

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TOPRAK ALKALİ TELLÜRLERİN ATOMLARARASI
POTANSİYELLERİ
Vildan GÜDER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
Danışman : Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ
EDİRNE – 2013

TOPRAK ALKALİ TELLÜRLERİN ATOMLARARASI POTANSİYELLERİ

VİLDAN GÜDER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANA BİLİM DALI

2013

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

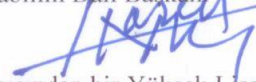
T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı



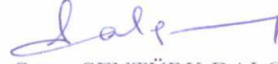
Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof. Dr. Hasan AKBAŞ
Anabilim Dalı Başkanı



Bu tez tarafımca (tarafımızca) okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ
Tez Danışmanı

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Fizik Anabilim Dalında bir Yüksek lisans tezi olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri (Ünvan, Ad, Soyad):

İmza

Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ



Prof. Dr. Ayten SAĞIROĞLU.....



Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÇALIŞKAN



Tarih: 03/01/2013

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK YÜKSEK LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

03/ 01/ 2013

Vildan GÜDER



Yükseklisans Tezi
Toprak Alkali Tellürlerin Atomlararası Potansiyelleri
Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Tezde, Born-Mayer (BM) tipindeki atomlararası etkileşme potansiyelleri CaTe, BaTe, SrTe toprak alkali tellür sistemleri için modellenerek; incelenen sistemlerin bulk Moleküler Dinamik (MD) simülasyon çalışmalarında kullanılabilen, atomlararası çiftler potansiyeli parametrize elde edilmiştir.

Bu amaçla; literatürde B1 kristal yapılı toprak alkali tellür sistemlerindeki atomlararası etkileşmeleri tanımlayan iki farklı BM tipi model potansiyeli ile çalışılmıştır. CaTe, SrTe ve BaTe sistemleri için modellenen BM tipi potansiyellerden biri seçilerek; MD simülasyon yöntemi ile hacimsel (Bulk) CaTe, SrTe ve BaTe sistemlerinin B1 yapısının optimizasyonunu sağlayan, atomlararası çiftler potansiyeline parametrize edilmiştir.

MD simülasyon hesaplamalarında sabit parçacık sayısı, basınç ve sıcaklıklı (NPT) topluluğu kullanılarak; ilk olarak yapı optimizasyonu ile; incelenen sistemlerin örgü sabiti, bulk modülü, elastik sabitleri; bağlanma enerjileri; elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Birch-Murnaghan hal denklemi kullanılarak elde edilenler ve deneysel değerler ile karşılaştırılmıştır.

Hacimsel CaTe, BaTe, SrTe toprak alkali tellürlerin erime süreci boyunca yapısal, atomik-dinamik ve termodinamik özelliklerindeki değişim; parametrize edilen atomlararası etkileşme potansiyeli ve NPT-MD hesaplamaları kullanılarak ayrıntılı olarak incelenmiştir. CaTe, SrTe ve BaTe sistemlerinin erime noktaları, enerji-hacim, enerji-sıcaklık, ısı sığası-sıcaklık, lindemann erime kriteri, toplam radyal dağılım fonksiyonları, kullanılarak belirlenmiştir. Hesaplanan erime noktalarının literatürdeki sonuçlar ile uyumlu olduğu bulunmuştur.

Yıl: 2013

Sayfa Sayısı:

Anahtar Kelimeler: Toprak Alkali Tellürler, CaTe, SrTe, BaTe, Moleküler Dinamik Simülasyon

Master Thesis
Interatomic Potentials for Alkaline Earth Tellurides
Institute of Natural Sciences
Department. of Physics

ABSTRACT

In this thesis, Born-Mayer (BM) type interatomic interaction potentials are modelled for bulk CaTe, SrTe, BaTe alkaline earth tellurides systems and interatomic pair potential which is more applicable for Molecular Dynamics (MD) simulations is parameterized for the examined systems.

For this purpose, it has been studied with two different BM-type interatomic model potentials in literature which determine the interatomic interactions for alkaline earth tellurides in B1 crystal structure. Interatomic pair potential the allowing optimization of the B1 structure of bulk CaTe, SrTe, BaTe systems with the MD simulation method has been parameterized by choosing one of the BM type potentials modelled for CaTe, SrTe and BaTe systems.

The structural properties; lattice constant, bulk modulus, elastic constants, binding energies of the examined systems are obtained with using a fixed number of particles, pressure and temperature (NPT) ensemble in the MD simulation calculations. The results are compared with the experimental data and those obtained from Birch Murnaghan equation of state.

The structural, atomic-dynamic, thermodynamic properties and some physical properties of bulk CaTe, SrTe, BaTe systems during their melting processes are discussed in detail using the parameterized interatomic interaction potential and the NPT-MD calculations. Melting points of bulk materials were determined using properties of structural pair distribution functions coloric curves such as energy-volume, energy-temperature, heat capacity-temperature and Lindemann's melting criterion. The calculated melting points is found to be compatible with literature results.

Year: 2013

Number of Pages:

Keyword: Alkaline Earth Tellurides, CaTe, SrTe, BaTe, Molecular Dynamics Simulations

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışma sürecim boyunca bilimsel katkıları ile bana destek olan, danışmanlığımı üstlenen ve beni sürekli motive edip yönlendiren sayın hocam Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ'a,

Çalışmanın yapım ve yazım aşamalarında yaptığı sayısız ve paha biçilmez yardımlarından dolayı Yrd. Doç.Dr Sedat ŐENGÜL, Arş.Gör. Dr. Ünal DÖMEKELİ ve Arş.Gör. Dr. Cem CANAN ' a

Her an yanımda olup, sevgilerini ve yardımlarını hiç eksik etmedikleri için sevgili eşim Burak GÜDER ve annem Havva HÜNER 'e
sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER.....	vi
KISALTMALAR.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	6
TOPRAK ALKALİ TELLÜRLER VE ATOMLARARASI POTANSİYELLERİ.....	6
2.1 Toprak Alkali Tellür Sistemleri.....	6
2.1.1 Toprak Alkali Tellür Sistemlerinin Yapısal Özellikleri	8
2.1.2 CaTe.....	12
2.1.3 SrTe.....	14
2.1.4 BaTe.....	15
2.2 Atomlararası Etkileşme Potansiyelleri.....	17
2.2.1 Born Mayer (BM) tipi Atomlararası Etkileşme Model Potansiyelleri	19
2.2.1.1 Toprak Alkali Tellür Sistemleri için BM tipi Model Potansiyeli I .	19
2.2.1.2 Toprak Alkali Tellür Sistemleri için BM tipi Model Potansiyeli II	25

BÖLÜM 3	30
MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON YÖNTEMİ.....	30
3.1 Moleküler Dinamik (MD) Hesaplama Yöntemleri	30
3.1.1 GULP MD Simülasyon Programı.....	37
3.1.2 MD Potansiyel Enerji Fonksiyonları	39
3.1.3 MD Simülasyon Parçacık Toplulukları	44
3.1.4 MD yapı optimizasyonu.....	45
3.2 MD ile Hesaplanan Yapısal ve Termodinamik Özellikler	46
BÖLÜM 4	54
SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	54
4.1 CaTe, SrTe, BaTe sistemleri için Atomlararası Çiftler Potansiyelleri	54
4.1.1 CaTe, SrTe, BaTe sistemleri için BM tipi Model Potansiyeli I'in modellenmesi.....	54
4.1.2 CaTe, SrTe, BaTe sistemleri için BM tipi Model Potansiyeli II'nin modellenmesi.....	57
4.1.3 CaTe, SrTe, BaTe sistemleri için Modellenen BM tipi Potansiyellerin Karşılaştırılması	60
4.2 Hacimsel (Bulk) CaTe, SrTe ve BaTe MD Simülasyonları.....	62
4.2.1 Hacimsel CaTe, SrTe ve BaTe sistemlerinin MD yapı optimizasyonu... 63	
4.2.2 CaTe, SrTe ve BaTe sistemlerinin MD Simülasyonu ile elde edilen bazı fiziksel özellikleri.....	69
4.3 Sonuç.....	79
KAYNAKLAR.....	80
ÖZGEÇMİŞ.....	90

SİMGELER

a	: Örgü parametresi
B	: Hacimsel sıkıştırma modülü
C	: Van der katsayısı
D	: Van der katsayısı
E	: Enerji
F	: Kuvvet
G	: Gibbs serbest enerjisi
$g(r)$: Çiftler dağılım fonksiyonu
k_B	: Boltzmann sabiti
m_i	: i . parçacığın kütlesi
N	: Sistemdeki parçacık sayısı
P	: Basınç
r	: Atomlararası mesafe
R	: İdeal gaz sabiti
R_c	: Kesme yarıçapı
T	: Sıcaklık
T_m	: Erime sıcaklığı
$U(r)$: Potansiyel enerji fonksiyonu
V	: Hacim
Δt	: Zaman adımı
μ	: Sürtünme katsayısı
H	: Hamiltonyen

KISALTMALAR

EAM	: Gömülü atom metodu
MD	: Moleküler Dinamik
NPT	: Parçacık sayısı, basınç ve sıcaklığın sabit olduğu istatistik topluluk
NVT	: Parçacık sayısı, hacim ve sıcaklığın sabit olduğu istatistik topluluk
NVE	: Parçacık sayısı, hacim ve enerjinin sabit olduğu istatistik topluluk
PDF	: Çiftler Dağılım Fonksiyonu
RDF	: Radyal dağılım fonksiyonu
TRDF	: Toplam radyal dağılım fonksiyonu
den	: Deneysel
TAK	: Toprak Alkali Kalgojenleri
GULP	: Genel Yardımcı Örgü Programı

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1 GULP programında kullanılan iki-cisimli atomlararası potansiyeller	44
Tablo 4.1 Model potansiyeli I parametreleri	55
Tablo 4.2 Model potansiyeli I kullanılarak hesaplanan ϕ_{\min} ve r_{\min}	57
Tablo 4.3 Model potansiyeli II parametreleri	58
Tablo 4.4 Model potansiyeli II kullanılarak hesaplanan ϕ_{\min} ve r_{\min}	60
Tablo 4.5 CaTe, SrTe, BaTe için parametrize edilen MD çiftler potansiyeli giriş parametreleri	62
Tablo 4.6 CaTe sisteminin farklı Z değerleri için B1 yapısının MD optimizasyon sonuçları	63
Tablo 4.7 SrTe sisteminin farklı Z değerleri için B1 yapısının MD optimizasyon sonuçları	64
Tablo 4.8 BaTe sisteminin farklı Z değerleri için B1 yapısının MD optimizasyon sonuçları	64
Tablo 4.9 CaTe, SrTe, BaTe sistemleri için seçilen Z değerleri	65
Tablo 4.10 CaTe için B1 yapısının MD optimizasyon sonuçları	66
Tablo 4.11 SrTe için B1 yapısının MD optimizasyon sonuçları	66
Tablo 4.12 BaTe için B1 yapısının MD optimizasyon sonuçları	66
Tablo 4.13 CaTe için C_{11} , C_{12} , C_{44} elastik sabitleri	68
Tablo 4.14 SrTe için C_{11} , C_{12} , C_{44} elastik sabitleri	68
Tablo 4.15 BaTe için C_{11} , C_{12} , C_{44} elastik sabitleri	68
Tablo 4.16 Toprak alkali tellür sistemlerinin T=0 K'daki yapı optimizasyon sonuçları	69
Tablo 4.17: CaTe, SrTe, BaTe için MD ile hesaplanan erime noktaları	78
Tablo 4.18: CaTe, SrTe, BaTe için MD ile hesaplanan g (r_{\max}), r_{\max} ve r_{\min} değerleri	78

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 Sodyum klorür (NaCl) yapısının şematik gösterimi.	10
Şekil 2.2 CaTe için toplam enerji - hacim değişimi.	13
Şekil 2.3 SrTe için toplam enerji - hacim değişimi.	15
Şekil 2.4 BaTe için toplam enerji - hacim değişimi.	16
Şekil 3.1 Klasik MD akış algoritması.....	31
Şekil 3.2 Periyodik sınır şartlarının şematik gösterimi.....	36
Şekil 3.3 İki cisim potansiyeli ve kuvvetin karakteristik eğrilerin şematik gösterimi....	41
Şekil 3.4 MD Simülasyon örneklerinde erime noktasının, değişik fiziksel büyüklüklerden belirlenmesi	49
Şekil 3.5 En yakın komşu atomlar ve radyal dağılım fonksiyonu arasındaki bağlantının şematik gösterimi.....	52
Şekil 4.1 CaTe için Model potansiyeli I	56
Şekil 4.2 SrTe için Model potansiyeli I	56
Şekil 4.3 BaTe için Model potansiyeli I.	56
Şekil 4.4 CaTe için Model potansiyeli II	59
Şekil 4.5 SrTe için Model potansiyeli II.....	59
Şekil 4.6 BaTe için Model potansiyeli II	59
Şekil 4.7 CaTe için BM model potansiyellerinin karşılaştırılması.....	61
Şekil 4.8 SrTe için BM model potansiyellerinin karşılaştırılması.....	61
Şekil 4.9 BaTe için BM model potansiyellerinin karşılaştırılması.....	61
Şekil 4.10 B1 yapısındaki CaTe için enerjinin örgü sabiti ile değişimi.....	67
Şekil 4.11 B1 yapısındaki SrTe için enerjinin örgü sabiti ile değişim	67
Şekil 4.12 B1 yapısındaki BaTe için enerjinin örgü sabiti ile değişimi.....	67
Şekil 4.13 CaTe için B1 yapısına ait kalorik eğri.....	70
Şekil 4.14 SrTe için B1 yapısına ait kalorik eğri.....	70
Şekil 4.15 BaTe için B1 yapısına ait kalorik eğri.....	70
Şekil 4.16 CaTe için a) enerji ve C_p ısı sığası- sıcaklık b) enerji-hacim c) Lindemann endeksi- sıcaklık ile değişimi	71

Şekil 4.17 SrTe için a) enerji ve C_p ısı sığası- sıcaklık b) enerji-hacim c) Lindemann endeksi- sıcaklık ile değişimi	72
Şekil 4.18 BaTe için a) enerji ve C_p ısı sığası- sıcaklık b) enerji-hacim c) Lindemann endeksi- sıcaklık ile değişimi.	73
Şekil 4.19 CaTe için toplam radyal dağılım fonksiyonu	75
Şekil 4.20 CaTe için farklı sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri	75
Şekil 4.21 SrTe için toplam radyal dağılım fonksiyonu	76
Şekil 4.22 SrTe için farklı sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri	76
Şekil 4.23 BaTe için toplam radyal dağılım fonksiyonu	77
Şekil 4.24 BaTe için farklı sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri	77

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Son yıllarda, bilgisayar dünyasındaki gelişmeler birçok araştırmanın bilgisayar ortamında simülasyonlarla yapılması yolunu açmış ve bilgisayar simülasyonlarına dayalı hesaplama yöntemleri geliştirilmiştir. Ayrıca deney ve teorinin yeterli olmadığı durumlarda bilgisayar simülasyonların dan faydalanmak çok yarar sağlamaktadır. Fizik alanında da mikro yapıdaki olayların ve özelliklerin simülasyon tekniği ile incelenmesi önemli bir adım olmuştur. Atomlararasıdaki etkileşmeleri modellemek için çok hassas kuantum mekaniksel hesaplama yöntemlerinden, daha basit yarı deneysel yöntemlere kadar birçok hesaplama yöntemi geliştirilmiştir.

Fiziksel bir sistemin bilgisayar ortamında benzetimi, onun küçük bir modelidir. Bu sisteme en yakın benzetimi elde edebilmek için, sistem gerçek sistemin makroskobik özelliklerini yansıtacak kadar büyük olmalı ve simülasyon zamanı fiziksel özellikleri gözleyebilecek kadar uzun olmalıdır. Bunu sağlamak için limitler; sistemin büyüklüğü 100 atomdan büyük, simülasyon süresi 10-13 saniye aralığında olmalıdır.

Moleküler dinamik (MD) yöntemi, belirli bir sistem için tanımlanan Newton hareket denklemlerinin sayısal entegrasyonu yardımıyla, sistemin faz uzayındaki yörüngesini elde etmeyi amaçlar [1,2].

Hareket denklemleri içinde yer alan kuvvet terimleri, parçacıkların birbirleriyle etkileşmelerini temsil eden bir potansiyel enerji fonksiyonundan türetilir. Moleküler dinamik hesaplamalarında sistemin faz uzayında minimum enerjili bir konuma yerleşmesi ve burada dengelenmesi amaçlanır. Faz uzayında denge durumuna yerleşen sistem, gerçek bir fiziksel sistemin pek çok özelliğini doğru olarak yansıtır. Moleküler dinamik yöntemin bu özelliğinden yararlanılarak bilgisayar üzerinde, gerçek deneylere benzer sayısal deneyler yapılabilir. Sanal deneyler veya bilgisayar deneyleri olarak

adlandırılan bu deneylere, bilgisayar teknolojisindeki ilerlemelerin de katkısıyla günümüzde oldukça sık rastlanmaktadır.

MD yöntemi ile çalışılacak sistemler için atomlararası ki etkileşme kuvvetlerinin ve bağ tipinin tam olarak bilinmesi gerekir. Ancak saf bir metal kristali içindeki bir atom üzerine etkiyen toplam kuvvetin birçok bileşene sahip olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, kesin çözümler yerine çeşitli yaklaşımlar kullanılmaktadır. Bu yaklaşımlar deneysel, Yarı-deneysel ve Teorik gibi sınıflara ayrılır. Bununla birlikte, Coulomb ve Van der Waals etkileşmeleri gibi, sadece koordinatlar boyunca etkiyen kuvvetler (merkezi etkileşme kuvvetleri) dikkate alınarak yapılan yaklaşımlarda, problemin karmaşık doğasını sadeleştirmiştir. Merkezi olan ve merkezi olmayan etkileşmeler sırasıyla İki Cisim Etkileşmesi ve Çok Cisim Etkileşmesi şeklinde isimlendirilebilir. Bu etkileşmeleri modellemek için kullanılan matematiksel ifadelere potansiyel enerji fonksiyonu adı verilir [3].

Katıların elastik sabitleri; katı maddenin mekanik ve dinamik değerleri ile ilgili önemli bilgiler verir. Ultrasonik dalga yayılması, nötron saçılması, Brillouin saçılması gibi elastik sabitler değişik deneysel teknikler kullanılarak hesaplanabilir.

Bir madde, bağ kuvvetleri etkisinde denge halinde bulunan atomlar topluluğundan oluşur. Özellikleri ve kompozisyonu homojen olan ve maddenin diğer bölgelerinden fiziksel olarak ayırt edilebilen kısım faz olarak adlandırılır. Faz diyagramı ise; bir malzemenin sıcaklık, basınç ve element oranı gibi değişkenlere bağlı olarak sistemde hangi fazların bulunduğunu değerlerle ve çizgilerle gösteren faz haritalarıdır. Sistem üzerindeki çevre şartlarının değişmesi atomlararası bağ kuvvetlerinin değişmesine yol açar. Böylece, denge halindeki atomik düzen bozulur ve atomlar, daha kararlı bir atomik konfigürasyon oluşturacak şekilde hareket ederler. Bu fiziksel olay faz dönüşümü veya faz geçişi olarak adlandırılır [4].

II-VI grubu bileşikler büyük band aralığına sahip olduklarından teknolojik önemi olan malzemelerdir. Bu bileşikler özellikle, mavi-yeşil lazer diyotların yapımında kullanıldıklarından bunların fiziksel özelliklerine olan ilgi artmıştır. Elektriksel ve optiksel cihazların değişik uygulamaları için band aralıkları bize faydalı bilgiler sağlar. Bu bileşiklerin elastik ve elektronik özelliklerinin tam ve karşılaştırmalı olarak incelenmesi bu yüzden son derece önemlidir. Malzemeye yeterli elektrik enerjisi verilirse elektronlar değerlik bandından iletken bandına çıkarlar. Uyarılmış elektronlar

temel duruma döndüklerinde, band aralığındaki enerjiye eşlik eden dalga boyu ile orantılı ışık fotonu yayarlar. Çıkan ışığın rengi band aralığındaki enerjiye bağlıdır. Yani elektromanyetik spektrumda görünür bölgede yer alan her rengin bir enerjisi vardır. BaTe, CaTe, SrTe mavi-yeşil ışığa karşılık gelen band aralık enerjisine sahiptir. Örneğin bileşikte yer alan tellür miktarı artışıyla band aralığı artar ve böylece yayımlanan ışığın enerjisi artar.

Atomlararası kuvvetler, faz geçişi ve elektron- foton etkileşimi gibi özellikler II-VI grubu bileşiklerinde önemli rol oynar ve bu yüzden bu bileşiklerin elastik ve elektronik özelliklerinin tam ve karşılaştırmalı olarak bilinmesi son derece önemlidir

Yüksek basınçta ağır toprak alkali kalgojenlerinin yapısal ve elektronik özellikleri teorik ve deneysel çalışmalarda kayda değer dikkat çekmektedir [5]. Bu malzemeler üzerinde yüksek basınç ile uygun basınç çalışmaları atomlararası ki etkileşmelerin doğal analizine yardımcı olur. Kapalı kabuk iyonik sistemlerin bant yapıları benzerdir ve alkali tuzlar NaCl fazı için benzer fiziksel özellikler gösterirler. Hekzogonal yapı içinde kristalleşen BeO ve MgTe ve çinko sülfür yapıda kristalleşen berilyum kalgojenleri hariç uygun koşullarda bütün bu bileşenler NaCl tipi yapıda kristalleşirler. Son zamanlarda toprak alkali kalgojenlere ilginin artmasının sebebi, elmas hücre ile ultra yüksek statik basınç gelişmelerinin olduğu, X ışını kırınım çalışmaları için senkrotron ve ışıklı cihazlardaki teknolojik uygulamalardır [6,7] .

Baryum element halinde beyaz-gri metalik rengindedir. Fakat yüksek reaktivitelerden dolayı element halinde bulunmaz. Baryumun bütün bileşikleri zehirlidir. BaTe baryum metalinin tellür ile reaksiyonu sonucu oluşur.

Baryum Tellür, resim optik uygulamalarında ve yarıiletken olarak kullanılan kristal katıdır. Baryum Tellür gıda, tarım, ilaç, optik ve askeri alan olmak üzere birçok alanda üretilir ve kullanılır.

Kalsiyum Tellür kuantum noktaları olarak kullanılabilir. Kalsiyum Tellür kuantum noktaları 500 nm gibi küçük boyutlara ulaşan geniş dalga boyu aralığına sahiptir ve bu aralık, mavi-yeşil aralıkta ışık yaymak için yeterlidir. Kalsiyum Tellür kuantum noktaları 490 nm'den 740nm'ye kadar değişiklik gösteren dar emisyon spektrumları ile çözünebilir nano kristaller ile yüklüdür. Kalsiyum Tellur aynı zamanda güneş enerjisi ve gelişmiş optik uygulamalarda kullanılır [8].

TAK sınıfı, değerlik bant genişlikleri ve büyük bant boşlukları ile yarıiletkenlerin çok önemli grubudur. Basınç, katılar ve alaşımların birçoğu için mekanik özelliklerin ortaya çıkmasında dikkat çekici termodinamik bir değişkendir. Katıların kohezyonu önemli olduğu için, basınç uygulamalarının bir sonucu olarak toprak alkali kalgojenlerine basınç uygulandığında $NaCl$ yapısından $CsCl$ (B2) yapıya yapısal faz geçişi yaparlar [9].

Yüksek basınçta ağır toprak alkali kalgojenlerinin yapısal ve elektronik özelliklerinin teorik ve deneysel çalışmaları sonucunda hegzogonal yapı içinde kristalleşen BeO ve $MgTe$ ve çinko sülfür yapıda kristalleşen berilyum kalgojenleri hariç uygun koşullarda bütün bu bileşenlerin $NaCl$ tipi yapısında kristalleştiği bulunmuştur

Yapılan çalışmalarda $BaTe$, $CaTe$, ve $SrTe$ bileşiklerinin B1 fazında iken tipik $NaCl$ kristal yapısında kararlı oldukları bilinmektedir. $BaTe$, $CaTe$, $SrTe$ kapalı kabuk iyonik sistemindedir ve çevreleyen durumlarda kaya-tuzu (B1) yapısındadırlar ve hidrostatik basınç altında $CsCl$ (B2) yapısına geçerler [10].

Toprak alkali tellürler'in yapısal, elastik ve elektronik özellikleri ile ilgili literatürde çok az deneysel ve teorik çalışmalar vardır. Lin CASTEP kullanarak BaS , $BaSe$ ve $BaTe$ için yalnız B1 fazında örgü sabiti, yasak enerji aralığını hesapladı [11]. Kang VASP kullanarak her üç bileşiğin $NaCl$ yapıdaki örgü sabitini hesapladı [12]. Straub BaS , $BaSe$, $BaTe$ için TB kullanarak B1 yapıda hacim modülü, elastik sabiti ve kohesif enerjiyi hesapladı [13]. Wei [14] LAPW ile $BaSe$, $BaTe$ (B1-B2) bulk modülü, bulk modülünün basınç türevi, yasak enerji aralığı ve geçiş basıncını buldu. Carlsson [15] Grzybowski [16] ve Yamaoka [17] üç bileşiğin yapısal özelliklerini deneysel olarak hesapladılar.

Yüksek basınç X ışını kırınım deneylerinde $CaTe$, $SrTe$, $BaTe$ sırasıyla 35, 12, 4.8 GPa'da B1'den B2'ye faz geçişi yapar ve yine sırasıyla 10.8%, 11.1%, 13 % hacim azalışı görülür [16,18,19]. $BaTe$, 20GPa'nın metalizasyon basıncı ile yüksek basınç uygulama ile metale için birinci kapalı kabuk bileşenidir [14].

Bu tez çalışmasında B1 yapısındaki alkali tellür sistemlerinin atomlararası çiftler potansiyellerinin MD simülasyon hesaplamalarında kullanılacak şekilde parametrize edilmesine çalışılmış, MD simülasyon yöntemi ile $CaTe$, $SrTe$ ve $BaTe$ sistemlerinin bazı fiziksel özellikleri incelenmiştir. İlk olarak literatürde var olan BM tipi iki farklı

atomlararası potansiyel CaTe, SrTe ve BaTe sistemleri için modellenmiştir. Model potansiyeli I MD- GULP programı ile parametrize edilerek; yapısal optimizasyon sonucunda her bir sitemin örgü sabitleri, molekül başına enerji, hacim (bulk) modülü ve elastik sabitler hesaplanmıştır. Toprak alkali tellür sistemlerinin elastik ve elektronik özellikleri hakkında şimdiye kadar teorik ve deneysel olarak çok az çalışmalar yapılmıştır. Bu yüzden bu sistemlerin elastik ve elektronik özelliklerinin tam ve karşılaştırmalı tanımları son derece önemlidir.

GULP programı [20] kullanılarak sıfır Kelvin (0 K) ve sıfır basınç da (0 GPa) elde edilen kararlı yapılar ile MD bulk simülasyonu yapılarak sistemlerin kalorik eğrileri, ısı sığası çeşitli sıcaklıklarda Lindemann endeksi, radyal dağılım fonksiyonları hesaplanmıştır.

Elde edilen sonuçlar deneysel ve bilgimiz dahilinde literatürde var olan sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Tezin ikinci bölümü , toprak alkali tellür sistemleri ve atomlararası potansiyellere ayrılmıştır. Burada BM tipi atomlararası potansiyel modellerinin ayrıntıları verilmiştir. 3. Bölümde tezde kullanılan GULP- MD simülasyon programı ile birlikte MD ile hesaplanan büyüklüklere ayrılmıştır. Tezin 4. ve son bölümü elde edilen sonuçlar ve karşılaştırmalar ile birlikte tartışma olarak verilmiştir.

BÖLÜM 2

TOPRAK ALKALİ TELLÜRLER VE ATOMLARARASI POTANSİYELLERİ

Kalsiyum tellür (CaTe), stronsiyum tellür (SrTe), baryum tellür (BaTe), yarıiletken bileşikleri periyodik tablonun II. Grup elementlerinden olan Ca, Sr, Ba ile VI. Grup elementlerinden olan Te' den oluşan II-VI grup bileşikleridir [4]. Bu bölümde ilk olarak toprak alkali tellür sistemlerinin genel yapısal (kristal-fazı) özellikleri üzerinde durularak tezde çalışılan her bir sistem için yapısal faz geçişleri, termodinamik faz geçişleri verilerek, literatürde bu sistemler üzerine çalışılan atomlararası model potansiyelleri özetlenecektir. Born-Mayer tipindeki Model potansiyelleri ele alınarak, şu ana kadar bilgimiz dahilinde sunulmuş olan potansiyellerden MD hesaplamalarında kullanılmak üzere parametrize edilecek iki model potansiyeli üzerinde durulacaktır.

2.1 Toprak Alkali Tellür Sistemleri

II-VI grup bileşikleri, yarıiletkenler ve yarıiletken aletlerin üretiminde oldukça önemli bir yere sahiptir. Özellikle optoelektronik uygulamalar da; direk geçişli bant yapısına sahip olmalarından dolayı elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde LED'lerde ve fotodedektörelere, katod ışını tüplerinde pencere materyali olarak, elektrolüminesans cihazlarda, fotoiletkenlerde, güneş pillerinde, lazer diyotlarda, ince film transistörlerde de sıklıkla kullanılmaktadır.

CaTe, SrTe, BaTe bileşikleri II-VI grubu yarı iletkenlerdir. Bu grup yarıiletkenlerin direk bir bant geçisine ve büyük bir bant aralığına sahip olmaları bu

bileşiklere teknolojik bir önem kazandırmıştır. Bu malzemeler mavi-yeşil ışığa karşılık gelen bant aralığı enerjisine sahip olmalarından dolayı mavi-yeşil lazer diyotların yapımının da kullanılırlar ve bu yüzden bu sistemlerin fiziksel özelliklerine olan ilgi son yıllarda artmıştır.

Bu bileşikler 1.8 – 4 eV aralığında geniş bir bant aralığına sahip olup, mor ötesi ve kızıl ötesi spektrumuna kadar olan görünür bölgede ışımaya yaparak çok iyi bir lüminesans özelliği göstermektedir. Ayrıca, II-VI grubuna dahil bileşiklerin çoğu elektrik enerjisini oldukça iyi iletmekte olup, enerji bant aralığında çok miktarda taşıyıcı iyon sürüklenmesine sahiptir. Bu nedenle bu bileşiklerin teknolojide elektrolüminesans diyot, lüminesans ekran ve güneş pili yapımında kullanılabilmesi için geniş araştırma ve incelemeler yapılmaktadır.

Ayrıca bu malzemeler Infrared dedektörlerin görüntü sistemleri, yüksek enerjili radyasyon dedektörleri, televizyon kamera tüplerindeki fotoiletken görüntü dedektörleri, güneş pilleri, lazerler, elektrolüminesans diyotlar gibidir [21]. II-VI bileşikleri kimyasal buhar depolama vakumda buharlaştırma gibi yöntemlerle elde edilebilirler [22,23].

II-VI bileşiklerinden olan BaTe, CaTe, SrTe bileşik yarıiletken filmleri, yarıiletkenlerin ve yarıiletken aygıtların üretiminde oldukça önemli bir yere sahiptir. Bu bileşikler katot ışın tüplerinde pencere materyali olarak, fotovoltaik cihazlarda [24] fotoiletkenlerde [25] güneş pillerinde [26] ince film transistörlerinde, uv sensör uygulamalarında [27] kullanılmaktadırlar.

II-VI yarıiletkenin bazı avantajlı özellikleri vardır. Bunlardan en önemlilerini, iyi geçirgenlik, yüksek elektron mobilitesi, geniş bant aralığı, etkili oda sıcaklığı lüminesansı olarak sıralayabiliriz. Bu özellikler, halihazırda, sıvı kristal görüntülemedeki geçirgen elektrotlar için enerji depolama veya ısı-koruma pencereleri gibi yeni uygulamalarda kullanılmakta olup, yakın gelecekte de ince film transistör ve ışık yayan diyotlar olarak CaTe, SrTe, BaTe bileşikleri elektronik uygulamalarda kullanılabilir [28].

Anizotropik II-VI bileşikleri yarıiletken nanokristal ve nanoparçacıklar kuantum bilgisayarlar, LED'ler ve lazerler gibi nanoteknolojik uygulamalar için önemli yapıtaşları haline gelmişlerdir. Bu aygıtlarda daha üstün özelliklerinden dolayı sıklıkla küresel olmayan morfolojiler tercih edilmektedir. Örneğin hacimsel heteroeklem güneş pillerine oranla nanotellerden meydana gelen güneş pilleri daha gelişmiş performans

sergilerler. Bu sebepten dolayı nanoçubuk nanotel vb. ince uzun yapılara olan ilgi her geçen gün artmaktadır [29].

2.1.1 Toprak Alkali Tellür Sistemlerinin Yapısal Özellikleri

Toprak alkali kalgojenlerin yüksek basınçta metalizasyon ve yapısal faz geçişi son yıllarda çok fazla dikkat çekmiştir [5]. Bu bileşenler katalizden mikroelektronik' kadar birçok uygulamaya sahip önemli malzemelerdir. Bu bileşenlerin hem de ışık yayan cihazlar alanında uygulamaları vardır [6,7,30]. Berilyum kalgojenleri ve MgTe hariç toprak alkali kalgojenleri (AX; A=Be,Mg,Ca,Sr,Ba; X=O,S,Se,Te) B1 (NaCl) yapı içinde kristalleşen kapalı kabuk iyonik sistemlerden oluşmaktadır [10]. Değerlik banda benzeyen p bandı ile sd iletim bandı arasındaki enerji band boşluğu 2.5 eV 'den 6eV arasında değişmektedir. Çalışmalarda toprak alkali kalgojenlerinin yüksek basınçta metalizasyonun ortak nedeni d iletim bandı ile p değerlik bandının üst üste olmasıdır.

Son yıllarda çeşitli teorik modeller kullanılarak ve deneysel sonuçlar yorumlanarak toprak alkali kalgojen sistemlerinin fiziksel özellikleri yoğun olarak çalışılmaktadır. Bu yaklaşımların çoğunun amacı bant yapısal hesaplamaların farklı metodlarını kullanarak üst üste binen bant ile metalizasyonu tahmin etmektir [31,32]. Bu hesaplamalar, yüksek basınçta bantların üst üste binmesinin AX bileşenlerinde metalizasyona sebep olduğunu gösterir. Yüksek basınçta AX bileşenlerin çoğunun yapısal, elektronik, elastik özellikler ilk prensip ile araştırılmıştır [33,34,35]. İlk prensip hesaplamaları metalizasyon, kohesif özellikler ve yapısal faz geçişlerini tahmin etmek için yukarıda bahsedilmesine rağmen, çok büyük hesaplama zamanı içerir. Arya ve arkadaşları geçiş metal bileşenleri [36,37], nadir toprak kalgojenleri [38] için yüksek basınçta yapısal ve elastik özellikleri tahmin etmek için çok başarılı model kullanmışlardır.

Malzemeler üzerinde yüksek basınç ile uygulama çalışmaları atomlararası etkileşimlerin doğal analizine yardımcı olur. Kapalı kabuk iyonik sistemlerin bant yapıları benzerdir ve NaCl fazındaki alkali tuzlar benzer fiziksel özellikler gösterirler. Hekzogonal yapı içinde kristalleşen BeO ve MgTe ve çinko sülfür yapıda kristalleşen berilyum kalgojenleri hariç uygun koşullarda bütün toprak alkali kalgojenler (TAK) NaCl tipi yapıda kristalleşirler. Son zamanlarda TAK sistemlerine ilginin artmasının

sebebi, elmas hücre ile ultra yüksek statik basınç gelişmelerinin olduğu, X-ışını kırınım çalışmaları için senkrotron kaynak kullanımı ve ışıklı cihazlardaki teknolojik uygulamalardır [30].

Basınç altında yarıiletken alaşımların yapısal , mekanik, titreşim özellikleri ab initio ve ampirik örgü modeli hesaplamaları ile araştırılmıştır. Örgü modeli, katıların kısıtlı bir sınıfına uygulanabilir ve az tahmin edici bir modeldir. Diğer taraftan kohesif özelliklerin ilk prensip hesaplamaları çeşitli katılar üzerinde ve yüksek derecede doğruluk payıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen toplam enerjinin doğruluğu, sıfır sıcaklıkta, en düşük enerjiye sahip olduğu durumda ve belirli bir basınçta hangi yapıda olduğunu tahmin etmek için yeterli olan birçok durumdan biridir. Ab initio moleküler dinamik hesaplamaları çeşitli kristal yapıların serbest enerjilerin kıyaslanması geçiş durumlarını anlamak ve en iyi yapıyı belirlememizi sağlar. Fakat bu hesaplama teknikleri baskın fizik mekanizmaları hakkında kolay içgörü sağlamaz. Tersine fenomenolojik örgü modelleri, en kararlı yapıların etkileşim enerjilerini belirler ve B1 (NaCl)'den B2 (CsCl)'ye ve B1 (NaCl)'den B3 (çinkosülfür) yapıya geçen alaşım ve yarıiletkenlerin kimyasal eğilimlerini kapsar [9].

Toprak bileşenlerinin örgü modellerinin modellenmesi karmaşık bir iştir ve birçok durumda gözlenen etkileri yakalayacak doğru minimal model elde etmek için düşük serbestlik derecesi deneysel bir kanıt teşkil etmekte ve kullanışlı tahminler sağlamaktadır. Etkin Hamiltonyen modelleri yanında mikroskobik sıkı bağlanma modelleri ve ilk prensip yoğunluk fonksiyonel teorisi elektronik, manyetik ve yapısal taban durum özelliklerinin belirlenmesinde başarılı bir modellerdir. Dinesh ve arkadaşları [9] giriş parametrelerinin düzgün parametrizasyonu ile deneysel örgü modellerini elde etmenin çok başarılı model olduğunu söylemişlerdir.

Birçok yarıiletken ve alaşımların yük transferi ve mekanik özelliklerini tartışmak için, kısa menzilli etkileşimlerin yanında ikinci komşu iyonlara kadar genişletilen üst üste itici Hafemeister ve Flygare tipi model [39] bahsedilen fenomen modeller arasındadır. Dinesh ve arkadaşları [40] bazı iyonik katılarda uyumu ortaya çıkarmak için (d-d ve d-q) kutuplu etkileşimler ile Van der Waals etkileşimlerini düzgün bir şekilde birleştiren Tosi'nin [41] çalışmalarını referans almışlardır

Dinesh ve arkadaşları [9,40] yapısal yönden anlamaya çalışırken, Van der Waals etkileşimlerinin, mikroskopik hesaplamaları göz ardı eden fenomenolojik modellerin temel taşı olduğunu açıklamışlardır..

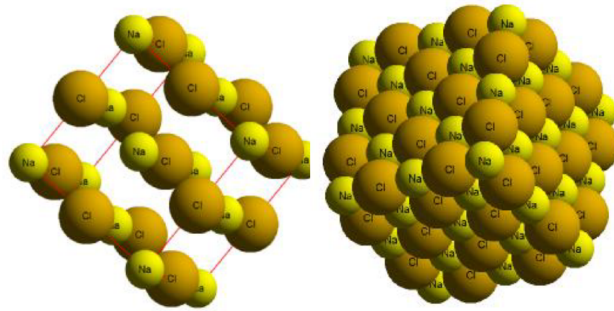
Deneysel çalışmalar [18,19] bilgisayar metodları ve faz geçişlerini başarılı bir şekilde tanımlamak için yük transferi etkin yaklaşımı [42] ve ikili yarıiletkenlerin yüksek basınç davranışlarını öncü olarak Dinesh ve arkadaşları, toprak alkali bileşenlerinin bant yapılarını hesaba katmadan Van der Waals etkileşmelerini içeren iki-cisimli etkileşmeleri çalışmayı uygun görmüşlerdir. Toprak kalgojenlerinin elastik ve yapısal özelliklerinin ortaya çıkmasında etkili olduğu gözükten Van der Waals etkileşimlerinin dikkat çektiğini söylemişlerdir.

Dinesh ve arkadaşları [9] basınca bağımlı elastik sabitleri hesaplamıştır. TAK'nin faz değişim basıncı ve bu değişim basıncına bağlı hacimdeki azalış, (ikinci ve üçüncü) elastik sabit , kristal yapılarının kararlılığı, elastik sabitlerin basınca göre türü, uzun menzilli Coloumb, üç-cisimli etkileşimler, ikinci komşu iyonlara kadar genişletilen kısa menzilli üst üste itici Hafemeister – Flygare tipi etkileşim ve Van der Waals etkileşimi içeren kabuk model kapsamında elde etmiştir [9].

B1 (NaCl) Yapısı

Bu kısımda TAK sistemlerinin en kararlı olduğu yapılardan biri olan B1 (NaCl) yapısı hakkında temel bilgiler verilmektedir.

Kaya tuzu (NaCl) yapı iki tane iç içe geçmiş paralel yüzey merkezli örgü olarak tanımlanabilir. Bu örgülerden birinin köşesi bir köşegen uzunluğunun yarısı kadar mesafede, diğerinin cisim köşegeni üzerinde yer almıştır. Kaya tuzu kristal yapısının uzay örgüsü yüzey merkezli kübik örgü olup, örgü sabiti a kadardır. Bu yapıda baz ise, kübün cisim köşegeninin yarısı kadar mesafede olan karşıt yüklü iyondan oluşur. Baz vektörü $(a/2, a/2, a/2)$ ' dir. Kaya tuzu (NaCl) yapı Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Sodyum klorür (NaCl) yapısının şematik gösterimi.

Şekil 2.1’de gösterildiği gibi NaCl yapısını oluşturmak için Na⁺ ve Cl⁻ iyonları basit kübik örgüye almaşık olarak dizilirler. Her iyon zıt yüklü altı en yakın komşuya sahiptir. NaCl kristalinde, her bir sodyum iyonu (ya da klor iyonu) 6 tane klor iyonu ile çevrilidir. Uzay örgüsü fcc olup hücre bazı 000’da bir Cl⁻ iyonu ve $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ’da bir Na⁺ iyonundan oluşur. Uzay grubu Fm3m (No:225) olup; AgCl, BaS, MgO, NaBr ve CeSe bu yapıya örnek bileşiklerdir. Örgü noktası: Aralarındaki uzaklık küpün cisim köşegeninin yarısı kadar olan bir Na ve bir Cl atomundan oluşur.

Baz ise, aralarındaki uzaklık küpün cisim köşegeninin yarısı kadar olan bir Na ve bir Cl atomundan oluşur yani en yakın komşu atomlararası mesafe $r = a/2$ ’dir. Her ilkel küpte dört NaCl birimi olup atomların konumları şöyledir:

$$\begin{array}{l} \text{Cl: } 000 \quad \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \quad \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \quad 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ \text{Na: } \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \quad 00 \frac{1}{2} \quad 0 \frac{1}{2} 0 \quad \frac{1}{2} 00 \end{array}$$

Bu yapının içindeki kristalleşen bu bileşenler iyon bağı kovalent bağı üzerinde etkilidir. İyonikliğin yüksek derecesine sahip olan bu çift bileşenlerin çoğu, bağları içinde %90’nın üstünde iyonik katkıya sahip olan alkali tuzların arasındaki ve bu yapı içindeki kristallere bağlanırlar.

NaCl yapısı içinde her iyon altı en yakın komşuya sahiptir. Hem anyon hem de katyon bunların merkezleri içinde katyon veya anyon ile düzenli oktahedronun köşelerinde NNs sahiptir. NaCl bileşeni, Çinko sülfür (B3) ve hegzagonal (B4) yapılarının durumundan daha yüksek olan koordinasyon numarası 6 iyonik bağlanmayı maksimuma çıkarır.

Sodyum klorür yapı, iki boyutlu hegzagonal tabakanın dizisini temsil eder. $A_{Na}C_{Cl}/B_{Na} A_{Cl}C_{Na}B_{Cl} A_{Na}C_{Cl}/B_{Na} A_{Cl}C_{Na}B_{Cl}$. Bu dizi, bir anyon ve diğer bir katyon için ABCABC’nin iki dizisinin üst üste çakışması olarak görülür.

Sonuç olarak, NaCl yapısı iki tane yüzey merkezli kübik yapının üst üste çakışmasıdır. İki kübik birim hücre, bir köşede katyon diğer köşede anyon ile bu yapıyı yeniden oluşturur [43].

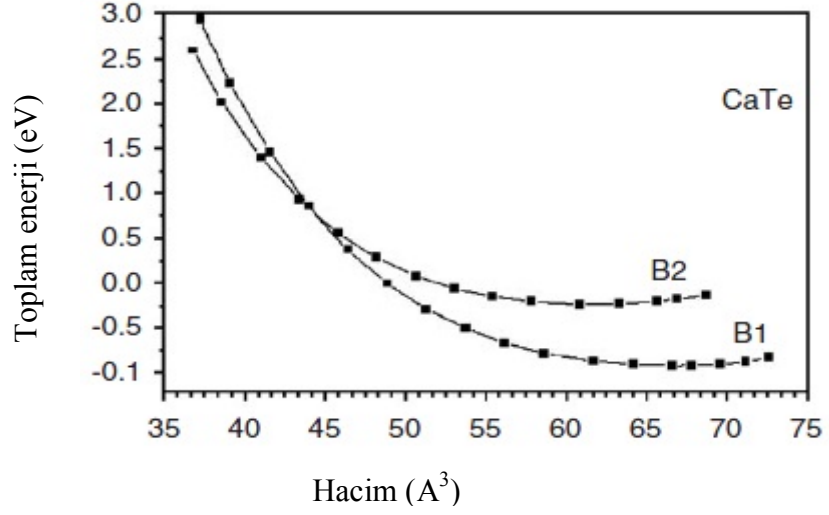
2.1.2 CaTe

TAK sınıfı, CaX (X=S,Se,Te) bileşenlerinin elektronik bant yapılarının en dikkat çekici özelliği değerlik bandında d elektron olmamasıdır. Luo ve arkadaşları [18] X-ışını kırınım dağılım enerjisi kullanarak basınç altında CaS, CaSe, CaTe'un davranışlarını deneysel olarak çalışmıştır.. Luo ve arkadaşları [18] CaS, CaSe sistemlerinin B1 (NaCl)'den B2 (CsCl) yapısına sırasıyla 40 ve 38GPa altında faz geçişi yaptığını göstermişlerdir. Ancak CaTe daha önce NaCl ile MnP arasında 25 GPa'da ara durumda faz geçişi yapar ve sonrasında biraz daha büyük basınçta 33 GPa'da B2 fazına geçiş yapar. Zimmer ve arkadaşları [19] X ışını kırınımını kullanarak CaTe'ün yapısal faz geçişleri ve basınç hacim ilişkilerini elde etmişler ve CaTe'ün yaklaşık 35 GPa'da B2'ye faz geçişi yaptığını belirleyerek yaklaşık 32 GPa'da tanımlanamayan ara fazda bulunduğunu ifade etmişlerdir.

Khenata ve arkadaşları tarafından [44] geliştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) altında lineerleştirilmiş düzlem dalga (FP-LAPW) yöntemi kullanılarak NaCl ve CsCl yapıda CaSe ve CaTe'ün toplam enerjilerini ve elektronik bant yapıları hesaplanmıştır. Ek olarak CaSe, CaTe'ün sırasıyla 35.5 ve 30.2 GPa'da NaCl'den CsCl yapıya faz değiştirdikleri gösterilmiş ve NaCl ve CsCl yapısında denge halindeki elastik sabitleri hesaplanmıştır. Charifi ve arkadaşları [33] yoğunluk fonksiyonel teorisi ile tam potansiyel lineerleştirilmiş düzlem dalga yöntemini kullanarak benzer sonuçlar elde etmişler sıkı bağlanma teorisi [13], pseudopotansiyel [45] kullanarak elde edilen elastik sabitler ile karşılaştırmışlardır. incelediler. CaX bileşenlerinin basınç altındaki kohesif özellikleri ab initio hesaplamaları kullanılarak da hesaplanmıştır [46]. Bilindiği kadarıyla CaX bileşenlerinin deneysel elastik sabit çalışmaları yoktur.

CaX bileşenlerinin deneysel [18,19] ve bilgisayara dayalı hesaplamaları [33,44,45,46] teorik olarak yüksek basınçta bu sistemlerin yapısal özelliklerinin hesaplanmasında önemli bir alt yapı oluşturmaktadır. Ek olarak toprak kalgojenlerinin [42,47,48] ve diğer bileşenlerin [39,40,49,50,51] yapısal ve elastik özellikleri ile ilgili kalgojen bileşenlerinin B1'den B2'ye kristalografik faz geçişini ve deneysel çalışmaları kapsamaktadır.

Arya ve arkadaşları tarafından “Toprak Alkali Tellürler’in Yüksek Basınç Davranışları” üzerine üzerine yapılan çalışmada [10] CaTe için elde edilen yapısal faz geçişi şekil 2.2’te sunulmuştur.



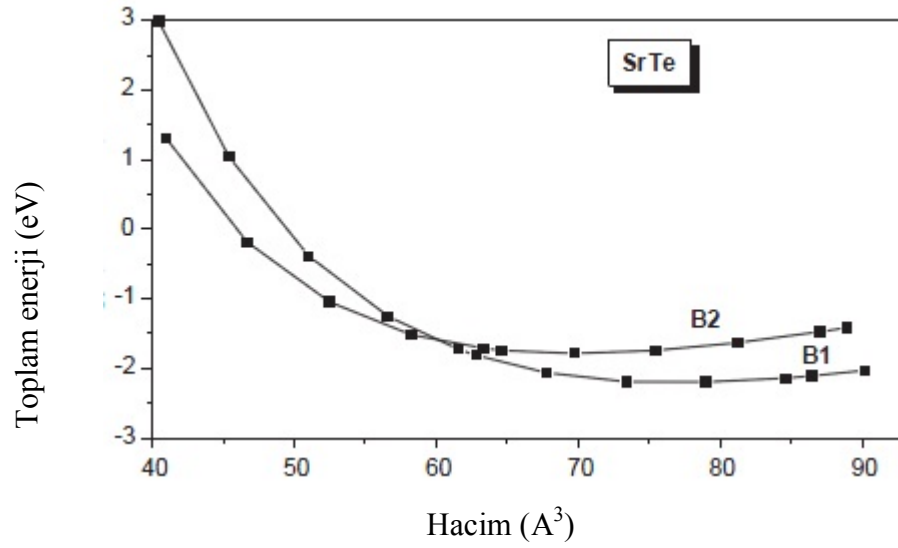
Şekil 2.2 CaTe için toplam enerji - hacim değişimi.

Şekil 2.2’de görüldüğü gibi, CaTe, 4%, hacim azalışı ile 34.9 GPa’da B1’den B2’ye yapısal faz değişimi yapmaktadır [10]. Şekil 2.2’de CaTe’ün toplam enerji ile hacimin değişimi [44] gösterilmiştir.

2.1.3 SrTe

Stronsiyum tellür, SrTe, toprak alkali tellürler içerisinde son yıllarda araştırmacılar için kayda değer dikkat çekmiştir çünkü SrTe'ün potansiyel teknolojik uygulamaları mikroelektronik ve optoelektronikten katalizörlere kadar değişmektedir [52]. Uygun koşullarda NaCl tipi (B1) yapıda kristalleşen SrTe önemli kapalı kabuk iyonik bileşendir . Fakat yüksek basınç X ışını kırınımı deneyleri ,yaklaşık (12 ± 1) basınç'a kadar uygulamaları vardır. SrTe (11.1 ± 0.7) % hacim azalışı ile B2 CsCl tipi (B2) yapıya yapısal faz değişimi geçirir [19]. Bazı deneyler , lineer güçlendirilmiş düzlem dalga metodu (FP-LAPW) içeren ab initio teorik çalışmalar, pseudopotansiyel düzlem dalga (PP-PW), iki cisim iyonlar arası potansiyel yaklaşımı (DFT) yoğunluk fonksiyonel teoremi içinde diğer hesaplamalar , SrTe'ün yapısal kararlılığı, elektronik enerjisi ,bant yapıları ve optik özellikleri son yıllarda çalışılmıştır [10,32,34,53,54,55,56,57,58,59,60,61] . SrTe'ün B1 ve B2 fazı için eski teorik çalışmalar göz önüne alındığında bu çalışmaların yetersiz olduğu görülmüştür. Dahası teorik çalışmalar elastik sabit , bant yapıları, optik özellikler ve ilgili özellikleri çalışmak için yapılmıştır [62] SrTe 'ün son çalışmalarda yapısal 5 kristal fazının bulunduğu, şu ana kadar bilinen B1(NaCl), B2(CsCl), B3(ZnS) fazlarına ek olarak B4 (hekzagonal) fazı yerine hekzagonal-MgO fazını tercih ettiği ayrıca B8 (NiAs) fazı olduğuna dair bilgiler mevcuttur [62].

B. S. Arya vd [10] tarafından “Toprak AlkaliTellürler'in Yüksek Basınç Davranışları” üzerine yapılan çalışmada SrTe için elde edilen sonuçlar verilmektedir [10].



Şekil 2.3 SrTe için toplam enerji - hacim değişimi.

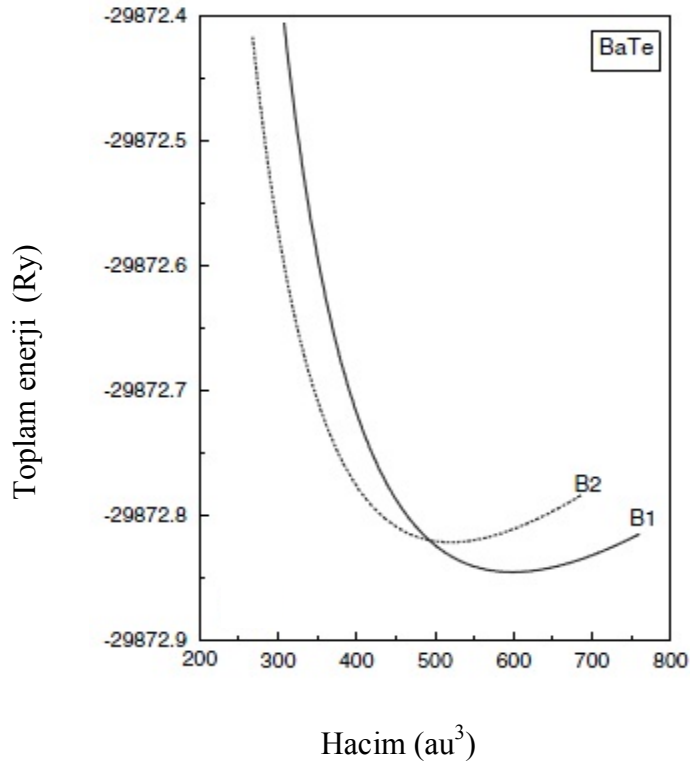
Şekil 2.3’de SrTe’ün toplam enerji ile hacimin değişimi [34] gösterilmiştir. SrTe, için 7.3%, hacim azalışı, 12.9 GPa’da B1’den B2’ye yapısal faz değişimi geçirdiği gözlenmiştir [10].

2.1.4 BaTe

Son yıllarda basınç altında malzemelerin davranışları ve yapısal faz değişimine dayanan yüksek basınç araştırmaları (BaX, X= O, Se, Te), içinde yapılmıştır. Baryum kalgojenleri (BaX, X= O, Se, Te) sırasıyla 85 GPa, 6 GPa, 5 GPa da yapısal faz değişimi gösterir. Bu bileşenler benzer bant yapılarına fiziksel özelliklere sahiptirler. Bu bileşenlerin bant yapılarını ve basınç ile değişimini anlamak için baryum kalgojenlerinin basınç altında teorisi araştırıldı. Bu bileşenler yüksek basınç altında ilginç metalizasyon olgu gösterir. Metalizasyon basınç artışı ile bant genişlemesi ve değerlik bandı ile iletkenlik bandının üst üste gelmesidir. Bu bileşenler arasında BaTe’ün en küçük bulk modülü ve bant boşluğu olması nedeniyle en düşük üst üste bant basıncına sahiptir. Bu bileşenlerin fiziksel özelliklerini anlamak için, bu bileşenlerin elektronik yapılarını detaylı bir şekilde belirlenmesi gerekir. Son yıllarda çeşitli teorik modeller kullanılarak deneysel çalışmaları yorumlamak için çok çaba sarf edilmiştir [31,63].

B1-B2 geçişlerin önceki teorik çalışmaları [10,64,65] iki cisimli potansiyellere dayalıdır. Froyen ve Cohen [65] toplam enerji metod , pseudopotansiyel kullanarak alkali klorürler içinde faz geçişi çalıştılar. Froyen ve Cohen model içinde iyonların katı olmayan etkilerini inceleyerek bu sonuçları elde ettiler. Sims, alkali tuz ve toprak alkali oksitlerin B1-B2 geçişlerini çalıştılar [64] ve aktivasyon enerjisini ve geçiş basıncını ölçülen basınçtan çok farklı buldular. Onlar iki cisim potansiyel modelinin başarısız olduğunu ileri sürdüler. Froyen ve Cohen ve Sims iki cisim potansiyeli ile yük transferini birleştirdiler.

B. S. Arya vd [10] tarafından “Toprak Alkali Tellürler’in Yüksek Basınç Davranışları” üzerine üzerine yapılan çalışmada BaTe için elde edilen sonuçlar içerisinde BaTe için basınç ile Gibbs enerji $\Delta G(=G_{B1}-G_{B2})$ ‘nin değişiminin sıkıştırılabilir özellikleri vermişlerdir. Arya ve arkadaşları BaTe için 11% hacim azalışı, 5 GPa’da B1’den B2’ye yapısal faz değişimi geçirdiğini bulmuşlardır. Şekil 2.4’de BaTe’ün toplam enerji ile hacmin değişimi [31] gösterilmiştir.



Şekil 2.4 BaTe için toplam enerji - hacim değişimi.

2.2 Atomlararası Etkileşme Potansiyelleri

Katı, sıvı, ve gaz gibi çeşitli fazlardaki maddenin bazı fiziksel özellikleri teorik olarak hesaplanabilmektedir. Bu teorik hesaplamalar, maddenin fiziksel özelliklerinin çoğunun bilinmesiyle mümkün olur. Atomik boyutta kuantum mekaniğine göre bu hesaplamaların doğruluk derecesi çok hassas sonuçlar vermesine karşın, Schrödinger denklemini çözmek çok uzun süren hesaplamalar gerektirmektedir. Birkaç yüz atomdan birkaç milyon atoma kadar oluşabilen nanomalzemeler ile çalışabilmenin en verimli yolu atomlararası ki etkileşmeleri tarif etmek için atomlar-arası potansiyelleri kullanmaktır. Atomlar-arası potansiyeller sadece model alınan sistemin doğasını, simülasyon ve modelleme sonuçlarının tutarlılığını belirlemekle kalmaz çeşitli şartlar altında nanomalzemenin gerçek davranışlarını da betimler. Karmaşık potansiyeller matematiksel bir fonksiyonun seçilerek sistemin örgü sabiti gibi deneysel olarak belirlenebilen özelliklerine uydurulması şeklindeki karmaşık yaklaşımlar kullanılarak elde edilir. Bir moleküldeki bağlanma öncelikle atomlar (veya iyonlar) arasındaki elektrostatik etkileşme kuvvetlerine dayanır. İki atom arasındaki uzaklık sonsuzsa aralarındaki kuvvet ve sistemin elektrostatik potansiyel enerjisi sıfırdır. Atomlar birbirine yaklaştığında çekici ve itici kuvvetlerin her ikisi de etkili olur. Atomlararasıdaki uzaklığa bağlı olarak sistemin potansiyel enerjisi pozitif veya negatif olabilir.

Sistemin atomlararası uzaklığa bağlı olarak toplam enerjisi;

$$U(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m} \quad (2.1)$$

eşitliği ile verilir. Burada r çekirdekler arası uzaklık, A ve B çekici ve itici kuvvetler ile ilgili sabitler, n ve m küçük tamsayılardır.

İki çift arasındaki etkileşmeler arasında Van der Waals, molekül polarizasyonu içeren etkileşmeler, hidrojen bağlanma etkileri, moleküller-arası kuvvetli etkileşmeler, kovalent ve Coulomb etkileşmeleri sayılabilir.

Metalik sistemlerdeki bağlanma 0.2-0.5 nm arasında gerçekleşir. Bundan daha uzun atomlar – arası mesafelerde Van der Waals kuvvetleri baskın hale gelir. Kovalent

bağlanma gibi metalik bağlanmalar elektron paylaşımından doğar ve uygun bir tanım yapmak için çok-cisim etkilerini hesaba katmak gerekir. İki-cisim potansiyelleri bu tür bağlanmaları temsil etmek için yeterli değildir, aşağıdaki sebeplerle açıklanabilir: Çiftler potansiyeli kübik yapıda elastik sabitler arasında $C_{12} = C_{44}$ şeklindeki Cauchy bağıntısını verirken çoğu kübik metalde elastik sabitlerin oranı birden farklıdır. Boşluk oluşum enerjisinin değeri kohesif enerjisi ile neredeyse benzerdir. Fakat metallerde gevşeme enerjisi oldukça küçüktür ve deneysel veriler metallerin boşluk oluşum enerjisinin bağlanma enerjisinin 1/3' ü civarında olduğunu göstermektedir. Hacimsel yapının kesiti üzerindeki birinci ve ikinci atomik tabakalar arasındaki atomlar – arası mesafe çiftler potansiyeli ile daha büyük olarak hesap edilir. Bu durum da deneysel veriler ile zıttır. Ayrıca çiftler potansiyelleri erime noktasını deneysel değerden %20 daha yüksek bulmaktadırlar.

Çiftler potansiyelinden daha ileri gidebilmek ve iki-cisim potansiyelleri içine çok-cisim etkilerini katabilmek üzere geliştirilmiş iki yaklaşım bulunmaktadır: İlk yaklaşım çiftler terimine bir başka terim eklemektir. Bu terim verilen atomun yerel elektron yoğunluğunun fonksiyonu şeklindedir. Bu yöntem çok-cisim etkilerini karşılayacak bazı alternatif potansiyellerin kullanılmasını gerektirmektedir. Bu tip çok-cisim potansiyellerine örnek olarak Gömülü Atom Potansiyelleri (EAM) [66,67,68], glue model potansiyelleri [69], soy metaller ve bcc metaller için geliştirilmiş olan Finnis-Sinclair (FS) potansiyelleri [70,71], Sutton-Chen (SC) potansiyelleri [72] sıralanabilir. İkinci yaklaşım ise çiftler potansiyelinden küme potansiyeline üç-cisimli, dört-cisimli gibi yüksek mertebeli etkileşmeleri uygun fonksiyonel formlarda ekleyerek gitmektir. Yüksek mertebeli terimlerin dahil edilmesi çiftler potansiyelinin tek başına kullanılarak elde edilecek enerji modelleme sonuçlarından daha iyi sonuç türetecektir. Atomlar-arası etkileşmelerde bağ yönelimlerinin önemli olduğu durumlarda üç-cisimli [73] dört cisimli [74] etkileşmeleri de hesaplamalara ilave edilmektedir.

2.2.1 Born Mayer (BM) tipi Atomlararası Etkileşme Model Potansiyelleri

Bu kısımda literatürde varolan Born-Mayer (BM) tipi çiftler model potansiyellerinden iki model ele alınmıştır.

Model 1: Kuldeep Kholiya ve Swati Verma'nın Baryum kalgojenleri üzerine yaptığı çalışmada [75] kullanılan potansiyeldir

Model 2: S. Mathur, S.C. Saxena ve C. M. Kachhava tarafından Toprak Alkali Kalgojenleri [76] üzerine yaptığı çalışmada kullanılan potansiyeldir .

2.2.1.1 Toprak Alkali Tellür Sistemleri için BM tipi Model Potansiyeli I

Aşağıda Kuldeep Kholiya ve Swati Verma'nın Baryum kalgojenleri üzerine yaptığı çalışma [75] özetlenmiştir

En yakın üçüncü komşu etkileşimlerine kadar Born-Mayer tipi potansiyel dikkate alınarak yüksek basınçta baryum kalgojenlerinin B1- B2 faz değişimi ve elastik özelliklerini araştırmışlardır. B1-B2 faz değişimi basıncının hesaplanmış değerleri ,hal denklemi (basınç eğrisi), bulk modulu ve birinci dereceden basınç türevi mevcut deneysel ve diğer teorik değerler ile birlikte vermişlerdir. Bu çalışma Born karalılık kriterini desteklemiş ve en yakın üçüncü komşu etkileşiminin baryum kalgojenlerinin içinde B1-B2 faz değişim basıncı tahmin etmek için önemli role sahip olduğunu göstermişlerdir.

Deneysel olarak büyük enerji band boşluk (2.5-6 eV) yalıtkanları içinde metalleşme ve davranış olaylarının kıyaslanması sabit yüksek basınç teknikleri ile araştırılmıştır [17,77]. Bu bileşenlerinin basınç uygulamaları 6.5, 6.0 ve 4.8 GPa basınçlarında altı katlı NaCl tipi (B1 yapı)'dan sekiz katlı CsCl tipi (B2 yapı)'ya birinci dereceden faz değişimi geçirir [5,14,15,17,18,32,35,77,78] . Şayet basınç daha da artırılırsa, CsCl yapısı içinde metalleşme meydana gelir fakat bu bileşenlerin belirli etkisi B1-B2 faz değişimidir.

Geçmiş yıllarda teorik modeller kullanılarak baryum kalgojenlerinin faz değişimi, elastik özelliklerini dikkate alan deneysel çalışmaları yorumlamak için çok fazla çaba sarfedilmiştir. Bu yaklaşımların çoğunda lineerleştirilmiş artırılmış düzlem dalga (LAPW) [14] bağlanmış lineer muffin-tin orbitali (TB-LMTO) [78], lineer muffin-tin orbitali (LMTO) [32] , lokal yoğunluklu yaklaşım içinde artırılmış küresel

dalga metodu (LDA-ASW) [15] ve üç cisim etkileşim potansiyeli gibi bant yapı hesaplamalarının farklı metodları kullanılmıştır. Fakat bu teorilerin bazıları basınç eğrisi ve değişim basıncını tahmin etmekte başarısız olmuştur. Son zamanlarda Hassan ve Akbarzadesh [31] yoğun fonksiyonel teori yapısı içinde skaler relativistik FP-LAPW yaklaşımı kullanarak, Bouhemadou yerel orbit metodu LAPW potansiyeli kullanarak bu bileşenlerin faz değişimi ve elastik özelliklerini doğru bir şekilde hesaplamışlardır [35].

Kholiya- Verma çalışmasında Born-Mayer tipi potansiyelinin yapısı içinde uygun iyonlararası potansiyel modeli hazırlanmış ve basit ve kolay yaklaşımlar kullanarak baryum kalgojenlerinin kohesif ve elastik özelliklerini , basınç eğrisinin denklemini, B1-B2 faz değişim basıncı belirlenmiş ve hesaplama metodlarının özeti sunulup tartışılmıştır.

Gibbs enerji aşağıdaki ifade edilmiştir;

$$G=U+PV-TS \quad (2.2)$$

Burada U;iç enerji ,V; hacim, S;titreşim entropisi, P;basınç, T;sıcaklık

B1 ve B2 fazı için Gibbs serbest enerji

$$G_{B1}=U_{B1}+PV_{B1}-TS \quad (2.3)$$

ve

$$G_{B2}=U_{B2}+PV_{B2}-TS \quad (2.4)$$

Faz değişim basıncı , iki faz için Gibbs serbest enerji farkının sıfır olduğu basınçtır. Örneğin $dG(=G_{B2}-G_{B1})$ sıfır olur. Bu çalışmada her iki faz için oda sıcaklığında S entropy'nin sabit değere sahip olduğunu düşünülerek B1 ve B2 faz değişimini çalışmışlardır. Deneysel çalışmalar B1-B2 faz değişimini çok küçük sıcaklık bağımlılığını göstermek için yapılmıştır [79]. Bu çalışmada faz değişim basıncı Gibbs serbest enerji değişimi dG hesaplanarak tahmin edilmiştir. Böylece $dG=G_{B2}-G_{B1}$ hesaplanarak, TS terimi dG 'den dengelenmiştir. Hemde Gibbs enerjiiyi en aza indirmek için r 'yi hesaplanmıştır örneğin $dG/dr=0$ yaparak r , TS teriminin değerinden bağımsız olduğu gösterilmiştir. Bunun anlamı TS terimi ilgilenilen özellikler üstünde etkiye sahip değildir anlaşılmıştır. B1 ve B2 fazı için gibbs serbest enerji aşağıda verilmiştir.

$$G_{B1}(r)=U_{B1}(r)+2r^3P-TS \quad (2.5)$$

$$G_{B2}(r^1) = U_{B2}(r^1) + \frac{8(r^1)^3 P}{3\sqrt{3}} - TS \quad (2.6)$$

Buradaki r ve r^1 bu fazlar içinde en yakın komşu aralığıdır.

Baryum kalgojenleri için öne sürülen atomlararası (iyonlararası) potansiyel aşağıdaki gibi olur.

$$U(r) = \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + \sum_{i,j} b \exp(-r_{ij} / \rho) \quad (2.7)$$

Kholya-Verma çalışmasında potansiyel parametrelerin farklı değerleri düşünülmüştür. Burada b kuvvet parametresi ρ ; B1-B2 fazları için aralık parametresi. Sonuç olarak iç enerji en yakın üçüncü komşulara kadar düşünülmüştür ve B1 ve B2 fazı için aşağıda verilmiştir.

$$U_{B1}(r) = -\left(\frac{\alpha_M Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right) + 6b_{B1} \exp\left(\frac{-r}{\rho_{B1}}\right) + 12b_{B1} \exp\left(\frac{-\sqrt{2}r}{\rho_{B1}}\right) + 8b_{B1} \exp\left(\frac{-\sqrt{3}r}{\rho_{B1}}\right) \quad (2.8)$$

$$U_{B2}(r^1) = -\left(\frac{\alpha_M^1 Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r^1}\right) + 8b_{B2} \exp\left(\frac{-r^1}{\rho_{B2}}\right) + 6b_{B2} \exp\left(\frac{-2r^1}{\sqrt{3}\rho_{B2}}\right) + 12b_{B2} \exp\left(\frac{-2\sqrt{2}r^1}{\sqrt{3}\rho_{B2}}\right) \quad (2.9)$$

Burada α_M , α_M^1 NaCl ve CsCl fazları için Modelung sabiti. ρ_{B1} , b_{B1} ve ρ_{B2} , b_{B2} sırasıyla B1 ve B2 fazları için aralık ve kuvvet parametresidir.

B1 fazı için aralık ve kuvvet parametresi bulk modülünün termodinamik koşulu:

$$B_{01} = V_{01} \left(\frac{d^2 U_{B1}(r)}{dV_1^2} \right)_{r=r_0} \quad (2.10)$$

ve denge koşulu

$$\left[\frac{dU_{B1}(r)}{dr} \right]_{r=r_0} = 0 \quad (2.11)$$

alınarak aşağıda verilen Birch-Murnaghan denklemine fit edilerek

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \times \left[1 + \frac{3}{4} (B_0^1 - 4) \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right) \right] \quad (2.12)$$

$$b_{B1} = \frac{\alpha_M Z^2 e^2 \rho_{B1}}{4\pi\epsilon_0 \times 6r_0^2 \left[\exp\left(\frac{-r_0}{\rho_{B1}}\right) + 2\sqrt{2} \exp\left(\frac{-\sqrt{2}r_0}{\rho_{B1}}\right) + \frac{4}{\sqrt{3}} \exp\left(\frac{-\sqrt{3}r_0}{\rho_{B1}}\right) \right]} \quad (2.13)$$

denklemleri ile verilmiştir. Aralık parametresi ρ_{B2} en küçük Gibbs serbest enerjisinden hesaplanabilirken, iyonlararası ayrılma r^1 , faz değişim basıncında hacim azalmasının yardımı ile hesaplanmıştır [80,81].

B2 fazı için bulk modülü termodinamik koşulundan hesaplanmıştır.

$$B_{02} = V_{02} \left(\frac{d^2 U_{B2}(r^1)}{dV_2^2} \right)_{r^1=r_0^1} \quad (2.14)$$

$$B_{02} = \frac{\alpha_M^1 Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \times 4\sqrt{3}(r_0^1)^4} \left[\frac{r_0^1}{\rho_{B2}} \left(\frac{\exp\left(\frac{-r_0^1}{\rho_{B2}}\right) + \exp\left(\frac{-2r_0^1}{\sqrt{3}\rho_{B2}}\right) + 4 \exp\left(\frac{-2\sqrt{2}r_0^1}{\sqrt{3}\rho_{B2}}\right)}{2 \exp\left(\frac{-r_0^1}{\rho_{B2}}\right) + \sqrt{3} \exp\left(\frac{-2r_0^1}{\sqrt{3}\rho_{B2}}\right) + 2\sqrt{6} \exp\left(\frac{-2\sqrt{2}r_0^1}{\sqrt{3}\rho_{B2}}\right)} \right) - 1 \right] \quad (2.15)$$

ve aşağıdaki Birch Murnaghan denklemine fit edilmiştir.

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \times \left[1 + \frac{3}{4} (B_0^1 - 4) \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right) \right] \quad (2.16)$$

Her iki faz için Bulk modülünün (B_0^1) basınç türevi, denklem (2.16)'dan farklı basınçta V , B_0 ve V_0 değerleri yerine konularak hesaplanır. Burada farklı basınçta V hacim değeri, bu basınçta en yakın komşu ayrılması r değeri bilerek hesaplanmıştır. Kristal

yapı sabiti en küçük Gibbs serbest enerji tarafından verilmiş ve farklı basınçta en yakın komşu ayrılmasının (r) değeri, bu basınçta en küçük Gibbs serbest enerji tarafından hesaplanmıştır.

BaS, BaSe ve BaTe 'nin faz değişim özelliklerini çalışmak için; ilk önce denklem (2.5) ve (2.6) kullanılarak B1 ve B2 fazı için Gibbs serbest enerjiyi hesaplamışlardır. Burada kristal yapı sabiti en küçük Gibbs serbest enerji tarafından verilirken, basıncın farklı değerleri için iyonlararası ayrılma en küçük Gibbs serbest enerji tarafından hesaplanmıştır. Bütün bileşenler için, B1 fazı içinde (iç enerji) sıfır basınçta Gibbs serbest enerjinin hesaplanan değeri B2 fazından küçük olduğu anlaşılmıştır. Deneysel çalışmalarda normal koşullarda B1 fazı ,B2 fazından termodinamik ve mekanik olarak daha kararlı olduğu gözlenmiştir. Basınç arttıkça , her iki faz için Gibbs serbest enerjinin farkı dG azalır ve özel basınçta dG sıfır olur ve bu basınca faz değişim basıncı denir. BaS, BaSe ve BaTe için basınç ile Gibbs serbest enerjinin farkı incelenmiştir. Faz değişim basıncı BaS için 6.6 GPa, BaSe için 6.2 GPa, BaTe için 4.5 GPa ortaya çıkar bunlarda deneysel bulgular [16,17] ile uyumlu olduğu görülmüş ve atom numarası arttıkça değişim basıncı azalışının eğimi deneysel olarak çoğaltılabilir olduğu görülmüştür. Bu model B1-B2 faz değişim özelliklerini hesaplamak için basit ve kolay bir metod vermesine rağmen, bu metod sınırlıdır, bu metotta B2 fazı için aralık parametresini belirlemek için B1-B2 değişiminde hacim azalmasının yüzdesine ihtiyaç duyulmuştur. Bunun anlamı bu model sadece B1-B2 faz değişimi ve hacim azalması değişimi gösteren bileşenler için uygun olduğu görülmüştür [82]. B1 fazının bulk modülü ve en yakın komşu ayrılması ile ters orantılı olan B2 fazı için aralık parametresi içinde değişim yüzdesi bulunmuştur

B1-B2 değişimde en yakın komşu ayrılmasının arttığı gözlenmiştir. B2 fazı için en yakın komşu ayrılması içindeki artış, B1-B2 değişim noktasındaki hacim azalmasının deneysel gerçeğe aykırı olduğu görülmüştür. Fakat yüksek basınçta B2 fazı içinde en yakın komşu ayrılması artmasına rağmen, bu fazın hacmi düşük basınç B1 fazının hacminden az olduğu görülmüştür çünkü B2 fazının hacmi $1.5396 (r^1)^3$ olmasına rağmen B1 fazının hacmi $2r^3$ 'dir. B1 fazına göre B2 fazı için en yakın komşu ayrılmasının büyük değeri B1-B2 fazının mekanizması tarafından açıklanabilir burada basınçtaki artışın iyonlar arasındaki bağların genişlemesine sebep olduğu görülmüştür. Bu sonuç karalılık kriterini desteklemiş katyon çapının anyon çapına oranı 0.41 ile 0.73

arasında ise NaCl yapısı sabit kalmış ve şayet yarıçap oranı 0.73 yukarısında ise CsCl yapısı sabit kalmıştır. Shannon and Prewitt anyon çapı kristal yapıdan bağımsız olarak almış ve sonuç olarak B2 fazı içinde en yakın komşu uzaklık içinde artış katyon çapının artışı olarak yorumlamışlardır [83]. CsCl yapının katyon çapı içindeki artış, faz değişim basıncında yarıçap oranı 0.73 kritik değeri ile kesiştiği görülmüş ve CsCl tipi yapı kararlı kalmıştır. İç enerjinin sonuçlarından göstermişlerdir ki; kalgojen gruplarına inildiğinde iç enerjinin azaldığını göstermişlerdir. İyonik boyut içindeki azalış ile genel eğilimin uyumlu olduğu görülmüş ve iç enerji azalmıştır.

B2 fazı için bulk modülünün hesaplanan değeri B1 fazından daha büyük olduğu gözlenmiştir. Bu durum Zimmer'in deneysel çalışması ile uyumlu olduğu görülmüştür [19]. B2 fazının bulk modülü için deneysel ilişki $B_{02}=B_{01}(V_{02}/V_{01})^{-1.1}$ formuyla verilmiştir. Küçük örgü sabitleri yüksek bulk modülüne sebep olduğu görülmüştür. B1 fazı için BaS, BaSe, BaTe'nin örgü sabiti 6.38998, 6.59298, 7.00598 A^0 iken B2 fazı için 3.85261, 3.96436, 4.21175 A^0 olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak B2 fazının bulk modülünün B1 fazından daha büyük olduğu görülmüştür.

Üçüncü en yakın komşu etkileşim terimini dikkate almadan faz değişim basıncı hesaplanmış ve faz değişim basıncı BaS, BaSe, BaTe için 7.2, 6.7, 5.6 GPa bulmuşlardır [75].

Faz değişim basıncının hesaplanan değerinin deneysel datadan farklı olduğu görülmüştür böylece üçüncü en yakın komşu etkileşme terimi baryum kalgojenlerinin faz değişim basıncını tahmin etmekte çok önemli olduğu vurgulanmıştır.

Sonuç olarak faz değişim , elastik özellikler için elde edilen sonuçlardan mevcut potansiyel model'in baryum kalgojenlerinin faz değişim ve elastik özellikleri açıkladığı bulunmuştur. Hem de faz değişim basıncını tahmin etmek için üçüncü en yakın komşu etkileşmesinin önemini gösterir özellikle faz değişim basıncına sahip baryum kalgojenlerine benzer kristaller için üçüncü en yakın komşu etkileşmesi az olduğu gösterilmiştir.

2.2.1.2 Toprak Alkali Tellür Sistemleri için BM tipi Model Potansiyeli II

Aşağıda S. Mathur, S.C. Saxena ve C. M. Kachhava tarafından Toprak Alkali Kalgojenleri üzerine yaptığı çalışma özetlenmiştir [76].

Ag, Cu ve TI tuzların bazılarının ve toprak alkali kalgojenlerin , Be, Mg, Ca, Sr, Ba ‘un tellür, selenyum, oksit, sülfür bileşenlerin kohesif enerjileri, atomlararası potansiyel enerji lerin farklı formları ile hesaplamışlardır. Bu potansiyeller Modelung , Van der Walls ve üç farklı overlap (üst üste binme) kısımdan oluşmaktadır. Hesaplanan değerler deneysel değerler ile uyumlu bulmuşlardır.

1965 yılında Kachhava ve Saxena iki atomlu kristalleri düşünerek , atomlararası kuvvetlere dayanan alkali tuz kristallerin kohesiv enerjileri karşılaştırılmıştır. İyonik iki atomlu kristaller için birbirine benzemeyen iki atom arasında enerji etkileşimleri $\phi(r)$, r uzaklığında yazılmıştır [84].

$$\phi(r) = -\frac{\alpha e^2}{r} - \frac{C}{r^6} - \frac{D}{r^8} + A_1 e^{-r/\rho} \quad (2.17)$$

Burada α modelung sabit , e elektronik yük, C ve D Van der Waals katsayısı A_1 , ρ , iki farklı potansiyel parametresi.

$$\frac{\partial \phi(r)}{\partial r} = 0 \quad r = r_0 \quad (2.18)$$

$$r^2 \frac{d^2 \phi(r)}{dr^2} = \frac{9v}{\beta} \quad r = r_0 \quad (2.19)$$

Burada r_0 denge iyonlararası ayrılma, v molekülerin hacmi, β sıkıştırılabilir katsayısı

Denklem (2.17) deki eksponensiyel kısım overlap (üst üste binme) enerjiyi temsil etmektedir. Sonuç olarak

$$\phi(r) = -\frac{ae^2}{r} - \frac{C}{r^6} - \frac{D}{r^8} + \frac{A_2}{r^n} \quad (2.20)$$

$$\phi(r) = -\frac{ae^2}{r} - \frac{C}{r^6} - \frac{D}{r^8} + A_3 e^{-ar^2} \quad (2.21)$$

Mathur ve arkadaşları kohesive enerjiyi hesaplamak için iki farklı potansiyel kullanmışlar ve bu potansiyel parametreleri denklem (2.20) ve (2.21) 'den belirlemişlerdir.

Mol başına kohesive enerji E_c , aşağıdaki denklemde $\phi(r)$ ile ilişkilendirilmiştir.

$$E_c = -\{N\phi(r_0) + \varepsilon_0\} \quad (2.22)$$

Burada N avagadro sayısı ve ε_0 mol başına sıfır nokta enerji.

E_c hesaplanırken kuvvetin iki önemli tipini ihmal etmişlerdir. Birinci durum, bağlanmayı iyonik olarak düşünürken [85] bunun kısmen kovalent olduğunu göstermişlerdir. Bu yüzden Mathur ve arkadaşları [76] buldukları E_c , deneysel değerlerden daha küçük olduğunu söylemişlerdir. İkinci durum ise Mathur ve arkadaşları herbir atom elektrik alan içinde polarizasyonun ortaya çıktığı polarizasyon kuvvetlerini düşünmüşlerdir. Fakat kristaller içinde ve polarizasyon kuvvetinin net katkısı karşılıklı dengeleme ile azaldığını ve bu kuvvetlerin etkisi E_c 'nin değeri ile arttığını söylemişlerdir. Sonuç olarak bu kuvvetlerin E_c 'ye katkısı işareti zıt ve büyüklüğü yaklaşık eşit olduğunu söylemişlerdir. İyonik kristallerin çeşitli özelliklerini ilişkilendirerek ve yukarıdaki potansiyeli açıklayarak bu açıklamayı yapmışlardır

Huggins ve Sakamoto [86] toprak alkali kalgojenleri için değerleri hesaplayamamış fakat önceki yapılan çalışmalar ile kıyaslamışlardır. Bu sonuçlar Mathur ve arkadaşları tarafından elde edilen sonuçlar ile uyumlu olduğunu görmüşler ve verilen değerlerin güvenilirliği açıkça kabul etmişlerdir. Mathur ve arkadaşlarının sonuçları bu iyonların polarizabilite ve bu moleküllerin dipol momentleri ile desteklemişlerdir

Kacchava ve Saxena [87] şayet sıkıştırılabilirlik bilinmiyor ise bu potansiyelin iki parametresinin belirlenmesi için alternative yönetmi sunmuşlardır. Sonuç olarak moleküler potansiyel enerji fonksiyonu içinde olan iki sabiti

$$\phi(r) = -\frac{e^2}{r} - \frac{c}{r^6} - \frac{d}{r^8} + ae^{-r/\rho} \quad (2.23)$$

Aşağıdaki koşullardan hesaplamışlardır.

$$\frac{\partial\phi(r)}{\partial r} = 0 \quad r = r_e \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial^2\phi(r)}{\partial r^2} = k_e \quad r = r_e \quad (2.25)$$

Burada re denge atomlararası ayrılması. ke kuvvet sabiti , c ve d Van der waals sabiti, α , ρ moleküler potansiyel parametreleri. Denklem (2.24) 'de a ve ρ denklem (2.25) ve denklem (2.26)'daki şartlardan elde etmişlerdir. Denk (2.17) 'deki parametreler denk (2.18)'den elde edilmiştir. Sonuç olarak E_c kohesif enerjideki iki sabit denklem (2.23)'den belirlenmiştir. Elde edilen değerler, [86] Huggins ve Sakamoto tarafından rapor edilen değerler ile uyumlu olduğunu ve moleküler sabit kullanılarak E_c 'nin hesabının Kachhava ve Saxena tarafından önerilen yayınları desteklediğini söylemişlerdir.

S. Mathur, C.M. Kachhava ve S. C. Saxena [88] tarafından "Bazı Ağır Metal Toprak Alkali Kalgojenlerin Kristal Özellikleri " üzerine yapılan çalışma özetlenmiştir.

Kristalin fiziksel özellikleri anlamak için bulk özelliklerini bilmek önemlidir. Küçük sayıda kristaller için deneysel bilgiler mevcuttur. Bu gibi özellikler için hesaplanan teorik metodlar geliştirilmeye çalışılmıştır. Birçok özellik bu teorik gelişmeler ile hesaplanır ve hesaplanan deneysel değerler ile kıyaslanır. Şayet güvenilir metodlar kurulduysa bu metodlar mevcut deneysel bilgiler ile aradaki boşluğu doldurur veya köprü kurar.

Mathur ve arkadaşları [88] Be, Mg, Ca, Sr ve Ba sülfürler, oksitler, selenyumlar ve tellürler vb. toprak alkali kalgojenler ve Ag, Cu, TI tuzların bazılarının kohesif enerjileri düşünüldü. Modelung, Van der Waals ve üst üste terimlerden oluşan üç farklı atomlararası potansiyel kullanıldı. Bu üç farklı potansiyel formu birbirinden farklıdır ve bu yayında aşağıdaki form düşünülmüştür.

$$\phi(r) = -\frac{\alpha Z^2 e^2}{r} - \frac{C}{r^6} - \frac{D}{r^8} + Ae^{-r/\rho} \quad (2.26)$$

Bazı teorik türevler burada geliştirilip denklem (2.26) aşağıdaki formda basitleştirilip

$$\phi(r) = -\frac{\alpha Z^2 e^2}{r} + A e^{-r/\rho} \quad (2.27)$$

Denklem (2.27) kullanılmıştır. Fakat denklem (2.26) 'den elde edilen ρ 'nın değeri sayısal hesaplamalarda kullanılmıştır. Denklem (2.26) 'deki form gerçeğe uygundur C ve D katkıları içeren terimler çoğu durumlar için kaydadeğerdir. Burada $\phi(r)$, kristal içinde birbirinden r kadar uzaklıkta iki atom arasındaki etkileşim enerjisidir. Burada α modelung sabiti, e elektronik yük, Z değerlik, C ve D Van der Waals katsayısı, A ve ρ potansiyel parametreleridir. Bu yayında evrensel uygunluk açısından özellikle bu potansiyel etkileşmesi seçildi. Saxena ve arkadaşları [88] kristal içinde bağların tamamen iyonik olduğunu ve kovalent bağlanma ve polarizasyon kuvveti ile elde edilen katkının ihmal edilebilir olduğuna dikkat çekmiştir

Kellermann [89], deforme olmayan iyonlar kabul edildi ve NaCl tipi kristallerin üç elastik sabit için ifadeler türetildi. Bu ifadeler aşağıdaki formda verilmiştir.

$$C_{11} = \left[\frac{B}{2} - 2.56 \right] \frac{Z^2 e^2}{2r_0^4} \quad (2.28)$$

$$C_{12} = \left[\frac{A}{2} - 1.28 \right] \frac{Z^2 e^2}{2r_0^4} \quad (2.29)$$

$$C_{44} = 0.696 \frac{Z^2 e^2}{2r_0^4} \quad (2.30)$$

Burada ;

$$A = -\frac{2\alpha}{3} \quad (2.31)$$

$$B = \frac{12r_0^4}{\beta Z^2 e^2} + \frac{4\alpha}{3} \quad (2.32)$$

r_0 denge ayrılma uzaklığı, β sıkıştırılabilir katsayıdır. Şayet r_0 , β , α biliniyorsa denklem 2.28 'den denklem 2.30'a kadar elastik sabitleri hesaplamak basittir.

Krishnan ve Roy [90] potansiyel enerji fonksiyon kullanılarak elastik sabitler hesaplanması için teori verilmiştir. NaCl tipi kristal için;

$$C_{11} = [2\alpha(1 + \delta) - 6X] \frac{Z^2 e^2}{12r_0^4} \quad (2.33)$$

$$C_{12} = C_{44} = 3(X - \alpha) \frac{Z^2 e^2}{12r_0^4} \quad (2.34)$$

Burada;

$$\delta = \frac{r_0}{\rho} \text{ ve } X = 3.14 \quad (2.35)$$

Denklem (2.26) 'da verilen A ve ρ potansiyel parametreleri Born-Mayer [91] koşulu altında basitleştirilen form kullanılarak belirlenmiştir. Burada $C_{12} = C_{44}$ teorisi dikkat çekmiştir

BÖLÜM 3

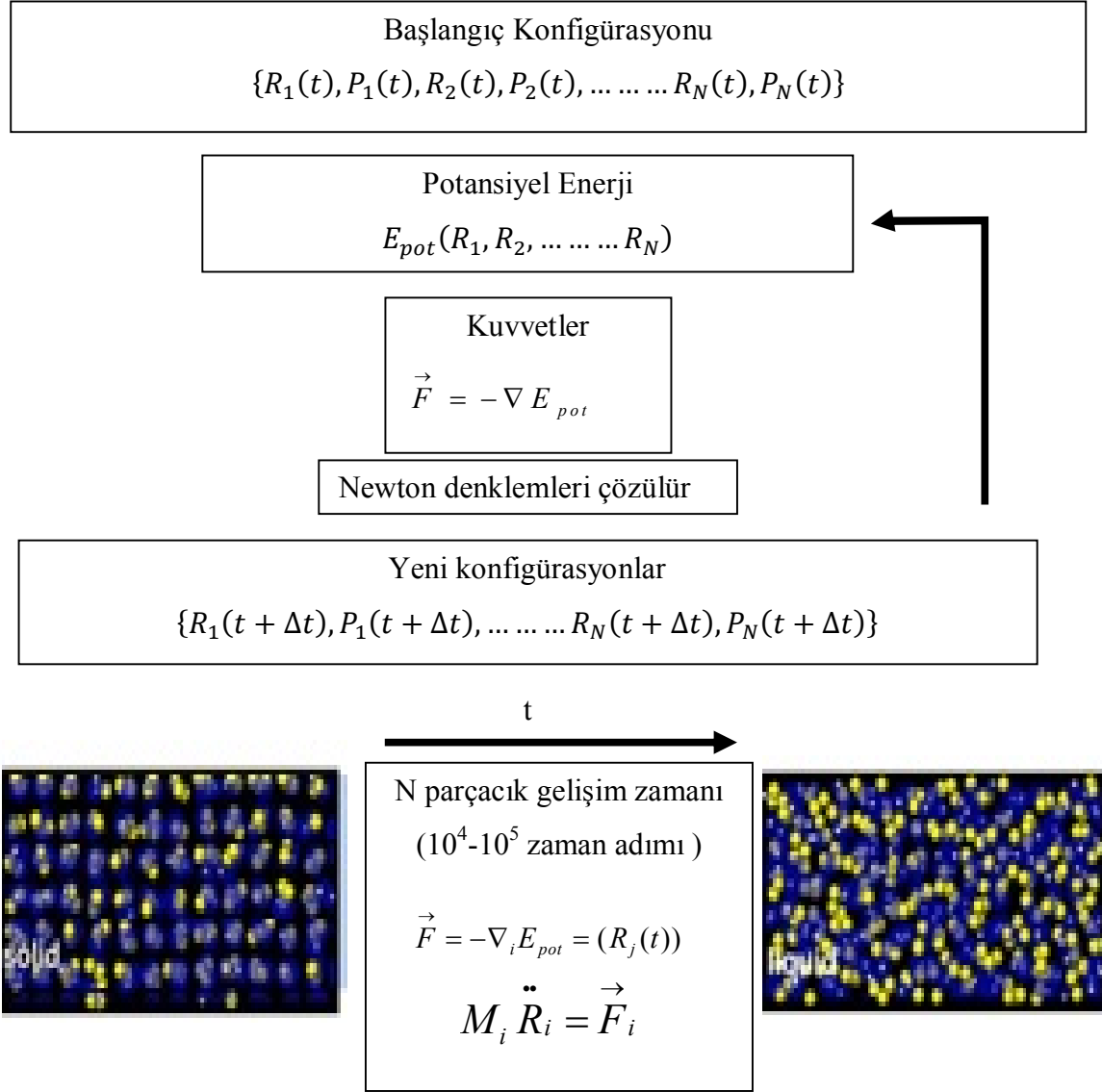
MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON YÖNTEMİ

3.1 Moleküler Dinamik (MD) Hesaplama Yöntemleri

Bazı problemlerin istatistik mekanikte tam çözümleri mümkündür. Fakat bu tür direkt çözümü ulaşılabilen problem sayısı oldukça azdır. Diğer bazı problemlerin tam çözümleri olmasa da yapılacak yaklaşımlarla çözüme ulaşılabılır. Bu tip teorik çözümlerin doğruluğunu ispatlamak ve çalışmaların doğruluğunu ortaya koymak açısından simülasyonun önemi çok büyüktür. Teorik çalışmaları simülasyon çalışmalarıyla test etmek mümkün olduğu gibi tam tersi de yapılabilmektedir. Simülasyon sonuçları teorik sonuçların yanı sıra gerçek deney sonuçları ile de test edilebilir. Bu yapılacak test simülasyona temel olan modelin testidir.

Sonuç olarak eğer model gerçek deneylerle uyumlu sonuçlar verirse daha ileride yapılacak simülasyon çalışmaları, deneysel çalışmalar için yeni sonuçların kavranmasını sağlayacaktır. Yani bilgisayar simülasyonu teori ve deney arasında köprü vazifesi görmektedir.

Bir bilgisayar simülasyonunun ana fikri bir çoklu cisim sistemin konfigürasyonu nümerik hesaplamalarla üretilir ve bu elde edilen konfigürasyonla termodinamik özellikler hesaplanır. Moleküler dinamik metotta klasik mekanik denklemleri çözülür ve her bir parçanın hareketi izlenir. Şekil 3.1’de Klasik MD simülasyonunun şematik akış algoritması verilmektedir.



Şekil 3.1 Klasik MD akış algoritması

Moleküler dinamik (MD) moleküllerin Newton yasalarına uyan faz uzayı izlerini hesaplar. Newton yasalarını kullanılarak hesaplanır. Sistemin tanımlanması Newton denklemlerinin yani bir hamiltonyen veya lagranjiyen'in formüleleştirilmesi ile sistem tanımlanabilir. Moleküler dinamik metodu, hareket denklemini bir bilgisayarda sayısal olarak çözer ve sistemin statik ve dinamik özelliklerini elde eder. Bu sebeple uygun düzeltmeler yaparak denklemleri sayısal çözümler yapmaya hazırlamak gereklidir. Bilgisayarlı hesaplama metodlarının doğasının bir sonucu olarak, diferansiyel operatörlerin sonlu elamanlar yöntemiyle çözülmesinde bazı matematiksel hatalar çözümün içine girecektir. MD metodu, iki genel form içerir Bunlardan biri denge

durumundaki sistem için, diğeri denge durumundan uzak sistem içindir. Örneğin mikrokantonik çerçevede (NVE) denge durumu moleküler dinamiği sabit hacim (V) içindeki sabit sayıdaki (N) molekülden oluşan yalıtılmış bir sisteme uygulanır.

Sistem yalıtılmış olduğundan toplam enerji E sabittir. Dolayısıyla N, V, E termodinamik durum oluşturur. Simülasyonlar boyut olarak kısa mesafeli kuvvetlerle etkileşen parçacıklar sistemini incelemede kullanılırlar. Hız sınırlaması nedeniyle simülasyonlar 100-1000 ps'den daha küçük etkileşim zamanlı çalışmalar yapmaya uygundur. Yani simülasyon pek çok relaksasyon zamanı içereceğinden, maddenin gevşeme zamanı yeterince küçük seçilmelidir.

MD simülasyonu, simülasyon işlemi süresince binlerce veri üretir. Örneğin; 100 atomluk bir moleküler dinamik simülasyon işlemi, her bir integrasyon adımında, 600 değer üretir. İntegrasyon işleminin binlerce adımdan oluştuğu göz önüne alınırsa, öyle bir işlem sonucu oluşan yüksek miktardaki veriyi hesaplamak ya da depolamak kolay değildir.

Faz uzayı izleri, MD simülasyonunun ilk ürünleridir. İzler kinetik teoriye, istatistik mekaniğe ve örneklendirme teorisine başvurularak araştırılır. İzler periyodik sınır koşullarına ve korunum yasalarına uyarlanarak denenirler. Tüm bu sonuçlara moleküler dinamik simülasyonunun temellerini oluşturur.

Kristal yapıdaki 500 bakır atomundan oluşmuş sistem üzerinde Gibson vd' nin [92] yapmış olduğu simülasyon literatüre geçen ilk MD simülasyonu olmuştur. Simülasyonun ilk ve ilkel halinin detaylı atomik inceleme yapılabilmesi Rahman [93], Verlet [94], Andersen [95], Nose [96], Carr – Parrinello [97], Allen – Tildesly [98] Haile [1], Ercolessi [99], Frenkel – Smit [100] gibi pek çok ismin katkıları ile mümkün olabilmıştır. Doğada bulunan maddeler her zaman boşluk ve safsızlık gibi yapısal kusurlara sahiptirler. Bu tip maddeleri modellerken sistemin büyüklüğünü bazen milyon atoma kadar arttırmak gerekmektedir. Bu durum bilgisayar olanaklarımızın çok üzerinde bir kapasiteye gereksinim duymaktaydı. Fakat son 10 yılda çok güçlü paralel hesaplama programlarının iyileştirilmesi ve algoritmalarının geliştirilmesi ile artık hesaplamalarda daha büyük sistemler oluşturmak mümkün olmaktadır.

MD simülasyonunda, klasik mekanikte iyi bilinen Newton hareket denklemi takip edilmektedir. N atomdan oluşan sistemdeki her bir i atomu için \vec{r}_i kartezyen koordinatlarda konum ve \vec{p}_i momentum olmak üzere Newton hareket denklemi;

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{\vec{p}_i}{m_i} \quad (3.1)$$

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = \vec{F}_i \quad (3.2)$$

şeklinde yazılabilir. Burada m_i kütle, ve \vec{F}_i , i atomuna etkiyen kuvvet vektörüdür. Kuvveti $U(r)$ gibi sistemin potansiyel enerji fonksiyonuna bağlı olarak yazmak istersek;

$$m_i \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i = -\nabla_i U(r) \quad (3.3)$$

şeklinde yazarız. Her hangi bir MD simülasyonunda ilk adım sistemdeki atomların konumlarını, kütlelerini, atom tiplerini, atomlararası bağlarını tanımlamaktır. Daha sonra atomik ivmelerin yeni pozisyonlar üzerinden tümlemlenerek yeni kuvvetler türetilir. Verilen başlangıç pozisyonları ve hızları ile sistemin dinamiğinin belirlendiğini düşünebiliriz fakat bu durum zaman adımlarının tümlemlenmesi sırasında oluşan hatalardan dolayı atomların gerçek yörüngelerinden sapmaları sonucunu doğurmaktadır.

Dahası, \vec{F}_i kuvvetleri bir potansiyel fonksiyonunun gradyanı olarak elde edilirken, parçacıkların pozisyonlarına bağlı bu potansiyeli nasıl buluruz sorusuyla karşılaşırız. Bu nedenle simülasyonun gerçekliği şartlar göz önüne alındığında potansiyele bağlıdır.

MD simülasyonlarında kuvvet atomik koordinatlara bağlı olarak potansiyel enerji fonksiyonu U 'nun negatif gradyanı ile bulunmaktadır:

$$\vec{F}_i = -\nabla_i U(r_1, \dots, r_N) \quad (3.4)$$

Sistemi gerçekçi bir şekilde tarif edebilmek için ilk adım analitik bir potansiyel form seçmektir. Potansiyel formları simülasyon amacımıza ve elimizde işlem gücüne

göre iki-cisimli veya çok-cisimli potansiyeller arasından seçilmektedir. Tipik bir potansiyel form fiziksel ve geometrik özellikler gibi birçok fonksiyonu kullanarak oluşturulur. Ayrıca seçilen potansiyel parametrelerinin tartışılan gerçek sisteme benzemesi açısından çok önemlidir. Seçilen potansiyel parametreleri uygunluğu deneyler veya ilk prensip teorisiyle desteklenebilir. Belirli bir atomik konfigürasyon için üretilen bir potansiyel taşınabilirlik ilkesi diğer konfigürasyonlar içinde doğru sonuçlar verebilmelidir.

Atomlar - arası kuvvetler ve dinamik denklemler yeterince iyi tanımlandıktan sonra diğer bir kavramsal problem kendini gösterir: topluluk durumlarından yola çıkılarak makroskobik özellikler nasıl hesaplanabilir? Atomik serbestlik derecesinden başlanarak makroskobik özelliklerin hesaplanması problemi istatistik mekaniğin teorik formalizmi ile çözümü simülasyondan daha önce yapılmıştır. Fiziğin bu dalı sistemin bileşenlerinin faz uzayında mikroskobik özelliklerini, genel termodinamik yasaları çerçevesinde entropi, basınç, iç enerji gibi makroskobik özelliklere bağlar.

Verilen bir t anında sistemi oluşturan parçacıkların hız ve konumlarının seti sistemin konfigürasyonu olarak bilinir. İstatistik mekanik toplam enerji, hacim, sıcaklık gibi sabit termodinamik değişkenler ile uyumlu şartlar altında sistemin farklı konfigürasyonlarının seti olarak bilinen topluluk kavramını kullanır. Bilinen farklı topluluklar arasında bilgisayar simülasyonlarında sıklıkla kullanılanları sabit parçacık (N) sayısı, hacim (V) ve enerjiye (E) sahip mikro-kanonik (NVE) topluluğu, sabit parçacık sayısı, sabit hacim ve sabit sıcaklık (T) şartlarına sahip kanonik (NVT) topluluğu ve sabit parçacık sayısı, sabit basınç (P) ve sabit sıcaklık (T) şartlarına sahip izotermal-izobarik (NPT) topluluğudur.

Hareket denkleminde kullanılan potansiyel enerji fonksiyonlarının karmaşık doğası yüzünden hareket denkleminin analitik çözümünü bulmak oldukça zordur. Bu nedenden dolayı hareket denkleminin sayısal olarak çözülmesine ihtiyaç duyulmuştur. Bu denkleminin sayısal olarak tümlevlenmesi için bir çok algoritma geliştirilmiştir. Bu algoritmalar arasında Verlet [94], Leap-frog Verlet, Hız Verlet (Velocity Verlet) [68] Beeman önerme-düzeltilme (predictor – corrector) [2] tümlevleme yöntemleri moleküler dinamikte en yaygın kullanılan metotlardır. Bu tezde, hareket denklemlerinin çözümü için Leap-frog Verlet algoritması kullanılmıştır.

Leap-frog Verlet Algoritması:

Bu algoritmada parçacıkların r konumlarını hesaplamak için ilk olarak $t+(\Delta t/2)$ anında hızları hesaplanır ve bu hesaplanan hızlardan $t+\Delta t$ zamanındaki konumlar elde edilir. Bu yolla, hızlar konumlardan yarım simülasyon adımı sıçrayarak ve konumlar da benzer şekilde hızlar üzerinden yarım simülasyon adımı sıçrayarak hesaplanmış olur. $t+(\Delta t/2)$ zaman adımındaki hız,

$$v(t + \frac{1}{2} \Delta t) = v(t - \frac{1}{2} \Delta t) + a(t) \quad (3.5)$$

bağıntısından bulunur. Bulunan yeni hızlar

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t + \frac{1}{2} \Delta t) \Delta t \quad (3.6)$$

ifadesinde kullanılarak yeni konumları elde edilir. Bu algoritmada t anındaki hız yarım adım ileride ve gerideki hızların aritmetik ortalaması ile,

$$v(t) = \frac{1}{2} \left[v(t + \frac{1}{2} \Delta t) + v(t - \frac{1}{2} \Delta t) \right] \quad (3.7)$$

hesaplanır. . Leap – frog Verlet algoritmasının Verlet algoritmasına göre hızların açıkça hesaplanabilir olması ve bilgisayar programlamada kolaylık sağlaması gibi üstün bazı avantajları bulunmaktadır.

Periyodik Sınır Koşulları

Bir simülasyon kutusunda zaman sınırlamasına ve hafızaya bağlı olarak örneğin büyüklüğü olabildiğince küçük seçilir. Sonsuz bir sistemde simülasyon yaparken yüzey etkilerini en aza indirmek için periyodik sınır şartları kullanılmıştır. İlgilenilen parçacıklar merkezi hücrede bulunurlar ve bu temel birim her yanından kendisinin periyodik olarak tekrar eden kopyaları ile sarılmıştır. Her bir görüntü hücresi hücre merkezinde olduğu gibi, aynı göreceli konumlarda N tane parçacık içerir. Bir parçacık hücrenin duvarından içeriye girerse veya çıkarsa, karşı hücre duvarından da bir parçacık dışarıya çıkar veya girer. Böylece hücre içindeki parçacık sayısı sürekli olarak sabit kalır. Merkezi hücredeki parçacıklar uygun şekilde ayarlandığında (N tane parçacık sayısının ve hücrenin şeklinin seçimi) periyodik sınır koşullarının uygulanarak, fiziksel sisteme uygun mükemmel bir örgü oluşturur.

3.1.1 GULP MD Simülasyon Programı

Bu tezde klasik MD simülasyon çalışmaları için GULP (Genel Yardımcı Örgü Programı) MD paket programı kullanılmıştır [20].

GULP bulk malzeme içinde izole edilmiş kusur, gaz ve faz kümeleri, 2-D yüzey, 3-D periyodik katıların hesaplamalarını geniş çapta yapmak için yapılan klasik bir simülasyon kodudur.

GULP programı üç boyutlu katılarla ilgili çeşitli özellikleri ifade etmek için dizayn edilmiş ve kuvvet alan metoduna dayanan çeşitli özellikleri hesaplamak için tasarlanmıştır. GULP programı ile ilk önce atomlararası potansiyeli fit yapmak için çalıştırılan programa giriş dosyası oluşturmak hedeflenmiş fakat sonra bu program enerji minimizasyonu, fonon hesaplamaları ve diğer özellikleri hesaplayacak şekilde genişletilmiştir. GULP programı THBREL (METAPOCS), THBFIT, THBPHON, CASCADE VE PARAPOCS kodları ile birbirine benzerdir. GULP programının en önemli farkı en kolay şekilde yapıyı oluşturmak ve asimetrik birimleri dikkate alarak hesaplamaları hızlandırmak için kristal simetri kullanmasıdır. GULP programı CLUSTER olarak adlandırılan ayrı bir programı kapsayarak periyodik olmayan sistemlerin hesaplamalarını gerçekleştirir. GULP'un bu özelliği moleküler kusurlar için kusur enerjilerini hesaplarken çok yararlıdır.

GULP'un ilk versiyonunda katılar , kümeler , gömülü kusurlara odaklanılırken son versiyonda yüzey, yüzeylerarası ve polimerler özellikleri üzerinde durulmuş ve yoğunlaştırılmış faz problemleri modellenmesi geliştirilmiştir.

Bu orijinal kod hem enerji yüzeyleri hem de deneysel data'lara atomlararası potansiyeller fit edilerek yazılmıştır. GULP yaklaşık 435.000 satır program kodu ile çalışır.

GULP hem inorganik ve organik alanları kapsayan potansiyel modelleri kullanarak 2-D ve 3-D sistemler, kümeler ve moleküllerin geometrik optimizasyonu ve moleküler dinamik simülasyonunu yapar. Bu potansiyeller, bağ dereceli ve reaktif kuvvet alanlar ve gömülü atom ve kabuk modeli (metaller için) içerir. Bu potansiyel model yarıiletken yüzeyler üzerinde metalik filmler ve zeolitler gibi farklı yapıların modellenebildiği anlamına gelir.

GULP hemde potansiyellerin geniş aralığı ile yeni kuvvet alanlarını geliştirip fit etmek için yapılmıştır. GULP hemde potansiyellerin 2. ve 3. derece analitik türevler ile doğru titreşim analizinde belirli bir güç ile malzeme özelliği analiz yöntemlerinin en geniş aralığına sahiptir. GULP katalizörlerden akaryakıt, cam ve killere kadar geniş bir malzeme tip aralığı için doğru yapı ve özellikleri kolay ve hızlı bir şekilde oluşturmayı sağlar.

GULP program birçok özelliği hesaplamaktadır aşağıda bunlardan bazıları verilmiştir [20].

Sistem Tipleri

- 0-D (kümeler ve gömülü kusurları)
- 1-D (polimerler)
- 2-D (plaka, yüzeyler, tane sınırları, arayüzler)
- 3-D (bulk malzemeler)

Enerji Minimizasyonu

- Sabit basınç / Sabit hacim / birim hücre / izotropik / ortorombik
- Optik ve termal hesaplamalar
- Harici izotropik ya da anizotropik basınç uygulaması
- Relaxation için serbestlik derecesi kullanım özellikleri
- Newton / Raphson, gradyan veya Rasyonel Fonksiyon optimizasyonlar
- Büyük sistemler için BFGS sınırlı bellek çeşidi
- Analitik birinci türevleri ile serbest enerji minimizasyonu
- Birinci türevleri için ayrışma algoritmaların seçimi
- Enerji yerine gradyan ve kuvvet normunun minimizasyonu
- Tek eksenli gerilme

Kristal Özellikler

- Elastik Özellikler
- Bulk Modülü
- Shear Modülü
- Young's Modülü

- Poisson oranları
- Sıkıştırılabilirlik
- Piezoelektrik stres ve gergilim sabitleri / Statik dielektrik sabitleri / Yüksek frekans dielektrik sabitleri / Frekansa bağlı dielektrik sabitleri
- Statik kırılma indeksleri / Yüksek frekans kırılma indeksleri
- Gerilme Tensörü
- Fonon frekansı / Fonon yoğunluğu
- S / P dalga hızları
- Sıfır noktası titreşimsel enerjiler
- Isı kapasitesi (sabit hacimli)
- Entropi (sabit hacim)
- Helmholtz serbest enerjisi
- Çiftler dağılım fonksiyonu (PDF) hesaplama

Ve bu özelliklerin yanı sıra

- Moleküler Özellikleri
- Kusur Hesaplamaları
- Yüzey Hesaplamalar
- Fit Yapma
- Elektronegatiflik Eşitleme Yöntemi
- Moleküler Dinamik Simülasyon
- Monte Carlo Simülasyon

3.1.2 MD Potansiyel Enerji Fonksiyonları

Potansiyel enerji moleküler dinamik simülasyon hesaplanmasında önemli bir rol oynamaktadır. Çalışmalarda potansiyel fonksiyonun hem doğru sonuçlar üretmesi hem de hızlı çalışma sağlaması istenir. Fakat bilinen iyi modeller uzun süreli hesaplamalar gerektirir. Hızlı çalışan modeller ise nispeten iyi sonuç vermemektedir. Günümüzde halen hızlı ve daha doğru sonuçlar üretecek potansiyel fonksiyonu arayışları sürmektedir.

Atom ve molekül topluluklarında etkileşme potansiyeli, sistemi tam olarak tanımlamak açısından büyük önem taşımaktadır. MD simülasyon çalışmalarında, çalışılan sisteme uygun bir model potansiyelin seçimi oldukça önemlidir. Literatürde bu amaçla kullanılan Buckingham, Gupta, Stilinge-Veber, Tersoff, Lennard-Jones, Mie, Axillord-Teller, Morse ve EAM v.b. gibi pek çok potansiyel enerji fonksiyonlarına rastlamak mümkündür [98].

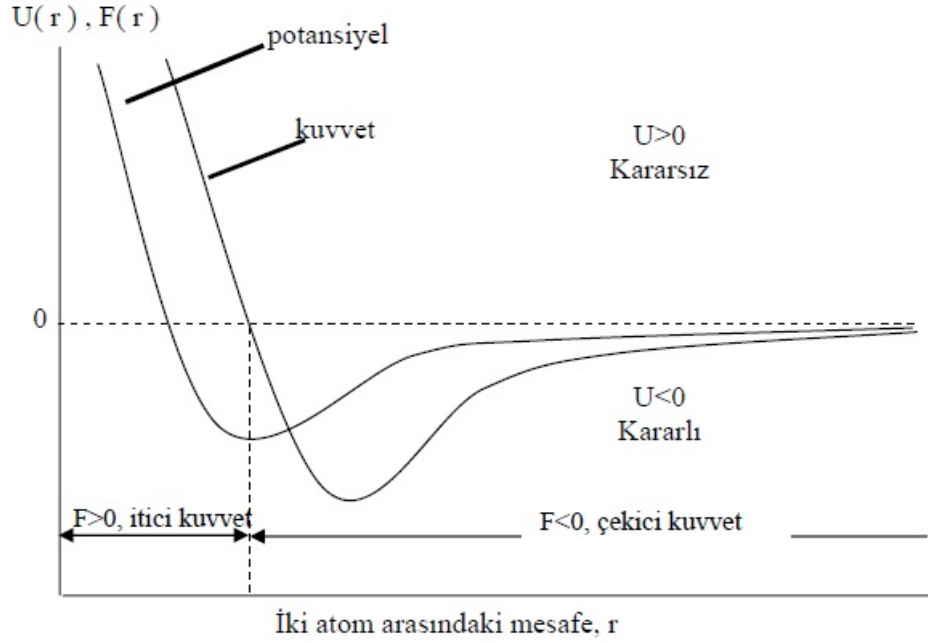
Atomlararası potansiyel; farklı deneysel verilerin 0K (sıfır kelvin) yada oda sıcaklığında fit edilmesi sonucunda bulunur [101].

Coulomb ve Van der Waals etkileşmeleri gibi, sadece nükleer koordinatlar boyunca etkiyen kuvvetler (merkezi etkileşme kuvvetleri) dikkate alınarak yapılan yaklaşımlarda, problemin karmaşık doğasını sadeleştirmiştir. Merkezi olan ve merkezi olmayan etkileşmeler sırasıyla iki cisim etkileşmesi ve çok cisim etkileşmesi şeklinde isimlendirilebilir. Bu etkileşmeleri modellemek için kullanılan matematiksel ifadeler Potansiyel Enerji Fonksiyonu adı verilir [3].

Atomlararası uzaklığın fonksiyonu olarak ortaya konulan potansiyel enerji, moleküler yapının tanımlanması açısından son derece önemlidir. Potansiyel Enerji Fonksiyonunun (PEF) uzaklığa göre ikinci türevi kuvvet sabitini tanımlar.

Potansiyel Enerji Fonksiyonu kullanılarak Hamiltonyen denklemlerinin çözümü ile atom veya moleküler sistemlerin fiziksel özellikleri bulunabilir. $U(r)$ aralarında r kadar uzaklık bulunan iki atomun etkileşme potansiyel enerji fonksiyonudur. Sistemi tarif eden potansiyel enerji fonksiyonu

- 1- $r \rightarrow \infty$ ise $U(r) = 0$
- 2- $r \rightarrow 0$ ise $U(r) = \infty$
- 3- $r = r_0$ ise $U(r) = \min$
şartlarını sağlayacak şekilde seçilmelidir.



Şekil 3.3 İki cisim potansiyeli ve kuvvetin karakteristik eğrilerin şematik gösterimi.

Şekil 3.3'de iki cisim potansiyeli ile kuvvetin atomlararası uzaklığa bağlı değişimi gösterilmiştir. Dengedeki sistem için $\sum F_{(p)} = 0$ olacağından, $\frac{\partial V_{(p)}}{\partial \rho} = 0$ dır. Bu ise potansiyel enerjinin o sistemde en minimum olduğu durumdur. Potansiyel enerjinin minimum olduğu nokta küresel simetrik harekette 0 kararlılık noktasına karşılıktır. Ayrıca, potansiyel enerjinin minimum olduğu nokta, sistemin kristal yapısına ait sabit hacmine de karşılık olduğundan, kristal örgünün örgü parametreleri de elde edilebilir. Bu örgü parametresi ile deneysel örgü parametresi birbirine ne kadar yakın ise kullanılan metodun da aynı oranda güvenilir olduğu ifade edilir. Tüm merkezi etkileşmeler için potansiyel eğrileri bir noktadan döner. Enerji belli oranda yükselir ve tekrar bir minimumdan geçmek üzere azalmaya baslar ki, ikinci minimumda sistem farklı bir kristal yapıya geçmiştir. Her iki minimum noktaları enerji ve hacim karşılıkları birbirlerinden farklıdır [102]. Bir kristaldeki atomları bir arada tutan bağ kuvvetleri; iyonik, kovalent, metalik veya Van Der Walls türündedir. Bu bağ kuvvetlerinin hepsi, atomlar veya iyonlar arasındaki uzun mesafeli elektrostatik çekim kuvvetlerinden oluşurlar. Kristaldeki elektron bulutlarının üst üste gelmemesini, kısa mesafeli itici bulutlar sağlar. İki atom merkezini arasındaki doğal r_0 mesafesi için bu kuvvetler

birbirlerini dengeler ve net kuvvet sıfır olur. Net kuvvet, potansiyel enerjinin negatif gradyentidir, zor etkisinin olmadığı durumda $r=r_0$ 'dır.

İkili-etkileşim potansiyel fonksiyonlarının uygulanabildiği alanlardan birisi de kristallerin kararlılığının araştırılmasıdır. Kristal örgünün kararlı olup olmadığı Born'un kararlılık kriterine göre incelenebilmektedir. İkili-etkileşimlerin oluşturduğu merkezi kuvvetler için Born, yüzey merkezli kübik kristallerin tamamen kararlı ve basit kübik örgülerin kararsız olduğunu göstermiştir [103].

İkili etkileşimleri tanımlamak için; Lennard-Jones (LJ), Mei, Morse, Born-Mayer veya Buckingham gibi fonksiyonlar kullanılmaktadır [104]. GULP programında içinde MD simülasyon metodunda kullanılan çiftler potansiyeller verilmiştir.

- *Coloumb etkileşmesi*

İyonik metaller düşünüldüğünde, Coloumb etkileşmesi baskın bir terimdir toplam enerjinin 90% 'nı oluşturur. Basit bir formu aşağıdaki denklemde verilmiştir.

$$U_{ij}^{Coloumb}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.8)$$

Coloumb etkileşmesi periyodik sistemleri değerlendirmek için en karmaşık olanıdır. (Atomik birimler kullanılır, $4\pi\epsilon_0$ faktörü göz ardı edilir.)

Coloumb etkileşmesi yakınsak seri ile verilir. Bazı ek koşullar belirtilmedikçe Coloum enerjisi sonsuz 3-D malzeme için kötü tanımlanmış olur. Bunun sebebi iyonlara arası etkileşme r , ters orantılı olarak azalır. Fakat iyon etkileşimlerin sayısı kürenin yüzey alanı $4\pi r^2$ ile artar. Sonuç olarak etkileşimlerin enerji yoğunluğu uzaklık ile artar. Evjen [105] tarafından önerilen problemin tek çözümü atomları nötr yük üzerinde toplamaktır. Bununla birlikte 3-D malzemeler için bugüne kadar kullanılan en yaygın kullanılan yaklaşım Ewald [106] yöntemidir. Nötr yük ve sıfır dipol moment koşulu, iyi tanımlanmış sınırdaki yakınsak seri elde etmek için uygulanmıştır. Coloumb teriminin gelişimini hızlandırmak için Laplace dönüşümü ele alınıp iki kısma ayrılmıştır birinci kısım gerçek alan içinde yakınsaktır ikincisi ters uzayda bozunmadır. Kavramsal olarak bu yaklaşım, her bir iyon merkezine Gaussian yük dağılımı eklenerek ve çıkarılarak düşünülebilir. Gerçek ve ters uzay için ifadelerin sonuçları ele alınarak aşağıda her bir iyonun enerjisi verilmiştir.

$$U^{gerçek} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\eta^{\frac{1}{2}} r_{ij}) \quad (3.9)$$

$$U^{ters} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_G \frac{4\pi}{V} q_i q_j \exp(iG \cdot r_{ij}) \frac{\exp(-\frac{G^2}{4\eta})}{G^2} \quad (3.10)$$

$$U^{\ddot{z}} = -\sum_{i=1}^N q_i^2 \left(\frac{n}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.11)$$

$$U^{elektrostatik} = U^{gerçek} + U^{ters} + U^{\ddot{z}} \quad (3.12)$$

Burada q_i iyon yükü, G ters örgü vektörü (özel durumlarda $G=0$), V birim hücre hacmi ve h ise gerçek uzay ile ters uzay arasında iş bölümünü kontrol eden bir parametredir. Ters uzay terimi, atom çiftleri üzerinde iki cisim etkileşmesi olarak yazılır. Daha verimli değerlendirilmesi için yükler üzerinde tek bir toplam tekrar yazılabilir.

Enerji, koordinasyon kabukları halinde bulunan iyonlar veya bağlı olan atomlararasıda ki etkileşmeyi temsil eder. İyonik durumlar için itici potansiyel genellikle yeterli olmakta ve en yaygın seçeneği eksponensiyel formu yada mesafe ile ters orantılı pozitif terimdir. Buna örnek, Lennard –Jones potansiyelinin C_6 çekici terimi ile birleştirilen Buckingham potansiyelidir. Buckingham potansiyeli, Pauli prensibi nedeniyle uygun uzaklıklarda üstel bir form alan üst üste elektron yoğunlukları arasında itme formudur [107].

$$U_{ij}^{Buckingham}(r_{ij}) = A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C_6}{r_{ij}^6} \quad (3.13)$$

$$U_{ij}^{Lennard-Jones}(r_{ij}) = \frac{C_m}{r_{ij}^m} - \frac{C_6}{r_{ij}^6} \quad (3.14)$$

Tablo 3.1’de GULP programında kullanılan iki cisim atomlararası potansiyeller verilmiştir [20].

Tablo 3.1 GULP programında kullanılan iki-cisimli atomlararası potansiyeller

Potansiyel	Fonksiyon Formu
Buckingham	$A \exp\left(\frac{r}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6}$
Lennard- Jones	$\frac{A}{r^m} - \frac{B}{r^n}$
Morse	$D_e \left[(1 - \exp(-a(r - r_{0d})))^2 - 1 \right]$
Coloumb	$-\frac{q_i q_j}{r}$
Stilinger –Weber	$A \exp\left(\frac{\rho}{r - r_{kesim}}\right) \left(\frac{B}{r^4} - 1\right)$

3.1.3 MD Simülasyon Parçacık Toplulukları

Bu tezde MD simülasyon hesaplamalarında NPT (sabit atom sayısı, sabit basınç, sabit hacim) kanonik topluluğu kullanılmıştır.

NPT Kanonik Topluluğu:

Nosé [108] sistemin sıcaklığını sabit tutmak üzere, termal ısı deposunun yerini tutacak başka bir serbestlik derecesi ekleyerek, eşsıcaklıklı-eşbasıncılı bir başka topluluk oluşturmuştur. NPT olarak kısaca isimlendirilen bu topluluk, aslında Andersen 'in [95] NVT topluluğunun uzantısıdır. Genel işleyişi, enerjinin ısı deposundan ona değme durumunda olan sisteme doğru akması kabulüne dayalıdır.

NPT topluluğun $(\vec{q}_i, \vec{p}_i, s, V, t')$ sanal değişkenleri ile $(\vec{q}'_i, \vec{p}'_i, s, V, t')$ gerçek değişkenler arasında koordinat ölçeklemesi ile ifade edilen

$$\vec{q}'_i = V^{1/3} \vec{q}_i \quad (3.15)$$

$$\vec{p}'_i = \frac{\vec{p}_i}{V^{1/3}} \quad (3.16)$$

$$t' = \int_0^t \frac{dt}{s} \quad (3.17)$$

şeklinde ilişki bulunmaktadır. Burada “s” dış sistemin serbestlik enerjisi ve q'_i bileşenleri [0,1] aralığında ölçeklenmiştir. Genişletilmiş sistemin hamiltonyeni,

$$H = \sum \frac{p_i^2}{2m_i V^{2/3} s^2} + \phi(V^{-1/3} q) + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_B T \ln(s) + \frac{p_v^2}{2M} + P_{ex} V \quad (3.18)$$

şeklinde dir. Burada p_v V nin eşlenik momentum, M hacim hareketi için bir kütle ve P_{ex} uygulanan dış basınçtır. Daha ayrıntılı bilgi [109] kaynağında verilmektedir.

3.1.4 MD yapı optimizasyonu

Bir sistemin iç enerjisini belirledikten sonra yapılacak ilk şey mevcut malzeme için minimum enerji yapısını bulmaktır. Başlangıç noktalarına yakın olan küresel potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bir yerel minimum olacaktır. Küresel minimum enerjii bulmak zor bir iştir ve başarı garantisi yoktur. Birkaç küresel minimum enerji arayış yaklaşımları vardır bunlar moleküler dinamik ve Monte Carlo metodunu simüle etmektir . GULP programında yerel minimum arayışına odaklanılmıştır.

Konfigürasyon alanında verilen herhangi bir noktada, iç enerji Taylor serisi olarak açılır.

$$U(x + \delta x) = U(x) + \frac{\partial U}{\partial x} \delta x + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} (\delta x)^2 + \dots \quad (3.19)$$

Burada birinci türevler toplu olarak g gradyan vektörü olarak yazıldı ikinci türev matrisleri H, Hessian matris olarak ifade edildi. Bu açılım birinci ve ikinci dereceden kesildi çünkü minimum enerji konfigürasyonu için sistem harmonik davranacaktır. Açılım birinci derecede kesilirse, minimum enerji birinci türevler ve enerji hesaplamaları gerektirir ve hareket yönünü belirler. Bu işlem sonra yakınsamaya dek tekrar eder. Fakat enerji hiper yüzeyi ihmal edilir ve önceden elde edilen tüm bilgiler yetersiz bir strateji olarak bilinir. Sonuç olarak eşlenik gradyan algoritması daha çok verimlidir. İkinci dereceden enerji yüzeyi için, bu değişkenlerin sayısı N , eşit bir dizi adım içinde minimuma yaklaşır.

3.2 MD ile Hesaplanan Yapısal ve Termodinamik Özellikler

Başarı ile tamamlanmış her simülasyon sistemin mikroskopik özelliklerini hesaplamada kullanılacak olan bazı yapısal, termodinamik ve dinamik büyüklükler hesaplanması istenilen tüm bilgilerin anlık değerlerini, parçacık konumlarının, hızlarının ve parçacığa etkiyen kuvvetlerin zamana bağlılığını da içermekte olan bu bilgi zaman korelasyon fonksiyonlarının bulunmasında kullanılabilir.

Elastik Sabitler:

Katıların elastik sabitleri, kristalin mekaniksel ve dinamiksel davranışları arasında bağlantı kurar, malzemenin sertlik ve kararlılığı hakkında da bilgi verir, katıdaki kuvvetlerin doğası hakkında önemli bilgiler verir. bir potansiyelin güvenilirliğinin testi için elastik sabitlerinin teorik ve deneysel değerlerinin karşılaştırılması önemlidir. Bu yüzden hesaplanan elastik sabitlerinin doğruluğu mevcut metodun doğruluğu için de önemli bir kriterdir

Bulk Modülü :

Bulk modülü, bir malzemenin hidrostatik basınç altında sıkıştırılması halinde onun hacminde oluşacak değişime karşı gösterdiği direnci tanımlayan bir özelliktir. Baska bir deyişle bir deformasyon oluşturmak için gerekli enerjinin bir ölçüsüdür. Bu nedenle hem teorik hem de deneysel açıdan, bir malzemenin (özellikle kübik kristallerin) sertliğini temsil eden yegane malzeme özelliği sayılır. Bir katı maddenin bulk modülü,

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{X} \quad (3.20)$$

ifadesi ile tanımlanır. Burada X sıkıştırılabilirliktir. Mutlak sıfırda entropi sabit olduğundan ve

$$\partial\phi = -P\partial V \quad (3.21)$$

termodinamik eşitliğinden yararlanarak

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{\partial^2 \phi}{\partial V^2} \quad (3.22)$$

$$B = V \frac{\partial^2 \phi}{\partial V^2} \quad (3.23)$$

elde edilir. Bulk modülü, kristal yapının sertliği ile doğrudan ilişkili olduğu için basınç ile değişimi önemlidir. Bulk modülünün basınç ile değişimi hacme (V) bağlı olarak,

$$\left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial V}{\partial P} \frac{\partial B}{\partial V} \quad (3.24)$$

şeklinde yazılabilir.

$$\varepsilon(\gamma_1, \gamma_1, \gamma_1, 0, 0, 0) \quad (3.25)$$

şeklinde bir zorlanma seçilirse, o zaman birim hücre başına enerji artışı Hooke yasasına göre;

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^6 \sum_{\beta=1}^6 c_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha} \varepsilon_{\beta} = \frac{3}{2} \gamma_1^2 (c_{11} + 2c_{12}) \quad (3.26)$$

olarak verilir [110]. Burada C_{11} ve C_{12} elastik sabitler olup, U 'nun γ_1 'e göre ikinci türevi alınır;

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \gamma_1^2} = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} = B \quad (3.27)$$

elde edilir; burada $B = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3}$ bulk modülüdür.

Bulk modülü katıların hal-denklemini (EOS) için de önemli bir parametredir. Bunun için incelenen yapı optimize edilir ve farklı hacimlere karşı gelen toplam enerji değerleri hesaplanır. Hesaplanan toplam enerji ve hacim değerleri Murnaghan hal denklemine fit edilir [111]. Elde edilen hacim-enerji eğrisinin minimumu teorik örgü sabitini verir. Ayrıca Bulk modülü ve Bulk modülünün birinci türevi hesaplanır. Birch-Murnaghan [112] hal denkleminin analitik bir ifadesi

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (3.28)$$

şeklindedir. Burada B bulk modülü, B' bulk modülünün birinci türevi, X ise $\left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3}$ olarak alınır.

Erime Süreci:

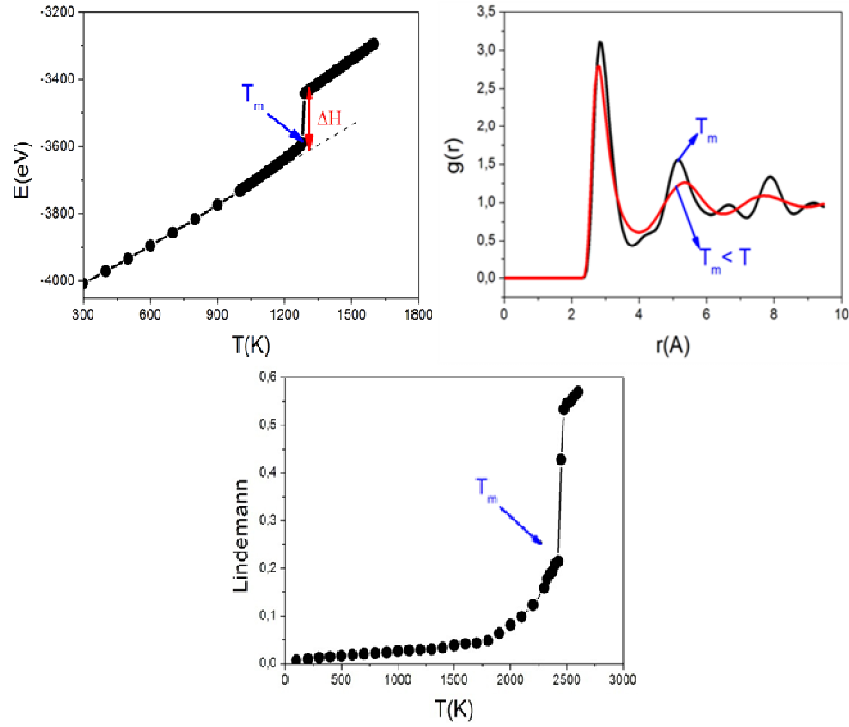
Neredeyse yüz yıldır teorik olarak çalışılan erime süreci halen tam olarak anlaşılammıştır. Katı kristallerin nasıl ve neden eridiğini erime sıcaklığını neyin belirlediğini anlamak önemlidir. Erimenin belirlenmesi için çok sayıda kriter vardır. 1910 Lindemann [113] ve 1939 Born [114] kriterleri literatürde en fazla atıf alan iki kriterdir. P basıncındaki erime sıcaklığı T_e katı Gibbs serbestlik enerjisinin ve sıvı serbestlik enerjisinin eşit olması şartı ile belirlenir.

$$G_{katı}(P, T_e) = G_{sıvı}(P, T_e) \quad (3.29)$$

$$\Delta S_e = R \ln \left(\frac{W_s}{W_k} \right) \quad (3.30)$$

Burada ΔS_e iki faz arasındaki entropi farkı, R gaz sabiti, W_s ve W_k ise herhangi bir andaki toplam enerjiyi gösteren olası tüm konfigürasyonlardır. $W_s \geq W_k$ olduğunda ΔS_e pozitif olmakta ve sıvı faz daha rastgele (düzensiz) yapıyı işaret etmektedir.

Bu tezde malzemelerin erime noktası enerji eğrisinin katı fazdan sıvı faza geçerken gösterdiği gizli ısı emilimine karşılık gelen sıçramanın gerçekleştiği sıcaklık



Şekil 3.4 MD Simülasyon örneklerinde erime noktasının, değişik fiziksel büyüklüklerden belirlenmesi

olarak alınmıştır Şekil 3.4'te gösterilen enerji eğrisinde gözlenen sıçramaya karşılık gelen sıcaklığın erime noktasına karşılık geldiğini deneyebilmek için bu sıcaklık değerinde enerjinin sıcaklık ile değişimi, radyal dağılım fonksiyonu, lindemann endeksi gibi katı fazdan sıvı faza geçişin gözlenebildiği fiziksel ölçütlerin karakteristik davranışları incelenmiştir Şekil 3.4'te T_m ile gösterilen erime noktasında sırasıyla $g(r)$ radyal dağılım fonksiyonunun, ve Lindemann endeksinin karakteristik davranışları sistemin tamamen eriyip sıvı olduğunu göstermemekle beraber tamda ideal bir katı karakteristiği sergilememektedir. Fakat T_m sıcaklığından bir sonraki T sıcaklık değerinde ise bu fiziksel ölçütlerin tamamı sıvı karakteristiği göstermektedir. Bu durum T_m noktasında sistemin erimeye başladığı fakat tamamen erimediğini yani sistemin bu sıcaklık değerinde hem katı hem de sıvı fazı birlikte barındırdığını açıkça göstermektedir.

Lindemann Erime Kriteri:

Hacimsel sistemlerin erimesini açıklayan ilk teori Lindemann [113] tarafından sunulmuştur. Bu teoride Lindemann atomların titreşimlerini bir kriter olarak kullanmıştır. Hacimsel sistemin sıcaklığı arttıkça termal titreşimlerde artar bunun sonucu olarak atomlar en yakın komşularının alanlarını da işgal etmeye başlarlar. Lindemann'a göre bu durum (karışıklık, bozulma) ortalama karekök titreşimlerinin genliğinin en yakın komşu uzaklığının onda birini aştığında oluşan durum erime olarak tanımlanabilir.

Lindeman endeksi;

$$\delta = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle_t - \langle r_{ij} \rangle_t^2}}{\langle r_{ij} \rangle_t} \quad (3.31)$$

şeklindedir. Burada r_{ij} , i ve j atomları arasındaki uzaklığı, N atom sayısı, $\langle \rangle$ ise zaman ortalamasını göstermektedir.

Özgül Isı:

Özgül ısı sıvıların termodinamik ve dinamik davranışlarını anlamada önemli rol oynar. Özellikle aşırı soğutulmuş sıvılar olmak üzere MD simülasyonlarında çokça incelenmektedir. Simüle edilen sistem saf metal veya ikili ve üçlü alaşımları içerebilir. Genel olarak özgül ısının hesaplanmasında iki metot kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi enerji dalgalanmalarının istatistiksel ortalamasıdır [98]. Özgül ısının ifadesi simülasyonda kullanılan topluluğa bağlıdır. NVT kanonik topluluğunda sabit hacimli özgül ısı

$$C_V = \frac{N}{k_B T} \langle \delta E^2 \rangle \quad (3.32)$$

bağıntısı ile tanımlanır. Burada $\langle \delta E^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$, N sistemdeki atomların sayısıdır. NVE mikrokronik toplulukta ise $\langle \delta E^2 \rangle = 0$ ' dir. Bu durumda dikkate alınması gereken E_k kinetik enerji veya E_u potansiyel enerji dalgalanmalarıdır. Bu durumda özgül ısı

$$C_V = \frac{3k_B}{2} \left(1 - \frac{2N \langle \delta E_k^2 \rangle}{3(k_B T)^2} \right)^{-1} \quad (3.33)$$

olarak tanımlanabilir

Bu metot gaz gibi geniş hacimli simülasyon sistemleri ve basit etkileşmeler gerektirmektedir. İkinci metot ise termodinamik bir fonksiyonun türevidir. Sabit basınçtaki özgül ısı

$$C_p = \left(\frac{dH(T)}{dT} \right)_p \quad (3.34)$$

şeklinde entalpinin diferansiyeli olarak yazılır. Burada entalpi $H(T)=E+PV$ MD simülasyonlarında kolayca hesaplanır. Bu metot MD simülasyonlarında özgül ısıyı hesaplamada en çok tercih edilenidir.

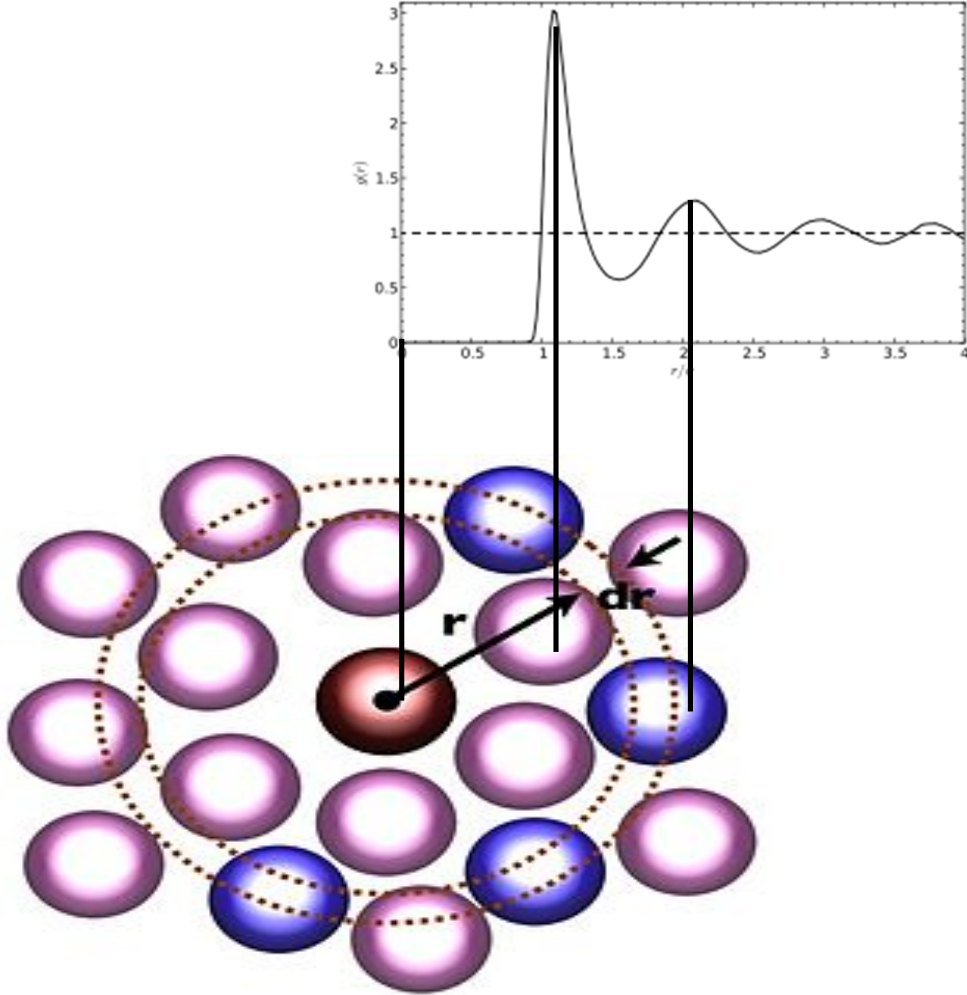
Radyal Dağılım Fonksiyonu:

Nanomateriyallerin ve bulk sistemlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan en önemli fonksiyonlardan biri RDF, $g(r)$, radyal dağılım fonksiyonudur. Bu fonksiyon, verilen bir parçacıktan uzakta bir başka parçacığın bulunma olasılığını verir.

Referans noktası olarak seçilen r kadar uzakta Δr kalınlığında küresel bir hacim elemanı içindeki parçacık sayısı $n(r)$ ile gösterilmek üzere, $g(r)$ radyal dağılım fonksiyonu

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \frac{\sum_i n_i(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (3.35)$$

şeklinde tanımlanır.



Şekil 3.5 En yakın komşu atomlar ve radyal dağılım fonksiyonu arasındaki bağlantının şematik gösterimi.

Çiftler dağılım fonksiyonunun literatürde çok sayıda farklı formları mevcuttur. Keen bunu üzerine kapsamlı bir analiz yaptı. Korelasyon fonksiyonunun üç gerçek ana uzayı, $G(r)$, $D(r)$ ve $T(r)$ amaçlara bağlı olarak değişkenlerdir. Çok büyük r 'de r ölçek olarak $T(r)$, fit pikleri için sık sık kullanılır ve düşük r 'lerde yapısal detayları analiz yapar. $D(r)$, $T(r)$ 'ye benzerdir fakat r ölçekleme terimi çıkarılmıştır ve yüksek r yapısal detaylar için koorelasyon fonksiyon seçimi yapar. $G(r)$ düşük r piklerinde kullanılır.

Bu aynen PDFFIT programında kullanılır. Bu gerçek uzay koorelasyon fonksiyonu yüksek r’de ρ_0 eğilimindedir.

PDFFIT program radial dağılım fonksiyonu olarak çıktı verir hemde çiftler dağılım fonksiyonu olarak bilinir birimi 1/alandır. G^{PDF} tekrar aşağıdaki şekilde yazılır.

$$\rho_0 = \frac{n}{V_{\text{birim hacim}}}, \text{ ortalama yoğunluk sayısı (birimi 1/hacim). Yoğunluk sayısı}$$

etrafında ρ^{PDF} salınım yaparken , $G^{PDF}(r)$ sıfır etrafında salınım yapar. Bu toplam radial dağılım fonksiyonuna dönüşür birimi alandır. r , minimum çiftler arası uzaydan küçük olduğu durumda, bu fonksiyon $-(\sum_{i=1}^n c_i b_i)^2$ eğilimindedir ve yüksek r ’de ∞ olur.

$$G(r) = \frac{G^{PDF}(r)(\sum_{i=1}^n c_i b_i)^2}{4\pi r \rho} \quad (3.36)$$

$G(r)$, birimi ($1 \times 10^{-8} \text{A}^2$)olarak ifade edilir, fakat GULP çıktısında diğer koorelasyon fonksiyonları ile uyumlu olması için birim A^2 olmalıdır .

$$D(r) = 4\pi r \rho_0 G(r) \quad (3.37)$$

$$D(r) = G^{PDF}(r) \left(\sum_{i=1}^n c_i b_i \right)^2 \quad (3.38)$$

$$T(r) = D(r) + 4\pi r \rho_0 \left(\sum_{i=1}^n c_i b_i \right)^2 \quad (3.39)$$

$$T(r) = G^{PDF}(r) + 4\pi r \rho_0 \left(\sum_{i=1}^n c_i b_i \right)^2 \quad (3.40)$$

D (r) ve T(r)’nin birimi 1/uzunluktur [20].

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 CaTe, SrTe, BaTe sistemleri için Atomlararası Çiftler Potansiyelleri

Bu bölümde CaTe, SrTe ve BaTe ikili alaşımları için tezin 2. Bölümünde ayrıntılı olarak verilen BM tipi atomlararası etkileşme potansiyellerinin modellenmesi sunulmaktadır. Bu kısımda, BM tipi Model Potansiyeli I olarak adlandırılan Kholiya Verma [75] tarafından önerilen ve BM tipi Model Potansiyeli II olarak adlandırılan Mathur vd [76] tarafından önerilen potansiyel fonksiyonları incelenmiştir.

4.1.1 CaTe, SrTe, BaTe sistemleri için BM tipi Model Potansiyeli I'in modellenmesi

Kholiya-Verma tarafından CaTe, SrTe ve BaTe için B1 fazında en yakın üçüncü komşulara kadar göz önüne alınan potansiyel aşağıda verilmiştir.

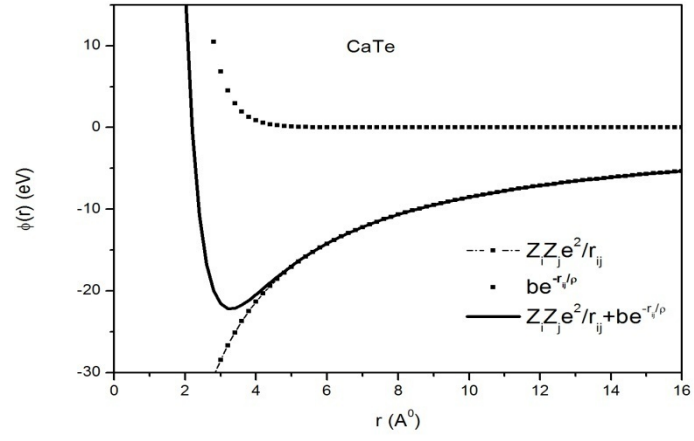
$$\phi_{B1}(r) = -\left(\frac{\alpha_M Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right) + 6b_{B1} \exp\left(\frac{-r}{\rho_{B1}}\right) + 12b_{B1} \exp\left(\frac{-\sqrt{2}r}{\rho_{B1}}\right) + 8b_{B1} \exp\left(\frac{-\sqrt{3}r}{\rho_{B1}}\right) \quad (4.1)$$

Kholiya-Verma tarafından CaTe, SrTe ve BaTe için verilen b ve ρ potansiyel parametreleri [75,80,81] tablo 4.1' de listelenmektedir. Tablo 4. 1' de verilen Z_i ve Z_j değerleri ise bu çalışmada GULP programı kullanılarak sistemin örgü parametresini, en iyi veren değerler olarak alınmıştır.

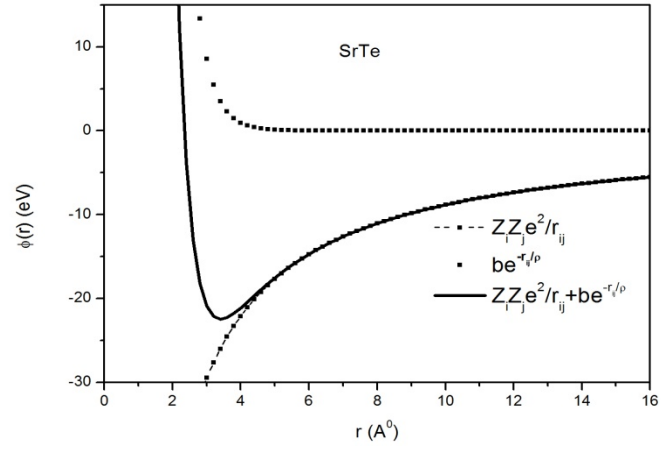
Tablo 4.1 Model potansiyeli I parametreleri.

Sistem	b (eV)	Z_i	Z_j	ρ (Å)
CaTe	383.4269	1.8420	-1.8420	0.5025
SrTe	708.5147	1.8749	-1.8749	0.4729
BaTe	380.7923	1.8700	-1.8700	0.5443

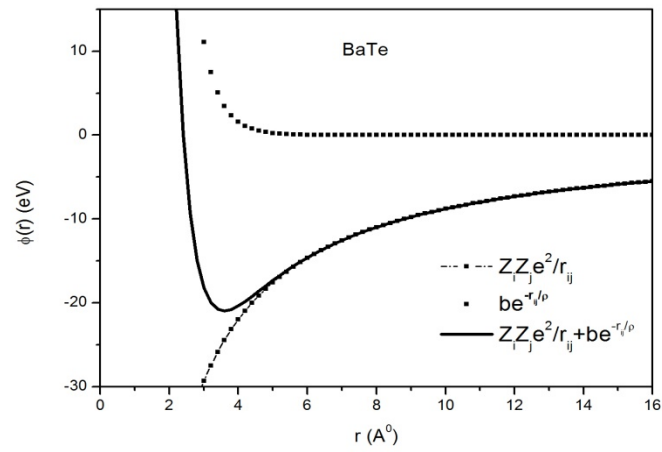
CaTe, SrTe ve BaTe için Tablo 4.1’ de verilen parametre seti kullanılarak hesaplanan potansiyel fonksiyonları Şekil 4.1-3’ de sırasıyla gösterilmektedir. Her bir sistem için potansiyel fonksiyonları itici terim, çekici terim ve toplam potansiyel olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır.



Şekil 4.1 CaTe için Model potansiyeli I



Şekil 4.2 SrTe için Model potansiyeli I



Şekil 4.3 BaTe için Model potansiyeli I.

Her üç sistem için de toplam potansiyel enerjiye en büyük katkının çekici terim Coulomb potansiyelinden geldiği açıkça görülmektedir .Potansiyel enerjinin itici kısmının kısa mesafe (0-3 Å) daha kuvvetli olduğu, uzun mesafelerde ise çekici kısmın daha etkin olduğu görülmektedir.

Tablo 4.2 Model potansiyeli I kullanılarak hesaplanan ϕ_{\min} ve r_{\min}

Sistem	ϕ_{\min} (r_{\min}) (eV)	r_{\min} (Å)
CaTe	-22.35	3.17
SrTe	-22.69	3.34
BaTe	-21.12	3.55

4.1.2 CaTe, SrTe, BaTe sistemleri için BM tipi Model Potansiyeli II'nin modellenmesi

Mathur ve arkadaşları [88] tarafından CaTe, SrTe ve BaTe için hesaplanan α , r_0 ve ρ potansiyel parametreleri [76,88] tablo 4.3' de verilmektedir. Tablo 4.3' de verilen Z ve A potansiyel parametreleri aşağıda verilen parametrizasyon yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır.

Mathur ve vd. tarafından verilen C_{11} ve C_{44} elastik sabitleri ile Z değeri arasındaki bağıntı,

$$C_{11} = C_{44} = 3(3.14 - \alpha) \frac{Z^2 e^2}{12r_0^4} \quad (4.2)$$

Denklem (4.2) kullanılarak Z değeri hesaplanmış olup CaTe, SrTe ve BaTe için Tablo

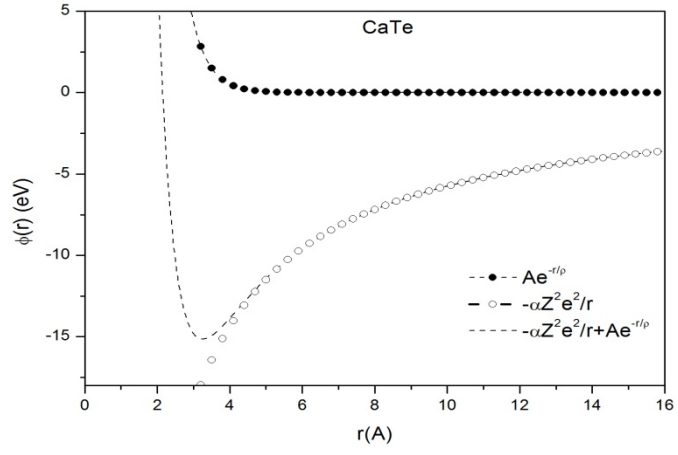
4.3' de listelenmiştir. A potansiyel parametresi ise $\left[\frac{d\phi(r)}{dr} \right]_{r=r_0} = 0$ ifadesinden elde

edilmiştir. CaTe, SrTe ve BaTe için Tablo 4.3' de verilmektedir.

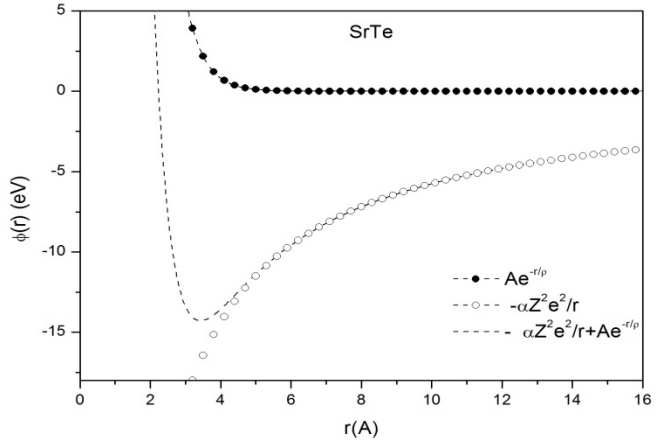
Tablo 4.3 Model potansiyeli II parametreleri.

Sistem	A (eV)	Z	α	r_0 (Å)	ρ (Å)
CaTe	2621.277	1.5117	1.7476	3.179	0.468
SrTe	2005.352	1.5125	1.7476	3.331	0.513
BaTe	3284.025	1.5132	1.7476	3.500	0.493

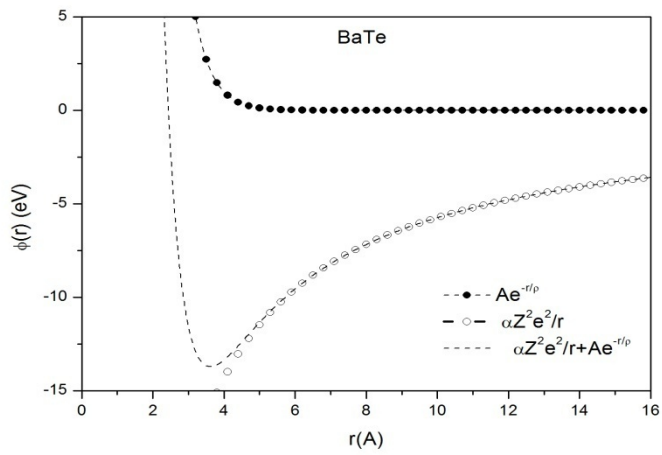
Tablo 4.3’de verilen parametre seti kullanılarak CaTe, SrTe ve BaTe için hesaplanan potansiyel enerji Şekil 4.4-6’ da sırasıyla gösterilmektedir. Her bir sistem için potansiyel enerji itici terim, çekici terim ve toplam terim olmak üzere üç kısım olarak verilmektedir.



Şekil 4.4 CaTe için Model potansiyeli II



Şekil 4.5 SrTe için Model potansiyeli II



Şekil 4.6 BaTe için Model potansiyeli II

CaTe, SrTe ve BaTe sistemlerinin her biri içinde de toplam potansiyel enerjiye en büyük katkı model potansiyeli I olduğu gibi çekici terim Coulomb potansiyelinden gelmektedir. Potansiyel enerjinin itici kısmının kısa mesafe (0-3Å) daha kuvvetli olduğu, uzun mesafelerde ise çekici kısmın daha etkin olduğu görülmektedir.

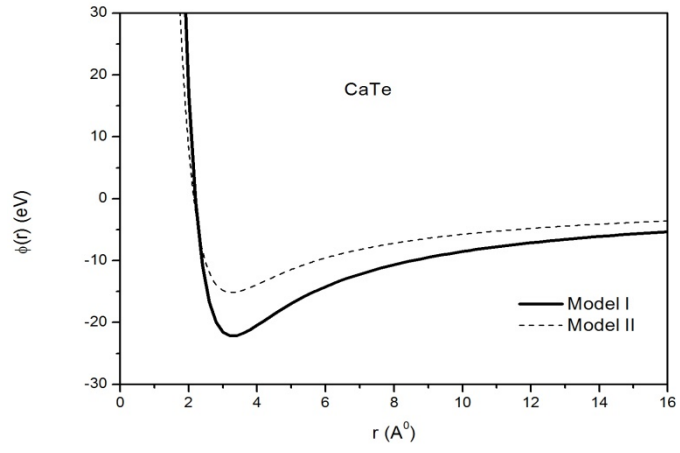
Tablo 4.4 Model potansiyeli II kullanılarak hesaplanan ϕ_{\min} ve r_{\min}

Sistem	ϕ_{\min} (r_{\min}) (eV)	r_{\min} (Å)
CaTe	-15.133	3.250
SrTe	-14.271	3.450
BaTe	-13.697	3.600

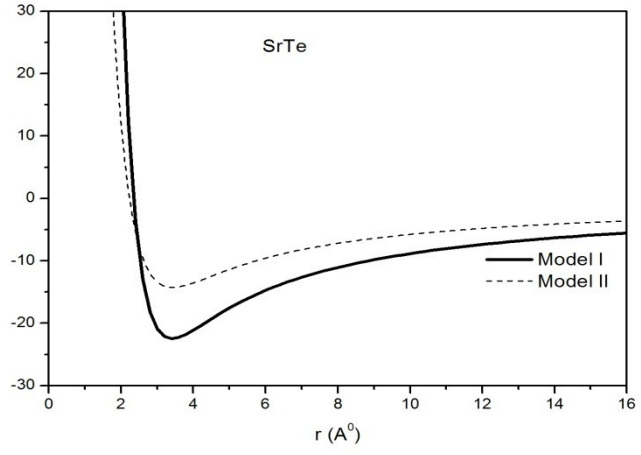
4.1.3 CaTe, SrTe, BaTe sistemleri için Modellenen BM tipi Potansiyellerin Karşılaştırılması

Bu kısımda BM tipi Model Potansiyellerinin her bir sistem için hesaplanan potansiyel enerji fonksiyonlarının karşılaştırılması verilmektedir. Bu şekillerden her bir sistem için modellenen BM tipi Model Potansiyeli I'in Model Potansiyeli II'den daha minimum değerler aldığı görülmektedir. Bu nedenledir ki; MD simülasyonu ile parametrize edilmiştir. Potansiyel fonksiyonları arasındaki fark kısa menzilli için birbirine yakın iken uzun menzilde etkileşimler birbirinden farklı değer almaktadır.

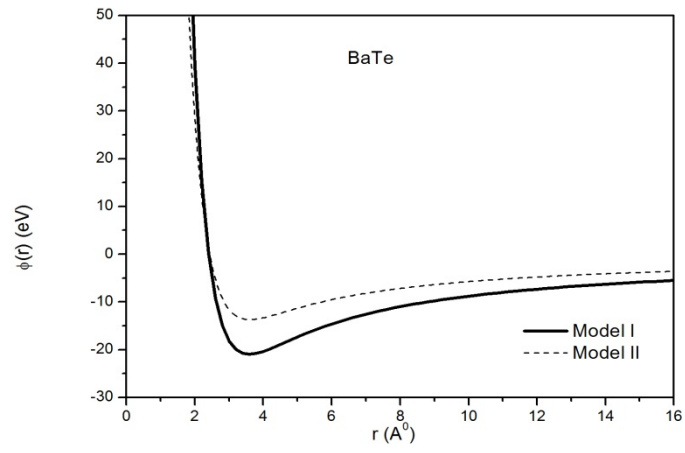
Tablo 4.2 ve tablo 4.4 karşılaştırıldığında hem model I hem de Model II için CaTe en küçük potansiyel enerji ve konum değerine sahipken BaTe ise en büyük potansiyel enerjiye sahiptir. Denge konumu artıka potansiyel enerjinin artığı gözlenmektedir. Bu davranış Ca, Sr ve Ba periyodik tablodaki sırasıyla da uyum içerisindedir. Periyodik tabloda Ca grubun en üstünde Ba ise en altındadır



Şekil 4.7 CaTe için BM model potansiyellerinin karşılaştırılması



Şekil 4.8 SrTe için BM model potansiyellerinin karşılaştırılması



Şekil 4.9 BaTe için BM model potansiyellerinin karşılaştırılması

4.2 Hacimsel (Bulk) CaTe, SrTe ve BaTe MD Simülasyonları

Birim hücrede 8 atom olan BaTe, CaTe, SrTe periyodik sınır koşulları kullanılarak 4x4x4 şeklinde çoğaltılmış ve toplam 512 atomdan oluşan hacimsel yapı elde edilmiştir. Oluşturulan sistemlerin denge durum özelliklerinden örgü parametresi, enerji, bulk modülü ve elastik sabitleri hesaplamak için T=0 K ve P=0 GPa GULP programı yapısal optimizasyon metodu kullanılmıştır. Sistemin termal, yapısal ve dinamik özelliklerini hesaplamak için GULP NPT MD simülasyonu kullanılmıştır. GULP NPT MD simülasyonunda ısıtma işlemine başlamadan önce oluşturulan sistemler 300 K oda sıcaklığına kadar ısıtılmış ve 0 K sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Bu işlemde sonra her sıcaklık değerinde 1 fs zaman aralıklı 50000 simülasyon adımı boyunca dengeye getirme işlemine tabi tutulmuş ve istatistik ortalamaları hesaplamak için 50000 simülasyon adımı ile toplamda 100000 simülasyon adımı ile Leap-frog algoritması kullanılmıştır.

MD ile parametrize edilen atomlararası etkileşme potansiyeli

Kholiya ve çalışma arkadaşları tarafından [75,80,81] CaTe, SrTe, BaTe için önerilen ve tezin kısım 4.1’de modellenen Model potansiyeli I MD-GULP programı ile

$$U(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + A \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6} \quad (4.4)$$

Coloumb potansiyel + Buckingham potansiyeline fit edilerek parametrize edilmiştir.

Coloumb potansiyel + Buckingham potansiyelinin MD-GULP ile parametrize edilen değerleri tablo 4.5’te verilmiştir. Denklem 4.4’deki C değeri sıfır olarak alınmıştır.

Tablo4.5 CaTe, SrTe, BaTe için parametrize edilen MD çiftler potansiyeli giriş parametreleri.

Sistem	A (eV)	$\rho(A^0)$
BaTe	380.7923	0.5443
CaTe	383.4269	0.5025
SrTe	708.5147	0.4729

4.2.1 Hacimsel CaTe, SrTe ve BaTe sistemlerinin MD yapı optimizasyonu

Tezin bu kısmında CaTe, SrTe ve BaTe için Coloumb+Buckingham potansiyelinin MD yapı optimizasyonu ile parametrizasyon yöntemi ve sonuçları verilmektedir. Tablo 4.5'teki potansiyel parametreleri kullanılarak her bir Z değeri için örgü sabiti değerleri 0.1 \AA^0 artırılıp azaltılarak toprak alkali tellürler sistemleri için optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlara Birch –Murnaghan fiti uygulanmıştır. Birch-Murnaghan fiti sonucunda ayrıca bulk modülünün basınca göre türevi bulunup literatürdeki değerler ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.6 CaTe sisteminin farklı Z değerleri için B1 yapısının MD optimizasyon sonuçları

CaTe	GULP			BIRCH-MURNAGHAN			
	Z	E(eV/mol)	a(\AA^0)	B (GPa)	E(eV/mol)	a(\AA^0)	B (GPa)
1.830	-22.334	6.3688	32.5776	-22.327	6.375	30.759	3.462
1.840	-22.625	6.3532	33.1530	-22.617	6.354	31.201	3.479
1.843	-22.683	6.3500	32.2750	-22.617	6.375	31.201	3.483
1.850	-22.917	6.3377	33.7360	-22.909	6.354	31.790	3.497
1.860	-23.212	6.3223	34.3268	-23.204	6.334	32.231	3.516
1.870	-23.510	6.3070	34.9253	-23.501	6.313	32.820	3.535
1.880	-23.809	6.2917	35.5317	-23.800	6.293	33.261	3.554
1.890	-24.111	6.2766	36.1460	-24.101	6.293	33.850	3.574
1.900	-24.415	6.2614	36.7682	-24.405	6.272	34.439	3.594
DİĞER				-29.180 ^c	6.350 ^{a(den)}	41.800 ^{b(den)}	3.080 ^e
				-17.850 ^d			

^{a,e} [115], ^b [116], ^c [117] ^d [10]

Tablo 4.7 SrTe sisteminin farklı Z değerleri için B1 yapısının MD optimizasyon sonuçları

SrTe	GULP			BIRCH-MURNAGHAN			
	Z	E (eV/mol)	a(A°)	B (GPa)	E (eV/mol)	a(A°)	B (GPa)
1.830	-21.563	6.7232	30.4603	-21.558	6.738	28.846	3.616
1.840	-21.838	6.7091	30.9695	-21.832	6.718	29.288	3.632
1.850	-22.115	6.6950	31.4849	-22.109	6.698	29.729	3.647
1.860	-22.395	6.6810	32.0065	-22.387	6.698	30,171	3.663
1.870	-22.676	6.6671	32.5344	-22.668	6.677	30.612	3.680
1.875	-22,827	6.6600	32.8096	-22.808	6.677	30.906	3.688
1.880	-22.959	6.6532	33.0686	-22.951	6.657	31.054	3.696
1.890	-23.245	6.6394	33.6091	-23.236	6.637	31.642	3.713
1.900	-23.532	6.6257	34.1560	-23.523	6.637	32.084	3.731
DİĞER				-26.060 ^a	6.660 ^b	39.500 ^c	3.230 ^c 3.927 ^c

^a [81], ^b [19], ^c [113]

Tablo 4.8 BaTe sisteminin farklı Z değerleri için B1 yapısının MD optimizasyon sonuçları

BaTe	GULP			BIRCH-MURNAGHAN			
	Z	E(eV/mol)	a (A°)	B (GPa)	E(eV/mol)	a (A°)	B(GPa)
1.830	-20.345	7.0111	22.6531	-20.340	7.010	21.487	3.537
1.833	-20.430	7.0060	22.7720	-20.425	7.016	21.634	3.551
1.840	-20.609	6.9943	23.0499	-20.604	6.990	21.929	3.555
1.850	-20.875	6.9776	23.4518	-20.869	6.969	22.223	3.574
1.860	-21.143	6.9610	23.8591	-21.137	6.969	22.665	3.594
1.870	-21.413	6.9445	24.2713	-21.406	6.949	22.959	3.613
1.880	-21.685	6.9280	24.6893	-21.678	6.928	23.400	3.634
1.890	-21.959	6.9117	25.1125	-21.952	6.928	23.695	3.654
1.900	-22.235	6.8954	25.5410	-22.228	6.907	24.136	3.675
DİĞER				-24.490 ^a	6.9989 ^{b(den)}	29.400 ^{c(den)} 28.700 ^b	4.440 ^{d(de} n) 3.660 ^d

^a [80], ^b [35], ^c [16], ^d [32]

Tablo 4.6-4.7-4.8 incelenip literatürde verilen enerji, örgü sabiti ve bulk modülünü en iyi veren Z değerleri belirlenerek Tablo 4.10’da verilmiştir.

Tablo 4.9 CaTe, SrTe, BaTe sistemleri için seçilen Z değerleri

Sistem	Z
BaTe	1.870
CaTe	1.842
SrTe	1.875

GULP yapısal optimizasyon metodu ile Enerji - örgü sabiti değişim grafikleri elde edilip, elde edilen sonuçlara şekil 4.10-4.11-4.12’de Birch-Murnaghan fiti uygulanmıştır. Aşağıdaki tablo 4.10-4.11-4.12’de yapısal optimizasyon metodu ile Birch-Murnaghan fiti sonucunda elde edilen molekül başına enerji E (eV/mol), örgü sabiti a (A^0), bulk modülü B (GPa) ve bulk modülünün türevi B' verilmektedir. Tabloda karşılaştırma için kullanılan deneysel değerler (den) kısaltması ile verilmiştir.

Tablo 4.10 CaTe için B1 yapısının MD optimizasyon sonuçları.

CaTe	E(eV/mol)	a (Å ⁰)	B (GPa)	B'
GULP	-22.683	6.3500	33.2750	-
Birch-Murnaghan	-22.685	6.3597	31.3510	3.483
Diğer	-29.180 ^a -17.850 ^b	6.3500 ^{c(den)}	41.8000 ^{d(den)}	3.320 ^e

^{a,e} [115], ^b [116], ^c [35], ^d [10]

Tablo 4.11 SrTe için B1 yapısının MD optimizasyon sonuçları.

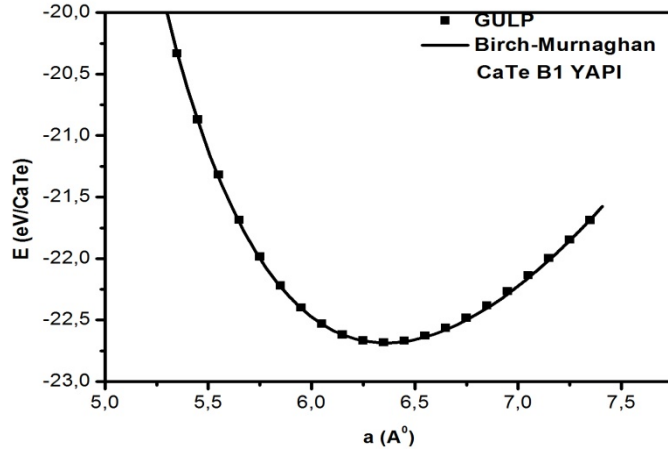
SrTe	E(eV/mol)	a (Å ⁰)	B (GPa)	B'
GULP	-22.816	6.66	32.809	-
Birch-Murnaghan	-22.818	6.67	30.897	3.688
Diğer	-26.060 ^a	6.66 ^{b(den)}	39.500 ^{b(den)} 31.802 ^c	3.230 ^c 3.927 ^c

^a [81], ^b [19], ^c [113]

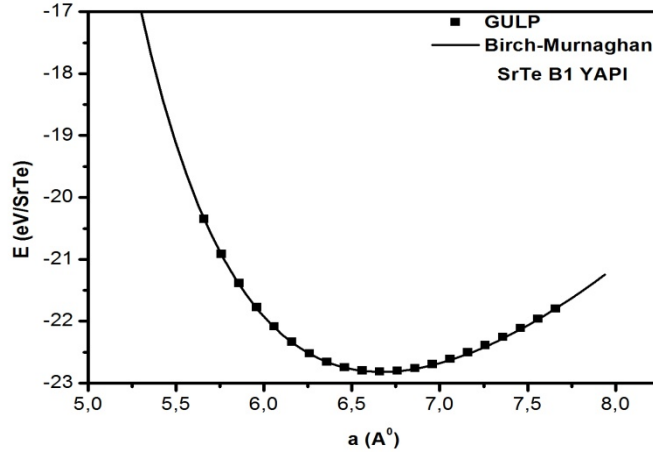
Tablo 4.12 BaTe için B1 yapısının MD optimizasyon sonuçları.

BaTe	E(eV/mol)	a (Å ⁰)	B (GPa)	B'
GULP	-21.413	6.9445	24.271	-
Birch- Murnaghan	-21.416	6.9544	23.045	3.53
Diğer	-24.490 ^a	6.9989 ^{b(den)}	29.400 ^{c(den)} 28.700 ^b	4.44 ^{d(den)} 3.66 ^d

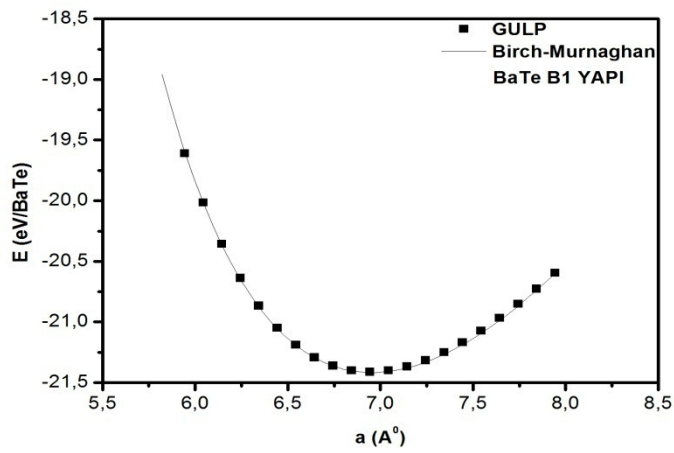
^a [80], ^b [35], ^c [16], ^d [32]



Şekil 4.10 B1 yapısındaki CaTe için enerjinin örgü sabiti ile değişimi



Şekil 4.11 B1 yapısındaki SrTe için enerjinin örgü sabiti ile değişim



Şekil 4.12 B1 yapısındaki BaTe için enerjinin örgü sabiti ile değişimi

Aşağıda tablo 4.13-4.14-4.15’de toprak alkali tellürler için GULP yapısal optimizasyon metodu ve Krishann –Roy model kullanılarak teorik hesaplamalar sonucu elde edilen C_{11} , C_{12} , C_{44} elastik sabitlerin değerleri verilmiştir.

Tablo 4.13 CaTe için C_{11} , C_{12} , C_{44} elastik sabitleri

CaTe	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
GULP	41.91	28.95	28.95
Teorik (hesaplanan)	43.25	26.80	26.80
Diğer ^a	63.00	31.50	31.40

Tablo 4.14 SrTe için C_{11} , C_{12} , C_{44} elastik sabitleri

SrTe	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
GULP	50.18	24.12	24.11
Teorik (hesaplanan)	50.92	22.95	22.95
Diğer ^a	45.90	26.10	26.10

Tablo 4.15 BaTe için C_{11} , C_{12} , C_{44} elastik sabitleri

BaTe	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
GULP	31.20	20.80	20.80
Teorik (hesaplanan)	32.14	19.31	19.31
Diğer ^a	48.40	21.40	21.40

^a [87]

Kübik kristallerde elastik sabitler için geleneksel mekanik denge koşulları $C_{11}-C_{12}>0$, $C_{11}>0$, $C_{44}>0$, $C_{11}+2C_{12}>0$ olarak bilinir. Tablo 4.13-4.14-4.15’de elastik sabitler bu denge koşullarına uymaktadır. Ayrıca diğer kübik denge koşulu; $C_{12}<B<C_{11}$ koşuluna da uymaktadır. Bu bileşiklerin B1 fazı içinde bilginiz dahilinde literatürde deneysel değerlere rastlanmamıştır.

Aşağıdaki tablo 4.16’da CaTe, Srte, BaTe’ün 0 K GULP yapı optimizasyonu sonucunda elde edilen molekül başına enerji E (eV/mol) ve örgü sabiti a (Å) değerleri verilmiştir.

Tablo 4.16 Toprak alkali tellür sistemlerinin T=0 K’deki yapı optimizasyon sonuçları

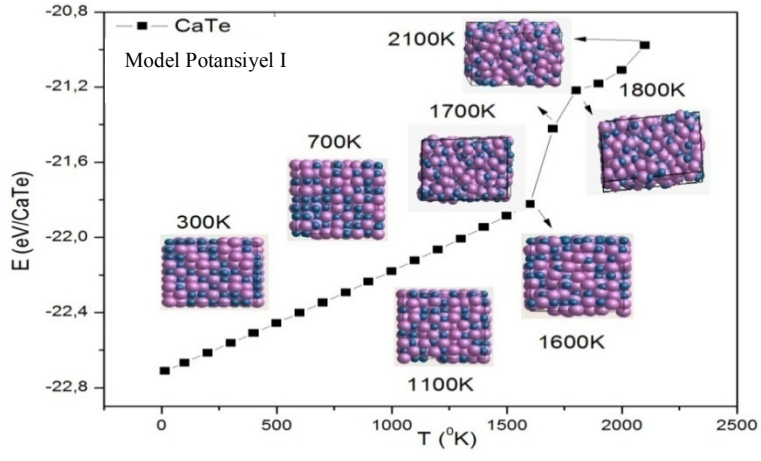
Sistem	T=0K optimizasyonu	
	Enerji (eV/mol)	a(Å)
BaTe	-21.41315	6.9445
CaTe	-22.68357	6.3500
SrTe	-22.81656	6.6600

Toprak alkali tellür sistemleri ilk önce 0 K’de optimizasyon yapıp sonra 300 K oda sıcaklığına kadar ısıtılmış, 50 K sıcaklık azalışı ile 0K sıcaklığına kadar soğutulmuştur ve sonra sistem 50 K sıcaklık artışı ile 600 K’e kadar ısıtılıp, 50 K sıcaklık azalışı ile 0 K’e soğutulmuştur. Bu işlem sonucunda elde edilen enerji ve örgü sabiti değerleri aynı bulunmuştur.

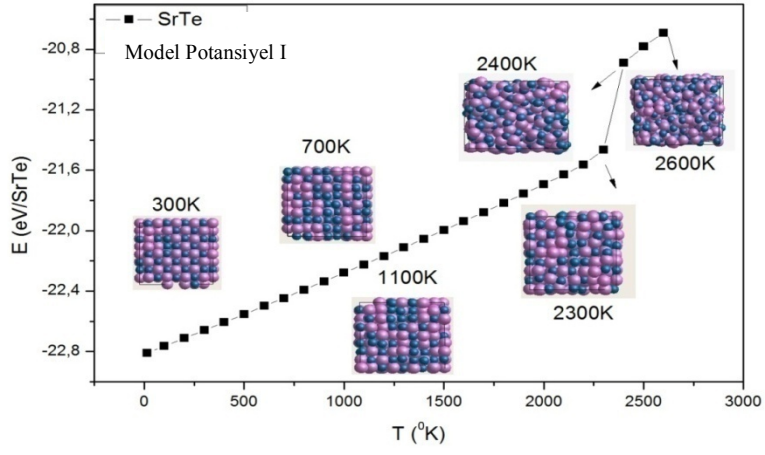
4.2.2 CaTe, SrTe ve BaTe sistemlerinin MD Simülasyonu ile elde edilen bazı fiziksel özellikleri

MD simülasyonların da bulk sistemlerin erime noktalarını belirlemede en iyi yollardan birisi termal özelliklerden toplam enerjinin sıcaklıkla değişimini incelemektir (Kalorik Eğri). Enerji eğrisindeki davranışa bakarak sistemin katı halden sıvı faza geçtiği sıcaklık hakkında bilgi sahibi olabiliriz.

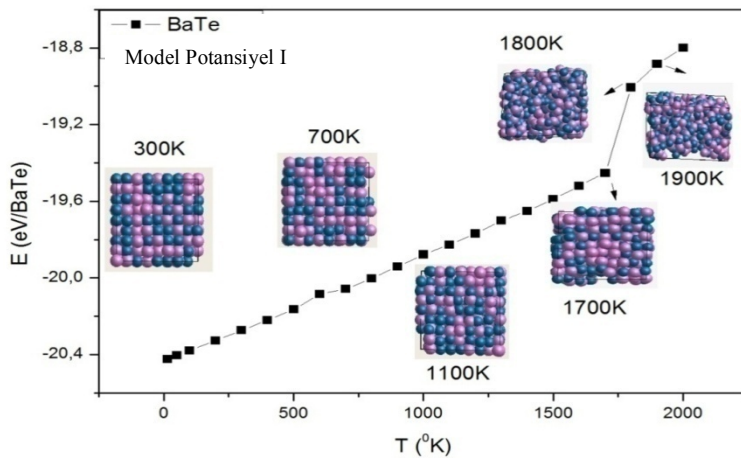
Şekil 4.13-4.14-4.15 de CaTe, SrTe, BaTe hacimsel sistem için enerjinin sıcaklıkla lineer olarak arttığı görülmektedir. Sıcaklık ile artan kinetik enerji sonucu enerjideki artış gözlenmektedir. Erime noktasında sistem var olan iyonik bağlarını yitirdiğinden sıvı faza geçmekte ve bu durumda enerji eğrilerinde ani artış gözlenmektedir. Enerji artışlarının gözleendiği sıcaklık değeri erime sıcaklığına karşılık gelmektedir. Ayrıca Şekil 4.16-4.17-4.18’de CaTe, SrTe, BaTe için erime noktasında ısı sığasında, hacimde ve lindemann endeksinde anormal bir artış gözlemlenmektedir.



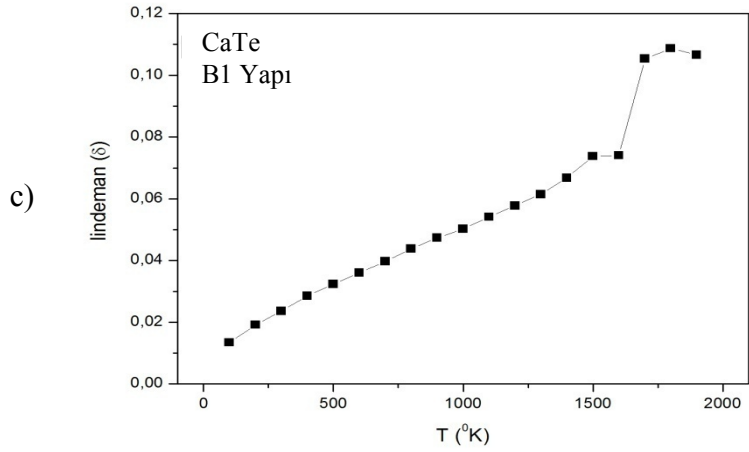
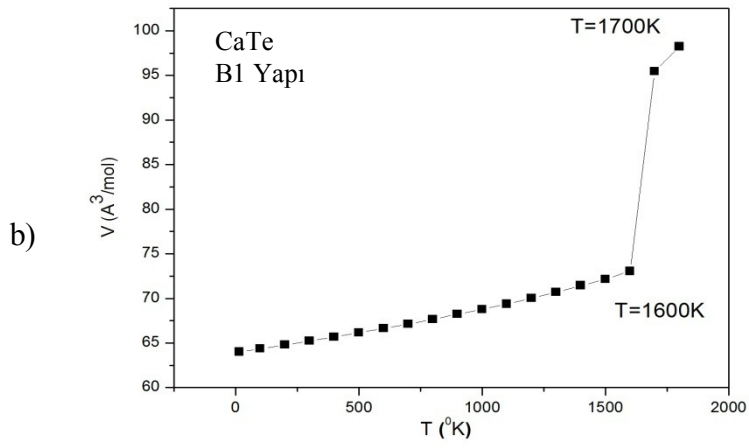
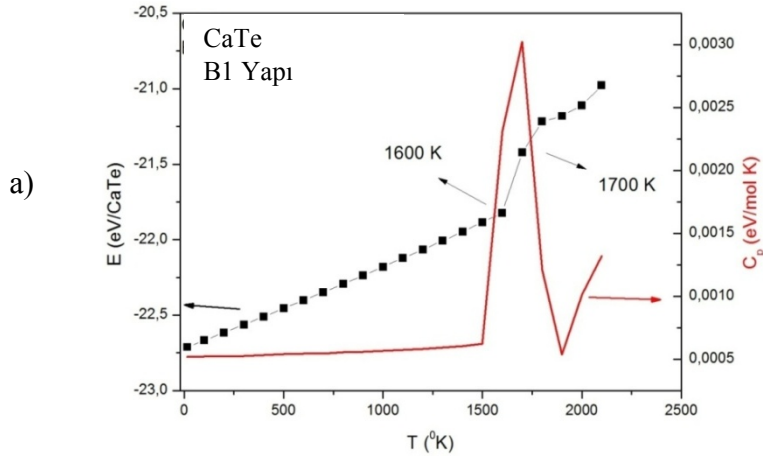
Şekil 4.13 CaTe için B1 yapısına ait kalorik eğri



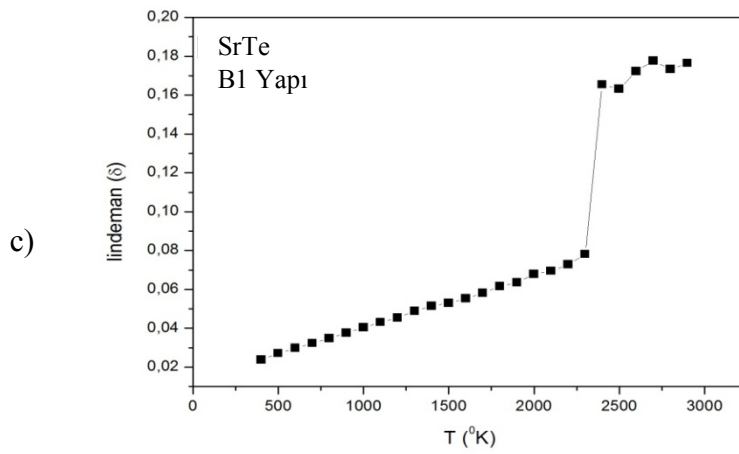
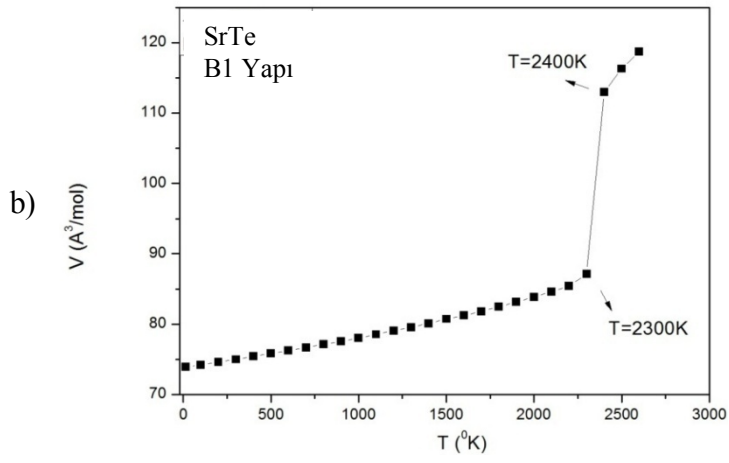
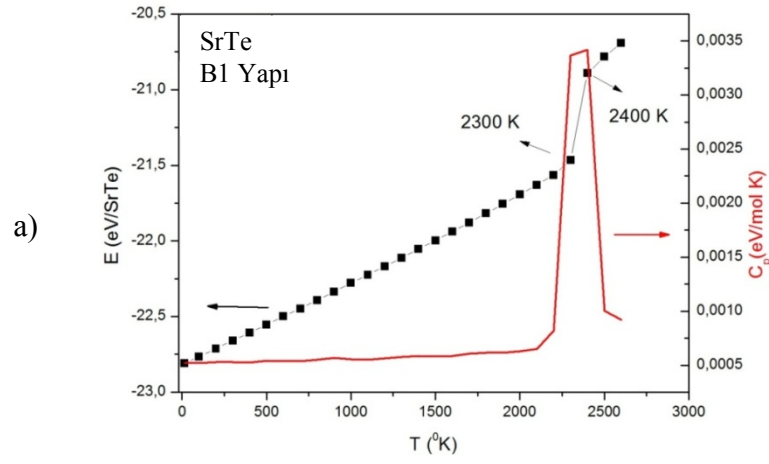
Şekil 4.14 SrTe için B1 yapısına ait kalorik eğri



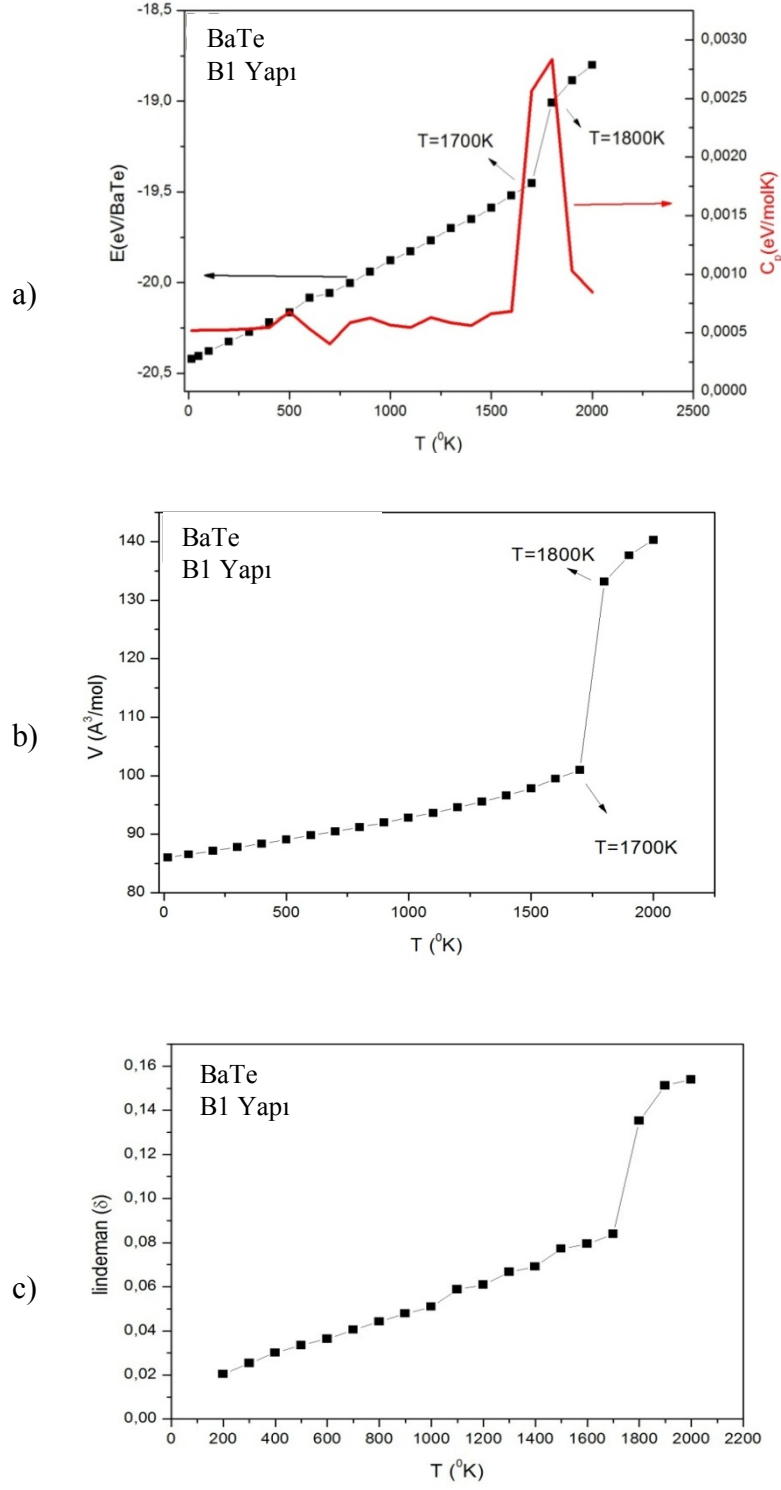
Şekil 4.15 BaTe için B1 yapısına ait kalorik eğri



Şekil 4.16 CaTe için a) enerji ve C_p ısı sığası- sıcaklık b) enerji-hacim c) Lindemann endeksi- sıcaklık ile değişimi



Şekil 4.17 SrTe için a) enerji ve C_p ısı sığası- sıcaklık b) enerji-hacim c) Lindemann endeksi- sıcaklık ile değişimi

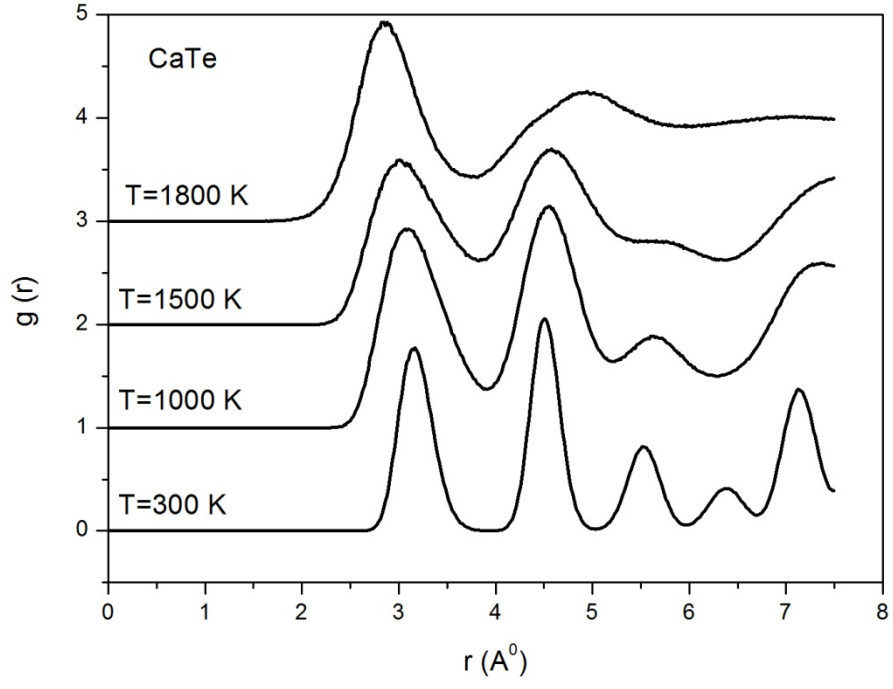


Şekil 4.18 BaTe için a) enerji ve C_p ısı sığası- sıcaklık b) enerji-hacim c) Lindemann endeksi- sıcaklık ile değişimi.

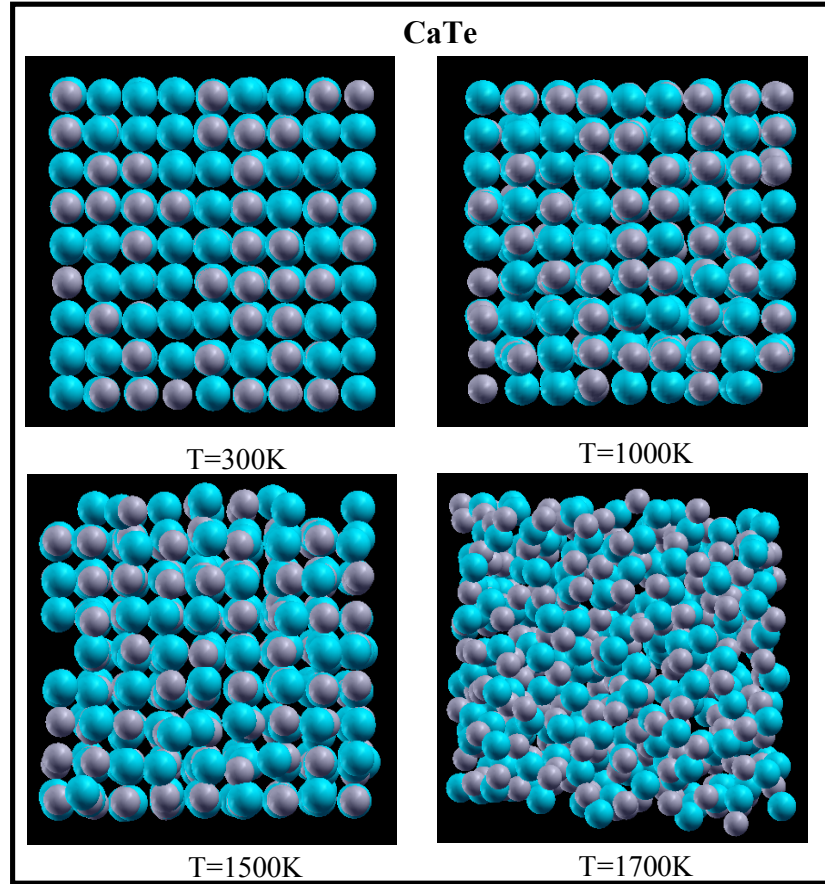
Bu kısımda GULP MD programı kullanılarak hesaplanan radyal dağılım fonksiyonları verilmektedir. Radyal dağılım fonksiyonunun karakteristik davranışı bir sistemin katı fazdan sıvı faza geçişin gözlenmesindeki en belirgin özelliktir. Şekil 4.19-4.21-4.23'te sırasıyla CaTe, SrTe ve BaTe için toplam radyal dağılım fonksiyonlarının sıcaklıkla değişimi verilmektedir. Her bir sistem için 300K sıcaklık değerinde toplam radyal dağılım fonksiyonu katı faz karakteristik özelliği sergilemektedir. Aynı davranışı 1000 K ve 1500 K sıcaklıkları içinde söylenebilir. Sıcaklık artışıyla piklerin genliklerinde azalma gözlenmektedir. CaTe için 1700K, BaTe için 1800K ve SrTe için ise 2400 K sıcaklık değerlerinde toplam radyal dağılım fonksiyonu sıvı faz karakteristik özelliği göstermektedir. Bu sıcaklık değerlerinde radyal dağılım fonksiyonunun bu davranışından dolayı her bir sistemin eridiği aşıkardır.

Bir sistemin katı fazdan sıvı faza geçişinin gözlenmesinin diğer bir yolu da MD simülasyonundan elde edilen görüntülerin analiz işlemidir. CaTe, SrTe ve BaTe için farklı sıcaklıkla da elde edilen MD simülasyon görüntüleri şekil 4.20- 4.22-4.24'de gösterilmektedir. Her bir sistem için 300K sıcaklığında kristal örgü düzenlerini korumaktadırlar. Sıcaklık artışı ile birlikte atomlar bağlı oldukları kafes etrafında titreşimler yaparak düzenli yapıdan düzensiz hale geçmeye başlamaktadırlar. CaTe için 1700K, SrTe için 2400K ve BaTe için ise 1800K sıcaklık değerlerinde atomlar bağlı oldukları kafesten kurtularak tamamen düzensiz yapıya geçmişlerdir. Bu durum bu sıcaklık değerlerinde sistemin sıvı halde olduğunu göstermektedir

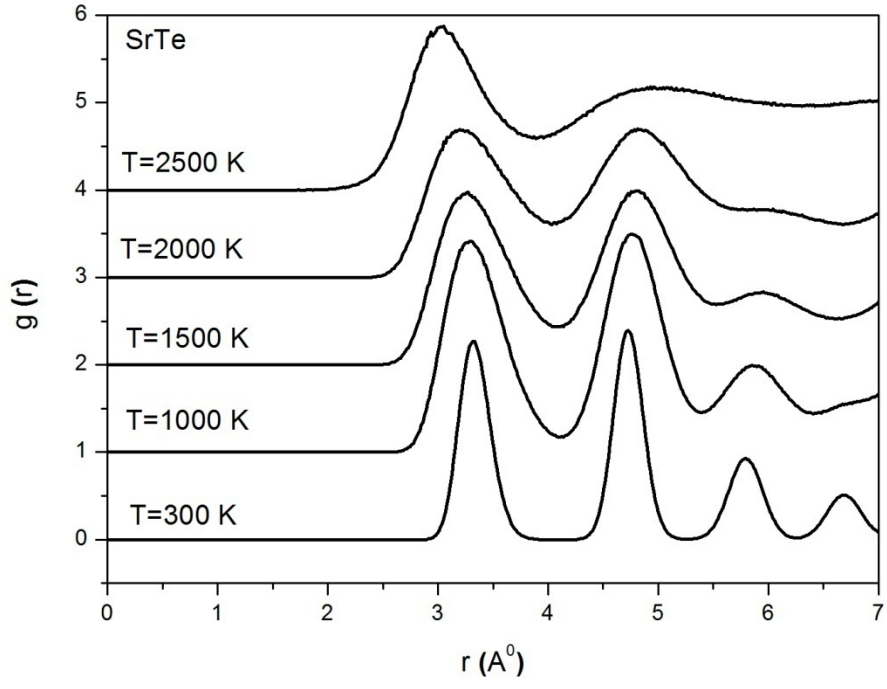
Katı fazdan sıvı faza geçiş yapan sistemlerin diğer bir kontrol yöntemi de sıvı yapısal özelliklerinin incelenmesidir. Bunun içinde en iyi yöntem olarak radyal dağılım fonksiyon eğrilerinin incelenmesi gerekmektedir. Aşağıda şekil 4.19- 4.21- 4.23'te hem katı hem de sıvı fazdaki toplam radyal dağılım fonksiyonunun atomlar- arası uzaklığa bağlı değişim grafikleri verilmiştir.



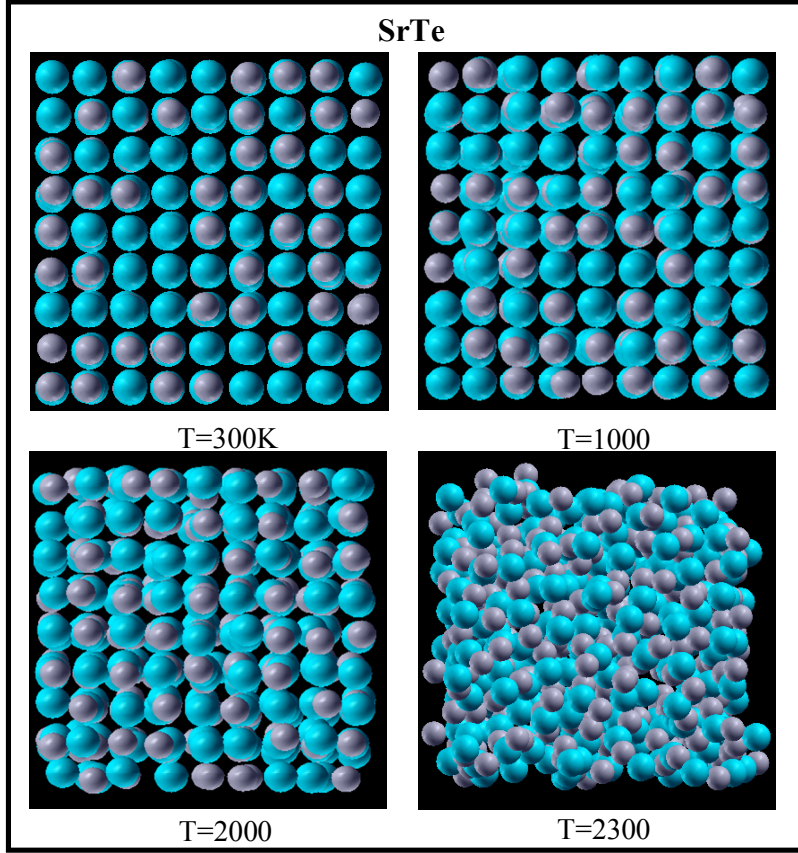
Şekil 4.19 CaTe için toplam radyal dağılım fonksiyonu



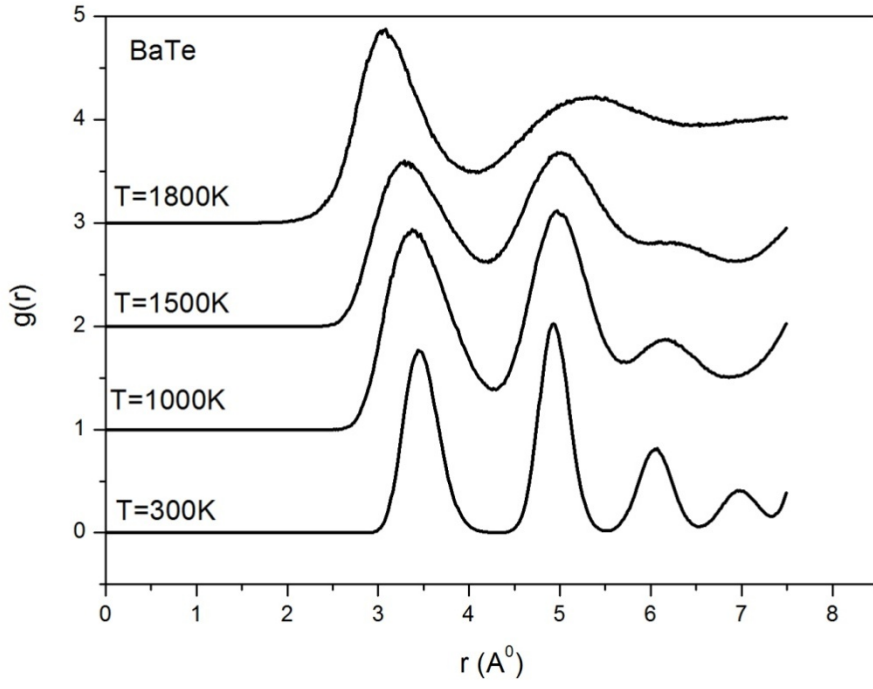
Şekil 4.20 CaTe için farklı sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri



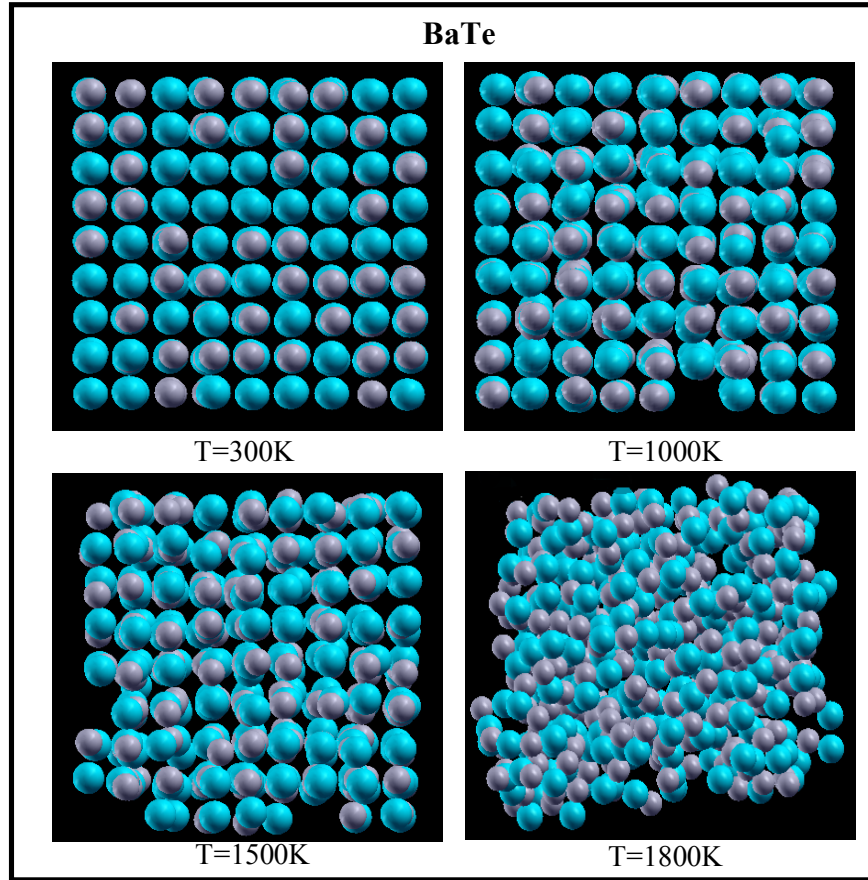
Şekil 4.21 SrTe için toplam radyal dağılım fonksiyonu



Şekil 4.22 SrTe için farklı sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri



Şekil 4.23 BaTe için toplam radyal dağılım fonksiyonu



Şekil 4.24 BaTe için farklı sıcaklıklardaki simülasyon görüntüleri

Şekil 4.19-21-23’de CaTe, SrTe, BaTe için toplam radyal dağılım fonksiyonlarından ilk pik konumu, atomlar arasındaki en yakın komşu uzaklıklarını gösterir. Sıvı fazda bulunan maddelerde atomik yerleşimler periyodik özellik göstermediği için, sırasıyla CaTe, SrTe, BaTe için 1600 K, 2300K ve 1700 K’de sıvı fazda bulunan alarımların radyal dağılım fonksiyonları keskin pikler vermez.

CaTe, SrTe, BaTe için toplam radyal dağılım fonksiyon grafiklerinin tamamında sıcaklığın artması birlikte daha düzensiz bir yapıya geçiş olduğundan, birinci pikin şiddetinin giderek azaldığı görülmüştür.

Aşağıdaki tablo 4.17’de CaTe, SrTe, BaTe’ün enerji-sıcaklık, ısı sığası-sıcaklık, hacim –sıcaklık, lindemann endeksi-sıcaklık değişiminden elde edilen erime noktaları deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.17: CaTe, SrTe, BaTe için MD ile hesaplanan erime noktaları

Sistem	Hesaplanan	Deneysel
CaTe	1600 K	1552 K
SrTe	2300 K	1778 K
BaTe	1700 K	1743 K

Tablo 4.17’den görüldüğü üzere MD ile hesaplanan erime noktaları deneysel sonuçlar ile uyumludur.

Aşağıdaki tablo 4.18’de CaTe, SrTe, BaTe için bu tezde modellenen ve GULP-MD ile parametrize edilen BM tipi Model Potansiyeli I’in potansiyel enerjisinin minimum değeri ve bu potansiyelin parametrize edildiği (Coloumb+Buckingham) potansiyeli kullanılarak MD simülasyonu ile elde edilen toplam $g(r)$ dağılım fonksiyonlarının 1. inci piklerine karşılık gelen atomlararası uzaklık değerleri karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.18: CaTe, SrTe, BaTe için MD ile hesaplanan $g(r_{max})$, r_{max} ve r_{min} değerleri.

Sistem	Radyal Dağılım Fonksiyonu T=300K		Model Potansiyeli I
	$g(r_{max})$	$r_{max} (A^0)$	$r_{min} (A^0)$
CaTe	3.49	3.17	3.17
SrTe	4.47	3.33	3.34
BaTe	3.49	3.50	3.55

4.3 Sonuç

Tezde edilen tüm sonuçlar, deneysel ve literatürde var olan sonuçlar ve MD-GULP ile parametrize edilen BM tipi Model Potansiyeli I' 'in; alkali tellür sistemlerinin termodinamik erimesi dahil, termodinamik ve yapısal özelliklerini doğru tanımlayabildiği ancak mekanik özelliklerini makul ölçülerde verdiği gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulations: Elementary Methods*. (Wiley, New York, 1992).
- [2] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. (Cambridge University Press, London 1997).
- [3] Ş. Erkoç, *Empirical many-body potential energy functions used in computer simulations of condensed matter properties*, Physics Reports, 278, 79, (1997).
- [4] M. Cebe, *Fizikokimya 3*, (Uludag Üniversitesi Basımevi., Bursa, 1995).
- [5] A.L. Ruoff, T.A. Grzybowski, in: S. Minomura (Ed.), *Solid State Physics Under Pressure*, (Terra Scientific, Tokyo, 1985).
- [6] R. Pandey, S. Sivaraman, *Spectroscopic properties of defects in alkaline-earth sulfides*, J. Phys. Chem. Solids, 52, 211, (1991).
- [7] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shimaoka, *Preparation and luminescent properties of SrSe:Ce thin films*, Appl. Surf. Sci., 66, 515, (1992).
- [8] <http://www.americanelements.com/teca.html>,
- [9] Dinesh Varshney, V. Rathore, R. Kinge, R.K. Singh, *High-pressure induced structural phase transition in alkaline earth CaX (X = S, Se and Te) semiconductors: NaCl-type (B1) to CsCl-type (B2)*, Journal of Alloys and Compounds, 484, 239, (2009).
- [10] B.S. Arya, M. Aynyas, S.P. Sanyal, *High Pressure Behavior of Alkaline Earth Tellurides*, 83, 153, (2009).
- [11] G.Q. Lin, Hao Gong, Ping Wu, *Electronic properties of barium chalcogenides from first-principles calculation: Tailoring wide-band-gap II-VI semiconductors*, Phys. Rev. B, 71, 8, 085203, (2005).
- [12] In Yong Kang, Yoon-Suk Kim, Yong-Chae Chung, Hanchul Kim, Deok-Soo Kim, Jay J. Kim, *The evaluation of ultrasoft pseudopotential in predicting material properties of ionic systems by an ab-initio pseudopotential method*, Journal of Ceramic Processing Research, 3, 3, 1985.

- [13] G.K. Straub, W.A. Harrison ,*Self-consistent tight-binding theory of elasticity in ionic solids*,Phys. Rev. B, 39, 14, 10325, (1989).
- [14] S.H.Wei, H. Krakauer ,*Local-density-functional calculation of the pressureinduced metallization of BaSe and BaTe*,Phys. Rev. Lett., 55, 11, 1200, (1985).
- [15] A. E. Carlsson , J. W. Wilkins ,*Band-overlap metallization of BaS, BaSe,and BaTe*,Phys. Rev. B, 29, 10, 5836, (1984).
- [16] T. A. Grzybowski, A. L. Ruoff ,*Band-Overlap Metallization of BaTe*,Phys. Rev. Lett., 53, 489, (1984).
- [17] S. Yamaoka, O. Shimomura, H. Nakazawa, O. Fuku naga ,*Pressure-Induced phase transformation in BaS*,Solid State Commun, 33, 87-89, 1980.
- [18] H. Luo, R.G. Greene, K. Ghandehari, T. Li, A.L. Ruoff ,*Structural phase transformations and the equations of state of calcium chalcogenides at high pressure*,Phys. Rev., B50, 16232, (1994).
- [19] H. G. Zimmer, H. Winzen, K. Sayassen ,*High-pressure phase transitions in CaTe and SrTe*,Phys. Rev., B32, 4066, (1985).
- [20] J. D. Gale, A. L. Rohl ,*The General Utility Lattice Program (GULP)*, *Mol. Sim.*, 2915, 291, (2003).
- [21] M. Jain ,*II-VI Semiconductor Compounds*,World Scientific Publishing, Singapore, (1993).
- [22] R. Ferro, J. A. Rodríguez, O. Vgíl, A. Morales-Acevedo ,*Chemical composition and electrical conduction mechanism for CdO:F thin films deposited by spray pyrolysis*,Materials Science and Engineering B87, 87, 83, (2001).
- [23] Hyun Joo Lee, Soo Il Lee ,*Deposition and optical properties of nanocrystalline ZnS thin films by a chemical method*,Current Applied Physics 7, 193, (2007).
- [24] T. Yamaguchi, Y. Yamamoto, T. Tanaka, Y. Demizu, A. Yoshida ,*(Cd,Zn)S thin films prepared by chemical bath deposition for photovoltaic devices*,Thin Solid Films, 281, 375, (1996).

- [25] G. Gordillo, J. Torres ,*Photoconductors based on $Zn_xCd_{1-x}S$ and $CdSe_{1-y}Sy$ fabricated with multilayer structure*,Thin Solid Films, 310, 310, (1997).
- [26] Vipin Kumar, V. Singh, Sachin K. Sharma, T. P. Sharma ,*Structural and optical properties of sintered $Cd_{1-x}Zn_xS$ films*,Optical Materials, 11, 29, (1998).
- [27] M. Kobayashi, J. Ueno, M. Enami, S. Katsuta, A. Ichiba, K. Ogura, K. Onomitsu, Y. Horikoshi ,*Growth and UV-A sensor applications of $MgCdS/ZnCdS$ superlattices*,Journal of Crystal Growth, 278, 273, (2005).
- [28] Wikipedia Encyclopedia.
- [29] S.Kumar, T. Nann ,*Shape control of II-VI semiconductors nanomaterials*,Small, 3, 316, (2006).
- [30] S. Asano,N. Yamashita,Y. Nakao ,*Luminescence of the Pb^{2+} Ion Dimer Center in CaS and $CaSe$ Phosphors*,Phys. Status. Solidi, 89, 663, (1978).
- [31] F. El Haj Hassan, H. Akbarzadeh ,*First-principles elastic and bonding properties of barium chalcogenides*,Computational Materials Science, 38, 362, (2006).
- [32] K. Syassen, N. E. Christensen, H. Winzen, K. Fischer, J. Evers ,*Optical response and band-structure calculations of alkaline-earth tellurides under pressure*,Phys. Rev.B 35, 4052, (1987).
- [33] Z. Charifi, H. Baaziz, F. El H. Hassan, N. Bouarissa ,*High pressure study of structural and electronic properties of calcium chalcogenides*,Phys. Condens. Matter, 17, 4083, (2005).
- [34] R. Khenata, H. Baltache, M. Rérat, M. Driz, M. Sahnoun, B. Bouhafs, B. Abbar ,*First-principle study of structural, electronic and elastic properties of SrS , $SrSe$ and $SrTe$ under pressure*,Physica B, 339, 208, (2003).
- [35] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zegrar, M. Sahnoun, H. Baltache, A. H. Reshak ,*Ab initio study of structural, electronic, elastic and high pressure properties of barium chalcogenides*,Computational Material Science, 38, 263, (2006).
- [36] P. Ojha, M. Aynyas, S. P. Sanyal ,*Pressure-induced structural phase transformation and elastic properties of transition metal mononitrides*,J.Phys. Chem. Solids, 68, 148, (2007).

- [37] P. Ojha, M. Aynyas, S. P. Sanyal, ***High pressure behavior of TiX (X = C, N, O) compounds***, *J. Optoelec. Adv. Mater.*, 2, 50, (2008).
- [38] S.P. Sanyal, V. Srivastava, ***Plutonium chalcogenides and pnictides: pressure induced phase transition and elastic properties***, *J. Alloys and Comp.*, 366, 15, (2004).
- [39] D. Varshney, P. Sharma, N. Kaurav, S. Shah, R.K.Singh, ***High pressure phase transition and variation of elastic constants of diluted magnetic semiconductors***, *Phys. Stat. Solidi, B* 241, 3374, (2004).
- [40] D. Varshney, G. Joshi, N. Kaurav, R. K. Singh, ***Structural phase transition (zincblende–rocksalt) and elastic properties in AIY (Y=N, P and As) compounds: Pressure-induced effects***, *J. Phys. Chem. Solids*, 70, 451, (2009).
- [41] M.P. Tosi, ***Solid State Phys.*** Academic Press, 16, 1, (1964).
- [42] Dinesh Varshney, N. Kaurav, R. Kinge, S. Shah, R. K. Singh, ***Study of elastic properties and their pressure dependence of lanthanum monochalcogenides***, *High Pres. Res.*, 25, 145, (2005).
- [43] Kittel C, ***Introduction to Solid State Physics***. John Wiley Sons, Inc., 63, (1986).
- [44] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, D. Rached, M. Driz, B. Bouhafs, ***Structural, electronic, elastic and high-pressure properties of some alkaline-earth chalcogenides: An ab initio study***, *Physica, B* 317, 12, (2006).
- [45] F. Marinelli, A Lichanot, ***Elastic constants and electronic structure of alkaline-earth chalcogenides. Performances of various hamiltonians***, *Chem. Phys. Lett.*, 367, 430, (2003).
- [46] P. Cortona, P. Masri, ***Cohesive properties and behaviour under pressure of CaS, CaSe, and CaTe: results of ab initio calculations***, *J. Phys. Condens. Matter*, 10, 8947, (1998).
- [47] D. Varshney, N. Kaurav, R. Kinge, R. K.Singh, ***B1 B2 structural phase transition and elastic properties of UX (X = S, Se, and Te) compounds at high pressure***, *J. Phys. Condens. Matter*, 19, 346212, (2007).

- [48] R.K.Singh, D. Varshney, N. Kaurav, P. Sharma, S. Shah ,***Structural phase transition in lanthanum monochalcogenides induced by hydrostatic pressure***,Phys. Stat. Solidi, B 241, 3179, (2004).
- [49] D. Varshney, N. Kaurav, U. Sharma ,***Pressure induced B3 B1 structural phase transition and elastic properties of monpnictides InX (X = N, P, As)***,Phase Transition, 81, 525, (2008).
- [50] D. Varshney, N. Kaurav, R. Kinge ,***Pressure induced phase transition (B1–B2) and elastic properties in alkaline earth BaX (X=S, Se and Te) chalcogenides***,Phase Transition, 81, 1, (2008).
- [51] D. Varshney, N. Kaurav, U. Sharma, R. K. Singh ,***Pressure induced structural phase transition and elastic behavior of Y and Sc antimonides***,J. Alloys Compd., 448, 250, (2008).
- [52] Philip D. Rack, Jay S. Lewis, Paul H. Holloway, Brent K. Wagner, Christopher J. Summers ,***Bound exciton luminescence in Te-doped SrS***,J. Appl. Phys., 84, 3676, (1998).
- [53] Xiao-Cui.Yang, Ai-Min. Hao, Jie. Yang, Yong-Hao. Han, Gang. Peng, Hun-Xiao. Gao, Guang-Tian. Zou ,***Theoretical Prediction for Structural Stabilities and Optical Properties of SrS, SrSe and SrTe under High Pressure***,Phys. Lett., 25, 5, 1807, (2008).
- [54] I. B. Shameem Banu, M. Rajagopalan, B. Palanivel, G. Kalpana, P. Shenbagaraman ,***Structural and Electronic Properties of SrS, SrSe, and SrTe Under Pressure***,J. Low. Temp. Phys., 112, 211, (1998).
- [55] S. Labidi, H. Meradji, S. Ghemid, M. Labidi, F. El Haj Hassan ,***FP-LAPW investigations of SrS 1– x Se x , SrS 1– x Te x and SrSe 1– x Te x ternary alloys***,J. Phys. Condens. Matter 20, 445213., (2008).
- [56] D. Rached, M. Rabah, N. Benkhattou, B. Soudini, H. Abid ,***Electronic and structural properties of strontium chalcogenides SrS, SrSe and SrTe***,Phys. Stat. Sol.(b), 241, 2529, (2004).

- [57] Y. Cheng, L.Y. Lu, O.H. Jia, X.R. Chen ,*Phase transition and thermodynamic properties*, Phys. B, 17, 1355, (2008).
- [58] A. Hasegawa, A. Yanase ,*Electronic structure of Sr monochalcogenides*, J. Phys. C: Solid State Phys., 13, 1995, (1980).
- [59] P. K. Jha, U. K. Sakalle, S. P. Sanyal ,*High pressure structural phase transition in alkaline earth chalcogenides*, Journal Phys. Chem Solid, 59, 9, 1633, (1998).
- [60] M. Dadsetani, A. Pourghazi ,*Optical properties of strontium monochalcogenides from first principles*, Phys. Rev. B, 73, 195102., (2006).
- [61] S. Labidi, H. Meradji, M. Labidi, S. Ghemid, S. Drablia, F. El Haj Hassan ,*First principles calculations of structural, electronic and thermodynamic properties of SrS, SrSe, SrTe compounds and Sr_{1-x}Sex alloy*, Phys. Procedia 2, 1205, (2009).
- [62] Liwei Shi, Yifeng Duan, Xianqing Yang, Lixia Qin ,*Structural stabilities, electronic, elastic and optical properties of SrTe under pressure: A first-principles study*, Physica B 406, 181, (2011).
- [63] A. A. Vaal, D. E. Chernov ,*Equation of state of static and dynamic compression of barium chalcogenides*, Journal of Applied Mechanics and Technical Physics , 27, 427, (1986).
- [64] C. E. Sims, G. D. Barrera, N. L. Allan, W. C. Mackrodt, ,*Thermodynamics and mechanism of the B1-B2 phase transition in group-I halides and group-II oxides*, Phys. Rev. B 57, 11164, (1998).
- [65] S. Froyen, M.L. Cohen ,*Structural properties of NaCl and KCl under pressure*, J. Phys. C, 19, 15, 2623, (1986).
- [66] K. Tsukagoshi, N. Yoneya, S. Uryu, Y. Aoyagi, A. Kanda, Y. Ootuka, B. W. Alphenaar ,*Carbon nanotube devices for nanoelectronics*, Physica B-Condensed Matter, 1, 107, 323, (2002).
- [67] A. Takami ,*Development of titania heated exhaust gas oxygen sensor*, Ceram. Bull, 15, 1956, 67, (1988).

- [68] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson *,A Computer Simulation Method For The Calculation of Equilibrium Constants For The Formation of Physical Clusters of Molecules: Application To Small Water Clusters*,J. Chem. Phys, 76, 637, (1982).
- [69] V. Swamy, J. D. Gale *,Transferable variable-charge interatomic potential for atomistic simulation of titanium oxide*,Physical Rev B, 62, 5406, (2000).
- [70] V. Swamy, J. D. Gale, L. S. Dubrovinsky *,Atomistic simulation of the crystal structures and bulk moduli of TiO₂ polymorphs*,Journal of Physics and Chemistry of Solids, 62, 887, (2001).
- [71] A. P. Sutton, J. Chen *,Long-Range Finnis Sinclair Potentials*,Philos. Mag. Lett, 61, 139, (1990).
- [72] R. S. Sonawane, B. B. Kale, M. K. Dongare *,Preparation and photo-catalytic activity of Fe-TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating*,Mater. Chem. Phys., 85, 52, (2004).
- [73] W. Smith *,CCP5: a collaborative computational project for the computer simulation of condensed phases*,Journal of Molecular Graphics, 2, 71, 5, (1987).
- [74] G. A. Silva *,Introduction to nanotechnology and its applications to medicine*,Surgical Neurology, 3, 216, 61, (2004).
- [75] K. Kholiya, S.Verma *,Pressure-induced phase transition and elastic properties of barium chalcogenides*”,Phase Transitions, 84, 67, (2011).
- [76] S. Mathur, S.C. Saxena, C. M.Kachhava *,Cohesive Energy of Some Heavy Metal Halides and Alkaline Earth Chalcogenides*,Proc.natn.Inst.Sci.India, A31, 354, (1965).
- [77] T.A. Grzybowski, A.L. Ruoff *,High-pressure phase transition in BaSe*,Phys. Rev. B, 27, 6502, (1983).
- [78] G. Kalpana, B. Palanivel, M. Rajagopalan *,Electronic structure and structural phase stability in BaS, BaSe, and BaTe*,Phys. Rev. B, 50, 17, 12318, (1994).

- [79] A.J. Gorden, R.G.Cohen ,*Theory of the lattice energy, equilibrium structure, elastic constants, and pressure-induced phase transitions in alkali-halide crystals*, Phy. Rev B 12, 3228, (1975).
- [80] K. Kholiya, S. Verma, K. Pandey, B. R. K. Gupta ,*High-pressure behavior of calcium chalcogenides*,Physica, B 405, 2683, (2010).
- [81] K. Kholiya, B.R.K. Gupta ,*Theoretical investigation of phase transition properties in strontium chalcogenides using potential model*,Phase Transitions 81, 403, (2008).
- [82] K. Kholiya, B.R.K. Gupta ,*High-pressure behavior of some binary 1:1 actnide-arsenide compounds*,Physica, B 387, 271, (2007).
- [83] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, ,*Effective ionic radii in oxides and fluorides*,Acta Crystallographica Section B, 25, 925, 1969.
- [84] J. E. Mayer, R. B. Levy ,*The lattice energies of the alkaline earth oxides and sulphides and the electron affinities of oxygen and sulphur*,Z. Phys., 75, 748, (1932).
- [85] L.Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*. (Cornell University Press, Ithaca, N.Y, 1960).
- [86] M. L. Huggins, Y. Sakamoto ,*Lattice energies and other properties of crystals of alkaline earth chalcogenites.*,J. Phys. Soc., 12, 241, (1957).
- [87] S.C. Saxena, C.M. Kachhava ,*Thermal expansion and Grüneisen constant of crystals: Alkali halides.*, (1966).
- [88] S. Mathur, C.M. Kachhava, S. C. Saxena ,*Crystal properties of some heavy metal halides and alkaline earth chalcogenides* ,Proc.Nat.Inst.Sci.India, A33, 289, (1966).
- [89] E. W. Kellermann ,*Theory of the vibrations of the sodium chloride lattice*,Phil. Trans. R.Socs., A, 238,513, (1940).
- [90] K.S Krishnan,S.K Roy ,*The frequencies and the anharmonicities of the normal modes of oscillation of alkali Halide crystals. I. Lattice oscillations*,Proc.R Soc.A 207, 447, (1952).

- [91] M. Born, J.E. Mayer ,*Zur Gittertheorie der Ionenkristalle.*,Z.Phys., 75, 1, (1932).
- [92] J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram, G. H. Vineyard ,*Dynamics of radiation damage*,Phys. Rev, 120, 1229, (1960).
- [93] A. Rahman ,*Correlations in the motion of atoms in liquid argon*,Phys. Rev., 136, 405, (1964).
- [94] L. Verlet ,*Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*,Phys. Rev, 159, 98, (1967).
- [95] H. C. Andersen ,*Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature*,J. Chem. Phys, 72, 2384, 1980.
- [96] S. Nosé ,*A molecular dynamics method for simulation in the canonical ensemble*,Mol. Phys, 52, 255, (1984).
- [97] M.Parrinello, R. Carr ,*Unified approach for molecular dynamics and density functional theory*,Phys. Rev. A, 55, 2471, 1985.
- [98] M. P. Allen, D. J. Tildesley ,*Computer Simulation of Liquids*,Oxford University Press, 5, 22, (1991).
- [99] F. Ercolessi ,*A molecular Dynamics primer*, (Spring College in Computational Physics, ICTP,Trieste, Italy, 1997).
- [100] D. Frenkel, B. Smit ,*Understanding Molecular Simulation*, (Academic Press, 2002).
- [101] M. Karimi, G. Stapan, T. Kaplan, M. Mostaller ,*Temperature dependence of the elastic constants on Ni: reliability of EAM in predicting thermal properties*,Modelling Simul. Mater, Sci. Eng., 337, (1997).
- [102] Duane C. Wallace ,*Thermodynamics of Crystals*,Dover Publications, 40, 11, (1972).
- [103] M. Born, K. Huang ,*Dynamical theory of crystal lattices*,Oxford University, Oxford, 234, (1954).
- [104] H.E. Alper, P. Politzer ,*Molecular dynamics simulation of the temperature-dependent behavior of solid copper*,J. Molec. Struc. Theochem, 478, 117, (1999).

- [105] H. M. Evjen ,*On the stability of certain heteropolar crystals.*,Phys. Rev., 39, 675, (1932.).
- [106] P.P. Ewald ,*Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale*,Ann. Phys., 64, 253, (1921).
- [107] https://projects.ivec.org/gulp/help/gulp4.0_manual.pdf.
- [108] S. Nosé ,*A Unified Formulation of The Constant Temperature Molecular-Dynamics Methods*,J. Chem. Phys, 81, 511, 1984.
- [109] S. Nosé ,*Constant Temperature Molecular-Dynamics Methods*,Prog. Theor. Phys. Suppl, 1, 103, 1991.
- [110] P. Hohenberg, W.Kohn ,*Self Consistent Equation Including Exchange and Correlation Effects*,Phys. Rev, B864, 136, (1964).
- [111] F.D. Murnaghan ,*The compressibility of media under extreme pressures*,Proc. Nat. Acad. Sci., 50, 244, (1944).
- [112] F. Birch ,*Equation of state and thermodynamic parameters of NaCl to 300 kbar in the high temperature domain*,J. Geophys. Res., 91, 4949, (1986).
- [113] F. A. Lindemann ,*The calculation of molecular vibration frequencies*,Physik. Z., 11, 609, (1910).
- [114] M.Born ,*Thermodynamics of Crystals and Melting*,J. Chem. Phys., 7, 8, 591, 1939.
- [115] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, D. Rached, M. Driz, B. Bouhafs ,*Structural, electronic, elastic and high-pressure properties of some alkaline-earth chalcogenides: An ab initio study*,Physica B, 371, 12, (2006).
- [116] D.C. Gupta, K.C. Singh ,*Effect of covalency, zero-point energy and charge transfer on the phase-transition, elastic and thermophysical properties of Ca-chalcogenides under compression*,Phase Transitions, 83, 3, 182, (2010).
- [117] Vipra Pandey, Seema Gupta, D. S. Tomar, S. C. Goyal ,*Lattice energy and phase transition of alkaline earth chalcogenide* ,Phase Transitions, 84, 7, 624, (2011).

ÖZGEÇMİŞ

29.10.1986 yılında Kütahya'da doğdum. İlköğretimimi Yunus Emre ve Şemsettin ilköğretim okulunda, lise öğrenimimi Afyon Yabancı Dil Ağırlıklı lisede tamamladım. 2005-2006 öğretim yılında Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümün'de lisans eğitimime başladım. Eğitimimi 2009 yılında bitirdim.

2009 yılında Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimime başladım. 2011 yılında Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümü ÖYP Araştırma Görevlisi sınavını kazanarak göreve başladım. Aynı yıl Trakya üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'na yatay geçiş yaptım. Halen Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümü ÖYP Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.