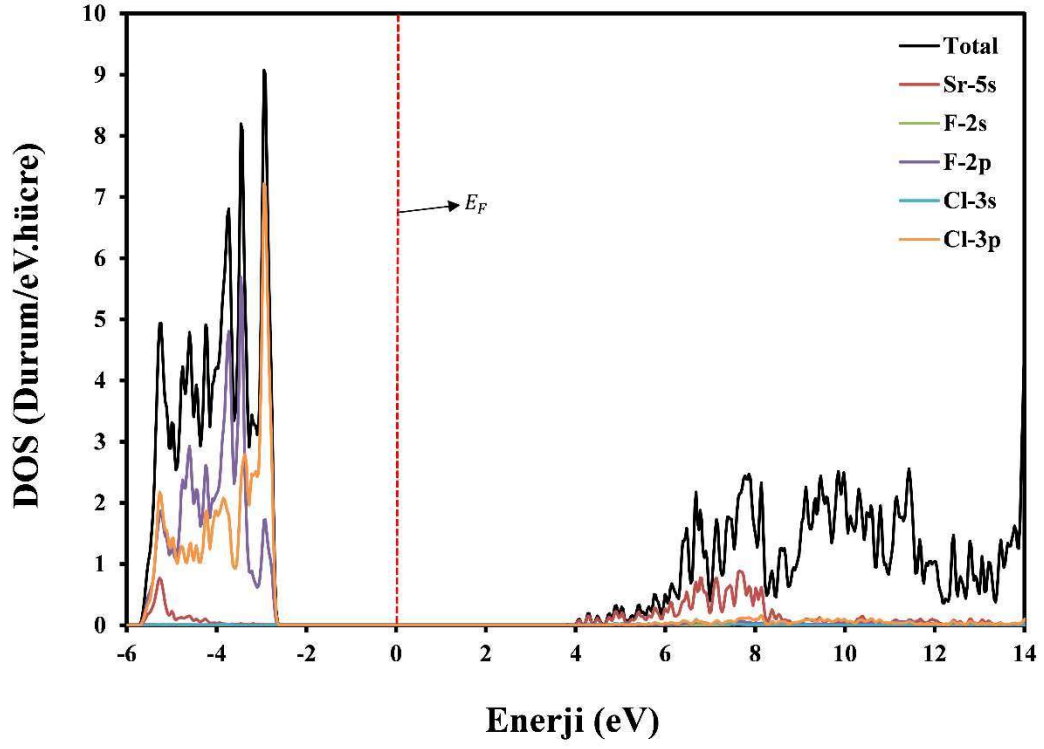
aralığında yine en fazla katkı Cl-3p'den gelmektedir. Fermi enerji seviyesinin üzerinde ise genel olarak en büyük katkı Sr-5s'den gelmiştir.



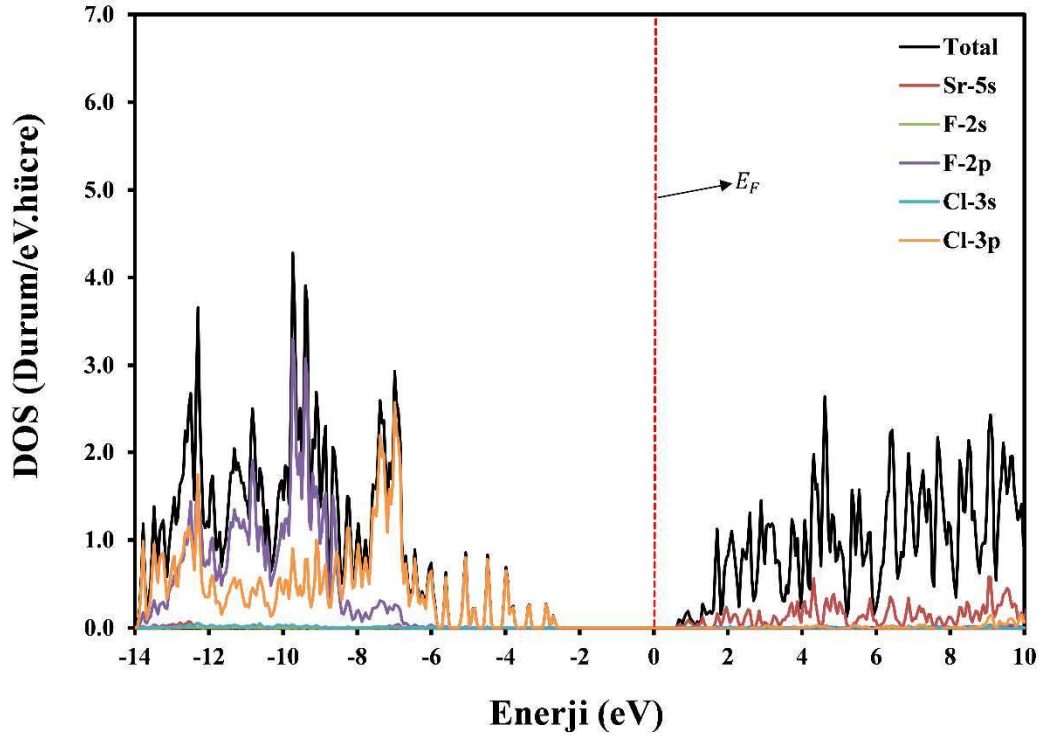
Şekil 4.21. SrFI için 0 GPa'da durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 4.22. SrFI 250 GPa'da durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 4.23. SrFCl 0 GPa'da durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 4.24. SrFCl 190 GPa'da durum yoğunluğu eğrileri.

4.3. Elastik Özellikleri

Elastik sabitleri (C_{ij})'nin bilinmesi, malzemelerin sertliği ve mekanik kararlılığı hakkında bilgi sağlaması bakımından teorik ve deneysel çalışmalar açısından oldukça önemlidir. Yüksek basınç altında SrFI ve SrFCl'nin elde edilen tetragonal ve ortorombik yapıları için elastik sabitleri hesaplanmış ve sırası ile Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.9. SrFI'nın elde edilen fazları için Elastik Sabitleri (GPa) değerleri.

Fazlar	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
P4/nmm	80.87	-	30.65	23.42	-	26.69	19.05	23.37	-
Pmmn	439.28	567.42	578.20	8.77	165.99	273.90	201.81	372.86	319.16

Tablo 4.10. SrFCl'nın elde edilen fazları için Elastik Sabitleri (GPa) değerleri.

Fazlar	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
P4/nmm	80.87	-	30.65	23.42	-	26.69	19.05	23.37	-
Pmmn	439.28	567.42	578.20	8.77	165.99	273.90	201.81	372.86	319.16

Malzemelerin mekanik kararlılığı hakkında bilgi sağlayan bağımsız elastik sabiti değerleri, tetragonal yapı için 6 (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} ve C_{66}) tane ve ortorombik yapı için 9 (C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} ve C_{23}) tanedir. Tetragonal yapı için literatürde iyi bilinen Born kararlılık kriterleri aşağıda verilmiştir [68].

$$\begin{aligned}
 &C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, (C_{11} - C_{22}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, \\
 &(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) > 0
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

Benzer şekilde, ortorombik yapı için Born kararlılık kriterleri de aşağıdaki gibidir.

$$\begin{aligned}
 &C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0, \\
 &C_{11} C_{22} C_{33} + 2C_{12} C_{13} C_{23} - C_{11} C_{23}^2 - C_{22} C_{13}^2 - C_{33} C_{12}^2 > 0, C_{11} C_{22} > C_{12}^2
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

Tablo 4.9 ve Tablo 4.10'da verilen elastik sabitleri yukarıda verilen Born kararlılık kriterlerinde yerine yazıldığında, SrFI ve SrFCl'nin elde edilen fazlarının mekanik olarak kararlı olduğu görülmektedir.

Tablo 4.11 ve Tablo 4.12'de elastik sabit değerleri kullanılarak elde edilen malzemelerin dayanıklılığı hakkında bilgi veren önemli parametreler verilmiştir.

Bu parametrelerden ilki olan bulk modülüdür (B) ve Bulk modülü basınç altında hacim değişimine karşı direncin bir göstergesidir. Hacim artışı ile malzemenin direnci doğru orantılı olarak değişir. Malzemelerin özellikle kübik kristallerin sertliğinin bir temsilidir ve yüksek basınç altında hacimce değişime karşı malzemenin gösterdiği direnç için gerekli enerjinin bir ölçüsüdür [27].

Tablo 4.11. Bulk modülü (B), Kayma (Shear) modülü G (GPa), G/B and B/G oranları, Poisson oranları (σ), and SrFI'nın elde edilen fazı için Young modülü E (GPa).

Fazlar	B	G	G/B	B/G	σ	E
P4/nmm	32.54	21.01	0.65	1.55	0.234	51.87
Pmmn	420.45	75.71	0.18	5.55	0.415	214.275

Tablo 4.12. Bulk modülü (B), Kayma (Shear) modülü G (GPa), G/B and B/G oranları, Poisson oranları (σ), and SrFCl'nın elde edilen fazı için Young modülü E (GPa).

Fazlar	B	G	G/B	B/G	σ	E
P4/nmm	69.80	30.45	0.44	2.29	0.310	79.6
Pmmn	462.60	145.12	0.31	3.18	0.358	394.22

Tablo 4.11 ve Tablo 4.12' ye baktığımızda SrFI ve SrFCl'nin yüksek basınç altında elde edilen Pmmn fazlarının direncinin çok daha yüksek olduğu görölmektedir. Bu nedenle, Pmmn fazı mekanik olarak daha kararlıdır [69].

Bir sonraki parametre olan kayma (shear) modülü (G), şekil değişikliğine karşı direncin bir göstergesidir. Sertlik ölçüsünü belirleyen en önemli parametrelerdendir ve bir malzemenin sertliği o malzemenin yüzeyi üzerine başka bir malzemenin gerginliğine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Tablo 4.11 ve Tablo 4.12' de görüldüğü gibi kullanılan bileşiklerin Pmmn fazı için elde edilen G değerinin daha büyük olduğu görölmektedir. Dolayısıyla, çalışılan malzemelerin her ikisi için de elde edilen fazların ilk fazı P4/nmm fazlarına göre daha sert olduğu görölmektedir. Ayrıca, bu sonuç bulk modülünden elde edilen sertlik sonucu ile de uyum içindedir.

Ayrıca, yine Tablo 4.11 ve Tablo 4.12' de malzemelerin kırılgenanlığı ve sneklilđi hakkında bilgi veren B/G oranlarını da göstermektedir. Pugh tarafından önerildiği gibi, bu değer 1.75' in altındaysa, malzeme kırılgenandır veya 1.75' in üzerindeyse malzeme sünektir [70]. SrFI' nin P4/nmm fazı 1.55 değerine sahip olduğundan, malzeme bu fazda kırılgenken, 250 GPa'lık basınç uygulandığında B/G oranının 5.55 olduğundan Pmmn fazında sünektir. SrFCl' de ise bu değer, P4/nmm fazında 2.29 ve 190 GPa basınç uygulandığında Pmmn fazında 3.18 olduğundan her iki fazda da sünek olduğu grlmektedir.

Bir sonraki parametre olan Poisson oranı (σ), malzemelerin bağlanma (kovalanet bağlanma) zellikleri hakkında bilgi verir ve kristalin yanal bozulmasının (enine zorlanma), eksenel bozulmasına (boyuna zorlanma) oranıyla bulunur ve

$$\sigma = \left(\frac{3B-E}{6B} \right) \quad (4.5)$$

ile ifade edilir. Poisson oranı ayrıca kristalin kaymaya karđı kararlılığını da lçer. Poisson oranı ne kadar yüksek olursa, malzemelerin plastiklik (şekil verme) zelliği de o kadar fazla olur. Ek olarak, literatürde önerildiği gibi, Poisson oranı 0.1 civarı ise, malzeme kovalent özelliğe, 0.25 civarında ise iyonik özelliğe sahiptir [71,72]. Tablo 4.7 ve Tablo 4.8' de verilen Poisson oranı değerleri, SrFI ve SrFCl' nin P4/nmm fazları için Poisson oranı değerleri sırası ile 0.234 ve 0.310 olarak elde edildi. Dolayısıyla SrFI ve SrFCl' nin bu fazlarındaki iyonik karakter daha baskındır. Yüksek basınç altında ise SrFI ve SrFCl' nin Pmmn fazları için Poisson oranı değerleri sırası ile 0.415 ve 0.358 olarak elde edilmiştir. Bu fazda da ilk fazda olduğu gibi SrFI ve SrFCl bileşiklerini de iyonik karakter daha baskındır. Böylece SrFI ve SrFCl her iki fazda da iyonik bağlıdır.

Tablolarımızdaki son parametre olan Young Modülü (E), malzemenin sertliğine karđılıklı gelir. Bulk modülü ve Poisson oranının hesaplanan değerlerinden malzemeye bir gerilme veya sıkışma kuvveti uygulanması halinde oluşan zor/zorlanma (stres/strain) oranı Young modülü olarak tanımlanır ve

$$E = \frac{9G}{(3B+G)} \quad (4.6)$$

ile tanımlanır. Bulk modülü ve Poisson oranı cisinden ise, $E = 3B(1-2\sigma)$ ile de hesaplanabilir. Malzeme zerine uygulanan basınç arttığında, Young modülü değerlerinin arttığı böylece malzemenin sertliğinin de arttığı grlmektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, iki boyutlu katmanlı yapıya sahip SrFCl ve SrFI bileşiklerinin fiziksel özellikleri Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı ve Yerel Yoğunluk Yaklaşımları çerçevesinde Siesta programı kullanılarak incelendi.

Artan yüksek basınç uygulamalarında elde edilen yapılar KPlot programını kullanarak analiz edildi ve sonuçta tetragonal yapılarının sırasıyla 190 GPa ve 250 GPa'a kadar korunduğu gözlemlendi. 190 GPa ve 250 GPa basınç değerlerinde uzay grubu Pmmn olan ortorombik bir yapının oluştuğu görüldü.

SrFCl ve SrFI'nın tetragonal→ortorombik faz geçişinin termodinamik doğasını belirleyebilmek için basınç-hacim grafikleri çizildi. 190 GPa-250 GPa'da ortorombik tipi yapı karakterize edildi. Bu bulgu, sabit basınç simülasyonunda tetragonal tipi yapıdan 180 GPa-190 GPa arasında ve 250 GPa-260 GPa aralıklarında ortorombik tipi bir yapıya birinci dereceden bir faz dönüşümü olduğunu gözlemlendi.

Bir sonraki adımda, SrFCl'nin ve SrFI'nın yüksek basınç fazlarının kararlılığını incelemek için enerji-hacim hesaplamaları ele alındı ve grafikleri çizildi. Hesaplamalar sırasında ilgili yapıların birim hücreleri kullanıldı ve hesaplanan toplam enerji ve hacimler, denklem 4.1 ile verilen Birch-Murnaghan durum denklemine uyarlandı. Şekillerden de görüldüğü üzere SrFCl ve SrFI'nın P4/nmm fazı daha küçük enerji değerine sahiptir. Bu yüzden, SrFCl ve SrFI bileşiklerinin P4/nmm fazları, Pmmn fazlarına göre daha kararlı oldukları görüldü.

Sabit basınç simülasyonlarında elde edilen faz dönüşüm basınçları genellikle deneysel çalışmalara göre yüksektir. Bu, bir katı fazdan bir diğerine geçiş için yüksek bir enerji bariyerini işaret eder. Simülasyon hücrelerinin sınırlı boyutu ve simüle edilmiş yapılardaki herhangi bir kusur eksikliği gibi belirli koşullar göz önüne alındığında, bu tür yüksek değerlerde tahmin edilmiş geçiş basınç değerleri olağandır. Sonuç olarak, sistemlerin bir fazdan diğerine geçmek için önemli bir enerji bariyerini aşmaları gerekir ve bu nedenle simüle edilen yapılar faz geçişini elde etmek için fazlaca basınca maruz kalırlar.

Bundan dolayı deneysel sonuçlarla daha uyumlu geçiş basıncı değerini elde edebilmek için entalpi hesaplamaları yapıldı. İki entalpi eğrisinin kesişimi, bu iki faz arasındaki basınç ihtiva eden faz geçişini göstermektedir. Geçiş basıncını belirleyebilmek için basıncın fonksiyonu olarak SrFCl ve SrFI'nın elde edilen fazlarının basınca bağlı entalpi grafikleri çizildi.

Entalpi eğrileri çizilirken enerji-hacim verileri kullanıldı. Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'den de görüldüğü gibi SrFCl'nin ve SrFI'nın uzay grubu P4/nmm olan tetragonal yapısı ile uzay grubu Pmmn olan ortorombik yapısı arasında geçiş basınçları sırasıyla 115 GPa ve 45 GPa olarak elde edilmiştir.

SrFCl ve SrFI için elektronik bant yapıları yüksek simetri yönleri boyunca incelendi ve enerjinin bir fonksiyonu olarak Fermi enerjisi seviyesinde sırası ile P4/nmm ve Pmmn fazları için verildi. Fermi seviyesi 0 eV olarak ayarlandı. SrFCl'nin ve SrFI'nın P4/nmm fazları için sırasıyla 6.52 eV ve 5.09 eV'lik bir bant aralığına sahip yalıtkan özellikte olduğu görülmektedir. Artan basınç sonucunda SrFCl'nin ve SrFI'nın 190 GPa da 250 GPa'da Pmmn fazlarında sırasıyla 3.55 eV ve 0.16 eV'luk bant aralıklarına sahip oldukları görülmektedir. SrFCl 190 GPa'da yalıtkan özelliğe sahiptir. Ancak SrFI için, değerlik bandının maksimumu ile valans bandının minimumu aynı simetri noktasında (Γ - Γ) olduğundan dolayı ve bant aralığının küçük olmasından dolayı bu fazda yarıiletken özelliğe sahiptir.

Tez çalışmasında kullanılan bileşiklerden birisi olan SrFI'nın yüksek basınç altında yapısal ,elektronik ve elastik özellikleri üzerine yapılan çalışma SCI-Expanded'da taranan "Solid State Communications" başlıklı dergide yayımlanmıştır. Ayrıca SrFCl bileşiği üzerine yapılan hesaplamalar ise USBİK 2021 Uluslararası Fizik Kongresi'nde sözlü bildiri olarak sunulmuştur. SrFCl bileşiğinin yapısal ve elektronik özellikleri üzerine yapılan çalışmalarında yine SCI-Expanded'da taranan uluslararası bir dergiye gönderilmek üzere hazırlanmıştır.

Tez çalışmasından elde edilen verilerin literatüre katkı sağlayacağı açıktır. Bu bileşiklerin yapısal, elektronik ve elastik özelliklerinin yanı sıra titreşim, optik ve termodinamik gibi pekçok sıcaklık ve basınç altında incelenen fiziksel özellikleri de çalışılabilir. Ayrıca Siesta programı ile binlerce farklı malzeme üzerine hesaplamalar yapılabilir, yüksek basınç ve sıcaklık altında malzemelerin yeni fazları elde edilebilir ve deneysel çalışmalara bu veriler katkı sağlayabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Labeguerie, P., Pascale, F., Merawa, M., Zicovich-Wilson, C., Makhouki, N., & Dovesi, R. (2005). Phonon vibrational frequencies and elastic properties of solid SrFCl. An ab initio study. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 43(4), 453-461.
- [2] Wieting, T. J., & Verble, J. L. (1979). Infrared and raman investigations of long-wavelength phonons in layered materials. In *Electrons and phonons in layered crystal structures* (pp. 321-407). Springer, Dordrecht.
- [3] Barrena, E., Kopta, S., Ogletree, D. F., Charych, D. H., & Salmeron, M. (1999). Relationship between friction and molecular structure: alkylsilane lubricant films under pressure. *Physical review letters*, 82(14), 2880.
- [4] Kierspel, H., Winkelmann, H., Auweiler, T., Schlabit, W., Büchner, B., Duijn, V. H. M., ... & Franse, J. J. M. (1996). Thermal expansion, specific heat, and uniaxial pressure dependences of T_c in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Physica C: Superconductivity*, 262(3-4), 177-186.
- [5] Narita, N., Nagai, S., & Suzuki, S. (2001). Potassium intercalated graphyne. *Physical Review B*, 64(24), 245408.
- [6] Decremps, F., Fischer, M., Polian, A., & Sieskind, M. (1998). Elasticity of BaFCl single crystal under hydrostatic pressure. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 5(1), 7-13.
- [7] Decremps, F., Fischer, M., Polian, A., Itie, J. P., & Sieskind, M. (1999). Ionic layered PbFCl-type compounds under high pressure. *Physical Review B*, 59(6), 4011.
- [8] Mittal, R., Chaplot, S. L., Sen, A., Achary, S. N., & Tyagi, A. K. (2002). Inelastic neutron scattering and lattice dynamical studies of BaFCl. *Applied Physics A*, 74(1), s1109-s1111.
- [9] Kalpana, G., Palanivel, B., Banu, I. S., & Rajagopalan, M. (1997). Structural and electronic properties of alkaline-earth fluorohalides under pressure. *Physical Review B*, 56(7), 3532.
- [10] Kurobori, T., Liu, M., Tsunekawa, H., Hirose, Y., & Takeuchi, M. (2002). Molecular dynamics simulation of the pressure-induced phase transition in BaFCl. *Radiation effects and defects in solids*, 157(6-12), 799-803.
- [11] Fischer, M., Polian, A., & Sieskind, M. (1994). Ultrasonic and Brillouin scattering measurements of the elastic constants of SrFCl. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(47), 10407.
- [12] Beck, H. P., Limmer, A., Denner, W., & Schulz, H. (1983). Influence of high hydrostatic pressure on the crystal structure of BaFCl in the pressure range up to 6.5 GPa. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 39(4), 401-404.
- [13] Fischer, M., Sieskind, M., Polian, A., & Lahmar, A. (1993). Ultrasonic and Brillouin scattering measurements of the elastic constants of BaFCl. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 5(17), 2749.

- [14] Subramanian, N., Shekar, N. C., Sahu, P. C., Yousuf, M., & Rajan, K. G. (1998). Crystal structure of the high-pressure phase of BaFCl. *Physical Review B*, 58(2), R555.
- [15] Pasero, M., & Perchiazzi, N. (1996). Crystal structure refinement of matlockite. *Mineralogical Magazine*, 60(402), 833-836.
- [16] El haj Hassan, F., Akbarzadeh, H., Hashemifar, S. J., & Mokhtari, A. (2004). Structural and electronic properties of matlockite MFX (MSr, Ba, Pb; XCl, Br, I) compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(11), 1871-1878.
- [17] Sundarakannan, B., Ravindran, T. R., Kesavamoorthy, R., & Satyanarayana, S. V. M. (2002). High pressure Raman spectroscopic study of BaFCl. *Solid state communications*, 124(10-11), 385-389.
- [18] Secu, M., Matei, L., Serban, T., Apostol, E., Aldica, G., & Sillion, C. J. O. M. (2000). Preparation and optical properties of BaFCl: Eu²⁺ X-ray storage phosphor. *Optical Materials*, 15(2), 115-122.
- [19] Shen, Y. R., Gregorian, T., & Holzapfel, W. B. (1991). Progress in pressure measurements with luminescence sensors. *High Pressure Research*, 7(1-6), 73-75.
- [20] Shen, Y. R., Englisch, U., Chudinovskikh, L., Porsch, F., Haberkorn, R., Beck, H. P., & Holzapfel, W. B. (1994). A structural study on the PbFCl-type compounds MFCl (M= Ba, Sr and Ca) and BaFBr under high pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(17), 3197.
- [21] Kanchana, V., Vaitheeswaran, G., & Rajagopalan, M. (2003). Electronic structure of ionic PbFCl-type compounds under pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(10), 1677.
- [22] Kittel, C. (2005). Introduction to solid state physics, *John Wiley & Sons*. Inc., Sixth edition, (New York, 1986).
- [23] Callister Jr, W. D., & Rethwisch, D. G. (2020). Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach. *John Wiley & Sons*.
- [24] Müller, U. (2013). Symmetry relationships between crystal structures: applications of crystallographic group theory in crystal chemistry (Vol. 18). *OUP Oxford*.
- [25] Tilley, R. J. (2020). Crystals and crystal structures. *John Wiley & Sons*.
- [26] Dikici, M., (1993). Kristallerin Esneklik Özellikleri, *O.M.Ü. Yayınları*, Samsun.
- [27] Nye, J. F. (1964). Physical properties of crystals. London, England.
- [28] Porter, D. A., & Easterling, K. E. (1992). Phase transformations in metals and alloys, *Chapman & Hall*. London, England.
- [29] Cahn, R. W., & Haasen, P. (Eds.). (1996). Physical metallurgy (Vol. 1). Elsevier.,78.
- [30] Wyckoff, R. W. G. (1963). Crystal Structure, 2 *John Wiley and Sons*. New York, NY,588p.s. 64, 1405.

- [31] Von Seggern, H., Voigt, T., Knüpfer, W., & Lange, G. (1988). Physical model of photostimulated luminescence of x-ray irradiated BaFBr: Eu²⁺. *Journal of applied physics*, 64(3), 1405-1412.
- [32] Wyckoff, R. W. G. (1963). *Crystal Structure*, 2 John Wiley and Sons. New York, NY., 588p.s. 64, 1405
- [33] Crawford, M. K., Brixner, L. H., & Somaiah, K. (1989). X-ray excited luminescence spectroscopy of barium fluorohalides. *Journal of Applied Physics*, 66(8), 3758-3762.
- [34] Liebich, B. W., & Nicollin, D. (1977). Refinement of the PbFCl types BaFI, BaFBr and CaFCl. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 33(9), 2790-2794.
- [35] Kalpana, G., Palanivel, B., & Rajagopalan, M. (1994). Electronic structure and structural phase stability in BaS, BaSe, and BaTe. *Physical Review B*, 50(17), 12318.
- [36] Kurobori, T., Miyamoto, Y., Maruyama, Y., Yamamoto, T., & Sasaki, T. (2014). A comparative study of optical and radiative characteristics of X-ray-induced luminescent defects in Ag-doped glass and LiF thin films and their applications in 2-D imaging. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 326, 76-80.
- [37] Liu, C. T., Zhu, J. H., Brady, M. P., McKamey, C. G., & Pike, L. M. (2000). Physical metallurgy and mechanical properties of transition-metal Laves phase alloys. *Intermetallics*, 8(9-11), 1119-1129.
- [38] Fermi, E., 1928, A statistical method for the determination of some atomic properties and the application of this method to the theory of the periodic system of elements. *Zeitschrift für Physik*, 48(1-2), 73-79, 99.
- [39] Hohenberg, P. and Kohn, W., 1964, Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B), B864-871.
- [40] Shankar, R. (2012). *Principles of quantum mechanics*. Springer Science & Business Media.
- [41] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- [42] Materials Desing Kullanım Kılavuzu, 2016, Materials Desing Manual URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2F>
- [43] Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 54(16), 11169.
- [44] Burke, K. (2007). The abc of dft. *Department of Chemistry, University of California*, 40.
- [45] Soyalp, F. (2006). Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile bazı bileşiklerin elektronik yapılarının ve titreşim özelliklerinin teorik olarak incelenmesi. Gazi Üniversitesi. *Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Doktora Tezi*.
- [46] Born, M. and Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457-484.
- [47] Liu, X., & Cheng, L. (2003). Independent spectral representations of images for recognition. *JOSA A*, 20(7), 1271-1282.

- [48] Sholl, D. S., & Steckel, J. A. (2011). *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons., 68.
- [49] Feng, D., & Jin, G. (2005). *Introduction To Condensed Matter Physics, Volume 1*. World Scientific Publishing Company.
- [50] Kohanoff, J., & Gidopoulos, N. I. (2003). Density functional theory: basics, new trends and applications. *Handbook of molecular physics and quantum chemistry*, 2(Part 5), 532-568.
- [51] Srivastava, G. P. (1999). *Theoretical modelling of semiconductor surfaces: microscopic studies of electrons and phonons*. World Scientific..
- [52] Segall, M. D., Lindan, P. J. D., & Probert, M. J. (2002). CJ pickard, PJ Haspin, SJ Clark, MC Payne. *J. Phys. Condens. Matter*, 14, 2717.
- [53] Zhao, G. L., Bagayoko, D., & Williams, T. D. (1999). Local-density-approximation prediction of electronic properties of GaN, Si, C, and RuO₂. *Physical Review B*, 60(3), 1563.
- [54] Bagayoko, D. (2014). Understanding density functional theory (DFT) and completing it in practice. *AIP Advances*, 4(12), 127104.
- [55] Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., & Fiolhais, C. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical review B*, 46(11), 6671.
- [56] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6), 3098.
- [57] Langreth, D. C., & Mehl, M. J. (1983). Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties. *Physical Review B*, 28(4), 1809.
- [58] Laasonen, K., Csajka, F., & Parrinello, M. (1992). Water dimer properties in the gradient-corrected density functional theory. *Chemical physics letters*, 194(3), 172-174.
- [59] Giannozzi, P., De Gironcoli, S., Pavone, P., & Baroni, S. (1991). Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Physical Review B*, 43(9), 7231.
- [60] Gonze, X., Allan, D. C., & Teter, M. P. (1992). Dielectric tensor, effective charges, and phonons in α -quartz by variational density-functional perturbation theory. *Physical Review Letters*, 68(24), 3603.
- [61] Sprik, M., Hutter, J., & Parrinello, M. (1996). Ab initio molecular dynamics simulation of liquid water: Comparison of three gradient-corrected density functionals. *The Journal of chemical physics*, 105(3), 1142-1152.
- [62] Fermi, E., Pasta, J., & Ulam, S. (1955). Los alamos report la-1940. *Fermi, Collected Papers*, 2, 977-988.
- [63] Mesirov, J. P., & Schulten, K. (Eds.). (1996). *Mathematical approaches to biomolecular structure and dynamics* (Vol. 82). Springer Science & Business Media.
- [64] [https://tr.wikipedia.org/wiki/SIESTA_\(bilgisayar_program%C4%B1\)](https://tr.wikipedia.org/wiki/SIESTA_(bilgisayar_program%C4%B1)), 28.03.2022.
- [65] Özışık, H. (2011). GeI₂, Re₂C, La-Bi ve Ln₂O₃ (Ln= Sc, Y, La-Lu) bileşiklerinin yapısal, elektronik, mekanik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü–Doktora Tezi*, 127.

- [66] <https://www.crystalimpact.com/download/kplot.htm>, 28.03.2022.
- [67] <http://crystallmaker.com/about/index.html>. 28.03.2022.
- [68] Born, M., Huang, K., & Lax, M. (1955). Dynamical theory of crystal lattices. *American Journal of Physics*, 23(7), 474-474.
- [69] Li, P., Zhang, J., Ma, S., Zhang, Y., Jin, H., & Mao, S. (2019). First-principles investigations on structural stability, elastic and electronic properties of Co₇M₆ (M= W, Mo, Nb) μ phases. *Molecular Simulation*, 45(9), 752-758.
- [70] Pugh, S. F. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367), 823-843.
- [71] Bannikov, V. V., Shein, I. R., & Ivanovskii, A. L. (2007). Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite TaThN₃. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 1(3), 89-91.
- [72] Al, S., & Iyigor, A. (2020). Structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of hydrogen storage magnesium-based ternary hydrides. *Chemical Physics Letters*, 743, 137184.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Yılaydın GÜZEL
Doğum Yeri	
Doğum Tarihi	
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	
E-Posta Adresi	
Web Adresi	

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Erciyes Üniversitesi
Fakülte	Fen Edebiyat Fakültesi
Bölümü	Fizik Bölümü
Mezuniyet Yılı	2000

Yüksek Lisans	
Üniversite	Erciyes Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Fizik
Programı	Genel Fizik
Mezuniyet Tarihi	2005
Doktora	
Üniversite	Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi

Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Fizik
Programı	Program Adı
Mezuniyet Tarihi	2022

Makale ve Bildiriler
<ol style="list-style-type: none">1. H. Öztürk,Y,Güzel, C.Kürkçü., Investigation of structural, electronic and elastic properties of matlockite-type SrFI under high pressure: An Ab-initio study, Solid State Communications, Volume 336, October 2021, 1143992. H. Öztürk,Y,Güzel, C.Kürkçü., Structural, Elektronik and Elastic Properties Of SrFC1 Under High Pressure, usbik 2021 online international congress on natural sciences,26-28 Şubat 2021