



**KÜBİK YAPIDAKİ X_2MgS_4 (X=Sc, Y, Cd) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL,
ELEKTRONİK, ELASTİK, FONON VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
TEORİK İNCELENMESİ**

Ezgi TOK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

NİSAN 2023

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Ezgi TOK

17/04/2023

KÜBİK YAPIDAKİ X_2MgS_4 ($X=Sc, Y, Cd$) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL,
ELEKTRONİK, ELASTİK, FONON VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK
İNCELENMESİ

Yüksek Lisans Tezi

Ezgi TOK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NİSAN, 2023

ÖZET

Bu tezde, X_2MgS_4 ($X = Sc, Y, Cd$) spinel bileşiklerinin yapısal, elastik, elektronik ve fonon özellikleri yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGY) kullanılarak pseudo-potansiyel düzlem dalga yöntemi ile incelenmiştir. Geometri yakınsaması ve toplam enerji hesaplamaları için Methfessel-Paxton (M-P) ve lineer tetrahedron yöntemi (L-T) yöntemi uygulanmıştır. Hesaplanan örgü sabiti ve bulk modülü, önceki sonuçlarla oldukça uyumludur. Mekanik kararlılık kriterleri ile hesaplanan elastik sabitler, X_2MgS_4 ($X = Sc, Y, Cd$) spinel bileşiklerinin mekanik kararlı olduğunu ortaya koymaktadır. Elektronik bant yapısı ve durumların yoğunluğu da elde edilmiştir. Elektronik bant yapısı sonuçlarımız, Sc_2MgS_4 , Y_2MgS_4 ve Cd_2MgS_4 'ün doğrudan bant aralığına sahip yarı iletkenler olduğunu tahmin etmektedir. Dielektrik fonksiyonlar, kırılma indisi, sönüm katsayısı, optik yansıtma gibi optik sabitler de hesaplandı ve detaylı olarak tartışıldı. Fonon dağılımları, Sc_2MgS_4 ve Y_2MgS_4 'ün dinamik olarak kararlı olduğunu, Cd_2MgS_4 'ün ise kararsız olduğunu göstermektedir.

Bilim Kodu : 202.1.147
Anahtar Kelimeler : Elastik sabitler, Bant yapısı, Dielektrik fonksiyonlar, Kırılma indisi
Sayfa Adedi : 71
Danışman : Prof. Dr. Gökay UĞUR

THEORETICAL INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL, ELECTRONIC,
ELASTIC, PHONON AND OPTICAL PROPERTIES OF X_2MgS_4 ($X=Sc, Y, Cd$)
COMPOUNDS IN CUBIC STRUCTURE

(M. Sc. Thesis)

Ezgi TOK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

APRIL, 2023

ABSTRACT

In this thesis, the structural, elastic, electronic and phonon properties of the cubic X_2MgS_4 ($X = Sc, Y, Cd$) spinel compounds were investigated using a pseudopotential plane wave (PP-PW) method within the generalized gradient approximation (GGA) and the local density approximation (LDA). The Methfessel-Paxton (M-P) method and linear tetrahedron method (L-T) were applied for both geometry relaxation and total energy calculations. The calculated lattice parameters and bulk modulus agree reasonably with the previous results. The calculated elastic constants with the mechanical stability criteria reveal that X_2MgS_4 ($X = Sc, Y, Cd$) compounds are mechanically stable. Electronic band structure and density of states have been also obtained. Our results of electronic band structure predict that the Sc_2MgS_4 , Y_2MgS_4 and Cd_2MgS_4 are direct band semiconductors. The optical constants such as the dielectric functions, refractive index, extinction coefficient, and optical reflectivity are also calculated and discussed in detail. The phonons dispersions show that Sc_2MgS_4 and Y_2MgS_4 are dynamically stable, while Cd_2MgS_4 is unstable.

Science Code : 202.1.147
Key Words : Elastic constants, Band structure, Dielectric functions, Refractive index
Page Number : 71
Supervisor : Prof. Dr. Gökay UĞUR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisansımın her döneminde yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Gökay UĞUR ve Sayın Prof. Dr. Şule UĞUR'a, teşekkürü borç bilirim. Eğitim öğretim hayatım boyunca maddi manevi desteklerinin hep gördüğüm Annem Nilüfer MAMAN ve Babam Burhan MAMAN'a, Kıymetli Eşim Çağrı TOK'a, teşekkür ederim. Tez dönemindeki çalışma arkadaşlarım Sinan YÜZLÜ ve Zeynep KIZILIRMAK'a teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Kristal Yapı	4
2.1.1. İlkel hücre	4
2.1.2. Wigner-Seitz hücresi	5
2.1.3. Ters örgü vektörleri	5
2.2. İki Boyutta Örgü Türleri	6
2.3. Üç Boyutta Örgü Türleri	6
2.3.1. Basit kübik yapı	7
2.3.2. Yüzey merkezli kübik yapı.....	7
2.3.3. Cisim merkezli kübik yapı.....	8
2.4. Bant Yapısı.....	10
2.4.1. İletkenler	11
2.4.2. Yalıtkanlar	11
2.4.3. Yarı iletkenler	12
2.5. Fononlar	13
2.6. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	13

	Sayfa
2.6.1. Çok cisim teoremi.....	14
2.6.2. Born-Oppenheimer yaklaşımı.....	15
2.6.3. Hartree ve Hartre Fock yaklaşımı.....	16
2.6.4. Hohenberg-Kohn teoremleri.....	17
2.6.5. Kohn Sham eşitliği	18
2.6.6. Yerel yoğunluk yaklaşımı.....	19
2.6.7. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı	19
2.6.8. Pseudo-Potansiyel yöntemi.....	20
3. MATERYAL VE METOT	23
3.1. Materials Design (MedeA) Paket Programı	23
3.1.1. VASP modülü.....	23
3.1.2. MT modülü (Elastik özellikler)	25
3.1.3. PHONON modülü (Fonon özellikler)	25
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
4.1. X_2MgS_4 (X= Sc, Y, Cd) Bileşiklerinin Yapısal Özellikleri.....	28
4.2. X_2MgS_4 (X=Sc, Y, Cd) Bileşiklerinin Elastik ve Termodinamik Özellikleri.....	31
4.3. X_2MgS_4 (X=Sc, Y, Cd) Bileşiklerinin Fonon Özellikleri	35
4.4. X_2MgS_4 (X= Sc, Y, Cd) Bileşiklerinin Elektronik Özellikleri	41
4.5. X_2MgS_4 (X=Sc, Y, Cd) Bileşiklerinin Optik Özellikleri	56
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	65
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	71

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Kübik Yapıların Özellikleri	8
Çizelge 4.1. Hesaplamalarda kullanılan X_2MgS_4 ($X=Sc, Y, Cd$) bileşiklerinin E_{kesme} , k -noktaları ve smearing değerleri.....	30
Çizelge 4.2. X_2MgS_4 ($X=Sc, Y, Cd$) bileşiklerinin GGY ve YYY yaklaşımları altında hesaplanan örgü a_0 (Å), içyapı (u) sabitleri ve Bulk modülleri (B)	29
Çizelge 4.3. GGY ve YYY yaklaşımları altında Sc_2MgS_4 bileşiğinin hesaplanan Bulk modülü (B), Shear modülü (G), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) elastik modülleri, elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}), Young modülü (E), elastik anizotropi faktörü (A) ve Poisson oranı(σ), (B/G) oranı değerleri	30
Çizelge 4.4. GGY ve YYY yaklaşımları altında Y_2MgS_4 bileşiğinin hesaplanan Bulk modülü (B), Shear modülü (G), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) elastik modülleri, elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}), Young modülü (E), elastik anizotropi faktörü (A) ve Poisson oranı(σ), (B/G) oranı değerleri	32
Çizelge 4.5. GGY ve YYY yaklaşımları altında Cd_2MgS_4 bileşiğinin hesaplanan Bulk modülü (B), Shear modülü (G), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) elastik modülleri, elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}), Young modülü (E), elastik anizotropi faktörü (A) ve Poisson oranı(σ), (B/G) oranı değerleri.	34
Çizelge 4.6. GGY ve YYY yaklaşımları altında Sc_2MgS_4 bileşiğinin hesaplanan boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları, yoğunluğu (ρ) ve Debye sıcaklığı (θ_D)	33
Çizelge 4.7. GGY ve YYY yaklaşımları altında Y_2MgS_4 bileşiğinin hesaplanan boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları, yoğunluğu (ρ) ve Debye sıcaklığı (θ_D)	34
Çizelge 4.8. GGY ve YYY yaklaşımları altında Cd_2MgS_4 bileşiğinin hesaplanan boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları, yoğunluğu (ρ) ve Debye sıcaklığı (θ_D)	35
Çizelge 4.9. YYY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile BBB'nin merkezindeki (Γ) X_2MgS_4 ($X=Sc, Y, Cd$) bileşiklerinin hesaplanan optik fonon frekansları (THz) ..	41
Çizelge 4.10. X_2MgS_4 ($X=Sc, Y, Cd$) bileşiklerinin eV cinsinden hesaplanan Fermi enerji değerleri.....	42
Çizelge 4.11. GGY ve YYY yaklaşımları altında Sc_2MgS_4 bileşiğinin eV cinsinden hesaplanan bant aralık değerleri.	47
Çizelge 4.12. GGY ve YYY yaklaşımları altında Y_2MgS_4 bileşiğinin eV cinsinden hesaplanan bant aralık değerleri.	52

Çizelge**Sayfa**

Çizelge 4.13. GGY ve YYY yaklaşımları altında Cd_2MgS_4 bileşiğinin eV cinsinden hesaplanan bant aralık değerleri.	57
---	----



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İki boyutta Wigner-Seitz birim hücresi	5
Şekil 2.2. İki boyutlu uzayda örgü tipleri	6
Şekil 2.3. Basit Kübik yapı	7
Şekil 2.4. Yüzey Merkezli Kübik Yapı.....	7
Şekil 2.5.Cisim Merkezli Kübik Yapı.....	8
Şekil 2.6. Enerji-Bant ilişkisi a) iletken, b) yarıiletken, c) yalıtkan.....	12
Şekil 4.1. X_2MgS_4 (X=Sc, Y, Cd) bileşiklerinin kristal yapısı	29
Şekil 4.2. GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan X_2MgS_4 (X=Sc, Y, Cd) bileşiklerinin ısı sığalarının sıcaklıkla değişimi	35
Şekil 4.3. YYY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan Sc_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrileri.....	38
Şekil 4.4. YYY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan Y_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrileri.....	39
Şekil 4.5. YYY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan Cd_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrileri.....	40
Şekil 4.6. GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan Sc_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğriler	43
Şekil 4.7. GGY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan Sc_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri.....	44
Şekil 4.8. YYY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan Sc_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri.....	45
Şekil 4.9. YYY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan Sc_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri.....	46
Şekil 4.10. GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan Y_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri	48
Şekil 4.11. GGY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan Y_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri	49

Şekil	Sayfa
Şekil 4.12. YYY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan Y_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri	50
Şekil 4.13. YYY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan $YMgS_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri	53
Şekil 4.14. GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan Cd_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri	53
Şekil 4.15. GGY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan Cd_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri	54
Şekil 4.16. YYY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan Cd_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri	55
Şekil 4.17. YYY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan Cd_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri	56
Şekil 4.18. Kübik Sc_2MgS_4 bileşiği için GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımları	58
Şekil 4.19. Kübik Y_2MgS_4 bileşiği için GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımları	59
Şekil 4.20. Kübik Cd_2MgS_4 bileşiği için GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımları	60
Şekil 4.21. GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan X_2MgS_4 (X=Sc, Y, Cd) bileşiklerinin kırılma indisleri.....	59
Şekil 4.22. GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan X_2MgS_4 (X=Sc, Y, Cd) bileşiklerinin sönüm katsayıları.....	62
Şekil 4.23. GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan X_2MgS_4 (X=Sc, Y, Cd) bileşiklerinin yansıtıcılıkları	63

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

A	Elastik anizotropi faktörü
a_0	Örgü sabiti
B	Bulk modülü
b_i	Ters örgü vektörü
C_{ij}	Elastik sabitleri
E	Young modülü
E_{cut}	Kesme enerjisi
G	Shear modülü
H	Hamiltonyen operatörü
σ	Poisson oranı
θ_D	Debye sıcaklığı
$\epsilon_1(\omega)$	Dielektrik fonksiyonun gerçek kısmı
$\epsilon_2(\omega)$	Dielektrik fonksiyonun sanal kısmı
u	İçyapı sabiti
ψ	Dalga Fonksiyonu

Kısaltmalar

Açıklamalar

BCC	Cisim Merkezli Kübik Yapı
FCC	Yüzey Merkezli Kübik Yapı
GGY	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
HF	Hartree-Fock
L-T	Lineer tetrahedron
medeA	Materials design programı
M-P	Methfessel ve Paxton
SC	Basit Kübik Yapı
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package

Kısaltmalar**Açıklamalar****YFT**

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

YYY

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı



1. GİRİŞ

20.yüzyılın ilk yarısında ortaya çıkan kuantum mekaniğinin gelişmesiyle birlikte katıhal fiziği ile ilgili gelişmeler de hızlanmıştır. Teknolojinin gelişmesiyle yapılan çalışmalar sayesinde doğada hazır bulunan veya yapay olarak sentezlenecek malzemelerin yapısını bilmemiz onu teknolojinin hangi alanında kullanmamız gerektiği konusunda bilgi sağlamaktadır. Malzemeyi oluşturan molekül veya atomun özellikleri katıhal fiziğinin gelişmesiyle hem deneysel hem de teorik olarak hesaplanabilmektedir. Teorik hesaplamalar deneysel çalışmalara öncülük edebilir. Ayrıca teorik hesaplamalar malzemenin deneysel özelliklerini önceden verebileceği gibi çalışmalarda zaman ve maliyet açısından yarar sağlar [1]. Öte yandan, güçlü bilgisayar olanaklarının ortaya çıkmasıyla, makul bir sürede tamamlanması imkansız görünen hesaplamalar artık mümkün hale geldi. Bu tür hesaplamaların doğruluğu, özellikle sonuçlar gerçek malzeme özelliklerini tahmin etmek için kullanıldığında, hesaplamalı fiziğin önemini ortaya koymak için yeterlidir. Yalnızca atomik koordinatları ile ilgili bilgiye sahip olunan malzemelerin çeşitli özelliklerinin hesaplanması için kullanılan teknik, ab-initio veya ilk prensip hesaplamaları olarak bilinir. Bu tekniğin önemli bir yönü ise, malzemelerin sentezinden önce herhangi bir deneysel bilgiye ihtiyaç duyulmamasıdır [1]. Malzeme modelleme ve simülasyonlarda kristal yapıyı değiştirmek, bir atom eklemek veya çıkarmak, uygulanan basıncı değiştirmek, geçici deformasyonlar uygulamak, spin eklemek vb. özellikleri hesaplamak için birçok çalışma ve program kullanılmaktadır. Bu çalışmada kullandığımız medeA programı da bu tür programlardan olup bileşiklerin elektronik, optik, termodinamik özelliklerini hesaplamaktadır [2].

Tez çalışmasında yapısal özellikleri önceden bilinen X_2MgS_4 ($X = Sc, Y, Cd$) bileşiklerinin bazı fiziksel özellikleri hesaplanacaktır. Bu tip bileşikler, yüksek sıcaklık dayanıklılığı, kimyasal direnç, yüksek elektriksel iletkenlik özelliklerinden dolayı manyetik malzemeler, yarıiletkenler, katalizörler, optik cihazlar, elektrokimyasal depolama sistemleri ve termal bariyerler gibi pek çok çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılır [3]. Çalışılan bileşikler, farklı metal iyonlarının belirli bir kristal yapısı ile oluşturdukları geniş bir gruba dahildirler [3]. X ve Y atomları ile kalkojen elementleri içeren X_2YZ_4 metal-kalkojenit grubunu teorik olarak araştıran çalışmada, hesaplaması yapılmış 255 bileşik ve henüz araştırılmamış 429 kimyasal olarak uygun X_2YZ_4 bileşiği olduğu belirtilmektedir [3]. Zunger ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada [3] X_2YZ_4 formunda spinel grubunda içeren 40 farklı kristal yapıda

bileşik oluşturdıklarını göstermişlerdir. Spinel kristal yapısında Z anyonken, X ve Y katyondur [3]. Kübik spinel yapıda 16 tane oktahedral ve 8 tane tetrahedral pozisyon içeren birim hücre bulunur. Bu tez çalışmasında kullanılan X_2YZ_4 incelendiğinde ise, X ve Y kısmı periyodik tablodaki metallerden, Z kısmı ise 6A (kalkojenler) grubundan olduğu görülmektedir. Bu çalışmadaki X_2MgS_4 bileşikler uzay grubu Fd-3m olan yüzey merkezli kübik (fcc) yapıdadır [4]. Kübik spinel yapıların birim hücresi 32 tane S(sülfür) iyonu 16 tane oktahedral boşluklara yerleşen katyon ($X = Sc, Y, Cd$) ve 8 tane tetrahedral katyonu Mg (magnezyum) içermektedir.

Tez çalışmasında X_2MgS_4 ($X = Sc, Y, Cd$) bileşiklerinden Sc_2MgS_4 ve Y_2MgS_4 ile ilgili daha öncesinde birkaç teorik çalışma yapılmıştır [5-7]. Chaudhry ve arkadaşları [5] Sc_2MgS_4 bileşiğinin optoelektronik özellikleri için YFT yöntemleri ve LAPW metodu kullanarak hesaplamalar yapmışlardır. Elektronik bant yapısının analizi bu bileşiğin 2,30 eV büyüklüğünde bir bant aralığına sahip yarı iletkenler olduğunu ortaya çıkardı. Üst değerlik ve alt iletkenlik bantlarında çok fazla yoğunlukta elektronik durumların bulunmasından dolayı bu bileşikler iyi bir yük taşıma davranışı sergilemektedir. Düşük ve yüksek frekans dielektrik sabitleri arasında büyük bir farklılık bulunmasından dolayı polarizasyon özellikleri ön plana çıkmıştır. Yazarların yaptığı bu çalışmada bileşiğin UV ışınlarına karşı koruyucu olarak kullanım için uygun yarı iletken malzeme olduğunu ortaya konulmuştur [5]. Murtaza ve arkadaşları [6] araştırmalarında GGY kullanarak bileşiklerin elektronik bant yapılarını ve optik özelliklerini hesaplamışlardır. Bu çalışmada 800K sıcaklık için maksimum σ/τ değeri Sc_2MgS_4 için $8.46 \times 10^{18} (WmS)^{-1}$, Y_2MgS_4 için ise $9.08 \times 10^{18} (WmS)^{-1}$ bulunmuştur. Ayrıca hesaplanan elastik sabitlerden çalışılan bileşiklerin kararlı kübik yapıda olduğunu göstermişlerdir. Hesaplanan elektronik bant genişlikleri ise Sc_2MgS_4 için 2,39 eV ve Y_2MgS_4 için 2,78 eV'dur. Yazarlar bu bileşikler optoelektronik uygulamalar için potansiyel aday malzemeler olarak önermişlerdir [6]. Chaudhry yaptığı çalışmada [7] Y_2MgS_4 için iki farklı potansiyel kullanarak doğrudan bant aralıklarını GGA-PBE ile 1,69 eV ve TB-mBJ ile 2,65 eV olarak buldu. YFT aracılığıyla optik özelliklerinden elde edilen sonuçlar fotovoltaiik uygulamalar ve güneş pili yapımı için bu bileşiğin uygun olduğunu göstermiştir. Ayrıca düşük ve yüksek frekanslı dielektrik sabitleri arasındaki önemli değişiklik nedeniyle büyük bir polarizasyona sahiptir. Bu bileşik yüksek UV aralığında büyük bir yansıma gösterdiğinden dolayı UV ışınlarından koruyucu katman olarak etkili yarı iletken malzemeler olacaklarını öngörür [7].

Bu tez çalışmasında kübik yapıdaki X_2MgS_4 ($X = Sc, Y, Cd$) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, fonon ve optik özellikleri; yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) içinde yer alan yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGY) ile Methfessel-Paxton (M-P) ve lineer tetrahedron (L-T) yöntemi ile hesaplanmıştır. YFT atomların, moleküllerin ve katıların elektronik yapılarını hesaplayabilen bir teoridir. Bu teori bulk (hacimli) malzemelerin yanı sıra karbon nanotüpler ve proteinler gibi kompleks materyallere de kübik veya spinel yapılara da uygulanabilmektedir. Bu tez çalışmasında VASP ara yüzü kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır [8].

Çalışmanın 2. Bölümünde kristal yapılar ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) hakkında kuramsal bilgiler, 3. bölümünde medeA arayüzü hakkında ayrıntılı bilgi, 4. bölümünde çalışmada elde edilen bulgular ve 5. bölümde ise sonuç kısmı verilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Kristal Yapı

Katılar kendi içlerinde sınıflandırılırken; kovalent, iyonik, metalik ve Vander walls bağlı katılar olarak sınıflandırılırlar. Katılardaki atomlar ise birbirleriyle rastgele veya düzenli bir şekilde bağlanmış olabilirler. Düzensiz bir şekilde bağlanan katılar genellikle amorf veya kristal olmayan olarak bilinir. Amorflara örnek olarak; cam, naylon, teflon, polietilen verilebilir. Diğer şekilde katıdaki atomlar veya atom grupları düzenli bir tarzda dizilmişler ise bu katılar kristal katılar olarak adlandırılır [9].

Kristal yapıyı daha iyi kavramamız için bazı kavramları bilmemiz gerekir. Örgü; uzayda her noktası aynı olan çevreye denir veya başka bir deyişle hangi noktayı merkez alırsak alalım tamamen aynı görünüme sahip sonsuz sayıdaki noktalar kümesidir. Bu sayede bir örgü içerisindeki tüm noktalar eşit anlamına gelir. a ve b noktaları bir örgünün birim vektörleri ise örgünün yer vektörünü bulmak için aşağıdaki denklemden yararlanılır;

$$R_{mn} = ma + nb \quad (2.1)$$

Yukarıdaki denklemde m ve n birer tamsayıdır.

Örgü kavramı matematiksel olarak ilk defa 19. Yüzyılda Augusto Bravais tarafından çalışılmıştır. Kristal örgüler a, b, c gibi öteleme vektörleriyle tanımlanmış, x_1 , x_2 , x_3 rastgele seçilmiş tamsayılar ise atomik düzenin aynı olduğu r ve r^l noktaları için;

$$r^l = r + x_1a + x_2b + x_3c \quad (2.2)$$

Bir örgünün ise düğüm noktalarında bulunan atom grupları veya atomlara temel veya baz denir. Bu bazları uzayda tekrarlanmasına ise ‘kristal yapı’ denir.

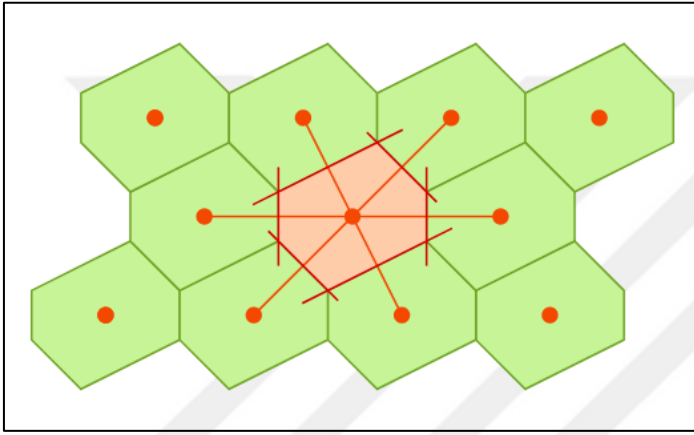
2.1.1. İlkel hücre

En küçük hacimli tek örgü noktası içeren hücreye ilkel hücre denir. Bütün ilkel hücreler aynı hacme sahiptir. İki tip ilkel hücre vardır. Bunlardan ilki; en yakın örgü noktasının birim

vektörlerle bir araya getirilerek oluşturulmuş toplamda 1 hücre katkısı olan ilkel hücre, bir diğeri ise Wigner-Seitz hücresidir.

2.1.2. Wigner-Seitz hücresi

Wigner-Seitz hücresinin özel kafes noktasına diğerlerinden daha yakın olan tüm noktaları kapsayan hacimdir [10],[11]. Momentum uzayında veya ters uzayda bu ilkel hücreler Brillouin bölgesine karşılık gelmektedir.



Şekil 2.1. İki boyutta Wigner-Seitz birim hücresi

Wigner-Seitz birim hücresini çizmek için; bize verilen bravais örgü noktasından en yakın tüm örgü noktalarına doğru çizilir. Daha sonra; çizdiğimiz bu doğruların orta noktalarına her birine dik olacak şekilde doğrular çizilir. Orta noktasından kestiğimiz bu doğruların örgüye olan uzaklıklarının oluşturduğu bu geometrik yapıya ‘Wigner-Seitz’ hücresi denir.

2.1.3. Ters örgü vektörleri

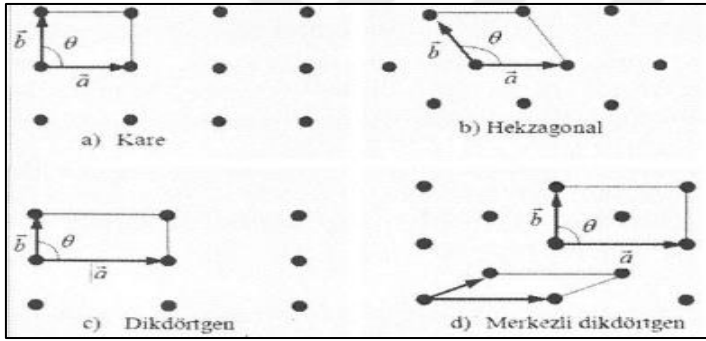
Her bir kristalin yapısında bağlı olduğu iki örgü vardır bunlar; ters örgü ve kristal örgüdür. Ters örgü vektörü bir örgü sisteminin uzayda birimce tersidir. Ters örgü vektörünü bilmek bir örgü yapısının analitiğinin bilinmesinde önemli rol oynar. Ters örgü vektörlerinin bilinmesi bragg kanunun anlaşılmasında etkilidir. Teorik veya deneysel olarak bir malzemenin optik, elektronik, termodinamik özelliklerinin bilinmesinde ters örgü vektörleri etkilidir. Birim hücreye farklı bir bakış açısıyla bakmak istersek; ‘Ters örgünün Wigner-Seitz hücresi olan brillouin bölgesi diyebiliriz[12]. Ters örgünün tersi ise bize gerçek örgüyü

verir. Bir sistemde $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ gerçek örgünün öteleme vektörleri ve $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ ve $\vec{b}_3$ ters örgünün öteleme vektörleri ise;

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (2.3)$$

2.2. İki Boyutta Örgü Türleri

Kare örgü yapısında eksen uzunlukları birbirine eşit ve eksen açısı $\alpha=90^\circ$ 'dır. Eğik örgü yapısında ise hem eksen uzunlukları farklı hem de aradaki açı α eşit değildir 90° 'a. Dikdörtgen örgü yapısında eksen uzunlukları birbirinden farklı fakat eksenler arasındaki açı $\alpha=90^\circ$ 'dır. Hekzagonal örgüde ise eksen uzunluklarının her biri birbirine eşit eksenler arasındaki açı ise 120 veya 60 olabilir.



Şekil 2.2. İki boyutlu uzayda örgü tipleri

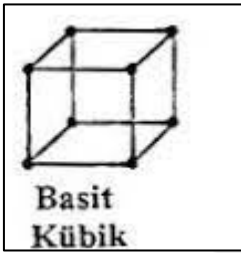
Şekil 2.2'de kare, hekzagonal, dikdörtgen örgü yapılarını gösterilmektedir [13,14].

2.3. Üç Boyutta Örgü Türleri

Üç boyutlu sistemde 7 kristal sistemi ve 14 tane bravais örgü yapısını inceleyeceğiz. Bu kristal yapıların kendi sınıfında değişik konumlarda bulunma pozisyonlarına göre 14 tane bravais örgü yapısı oluşur. Kübik sistem; bravais örgüsü basit kübik yapı (sc) , yüzey merkezli kübik yapı (fcc) , cisim merkezli kübik yapı olmak üzere üçe ayrılır.

2.3.1. Basit kübik yapı

Basit kübik yapıda küpün yalnızca köşelerinde atomlar yerleşmiştir. Örgünün herhangi bir köşesindeki örgü noktası, bu köşeye komşu olan sekiz birim hücre tarafından ortaklaşa kullanılır. Bu durumdan dolayı, sekiz köşedeki sekiz örgü noktasından, birim hücre başına düşen örgü noktası sayısı hesaplanırken; $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ 'dir. Basit Kübik yapıda her bir birim hücre başına 1 atom düşer [15].



Şekil 2.3. Basit Kübik yapı

2.3.2. Yüzey merkezli kübik yapı

Yüzey Merkezli Kübik Yapıda örgü noktaları yapının köşelerinde ve yüzey merkezinde olur. Bu yüzden yüzey merkezli kübik yapı ismini almıştır. Bazı metaller(Ni, Pb, Fe ve Au) yüzey merkezli kübik yapıyla kristalize olurlar. Yüzey merkezli bir kübik yapı için ilkel öteleme vektörleri eş 2.4. gibidir.

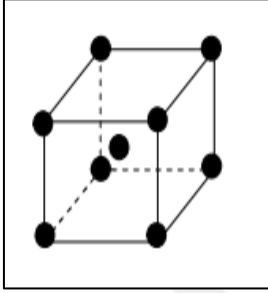
$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a(\hat{y} + \hat{z}); \quad \vec{a}_2 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{z}); \quad \vec{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y}) \quad (2.4.)$$



Şekil 2.4. Yüzey Merkezli Kübik Yapı

2.3.3. Cisim merkezli kübik yapı

Küpün her köşesinde birer atom bulunuyorsa ayrıca merkezinde bulunan atom köşe atomlara teğetse bu tür yapılara ‘Cisim Merkezli Kübik Yapı’ denir. Cisim Merkezli Kübik yapıya örnek olarak alkali metaller (Fe, Li, Na, K, Rb, Cs) örnek verilebilir. Cisim merkezli kübik yapıda birim hücre başına toplamda iki hücre bulunur[16].



Şekil 2.5.Cisim Merkezli Kübik Yapı

Çizelge 2.1. Kübik Yapıların Özellikleri

	Basit Kübik Yapı	Cisim Merkezli Kübik Yapı	Yüzey Merkezli Kübik Yapı
Hücre başına örgü sayısı	1	2	4
Birim hücre hacmi	a^3	a^3	a^3
Birincil hücre hacmi	a^3	$a^3/2$	$a^3/4$
Birim hacimdeki örgü sayısı	$1/a^3$	$2/a^3$	$4/a^3$
En yakın komşu sayısı	6	8	12
En yakın komşu mesafesi	a	$\frac{a\sqrt{3}}{2}$	$\frac{a}{\sqrt{2}}$
İkinci komşu sayısı	12	6	6
İkinci komşu mesafesi	$a\sqrt{2}$	a	a
Doluluk	0,52	0,68	0,74

Cisim merkezli kübik yapı ve kübik merkezli kübik yapı arasındaki fark hücrenin merkezindeki örgü varsa cisim merkezli kübik yapı, örgü noktası yüzeyin merkezinde ise bu tür kübik yapılara yüzey merkezli kübik yapı denir.

Tetragonel sistemde; Basit ve cisim merkezli tetragonel bravais örgü yapısı vardır. Vektörler a, b, c olsun. Ve aralarındaki açı α , β ve γ olsun. $a = b \neq c$ ve $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ şeklinde ifade edilir. Tetragonel yapıya örnek vermek istersek bu örnek TiO_2 yapısı olabilir. Tetragonel sistemlerde simetri elemanı bir adet dört katlı dönme eksenidir.

Ortombik sistem; bravais örgü sistemi olarak basit, cisim merkezli, taban merkezli ve yüz merkezli olarak ayrılır. Ortambirik sistemde $a \neq b \neq c$ ve ayrıca $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ortorombik sistemin simetri elemanları ise üç adet karşılıklı dik dönme eksenidir.

Trigonal sistem; bravais örgü yapısı basittir. $a = b = c$ ve $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ 'dır. Simetri elemanı ise bir adet üç katlı dönme eksenidir.

Hegzagonal sistem; hegzagonal sistemin bravais örgü yapısı basittir. $a = b \neq c$ 'dir. $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ 'dır. Simetri elemanı ise bir adet üç katlı dönme eksenidir.

Monoklinik sistem; monoklinik sistemin bravais örgü yapısı basit ve taban merkezli örgü yapısıdır. $a \neq b \neq c$. Ayrıca $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ 'dır. Monoklinik sistemin simetri elemanı ise bir adet iki katlı dönme eksenidir.

Triklinik sistem; triklinik sistemin bravais örgü yapısı basittir. $a \neq b \neq c$ ve $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ ve triklinik sistemlerin simetri elemanları yoktur [17].

2.4. Bant Yapısı

Katılarda bant yapısını incelememiz gerekirse katılar elektrik akımını iletebilme özelliği olarak iletken, yalıtkan veya yarı iletken olabilir. Bir katının enerji bant yapısı ise bu iletkenlik durumunu belirlemede yardımcı olur. Katıların bant yapısını çözümleyebilmemiz ve anlayabilmemiz için genelde Schrödinger dalga denkleminde ihtiyaç vardır. Katılarda enerji bantlarını analitik olarak hesaplamamız için farklı analitik yöntemler kullanırız.

Felix Bloch'un çözümlediği bir kristalin periyodik potansiyelinde hareket eden bir elektron için Schrödinger denklemini çözerek yasaklı veya izinli bantların nasıl ortaya çıktığını göstermesi bant yapısı için önemli bir adımdır. Daha sonra Fritz London ve Walter Heitlerin yaptığı bir katıyı oluşturmak üzere bir araya gelen atomların enerji düzeylerinin bantlar halinde genişlediğini gösteren çalışmayla gelişmeler hız kazanmıştır.

Enerji bantların oluşumunu iki farklı yolla buluruz. Birincisi ve basit olan yol tek tek atomların enerji düzeylerinin atomların birbirine gitgide yaklaştığında nasıl değiştiğine bakılarak bulunur.

Bu duruma sadece metal atomları olarak değil tüm katılardaki atomlar olarak göz önüne alacak olursak katılardaki atomlar birbirine o kadar yakındır ki katı atomlarının değerlik elektronlarının dalga fonksiyonu üst üste gelir. Ve birbirleriyle etkileşen atomların sayısı ne kadar fazlaysa oluşan düzeylerin sayısı da o kadar fazla olur. Mevcut atom sayısı yarılma sonucu oluşan düzeylerin sayısına neredeyse eşit olduğundan, bir katıdaki düzeyler birbirine o kadar yakındır ki neredeyse sürekli bir enerji bandı oluşur ve bu durum katının elektronik, termodinamik ve diğer birçok özelliği üzerinde etkilidir [18].

2.4.1. İletkenler

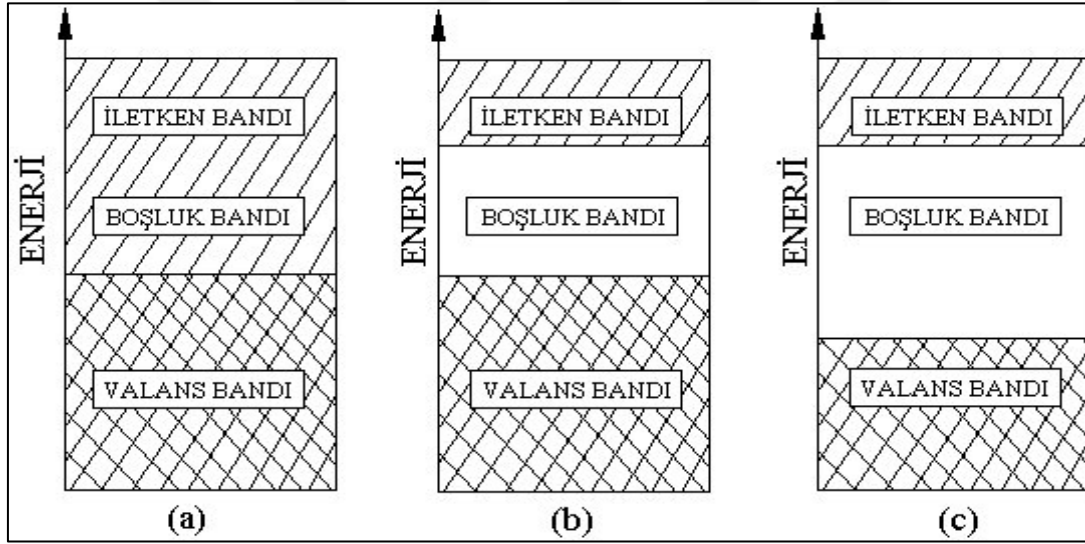
Bir katıda bir elektron sadece enerji bantlarının üzerine düşen enerjilere sahip olabilir. Aynı zamanda katıda enerji bantları üst üste gelebilir. Bu yüzden izinli enerjiler sürekli olarak dağılım gösterir. Başka bir katıda ise bantlar üst üste gelmeyebilir ve bu bantlar arasında oluşan boşluklar elektronun sahip olamayacağı enerjileri temsil eder. Oluşan bu boşluklara ‘bant aralığı’ veya ‘yasak bant’ denir.

2.4.2. Yalıtkanlar

Elektriksel olarak yalıtkan maddelerin içerilerinde serbest elektronları yoktur. Ayrıca yalıtkan maddelerin içerisinde serbest elektronun bulunmamasından dolayı yalıtkanır diyebiliyoruz. Bu durumda iletkenlik bantları boştur diyebiliriz. Örnek verilmesi gerekirse; Karbon atomunda 2p tabakasında iki tane elektron vardır. Normal şartlarda p tabakası 6 tane elektron da tutabilir. Bu durumdan dolayı karbonu iletken olarak görebiliriz. Fakat durum bundan farklıdır. Karbon atomunun 2s ve 2p bantları kısmen çakışmıştır ve daha küçük uzaklıklarda birleşik bant iki bantta 4N elektron tutacak şekilde ayrılır. Elmasta ise durum; üstteki boş iletim bandıyla değerlik bandının arasında 6 eV genişliğindeki yasak bant bulunur. Bu durumda serbest elektronun yukarıdaki iletim bandına atlayabilmesi için 6 eV’lik bir ısı enerjisine ihtiyaç vardır ve oda sıcaklığında bu mümkün değildir. Çünkü; 6 eV’lik enerji verecek bir elektrik alan oluşturulsa bile kristal yapı kusurlarından dolayı bu enerji atlayamadan çarpışmadan dolayı kazandığı enerjiyi kaybeder. Bu yüzden elmas yalıtkan bir maddedir.

2.4.3. Yarı iletkenler

Silisyumdaki dolu değerlik bandının üstündeki boş iletim bandını ayıran bir boşluk vardır. Örnek olarak verdiğimiz silisyumdaki bu bant yalnızca 1 eV genişliğindedir. Oda sıcaklığında bu değerlik elektronların küçük bir bölümü yasak bandı atlayıp iletim bandına girecek bir ısı enerjisine sahip olurlar. Fakat bu enerjiye sahip elektronların az sayıda bir kısmı, bir elektrik alan uygulandığında az bir akımın geçmesi için yeterli olabilir. Verilen örnekteki silisyum gibi yalıtkan ve iletken maddeler arasındaki özdirence sahip benzer katılarla birlikte yarıiletken sınıfına girer. Tanımlamamız gerekirse saf bir yarı iletkende iletkenlik serbest elektronların bir banttan diğerine geçmesiyle olur. Başka bir deyişle son yörüngedeki valans elektron serbest duruma geçerse o madde iletkenlik kazanır.



Şekil 2.6. Enerji-Bant ilişkisi a) iletken, b) yarıiletken, c) yalıtkan

Şekil 2.6 a'da malzeme iletken olduğu için iletkenlik bandının enerji seviyesiyle valans bandının enerji seviyesinin eşit olduğu görülüyor. Bu yüzden malzemeye küçük bir enerji bile verilmiş olsa birçok serbest elektron harekete geçebilir. Şekil 2.6 b'de ise iletkenlik bandı ile valans bandı arasında bir boşluk görülüyor. Bu yüzden şekildeki malzemeyi iletken hale getirmek için görülen boşluk kadar enerji verilmesi gerekir. Şekil 2.6 c'de ise boşluk bandı şekil 2.6 b'ye göre oldukça büyüktür bu yüzden verilmesi gereken enerji de oldukça büyüktür. Ve bu enerji madde kristalse soğurularak elektron akışını engeller[19].

2.5. Fononlar

Kristal bir örgü yapısında sonlu bir sıcaklıkta atomlar titreşim hareketi yaparlar. Yapılan bu titreşim hareketlerini dalgalarla gösterebiliriz. Örgü titreşim dalgalarının enerjisi kuantumludur ve bu kuantuma ‘fonon’ denir. Oluşan bu titreşimler termal olarak uyarılmış fononlardır. Örgü titreşimlerini şu ana kadar hep klasik fizikte inceledik eğer bu durumu kuantum fiziğinde incelememiz gerekirse eş 2.5. kullanılabilir.

$$\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (2.5)$$

ε_n enerji durumunun n adet uyarma kuantumunun taban durumuna eklediğimizde oluşabilecek şekilde göz önüne alınmasıdır. ε_n durumunun her birinin enerjisi $\hbar\omega$ olan n tane fotonun varlığına karşılık geldiğini söyleriz. Fononlar korunumlu değildir. Çarpışma sonucu yok edilebilir veya yaratılabilirler [20].

2.6. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Katıların veya moleküllerin yapısının anlaşılmasında klasik fizikten kuantum fiziğine geçişle hız kazanmıştır. Kimya , fizik gibi bilim dallarında günümüz teknolojisiyle YFT’den yararlanılır. YFT çok parçacıklı sistemlerde elektronik yapılarını, özellikle taban durumundaki atom veya moleküllerde elektronların yerlerini araştırmak için kullanılır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi yoğun maddeleri tanımlamak için kullanılan bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım maddenin taban durumunun özelliklerini hesaplamak için yerel yoğunluk yaklaşımıyla birleştirilir. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin temelini Thomas Fermi atmıştır. Fermi ve Dirac tarafından yapılan çalışmalar sonucu ideal gaza yarı klasik bir yaklaşımda bulunmuşlardır. Fermi ve Thomas atomların elektron gazı içerisindeki pozitif bölgelerde var olabileceğini göstermiştir. çalışmalarıyla yoğunluk fonksiyonel teorisini daha iyi anlamamız için öncelikle Hohenberg ve Kohn teoremlerini sonrasında ise Khon-Sham teoremlerini çözümlemek gerekir. Yoğunluk fonksiyonel teorisinde asıl amaç çok elektronlu sistemlerde taban durumunu belirlemektir. Hohenberg ve Kohn sistemdeki çok elektronlu dalga fonksiyonlarını kullanarak çözümlememiştir. Bunun yerine konumun ve zamanın bir fonksiyonu olan elektronun yoğunluğunu kullanmıştır. Ve bu yöntemlerle hesaplama yapılmıştır. Kohn-Sham denklemleri kullanılarak taban durumları belirlenebilir. YFT son

dönemlerde oldukça yaygın olarak kullanılan ve geliştirilen günümüz teknolojisine uyumlu deneysel sonuçlarla uyuşan bir yaklaşımdır [21]. Bu yaklaşımlar geleneksel yöntemlerden ziyade dalga fonksiyonlarını hesaplama kolaylığı sağlamıştır.

2000'lerin başından beri birçok yapının özelliklerini belirlemek için abinit, YYY, GGY, Wien2k programı kullanılarak çalışmalar yapılması hız kazanmıştır. Geliştirilen her bir teknikte teorik sistemin başarısı her geçen gün artmaktadır [1].

YFT'de toplam enerjiyi terimler cinsinden yazabiliriz. Kinetik enerjiyi sistemdeki tüm çok cisim etkileşmelerini içeren değiş-tokuş korelasyon enerjileridir. Bu durumdaki korelasyon enerjileri veya çok cisim enerjileri veya değiş-tokuş korelasyon enerjileriyle kesin bir doğruluk bulunmaz. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) ile yapılan çalışmalarda ise doğru sonuçlara ulaşılır. YYY'da bir katıdaki veya bir moleküldeki her bir nokta için elektron yoğunluğuna sahip olduğu bilinir ve bu elektron çevresinde etki ettiği diğer elektronlara maruz kalır.

2.6.1. Çok cisim teoremi

Çok elektronlu sistemlerde elektronlar kuantumdaki mekanik yasalarına uyduğundan çekirdeğin sabit olduğunu kabul edersek Schrödinger denklemiyle tam olarak çözebiliriz. Fakat bu durum çok sayıda parçacığın olduğu sistemler için epey zordur [22].

Yapısal özellikleri çözümlmek için sistemin toplam enerjisini bilmek gerekir. Temel durum enerjisi zamandan bağımsızdır [23] ve çekirdekten ve elektronlardan oluşan bir sistem için schrödinger denklemi

$$E\psi = H\psi \quad (2.6)$$

Yukarıdaki denklemde H hamiltonyen operatörü, ψ dalga fonksiyonudur ve E ise toplam enerjidir.

2.6.2. Born-Oppenheimer yaklaşımı

1920'lerde Born ve Oppenheimer bu yaklaşımı önermiş ve günümüze kadar gelmiştir. Helyum atomu, hidrojen atomu gibi basit ve küçük sistemler hariç schrödinger denklemi çözülemez. Analitik olarak bu çözümlemeyi yapmak için Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılır. Bu yaklaşım schrödinger ifadesini basite indirger. Protonun kütlesi elektrona göre çok çok büyüktür. Bu yüzden elektronlar hareket halindeyken çekirdeklerin arasındaki mesafeyi sabit olarak alabiliriz ve çekirdek belli bir konumdan sonra hareketsiz olarak kabul edilir. Çekirdeğin hareketsiz kabul edildiği için bu yaklaşımda çekirdeğin kinetik enerjisi 0 olarak kabul edilir. Aynı zamanda yaklaşımda Coulomb kuvveti sabit olarak alınır. Bu sayede elektronun hareketinin çekirdekler arası mesafesinin mümkün kıldığı tüm değerler için ayrı ayrı hesaplayabiliriz. Bu duruma Born-Oppenheimer yaklaşıklığı denir. Born-Oppenheimer yaklaşımında çekirdek ve elektron bağımsız olarak alınır [24]. Born-Oppenheimer yaklaşımında dalga fonksiyonu eş 2.7. gibidir;

$$\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_l\}) = \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_l\})x(\{\vec{R}_l\}) \quad (2.7)$$

Denklemden çarpım kısmındaki $(\{\vec{R}_l\})$ nükleer dalga fonksiyonu, $\psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_l\})$ elektronik dalga fonksiyonu, $\psi_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_l\})$ ise elektronların statik içerisinde hareket ettiğini gösterir.

$$\psi_e = \psi_e(r, R) \quad (2.8)$$

$$\varepsilon_e = \varepsilon_e(R) \quad (2.9)$$

Buradan da toplam enerjiyi formüle edersek,

$$\varepsilon_{tot}(R) = \varepsilon_e(R) + \sum_{a=1}^{N_1} \sum_{\beta>a}^{N_1} \frac{Z_a Z_\beta}{R_{a-\beta}} \quad (2.10)$$

ifade edebiliriz. Bu ifade potansiyel enerji yüzeyini oluşturur.

Born-Oppenheimer yaklaşımı her yerde geçerli değildir. Örneğin uyarılmış moleküllerde çekirdek oldukça hızlıdır ve elektronlarla ayırt edilemez ve bu durumda Born-Oppenheimer yaklaşımından bahsedilemez.

2.6.3. Hartree ve Hartree Fock yaklaşımı

Bu yaklaşım Hartree teorisi ve Hartree Fock teorisinden türetilmiştir. Hartree yaklaşımı çok elektrona sahip sistemlerdeki dalga fonksiyonun tek elektronlu dalga fonksiyonlarıyla çarpımından yazılır [25]. Bu durumu zamandan bağımsız Schrödinger dalga denklemiyle elde ederiz. Çok elektronlu sistemlerde bu durumu yapmak karmaşık ve zorlayıcıdır. Çünkü sistemsal olarak yaklaşık 1000 tane diferansiyel denklemin sonucunu çıkarmak gerekir. Bu sorunu çözmek için yapılan ilk çalışmalar Hartree tarafından yapılmıştır. Hartree homojen bir sistemde dalga fonksiyonlarını basit düzlem dalgalar olarak almıştır. Hartree değişim metodunu kullanarak çok elektronlu sistemlerde Hamiltonyen denklemini kullandı [26]. Dalga fonksiyonunun matematiksel olarak gösterimi eş 2.11'de ki gibidir.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots \vec{r}_N) = \Pi \quad (2.11)$$

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (2.12)$$

Şeklinde gösterilir. Bu yüzden; Hartree denklemi ise;

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.13)$$

Değiş tokuş ve korelasyon etkileri hesaba katılmadığından hartree yaklaşımı günümüzde çok az kullanılmaktadır [27].

Hartree-Fock yaklaşımı ise etkileşmeyen elektron orbitallerine karşılık gelen dalga fonksiyonlarını temsil eder [28]. Hartree-Fock yaklaşımının Hartree yaklaşımından daha iyi ifade ettiği kısımlar vardır. Antisimetrik dalga fonksiyonlarını kullanarak çok elektronlu dalga fonksiyonunu daha iyi ifade etmesini sağladı. Hartree-Fock yaklaşımında çok parçacıklı dalga fonksiyonu ψ , ortonormal spin yörüngelerinin antisimetrik Slater determinantı olarak seçilir [29].

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det|\psi_1 \psi_2 \psi_3 \dots \psi_N| \quad (2.14)$$

Hartree-Fock yaklaşımında enerji fonksiyonu minimize edilmiştir. Yukarıdaki eşitlik N elektronlu bir sistemin Slater determinantıdır. Determinantaki satırlar elektronun orbitallerde bulunma olasılığını, sütunlarsa orbitallerde başka elektronların bulunma olasılığını gösterir. Determinantta iki tane aynı satır varsa determinant 0 olur. Bu duruma Paulinin dışarlama ilkesine karşılıktır. İşlemlerin kolay olması için sağ alttan üst köşeye kadar uzanan köşegen elemanı vardır [14],[30].

2.6.4. Hohenberg-Kohn teoremleri

Hohenberg ve Kohn 1964 yılında çok parçacıklı sistemler için yoğunluk fonksiyonel teorisini ispat etmişlerdir. Bu teorem iki farklı teori üzerine kurulmuştur. Hohenberg ve Kohn'un birinci teoremi etkileşim halinde olan parçacık sistemlerinde temel durumda olan parçacık yoğunluğu $V_{ext}(r)$ 'yi belirler. Yani bu durumda şunu gösterir. Sabit enerji değişimi dışındaki hamiltonyeni temel durum yoğunluğu verir. Fakat bu durum sabit enerji değişimi dışındaki durumları kapsar. Teorem şunu söyler; temel durumdaki parçacık yoğunluğu sistemin tüm özelliklerini belirler. Teoremin ispatı ise şu şekilde ele alınır; sadece temel durum üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Fakat bu durumun uygunluğunu dejenere sistemler içinde ispat ederiz. Teorinin ispatı enerji prensibinden kaynaklanır. Bu durumda;

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 \quad (2.15)$$

Denkleme göre ise iki harici potansiyel $V_{ext}(r)$ aynı temel durum yoğunluğunu vermez. Harici iki potansiyel verir ve $V_{ext}(r)$ ile $n_0(r)$ arasında birebir bir örtüşmeden bahsedilemez. Bu yüzden kesin bir formül yazılamaz [31]. Teoreme ilk bakıldığında elektron yoğunluğu dalga fonksiyonundan daha az bilgi içeriyormuş gibi görünebilir fakat; bu durum doğru olsaydı taban durum elektron yoğunlukları için dış potansiyel bulmak mümkün olmazdı. Fakat birinci teorem bu durumun mümkün olabileceğini gösteriyor. Yani; tüm operatörler elektron yük yoğunluğunun fonksiyonu cinsinden yazılabilir.

Hohenberg-Kohn Teoreminin ikincisi ise; $E[p(r)]$ toplam enerji fonksiyonu uygun temel elektron yoğunluğu içerisinde minimumdur der.

$$E[P_0(r)] < E[p(r)] \quad (2.16)$$

Teorem 2 ise elektron yoğunluğundan gidilerek taban durum yoğunluğunun hesaplanmasını sağlayan bir sistemdir [32].

2.6.5. Kohn Sham eşitliği

1965 yılında yayımlanan Kohn-Sham denklemleri sayesinde YFT'nin uygulanmasında pratik bir araç oldu.

Kendi aralarında etkileşimi olmayan parçacıklar için hamiltolyen ifadesinin yazılması gerekirse Eş. 2.17 gibi olur.

$$H_S = T + V_{dış} = \sum_i \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{dış}(r_i) \right) \quad (2.17)$$

Dalga fonksiyonu ise Eş 2.18'de verilmiştir.

$$\psi_s(r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3)\psi_4(r_4) \dots \psi_N(r_N) \quad (2.18)$$

Enerji fonksiyoneline karşılık gelen Hamiltonyen Kohn-Sham hamiltonyenidir.

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{EXT} \quad (2.19)$$

$$\hat{H}_{KS} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{p(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC} + V_{EXT} \quad (2.20)$$

Bu durumda Kohn-Sham teoreminin N elektronlu sistemde taban durum yoğunluğu;

$$p(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \Phi_i(\vec{r})^* \Phi_i(\vec{r}) \quad (2.21)$$

Kohn-Sham eşitliğinde N tane en düşük enerji çözümleridir. Kohn-Sham yaklaşımı iki varsayımdan bahsetmektedir. Bunlardan birincisi; yardımcı hamiltonyen $V_{dış}$ 'a ve kinetik enerji operatörüne sahip olacak şekilde seçilir. İkincisi ise; taban durum yoğunluğu, etkileşmeyen parçacıklar içeren yardımcı sistemde taban durum yoğunluğu tarafından temsil edilir [33].

2.6.6. Yerel yoğunluk yaklaşımı

YYY, yoğunlukları aynı olan ayrıca homojen olan sistemin değiş tokuş-Korelasyon enerjisiyle elektron gazının bağlantılı değiş tokuş-Korelasyon enerjisine lokal olarak yaklaşmaktır. Değiş tokuş-Korelasyon enerjisinin bilindiği tek sistem homojen gazlardır. Bu yaklaşımda aynı zamanda katının veya molekülün her bir noktasında belirli elektron yoğunluklar olduğu kabul edilmiştir. YYY'de elektronlar çevresindeki diğer elektronlarla çok cisim etkileşime girdiği kabul edilir. Bu nedenden dolayı; değiş tokuş-korelasyon enerjisini hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali şeklinde verilmektedir. Bu yaklaşım türü elektron yoğunluğu değişen sistemler için az, elektron yoğunluğu sabit olan saf metaller için kesin sonuçlar içermektedir. Yaklaşımın isminin YYY olmasının sebebi; yaklaşık değiş tokuş-korelasyon fonksiyonelinin tanımlanması için sadece yerel yoğunluğun kullanılmasıdır. Yerel yoğunluk yaklaşımı sayesinde Khon-Sham denklemlerini tam olarak tanımlayabiliriz.

2.6.7. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı

Yerel yoğunluk yaklaşımından sonra en iyi fonksiyonel sınıfı, Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımıdır. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı, yerel yoğunluk yaklaşımından daha fazla bilgi içerir. GGY çok sayıda fonksiyonelinin olmasının nedeni; elektronların gradyentinden elde edilen genelleştirilmiş gradyent yaklaşımının içine çeşitli yollarla dahil edilebilir. DFT yerine farklı bir özel hesaplama yapıldığında hangi fonksiyonelin kullanıldığı belirtilmelidir. Çünkü farklı fonksiyoneller herhangi bir atomik konfigürasyon için farklı sonuçlar verir.

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı için değiş tokuş-korelasyon enerjisi eş 2.22. gibidir.

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int d^3r n(\vec{r}) f(n, \nabla n) \quad (2.22)$$

Çoğu durumda fonksiyonlar YYY'den daha çok sonuç verdiği için yoğunluk fonksiyonel teorisinin hesaplamalarında yaygın bir şekilde kullanılır [34]. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımının Yerel Yoğunluk Yaklaşımından farkı GGY'in yoğunluk uzaysal değişimini hesaba katması ve enerjiyi, bağ uzunluklarını YYY'dan daha iyi çözümlemesidir. Fakat çok cisim etkileri daha kısa erişimli karakterdeyse, YYY yaklaşımı daha iyi sonuçlar verir.

DFT günümüzde gelişmekte olan teknolojiyle birlikte yüzlerce atomlu sistemler için bile hesaplama yapılabilir. Yerel Yoğunluk Yaklaşımının ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımında sınırlı olduğu kısımlar mevcuttur. Bunlar; GGY genellikle örgü sabitlerinin ve bağ uzunluklarının genellikle deneysel olarak bulunan verilerden büyük ve bulk modülünün ise küçük çıkmasıdır. Bu durum YYY yaklaşıklığında ise bulk modülünün ve bağ enerjisinin deneysel verilerden büyük örgü sabitinde ise verilerin küçük olması şeklinde gözlemlenir [35].

2.6.8. Pseudo-Potansiyel yöntemi

Atomlarda yer alan elektronlar kor elektronlar ve değerlik elektronlar olarak ikiye ayrılır. Genellikle çekirdeğin çevresinde olan ve tüm tabakaları dolduran elektron çeşidi kor elektronlarıdır. Değerlik elektronları ise yörüngelerinde bulunan elektronlara verilen isimdir. Değerlik elektronların bulunduğu yerler yörüngeler olduğu için ve bu yörüngelerde bulunan değerlik elektronları çekirdeğe uzak olduğu tabakaları tamamen doldurmazlar. Katı maddelerde değerlik elektronları yeri bağlar, kor elektronlarının yeri ise atomların içidir. Bu durumdan dolayı bir malzemenin özellikleri hakkında yorum yapmak istediğimizde değerlik elektronlarına bakarız. Özellikleri belirlemede yapılan hesaplamalarda kor elektronlarını kullanmamamızın nedeni budur. Fakat bu durumu kullanmak için Pseudo-potansiyeli kullanırız. Pseudo-Potansiyel yöntemi elektron dalga fonksiyonu hesaplamalarında bütün elektronlar için dalga fonksiyonu tanımlanacağından çok fazla zaman alan bir işlemdir ve yöntem bunu en az seviyeye indirmeyi öngörür. Bu yöntemde kor yarıçapı vardır. Bu sayede gerçek potansiyel kurulur. Pseudo dalga fonksiyonu uzaklığın ötesine karşılık gelen dalga fonksiyonuna uymalıdır ve gerçek yük yoğunluğuyla kor bölgesine denk gelen yük yoğunluğu eşit olmalıdır. Bu duruma norm koruma durumu denir.

Scrödinger dalga denkleminde ψ dalga fonksiyonu kor iyonlardan kaynaklanan ϕ_c ve değerlik elektronlardan gelen ϕ fonksiyonunun toplamı şeklinde yazılırsa

$$\psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (2.23)$$

Eş 2.23'de b_c katsayısı ϕ_c 'nin ortogonal olmasını sağlar ve

$$\langle \psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (2.24)$$

Eş 2.24 normalizasyon sabitidir.

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (2.25)$$

Eş 2.25’de V_{ps} Pseudopotansiyel, V_A etkileşmeden kaynaklanan zayıf potansiyel, V_R ise etkin potansiyeldir.





3. MATERİYAL VE METOT

Tezin bu bölümünde çalışılan elementlerin fiziksel özelliklerini hesaplamada kullanılan MedeA paket program'ı hakkında ve izlenilen yöntemlerle ilgili ayrıntılı bilgi verilmiştir.

3.1. Materials Design (MedeA) Paket Programı

Material Design programı malzemelerin atomik simülasyonu için önde gelen bir yazılım programıdır. Malzemenin optimizasyonu ve keşfi, malzeme mühendisliği, fizik, kimya gibi temel bilimler için nano ölçekte veya atomik ölçekteki hesaplamaların yapılmasında kullanılmaktadır. MedeA programı; alaşım, metal, yarıiletken, polimer, molekül, organik yapı ve nano yapıların fiziksel özelliklerinin çözülmesinde kullanılır. Material Design paket programı genellikle kademeli bir mimariye sahiptir. Bu kademeler grafik kullanıcı ara yüzü (ana kademe), iş sunucusu (orta kademe), görev sunucusu (son kademe)'dir. MedeA paket programı deneysel hesaplamalar yapmadan önce veya deneysel hesaplamalarla teorik hesaplamaların örtüşüp örtüşmediğini görmek için veya materyalin kullanım uygunluğunun olup olmadığı, temin sıkıntısı olduğu zamanlarda malzemenin özelliklerini hızlı bir şekilde öğrenmemizi sağlar [36]. MedeA paket programı; malzemenin optik, termodinamik, fonon vb. fiziksel özellikleri hesaplamak için Windows işletim sisteminde çalışan hem de Linux işletim sisteminde Çalışabilen lisanslı bir yazılım programıdır. Malzemenin yapısının oluşturulması, hesaplamaların yapılması, verilerin görsel olarak analiz edilmesi en son olarak da girilen verilerle grafiklerin oluşturulmasında kolaylık sağlayan ve hızlı sonuç veren bir sistemdir. Malzemenin fiziksel, dinamik ve termodinamik özelliklerinin modellenmesinde temel ilke metodu önemli rol oynar. Malzemenin yapısı hakkında bilgi almamız için birçok program vardır. Bunlar; VASP, SIESTA, ABİNİT, CASTEP ve WIEN2K gibi programlardır. Ayrıca MedeA paket programı bir çok modül içermektedir. Bunların içerisinde sayılabilecek modüller; FERMI, LAMMPS, GIBBS, FORCEFIELD, VASP, FONON, MT gibi modüllerdir. Bu tez çalışmasında MedeA paket programı içinde yer alan MT, PHONON, VASP kullanıldı.

3.1.1. VASP modülü

Vasp paket programı ismini Vienna Ab initio Simulation Package'in baş harflerinden almaktadır. Bir bilgisayar yazılım modülüdür. Malzemenin modellemesi bu programla

yapılır. Bu programın temeli Mike Payne tarafından atılmıştır [37]. Vasp kodu ise Kresse ve hafner tarafından geliştirilmiştir [38].

VASP paket programında genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı ve yerel yoğunluk yaklaşımı pseudo potansiyeli yöntemi şeklinde kullanılmaktadır [39]. Ayrıca VASP modülü vektör bilgisayar, skaler bilgisayar ve paralel işlemcilerin hepsinde aynı derecede iyi çalışan bir modüldür.

Vasp modülü; bir malzemenin mekanik, dinamik, yapısal, optik, termodinamik, fonon, manyetik, atomik kuvvetler, piezoelektrik, dielektrik ve iç zorlanma tensörleri, gibi malzemenin fiziksel özelliklerini hesaplamaya yardımcı olan bir modüldür. VASP modülünde bu hesaplamaları yapmak için 4 adet giriş dosyası kullanılır. Bu giriş dosyaları; POSCAR, INCAR, POTCAR ve KPOINTS dosyalarıdır. POTCAR dosyasının içinde VASP için kullanılan pseudo potansiyeller vardır. POSCAR periyodik şartları belirleyen atomik pozisyonlar ve bravais örgüsü bu dosyanın içinde yer almaktadır. INCAR dosyası ise içerisinde; farklı özellikler için farklı giriş parametreleri barındırmaktadır. INCAR ayrıca giriş parametreleri hariç içerisinde hesaplama türünü de barındıran giriş dosyası türüdür. KPOINTS; brillouin bölgesindeki k-points sayısını belirleyen giriş dosya türüdür. VASP modülü aynı zamanda içerisinde çıkış dosyaları da barındırır. Bu çıkış dosyaları; OUTCAR, DOSCAR, CONTCAR, CHGCAR, PROCAR, EIGENVAL, PROCAR, OSZICAR, XDATCAR, LOCPOT ve WAVECAR şeklindedir. VASP modülünde yaygın olarak kullanılan iki şema bulunmaktadır. Bunlar; Methfessel Paxton (M-P) ve Lineer Tetrahedron (L-T) yöntemidir.

VASP modülü içinde yer alan Methfessel-Paxton yöntemi, bir kristal yapının elektronik özelliklerini hesaplamak için kullanılan bir türev yöntemidir. Bu yöntem, parçalı bir elektronik yoğunluk yaklaşımı kullanır ve elektronik yoğunluk fonksiyonunun türevlerini hesaplar. Bu türevler, elektronik enerji yüzeyinin daha doğru bir şekilde hesaplanmasını sağlar. Lineer Tetrahedron yöntemi ise, kristal yapı içindeki elektronların enerji seviyelerinin sayısını hesaplamak için kullanılır. Yöntem, ilk olarak her bir k- noktalarının enerji seviyelerinin sayısını hesaplar ve sonra bu enerji seviyeleri arasında bir ilişki kurarak yoğunlukları hesaplar. Bu ise yoğunlukların integralinin sayısal olarak hesaplanmasını mümkün kılar.

Methfessel Paxton ve Lineer Tetrahedron yöntemleri k noktasının kullanımında tercih edilen yöntemlerdir. Her iki yöntemde de malzemede verilerin daha iyi çıktığı yöntemler vardır. Metaller için M-P yöntemi doğru sonuçlar verirken, yalıtkan ve yarıiletken maddeler için L-T yöntemi daha iyi sonuçlar vermektedir.

3.1.2. MT modülü (Elastik özellikler)

Katı madde de birçok özellik elastik sabit sayesinde yorumlanır. Malzemenin sertliği, malzemenin kararlılığı, sertliği gözle görülebilen özellikleri, sertliği ve teknolojinin hangi alanında kullanılabileceği elastik sabitinin yorumlanmasıyla sağlanabilir. Vasp paket programını kullanarak termodinamik özellikler, mekanik özellikler ve elastik sabitleri debye modeline göre hesaplayan programa MT modülü denir [40]. MT modülünde izlenilen yol şu şekildedir. Öncelikle uygulanan zorlanmanın kristal simetriye göre elastik sabit üretilir. Üzerinde zorlanma olan her hücre için VASP modülünde hesaplamalar yapılır. Hesaplama sonuçlarında elastik sabitler, ses hızları, elastik modüller ve debye modeline uygun termodinamik özellikler yer alır [41]. Zor tensörü, birim alana uygulanan kuvvet, katı bir maddenin şeklinde gerçekleşen değişim zorlanma matrisi denir. Orantılı olan bu iki matris arasındaki katsayıya ise elastik sabiti denilmektedir. Kristaldeki iç enerji artışına sebep olan Einstein'ın toplam kuralının matematiksel ifadesi Eş. 3.1 şeklindedir.

$$dW = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} = dU \quad (3.1)$$

Kararlılık kriterlerine göre kübik yapıların kararlı olması için;

$$C_{11} > 0, C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{12} > C_{44}, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{11} - C_{12} > 0 \quad (3.2)$$

Hegzagonal yapıların kararlı olması için ise;

$$C_{11} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2 > 0 \quad (3.3)$$

Trigonal yapılar için kararlılık ise;

$$C_{11} - |C|_{12} > 0, (C_{11} - C_{12})C_{44} - 2C_{12}^2 > 0, (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2 > 0 \quad (3.4)$$

Tetragonal yapılardaki kararlılığı bulmak için ise;

$$\begin{aligned} C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - 2C_{13} + C_{33} > 0, C_{66} > 0, \\ 2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33} > 0 \end{aligned} \quad (3.5)$$

Ortombik yapılarda kararlılık için ise;

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0 \\ (C_{11} + C_{12} - 2C_{12} > 0), (C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0), (C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0) \\ (C_{11} + C_{22} + C_{33} + C_{12} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} > 0 \end{aligned} \quad (3.6)$$

Monoklinik yapılarda kararlılık için;

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0 \\ [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0 \\ (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0, (C_{33}C_{55} - C_{35}^2) > 0, (C_{44}C_{66} - C_{46}^2) > 0 \end{aligned} \quad (3.7)$$

Şeklinde elastik sabitlerle kararlılık hali için yorumlarda bulunulur.

Bulk modülü ise malzemenin sıkıştırılmasıyla oluşan basınç nedeniyle hacminde bir değişim yaşanır, oluşan bu değişime karşı gösterdiği dirence ‘Bulk modülü’ denir. Bu durumda aynı zamanda şuna karşılık geliyor bir malzemenin deformasyon olmasına neden olan enerjinin ölçümüne de aynı zamanda ‘Bulk modülü’ denebilir. Bulk modülü tezimizde de değindiğimiz kübik malzemeler için çok önemli bir özelliktir. Aynı zamanda Bulk modülü katı malzemelerde örgü sabitinin bulunması için çok önemli bir parametredir. Bulk modülünün hacme bağlı denklemini Eş. 3.8 gibi yazabiliriz.

$$\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial V}{\partial P} \frac{\partial B}{\partial V} \quad (3.8)$$

Poisson oranı; yanal yüzeyi olan bir malzemede tek yönlü bir zor’da kesit çapında meydana gelen azalma miktarına verilen isimdir. Malzemedeki poisson oranı 1’e ne kadar yaklaşırsa o malzeme için o kadar sıkıştırılabilir diyebiliriz fakat malzeme 0,5 değerine yakınsa kayma modülü küçük hacim modülü büyüktür ve bu değere yakın malzemeler için sıkıştırılamaz

malzemeler diyebiliriz. Poisson oranı Eş 3.9 hesaplanır.

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{12}+C_{11}} \quad (3.9)$$

Young modülü ise zor/zorlanma oranıyla bulunan bir modüldür. Farklı bir şekilde tanımlamamız gerekirse; poisson oranı ve bulk modülünde hesaplanabilir.

$$E = 3B(1 - 2\nu) \quad (3.10)$$

Veya young modülünü hesaplamak için kullanacağımız formül Eş. 3.11'dedir.

$$E = \frac{9GB}{G+3B} \quad (3.11)$$

Shear modülü(G) ise sertlik ölçüsünü belirler. Malzemenin sertliği malzemenin yüzeyinde temas ettiği başka bir malzemenin gerginliğine karşı gösterdiği direncin ölçüsü olarak tanımlanabilir. Formülle ifade edilmesi gerekirse Eş 3.12 şeklindedir.

$$G = \frac{G_V+G_B}{2} \quad (3.12)$$

MT modülüyle debye sıcaklığı da bulunur. Debye sıcaklığı ise; erime sıcaklığı ve elastik sabitler ile bulunur. Katılarda düşük sıcaklık bölgeleri ve yüksek sıcaklık bölgeleri bu şekilde bulunur. Katının sıcaklığı T alınırse debye sıcaklığıyla ilgili; $T < \theta_D$ olduğunda yüksek frekans modlarının donmuş olduğu söylenir, $T > \theta_D$ durumlarda ise debye sıcaklığıyla ilgili bütün modların $k_B T$ enerjisine sahip olduğu söylenebilir.

3.1.3. PHONON modülü (Fonon özellikler)

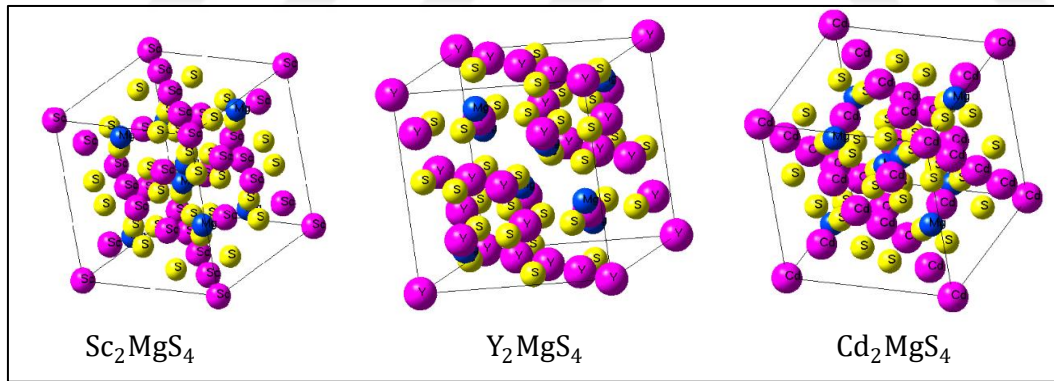
PHONON programı Parlinski tarafından hazırlanan bir programdır [42]. Phonon hem kuvvet sabitleri yoluyla hem de ab initio hesaplanan bir programdır [43]. Ab initio fonon dağılımı ile ilgili ilk çalışmalar 1979 yılında yapılmaya başlamıştır [38]. Phonon modülü sayesinde durum yoğunluğu eğrileri ve dispersiyon eğrileri elde edilmektedir. Phonon yazılımı 230 tane kristografik birini seçerek kristal yapıyı oluşturur. Phonon programı sayesinde dinamik

matrisler ve kuvvet sabitleri hesaplanabilir. Bu duruma süper hücre metodu veya direk(doğrudan) metot denir. Vasp programı sayesinde Hellman-Feynman kuvvetleri belirlenir. Phonon programı gibi programlar genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı, yerel yoğunluk yaklaşımı için Kohn-Sham denklemlerini çözer.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

X_2MgS_4 ($X=Cd, Y, Sc$) spinel bileşikler uzay grubu $Fd-3m$ olan yüzey merkezli kübik yapıda kristalize olmaktadır. Spinel bileşikler manyetik ve elektronik özellikleri yüzünden bir çok teknolojik alanda kullanılmaktadır. Spinel bileşiklerden bazıları uygun elektronik yapılar, optik özellikler sayesinde optoelektronik uygulamalarda kullanılmaları ideal bir durumdur. Optoelektronik cihazlar belirli enerjilerde uygun enerji bant aralığıyla büyütülebilmektedir. Teknoloji sayesinde hızla gelişmekte olan istenilen özelliğe sahip X ve Y elementleri metalik elementlerden Z ise kalkojenlerden oluşmak üzere X_2YZ_4 zengin bir çeşitliliğe sahiptir [3, 44-45]. Bu malzemeler fiziksel özellikleri bakımından çift kırılma [46], ışığa duyarlılık [47], manyetodirenç [48], termoelektrik [49], yüksek katalitik aktivite [50], nem algılama [51] vb. özellikler nedeniyle optoelektronik cihazların üretiminde potansiyel adaylar olmakla beraber jeofizik, kataliz, birçok sayıda uygulamak için kullanılabilecek malzemelerdir. X_2MgS_4 kübik yapıdaki bileşikleri de optoelektronikte kullanılması muhtemel bir bileşiktir. Spinel sülfürler yapısı; antiferrotizma, elektronik ve optik özellikleriyle dikkat çeken X_2YZ_4 formunda büyük bir gruptur.



Şekil 4.1. X_2MgS_4 ($X=Sc, Y, Cd$) bileşiklerinin kristal yapısı

Kübik yapıdaki spinel bileşiklerimizin her biri için yaptığımız çalışmalarda MedeA programı kullanıldı. Vasp modülünün kullanıldığı tez çalışmasında iki farklı pseudo-potansiyel yaklaşımı kullanıldı. Bu yaklaşımlardan ilki genelleştirilmiş GGY iken diğer yaklaşım YYY'dir. GGY ve YYY için kullanılan pseudo potansiyellerin elektron dağılımı ise Mg için; $2p^63s^2$, Cd için $4p^64d^{10}5s^2$, Y için $4d^15s^2$, S için elektron dağılımı $3s^23p^4$, Sc için; $3d^14s^2$ şeklindedir. Bu tez çalışmasında methfessel paxhon (M-P) ve lineer tetrahedron (L-T) yöntemlerinin her biri için ayrı ayrı hesaplamalar yapıldı. Her bir kübik

spinel bileşik için yapısal, elastik, elektronik, optik, fonon ve termodinamik özelliklerini yorumlamak için programdan elde edilen veriler işlendi. Aşamalı bir şekilde işlemler yapılırken ilk önce spinel bileşiğin optimize edilmesiyle başlandı. Yakınsama parametrelerinin bulunması için medeA içinde yer alan yazılım kullanıldı. Çalışılan bileşiklerin kübik yapılarda hem GGY için hem de YYY için parametreleri (için k -noktaları, E_{kesme} ve smearing) bulunurken, M-P ve L-T içinde ayrı ayrı hesaplandı.

Çizelge 4.1. Hesaplamalarda kullanılan $X_2\text{MgS}_4$ ($X=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Cd}$) bileşiklerinin E_{kesme} , k -noktaları ve smearing değerleri

Bileşik	Pseudo-Potansiyel	Yöntem	E_{kesme} (eV)	k -noktaları	smearing
Sc_2MgS_4	GGY	M-P	287	$6\times6\times6$	0,191
		L-T	287	$6\times6\times6$	
	YYY	M-P	287	$6\times6\times6$	0,225
		L-T	287	$6\times6\times6$	
Y_2MgS_4	GGY	M-P	287	$6\times6\times6$	0,225
		L-T	287	$6\times6\times6$	
	YYY	M-P	287	$6\times6\times6$	0,225
		L-T	287	$6\times6\times6$	
Cd_2MgS_4	GGY	M-P	334	$7\times7\times7$	0,155
		L-T	319	$6\times6\times6$	
	YYY	M-P	319	$6\times6\times6$	0,225
		L-T	319	$6\times6\times6$	

Bu yakınsama parametreleri Çizelge 4.1’de verildi.

4.1. $X_2\text{MgS}_4$ ($X= \text{Sc}, \text{Y}, \text{Cd}$) Bileşiklerinin Yapısal Özellikleri

Her bir spinel bileşik için mevcut yakınsama parametrelerini kullanarak iç yapı sabitleri (u), Bulk modülleri (B), hesaplanan örgü a_0 (Å) bulundu ve Çizelge 4.2. de verildi. Hesaplanan değerler Y_2MgS_4 ve Sc_2MgS_4 bileşikleri için daha önceden yapılmış çalışmalarla [5-7] uyumlu bulundu. Fakat Cd_2MgS_4 için literatürde bir çalışma olmadığı için karşılaştırma yapılamadı. Vasp modülüyle hesaplanan iç yapı sabitleri 0,2422 ile 0,2457 aralığındadır. Bu değerler spinel yapı için ideal olan iç yapı sabiti değeri 0,25’e yakın değerlerdir. İç yapı sabiti değerleri genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı ve yerel yoğunluk yaklaşımı için hem M-P hem de L-T metotları için aynı değerler olarak hesaplanmıştır. Sadece Y_2MgS_4 için M-P metotta 0,2455 olan iç yapı sabitinin L-T metotta 0,2454 olduğu gözlenmiştir. Tüm bileşiklerde Pseudo-potansiyel olarak GGY alındığında YYY’e göre daha büyük bir örgü sabiti değeri bulundu. Hem GGY hem de YYY yöntemleri için Sc_2MgS_4 ve Y_2MgS_4 spinel bileşiklerinin L-T metodundan elde edilen örgü sabiti değerleri, M-P metodundakine göre

daha büyüktür. Cd_2MgS_4 spinel yapılu bileşiğinde ise genelleştirilmiş gradyent yaklaşımında L-T yönteminde daha büyük bir örgü sabiti değeri hesaplanırken, yerel yoğunluk yaklaşımında ise M-P yönteminde daha büyük bir örgü sabiti değeri hesaplanmıştır. X_2MgS_4 bileşiklerinde örgü sabiti değerleri birbirleri ile kıyaslandığında genelleştirilmiş gradyent yaklaşımında her iki metot (M-P ve L-T) içinde büyükten küçüğe Y_2MgS_4 sonrasında Cd_2MgS_4 ve en son Sc_2MgS_4 şeklindedir. Yerel yoğunluk yaklaşımında içinde yine aynı sıralama geçerlidir. Hesaplanan Bulk modülleri ise yerel yoğunluk yaklaşımında daha büyük değerlere sahiptir. Bu durumun nedeni genelleştirilmiş gradyent yaklaşımında bulunan örgü sabiti değerlerinin yerel yoğunluk yaklaşımına göre daha büyük olmasıdır. Tez çalışmasındaki bu bileşiklerin Bulk modüllerinin büyüklük sıralaması yerel yoğunluk yaklaşımı için hem M-P hem L-T metotları için en büyük Sc_2MgS_4 sonrasında Cd_2MgS_4 ve en düşük bulk modülü değerine sahip bileşik ise Y_2MgS_4 'dür. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımında ise bulk modülü büyüklüğü sırasıyla M-P ve L-T metoduna göre; Sc_2MgS_4 , Y_2MgS_4 ve Cd_2MgS_4 şeklindedir. Sc_2MgS_4 ve Y_2MgS_4 için literatürdeki teorik bulk modülü değerleri bu tezde YYY yaklaşımından elde edilen sonuçlarla oldukça uyumludur.

Çizelge 4.2. X_2MgS_4 (X=Sc, Y, Cd) bileşiklerinin GGY ve YYY yaklaşımları altında hesaplanan örgü a_0 (Å), içyapı (u) sabitleri ve Bulk modülleri (B)

Bileşik		Pseudo-Potansiyel	Yöntem	a_0 (Å)	u	B (GPa)	Referanslar
Sc ₂ MgS ₄	Bu çalışma	GGY	M-P	10,689309	0,2422	67,54	
			L-T	10,689311	0,2422	67,53	
		YYY	M-P	10,466950	0,2423	79,54	
			L-T	10,467280	0,2423	79,16	
	Diğer Çalışmalar			10,73		75,55	[6]
				10,6998			[5]
Y ₂ MgS ₄	Bu çalışma	GGY	M-P	11,149633	0,2455	60,36	
			L-T	11,152635	0,2454	60,34	
		YYY	M-P	10,932855	0,2457	68,68	
			L-T	10,933276	0,2457	68,28	
	Diğer Çalışmalar			11,18		68,57	[6]
				11,138			[7]
Cd ₂ MgS ₄	Bu çalışma	GGY	M-P	10,895181	0,2445	59,66	
			L-T	10,901640	0,2445	60,07	
		YYY	M-P	10,608956	0,2439	72,24	
			L-T	10,608195	0,2439	72,49	

4.2. X_2MgS_4 (X=Sc, Y, Cd) Bileşiklerinin Elastik ve Termodinamik Özellikleri

Elastik sabitler malzemelerin fiziksel, mekanik ve dinamik özelliklerini bulmakta katkı sağlar. Ayrıca debye sıcaklığı, ısıl genleşme katsayısı, erime ve kaynama noktaları ve özısı gibi bazı fiziksel özelliklerin hesaplanmasında da elastik özellikler kullanılır. Malzemelerin kararlılığı ve sertliği hakkında bilgi yine elastik sabitlerin bilinmesiyle daha kolay yorumlanır.

GGY ve YYY yaklaşımları altında hem M-P hem de L-T metotları için Sc_2MgS_4 Y_2MgS_4 Cd_2MgS_4 bileşiklerinin hesaplanan Bulk modülü (B), Shear modülü (G), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) elastik modülleri, elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}), Young modülü (E), elastik anizotropi faktörü (A) ve Poisson oranı (σ), (B/G) oranı değerleri sırasıyla Çizelge 4.3., 4.4. ve 4.5’de sırasıyla verildi.

Çizelge 4.3. GGY ve YYY yaklaşımları altında Sc_2MgS_4 bileşiğinin hesaplanan Bulk modülü (B), Shear modülü (G), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) elastik modülleri, elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}), Young modülü (E), elastik anizotropi faktörü (A) ve Poisson oranı (σ), (B/G) oranı değerleri

		Sc_2MgS_4			
		GGY		YYY	
		M-P	L-T	M-P	L-T
B (GPa)	Bu Çalışma	67,54	67,53	79,54	79,16
	Diğer [6]	75,55		-	
G (GPa)	Bu Çalışma	33,27	33,56	30,74	30,44
G_V (GPa)	Bu Çalışma	33,76	34,23	32,44	32,69
G_R (GPa)	Bu Çalışma	32,78	32,89	29,04	28,19
C_{11} (GPa)	Bu Çalışma	103,48	102,57	106,75	104,39
	Diğer [6]	96,53		-	
C_{12} (GPa)	Bu Çalışma	49,57	50,01	65,94	66,54
	Diğer [6]	33,29		-	
C_{44} (GPa)	Bu Çalışma	38,31	39,52	40,46	41,86
	Diğer	31,47		-	
E (GPa)	Bu Çalışma	85,74	86,37	81,67	80,90
A	Bu Çalışma	1,421	1,504	1,983	2,212
σ	Bu Çalışma	0,2884	0,2868	0,3288	0,3295
B/G	Bu Çalışma	2,03	2,01	2,58	2,60

Bir kristalin yapısal kararlılığı teorik olarak Born’un [52] kararlılık ilkesiyle araştırılabilir. Kübik yapılar için verilen [52]

$$C_{11} > 0, C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{12} > C_{44}, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{11} - C_{12} > 0 \quad (4.1)$$

denklemleri sağlanıyorsa kristalin kararlı olduğu sonucuna varılır. Çizelge 4.3,, 4.4. ve 4.5'e verilen elastik sabitlere bakıldığında tüm bileşiklerin bu şartları sağladığı ve kararlı yapıda olduğu kararlı anlaşılmaktadır. yer alan B/G değerleri için kritik değere bakılır. Bulk modülü, bir malzemenin hacimsel bozulmaya karşı direncini ile ilişkiliyken, Shear modülü, bir malzemenin şekilsel ilişkilidir. B/G oranı ise bize malzemenin sünek veya kırılğan davranışı hakkında bilgi verir. B/G oranı 1,75 değerinden küçükse malzeme kırılğan, büyükse sünek davranış sergiler. Çalışılan malzemelerin B/G oranları 2,00 ile 4,73 arasında olduğundan sünektir. Young modülü (E) Young modülü, malzemenin sertliği ile doğrudan ilişkilidir. Yüksek bir Young modülü, malzemenin daha sert olduğunu gösterirken, düşük bir Young modülü, malzemenin daha yumuşak olduğunu gösterir. Bir malzemenin Young modülü, malzemenin türüne, kimyasal bileşimine ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak değişebilir. Çalışılan bileşiklerden büyüktan küçüğe Young modülü değerleri sırasıyla; Sc_2MgS_4 , Y_2MgS_4 , Cd_2MgS_4 şeklindedir. Bir malzemede anizotropi faktörü eğer 1'e eşitse izotropik değilse de anizotropik olarak sınıflandırılır. Bu çalışmadaki tüm bileşiklerin hesaplanan anizotropi değerleri 1'e eşit değildir. Bu yüzden çalışılan bileşikler, anizotropik malzemeler sınıfına dahildirler. Poisson oranı (σ) iyonik bağlı malzemeler için 0,25 civarındadır. Çizelge 4.3-5'de verilen σ değerleri 0,2863 ile 0,4012 aralığındadır. Dolayısıyla çalışılan bileşiklerde iyonik karakter daha baskındır.

Çizelge 4.4. GGY ve YYY yaklaşımları altında Y_2MgS_4 bileşiğinin hesaplanan Bulk modülü (B), Shear modülü (G), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) elastik modülleri, elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}), Young modülü (E), elastik anizotropi faktörü (A) ve Poisson oranı(σ), (B/G) oranı değerleri

		Y_2MgS_4			
		GGY		YYY	
		M-P	L-T	M-P	L-T
B (GPa)	Bu Çalışma	60,36	60,34	68,68	68,28
	Diğer [6]	68,57		-	
G (GPa)	Bu Çalışma	28,61	30,06	27,62	28,70
G_V (GPa)	Bu Çalışma	28,79	30,27	27,98	29,08
G_R (GPa)	Bu Çalışma	28,43	29,85	27,26	28,33
C_{11} (GPa)	Bu Çalışma	93,61	95,06	98,89	99,68
	Diğer [6]	146,61		-	
C_{12} (GPa)	Bu Çalışma	43,73	42,98	53,57	52,59
	Diğer [6]	30,55		-	
C_{44} (GPa)	Bu Çalışma	31,35	33,09	31,53	32,76
	Diğer [6]	36,01		-	
E (GPa)	Bu Çalışma	74,12	77,34	73,07	75,52
A	Bu Çalışma	1,257	1,271	1,391	1,391
σ	Bu Çalışma	0,2953	0,2863	0,3226	0,3156
B/G	Bu Çalışma	2,10	2,00	2,48	2,37

Çizelge 4.5. GGY ve YYY yaklaşımları altında Cd_2MgS_4 bileşiğinin hesaplanan Bulk modülü (B), Shear modülü (G), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) elastik modülleri, elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}), Young modülü (E), elastik anizotropi faktörü (A) ve Poisson oranı(σ), (B/G) oranı değerleri.

Cd_2MgS_4				
GGY			YYY	
M-P		L-T	M-P	L-T
B (GPa)	59,66	60,07	72,24	72,49
G (GPa)	17,84	12,69	19,94	16,09
G_V (GPa)	18,39	13,15	20,21	16,16
G_R (GPa)	17,29	12,24	19,66	16,03
C_{11} (GPa)	77,20	72,24	93,92	91,74
C_{12} (GPa)	50,89	53,99	61,39	62,87
C_{44} (GPa)	21,88	15,84	22,84	17,30
E (GPa)	48,67	35,57	54,77	44,96
A	1,663	1,736	1,404	1,198
σ	0,3640	0,4012	0,3736	0,3966
B/G	3,34	4,73	3,62	4,50

Çizelge 4.6. GGY ve YYY yaklaşımları altında Sc_2MgS_4 bileşiğinin hesaplanan boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları, yoğunluğu (ρ) ve Debye sıcaklığı (θ_D)

		Sc_2MgS_4			
		GGY		YYY	
		M-P	L-T	M-P	L-T
v_l (m/s)	Bu Çalışma	6506	6517	6540	6519
v_t (m/s)	Bu Çalışma	3547	3563	3303	3287
v_m (m/s)	Bu Çalışma	3957	3973	3703	3685
ρ (g/cm ³)	Bu Çalışma	2,637	2,637	2,809	2,809
θ_D (K)	Bu Çalışma	422,0	423,7	403,4	401,5

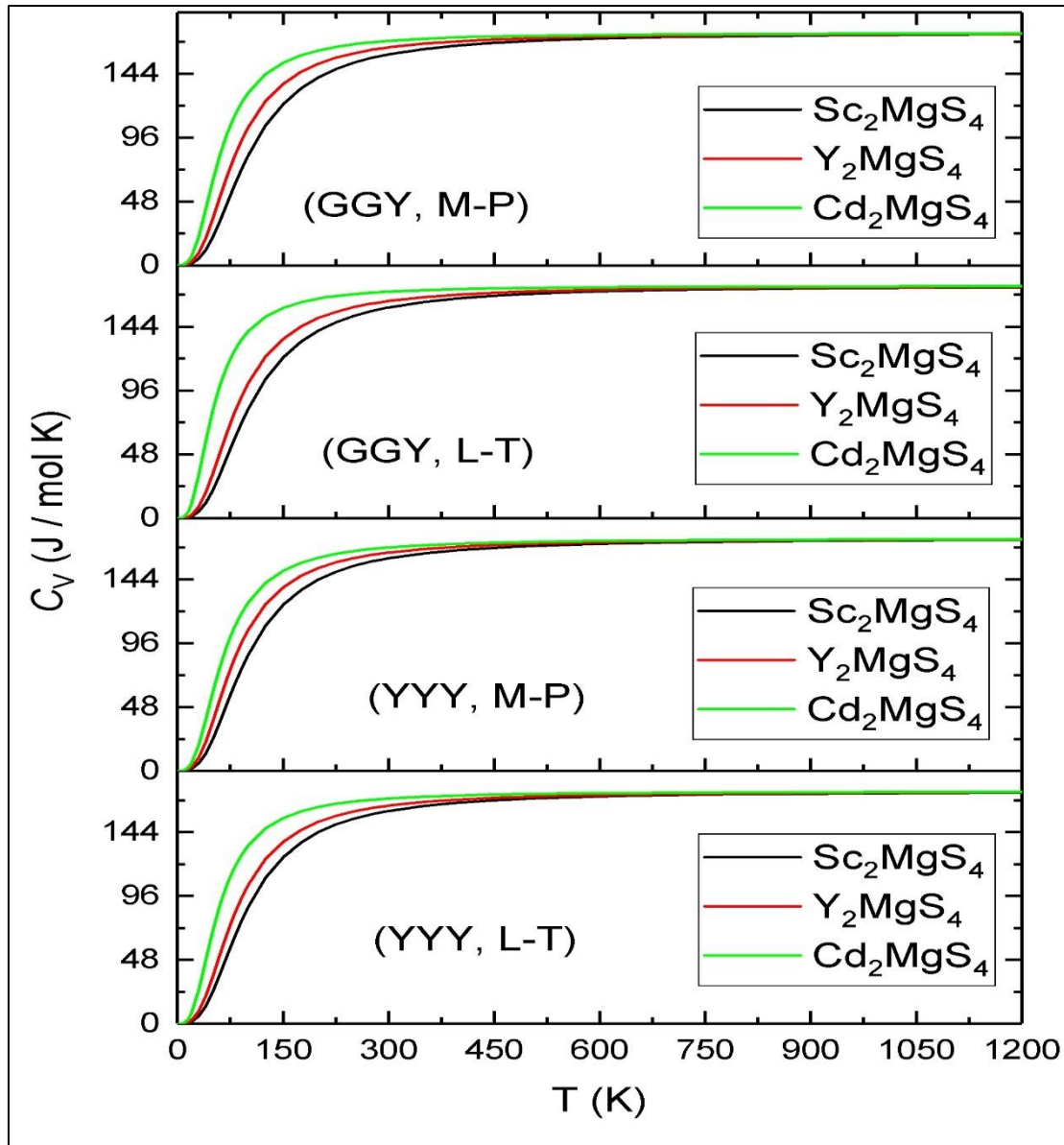
Çizelge 4.6’da Sc_2MgS_4 bileşiğinin, Çizelge 4.7’da Y_2MgS_4 bileşiğinin ve Çizelge 4.8’da Cd_2MgS_4 bileşiğinin MedeA programının MT modülüyle hem GGY yaklaşımı için hem de YYY yaklaşımı için M-P ve L-T yöntemleriyle enine boyuna ve ortalama ses hızları, Debye sıcaklığı hesaplanıp yazılmıştır.

Çizelge 4.7. GGY ve YYY yaklaşımları altında Y_2MgS_4 bileşiğinin hesaplanan boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları, yoğunluğu (ρ) ve Debye sıcaklığı (θ_D)

		Y_2MgS_4			
		GGY		YYY	
		M-P	L-T	M-P	L-T
v_l (m/s)	Bu Çalışma	5577	5632	5600	5628
v_t (m/s)	Bu Çalışma	3005	3082	2865	2921
v_m (m/s)	Bu Çalışma	3355	3436	3210	3269
ρ (g/cm ³)	Bu Çalışma	3,166	3,164	3,359	3,358
θ_D (K)	Bu Çalışma	342,8	351,0	334,6	340,8

Çizelge 4.8. GGY ve YYY yaklaşımları altında Cd_2MgS_4 bileşiğinin hesaplanan boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları, yoğunluğu (ρ) ve Debye sıcaklığı (θ_D)

	Cd_2MgS_4			
	GGY		YYY	
	M-P	L-T	M-P	L-T
v_l (m/s)	4640	4461	4857	4737
v_t (m/s)	2146	1811	2182	1960
v_m (m/s)	2417	2051	2461	2218
ρ (g/cm ³)	3,876	3,870	4,199	4,200
θ_D (K)	252,7	214,3	264,0	237,9



Şekil 4.2. GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan X_2MgS_4 ($\text{X}=\text{Sc}$, Y , Cd) bileşiklerinin ısı sığalarının sıcaklıkla değişimi

Shear ve Young modülleri ile ortalama ses hızları birbirlerine bağlıdır. Çalışılan bileşikler için kullanılan tüm yaklaşım ve yöntemlerde; Young modülü (E) ve Shear modülünün (G) hesaplanan değerlerinin büyüklükleri $\text{Sc}_2\text{MgS}_4 > \text{Y}_2\text{MgS}_4 > \text{Cd}_2\text{MgS}_4$ şeklinde sıralanmıştır. Bu nedenle benzer sıralama ortalama ses hızlarında da gözlenmektedir. Şekil 4.2’de ısı sığalarının sıcaklıkla değişimleri tüm yaklaşımlar ve yöntemler kullanılarak çizdirildi. 0K ile 1200K sıcaklık aralığında çalışılan tüm bileşikler benzer davranış sergilemektedir. Buna göre sıcaklığın 150K değerine kadar ısı sığası hızlı bir artış gösterirken, 150K ile 200K arasında artış hızı yavaşlamakta ve 300K’den yüksek sıcaklıklarda ise sabit değerde kalmaktadır.

4.3. X_2MgS_4 ($\text{X}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Cd}$) Bileşiklerinin Fonon Özellikleri

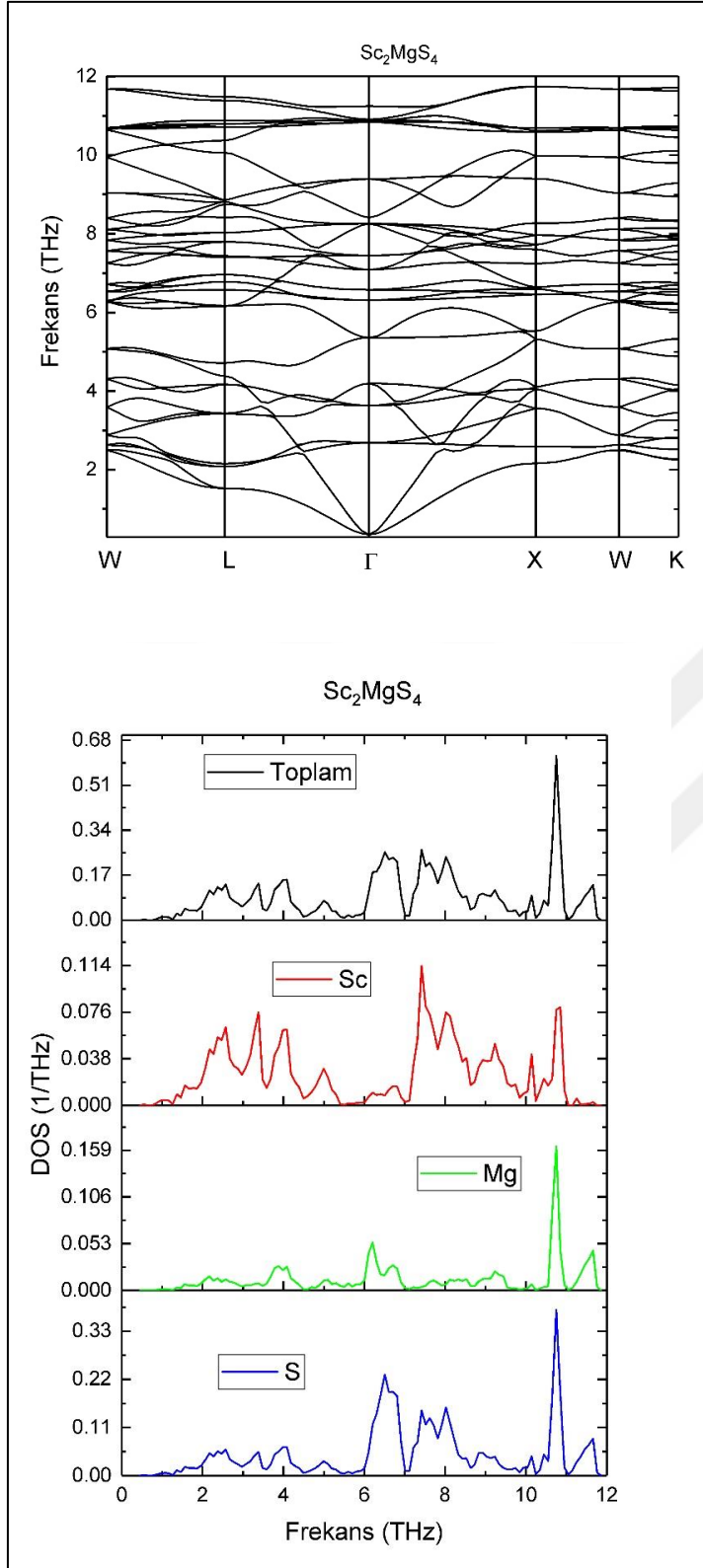
X_2MgS_4 ($\text{X}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Cd}$) bileşiklerinin fonon frekansları Vasp kodlarıyla MedeA paket programının içindeki Phonon programı ile hesaplandı. YYY yöntemi ve M-P metoduyla hesaplanan frekanslar temel simetri yönleri boyunca çizdirildi. Sc_2MgS_4 , Y_2MgS_4 ve Cd_2MgS_4 bileşiklerinin fonon dağılımı ve durum yoğunluğu eğrileri sırasıyla Şekil 4.3, 4.4 ve 4.5’de verildi. Sc_2MgS_4 ve Y_2MgS_4 için hesaplanan frekansların hiçbirinde negatif değer bulunmadığından bu bileşiklerin dinamik olarak kararlı olduğu söylenebilir. Ancak Cd_2MgS_4 bileşiği tüm simetri yönleri boyunca negatif frekansa sahip olduğundan (Şekil 4.5) dinamik olarak kararsızdır. Çalışılan bileşiklerin elementlerinin atom ağırlıkları büyükten küçüğe Cd, Y, Sc, S ve Mg şeklindedir.

Sc_2MgS_4 için Şekil 4.3’ da çizdirilen grafiklerden 0-2,5 THz aralığında titreşimler, bileşikte en ağır olan Sc elementinin atomik titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 2,5 THz ile 10,5 THz aralığında ise fonon frekanslarına gelen katkılar, büyüklük sırasına göre S, Sc ve Mg atomlarının titreşimlerindenidir. Hafif atom ağırlıklı Mg ve S atomları 10,5-11,5 THz aralığında baskın şekilde titreşmektedir.

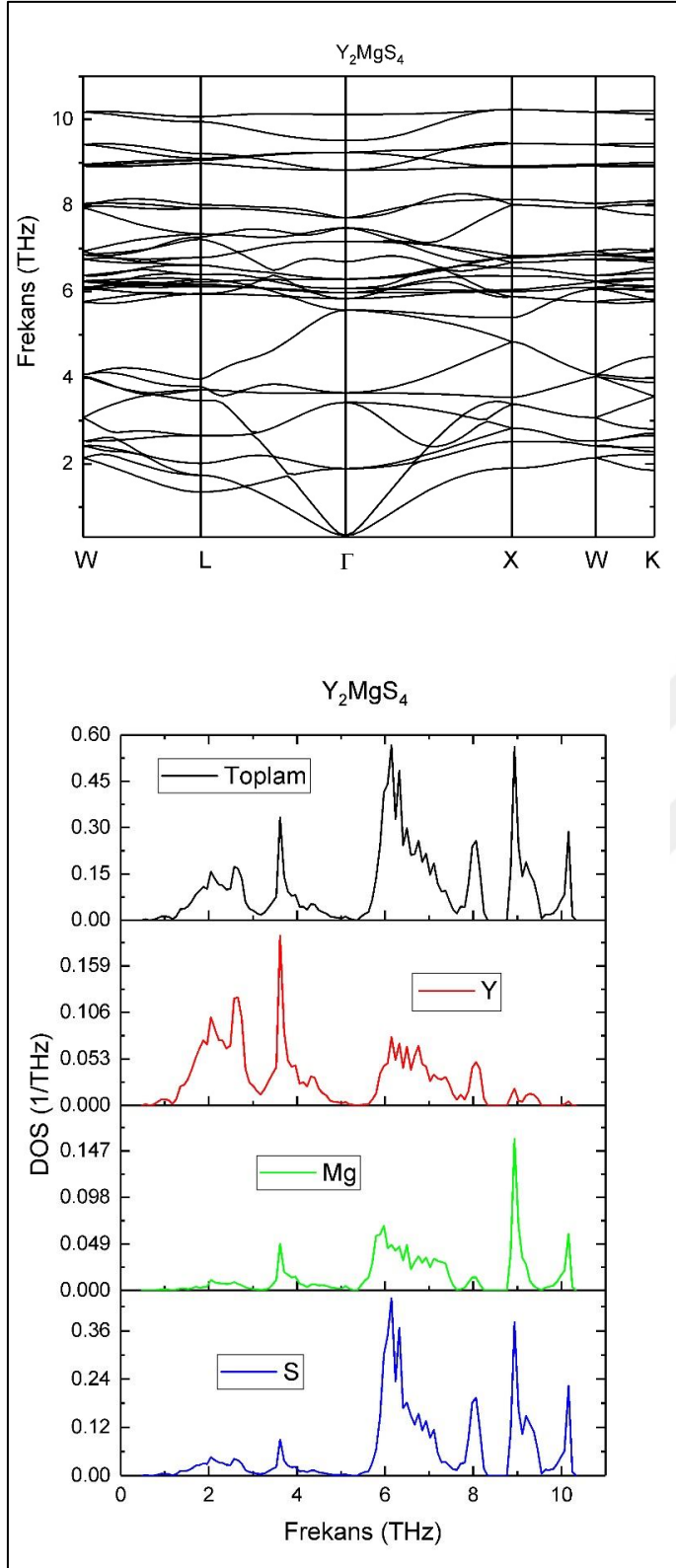
Şekil 4.4’ de Y_2MgS_4 için çizdirilen grafiklerden 0-3 THz aralığındaki fonon frekanslarını Y elementinin atomik titreşimleri oluşturmaktadır. 3 ile 4,5 THz aralığındaki fonon frekanslarına Y elementi büyük katkı verirken Mg ve S elementlerinden de katkılar vardır. 8,9 THz ile 10,8 THz frekans aralığındaki titreşimler, Mg ve S atomlarından kaynaklanmaktadır.

Cd_2MgS_4 için Şekil 4.5’ de çizdirilen grafiklerden -4 ile 0 THz aralığındaki negatif fonon frekansları bileşimi oluşturan tüm elementlerin atomik titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. oluşturmaktadır. 0 THz ile 4,9 THz aralığında fonon frekanslarına katkısı Cd elementi sağlarken, 4,9 ile 9,1 THz aralığındaki frekanslar bileşikteki Cd ve S elementleri sağlamıştır. 9,1 THz’den daha büyük frekanslarda hafif olan Mg elementinin atomları etkilidir.

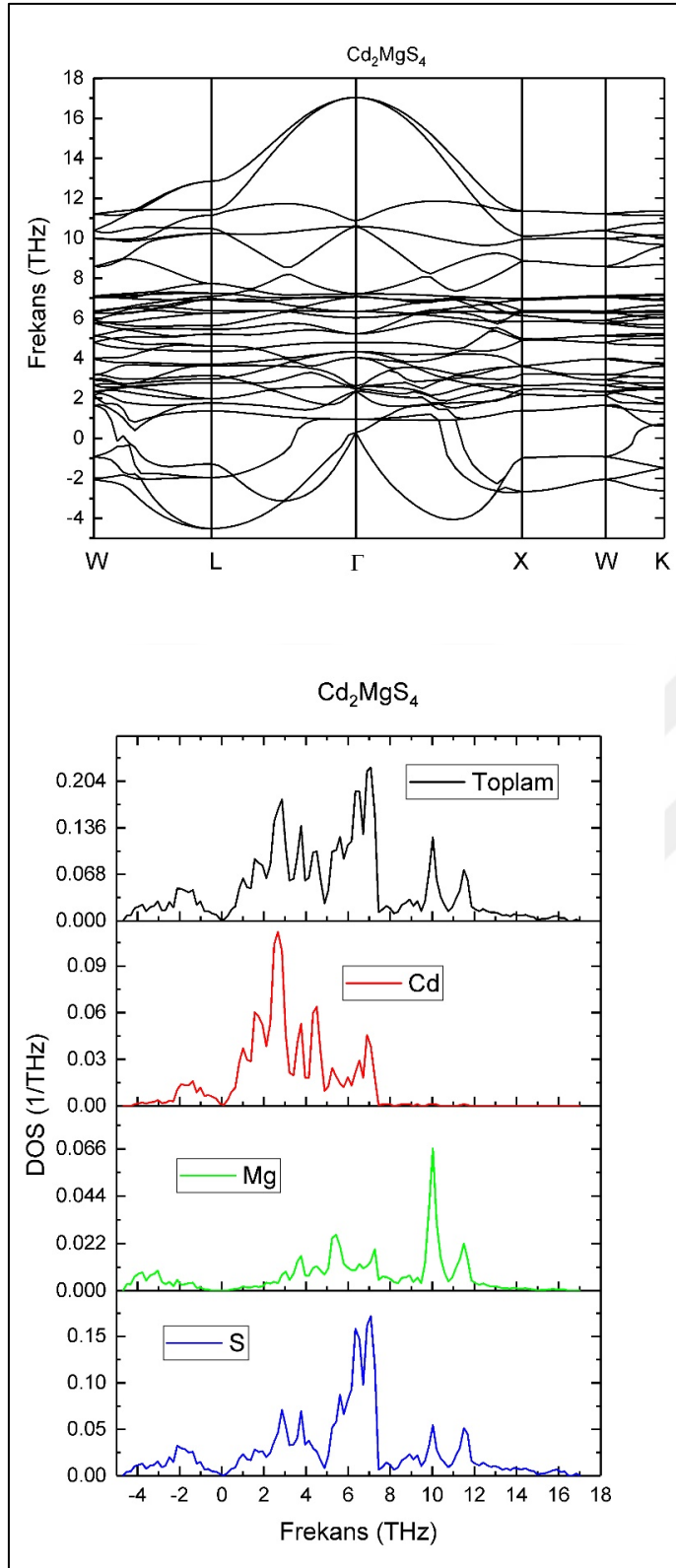




Şekil 4.3. YYY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan Sc_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.4. YYY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan Y_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.5. YYY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan Cd_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrileri

X_2MgS_4 ($X=Sc, Y, Cd$) bileşiklerinin 39 tanesi ise optik ve 3 tanesi akustik olmak üzere toplam 42 tane fonon modu vardır. Akustik fonon modları T_{1u} ile gösterilir. Nokta grubu simetrisine göre 42 fonon modu birinci Brillouin bölgesinin merkezinde (Γ); $A_{1g}(R) + 2A_{2u} + E_g(R) + 2E_u + T_{1g} + 4T_{1u}(IR) + 2T_{2u} + 3T_{2g}(R)$ ifadesiyle tanımlanır. Burada A_{2u}, E_u, T_{2u} ve T_{1g} inaktif modlardır. T_{1u} modları, infrared aktif (IR) modlar ayrıca A_{1g}, E_g ve T_{2g} raman aktif (R) modlarıdır. Çizelge 4.9’da, phonon programı ile elde edilen birinci Brillouin bölgesinin merkezinde X_2MgS_4 ($X=Sc, Y, Cd$) bileşiklerin optik fonon frekansları verildi.

Çizelge 4.9. YYY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile BBB’nin merkezindeki (Γ) X_2MgS_4 ($X=Sc, Y, Cd$) bileşiklerinin hesaplanan optik fonon frekansları (THz)

Sc_2MgS_4		Y_2MgS_4		Cd_2MgS_4	
T_{2u}	2,685	T_{2u}	1,890	T_{2u}	0,949
$T_{1u}(I)$	3,631	E_u	3,427	$T_{2g}(R)$	2,354
E_u	4,195	$T_{1u}(I)$	3,653	$T_{1u}(I)$	2,462
$T_{2g}(R)$	5,357	$T_{2g}(R)$	5,571	E_u	2,599
T_{1g}	6,312	$T_{1u}(I)$	5,838	$E_g(R)$	4,033
$E_g(R)$	6,577	T_{1g}	5,974	T_{1g}	4,335
$T_{1u}(I)$	7,086	$E_g(R)$	6,078	A_{2u}	4,790
T_{2u}	7,447	T_{2u}	6,292	$T_{1u}(I)$	5,224
E_u	8,255	A_{2u}	6,696	E_u	6,034
$T_{2g}(R)$	8,257	E_u	7,168	T_{2u}	6,342
A_{2u}	8,413	$T_{1u}(I)$	7,481	$T_{1u}(I)$	7,063
$T_{1u}(I)$	9,389	$T_{2g}(R)$	7,715	A_{2u}	7,103
$T_{1u}(I)$	10,845	$T_{1u}(I)$	8,821	$T_{2g}(R)$	7,220
$T_{2g}(R)$	10,872	$T_{2g}(R)$	9,234	$T_{1u}(I)$	10,592
$A_{1g}(R)$	10,906	A_{2u}	9,509	$A_{1g}(R)$	10,865
A_{2u}	11,243	$A_{1g}(R)$	10,116	$T_{2g}(R)$	17,041

4.4. X_2MgS_4 ($X= Sc, Y, Cd$) Bileşiklerinin Elektronik Özellikleri

X_2MgS_4 ($X=Sc, Y, Cd$) spinel bileşikleri için hesaplanan ve Çizelge 4.1.’de değerleri verilen (k -noktaları, E_{kesme} , smearing) ayrıca Çizelge 4.2.’de verilen u ve a_0 değerlerini kullanarak elektronik bant yapıları; GGY ve YYY yaklaşımları ile birlikte hem L-T hem de M-P yöntemleri kullanılarak hesaplandı. Aynı zamanda elektronik katkının daha iyi tanımlanabilmesi için durum yoğunluğu değerleri hesaplandı.

Hesaplanan Fermi enerjileri Çizelge 4.10.’da değerleri verildi. Çizelgede verilen Fermi enerjileri hesaplanan bant enerjileri seviyesini sıfır enerji seviyesi olarak belirlemek için Çizelge 4.10’da verilen Fermi enerjilerinden çıkarıldı ve elektronik bant yapı grafiklerinin çizilmesi sağlandı. Bütün bant yapı grafiklerinde Fermi seviyesi ($E_F = 0$) kesikli çizgilerle gösterildi. $E_F = 0$ ’ın altında kalan bantlar değerlik bantları olarak

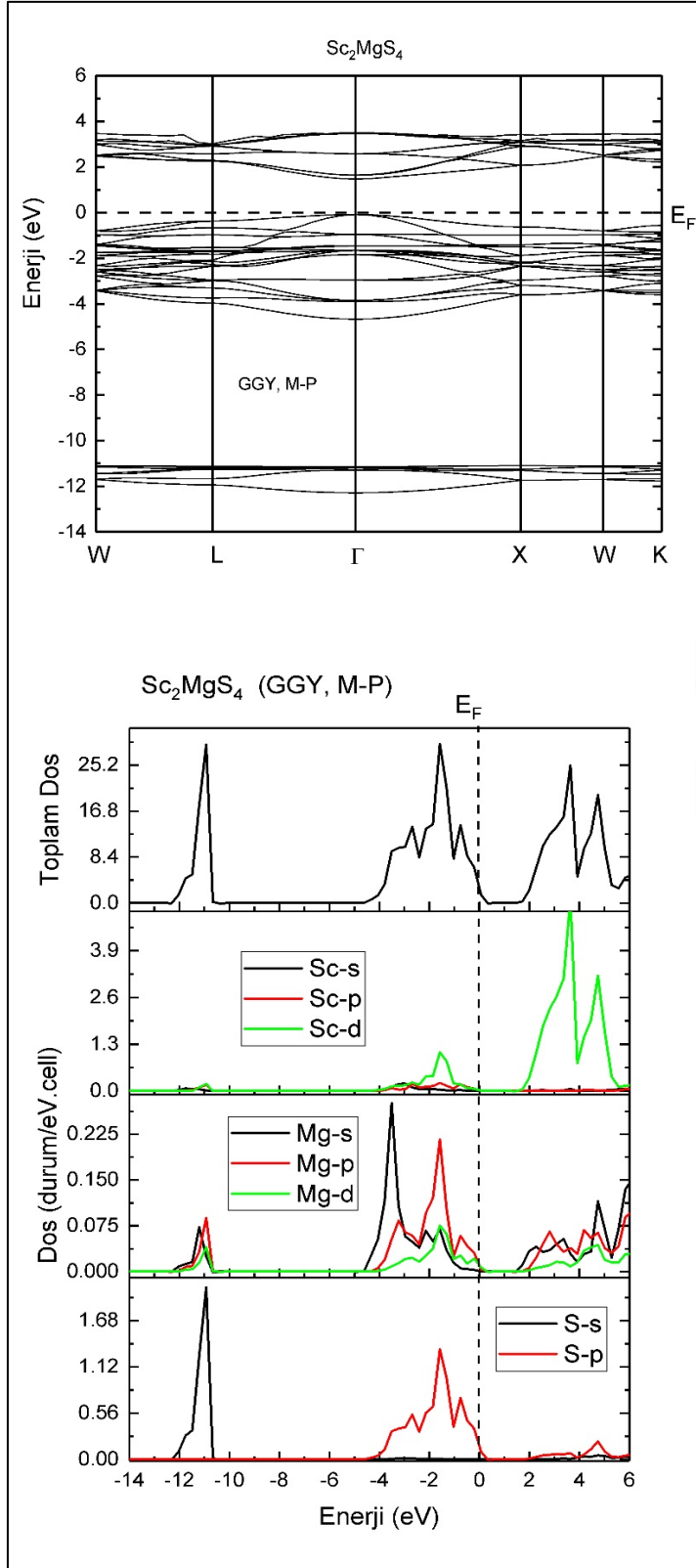
isimlendirilir. Fermi enerjileri eV cinsinden bulunduktan sonra elektronik bant yapı grafikleri VASP modülü sayesinde çizdirildi. Fermi enerji seviyesi büyükten küçüğe sırasıyla; GGY yaklaşımı için Sc_2MgS_4 , Y_2MgS_4 , Cd_2MgS_4 şeklindedir. Bu durum M-P ve L-T metodlarının her ikisi içinde geçerlidir. YYY yaklaşımı içinde sıralama aynı şekildedir.

Elektronik bant yapı grafiği hakkında daha fazla bilgi sahibi olunması için ayrıca kısmi durum yoğunluğu grafikleri de çizdirildi.

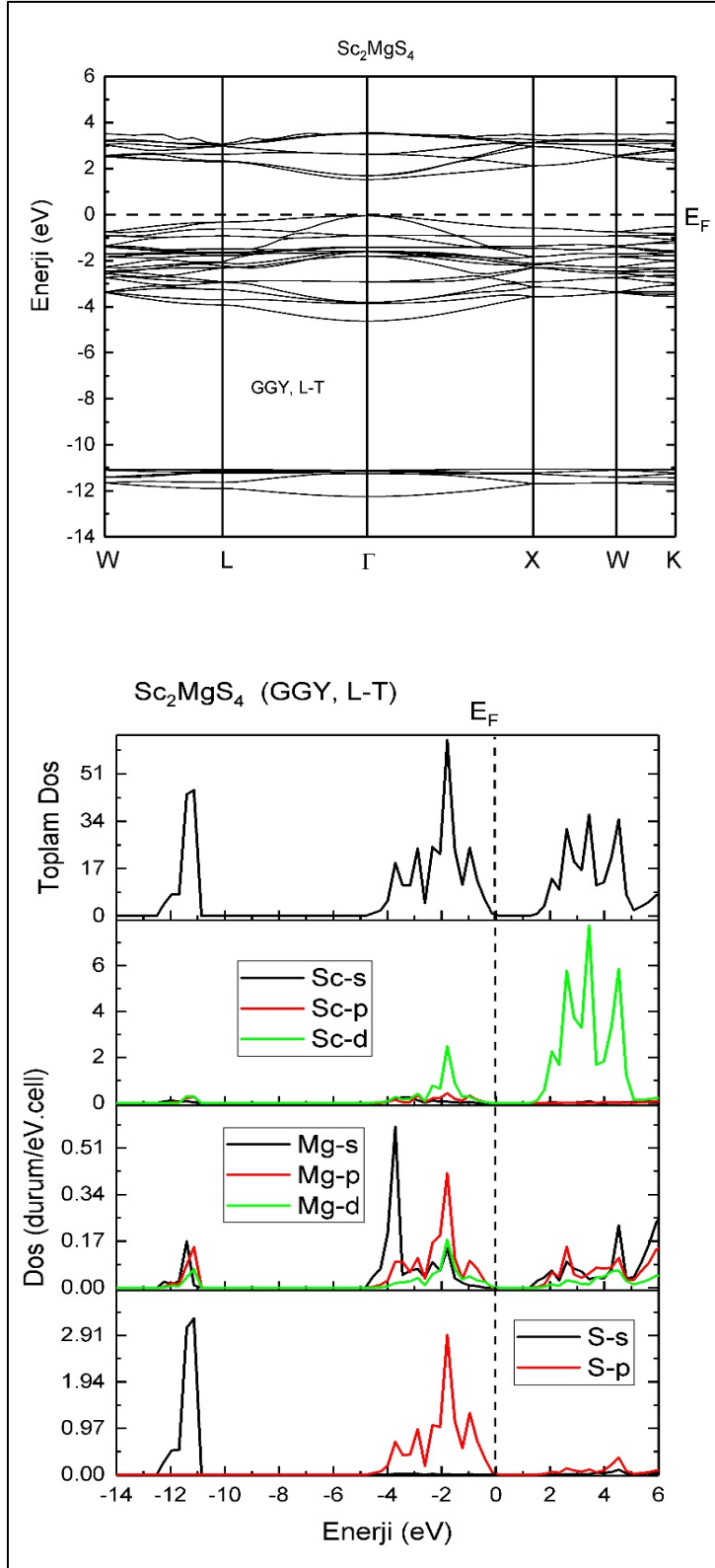
Çizelge 4.10. X_2MgS_4 (X=Sc, Y, Cd) bileşiklerinin eV cinsinden hesaplanan Fermi enerji değerleri.

	GGY		YYY	
	M-P	L-T	M-P	L-T
Sc_2MgS_4	2,8446	2,7993	3,1791	3,2459
Y_2MgS_4	2,0148	1,9955	2,2893	2,2780
Cd_2MgS_4	1,6559	1,6407	2,2036	2,2095

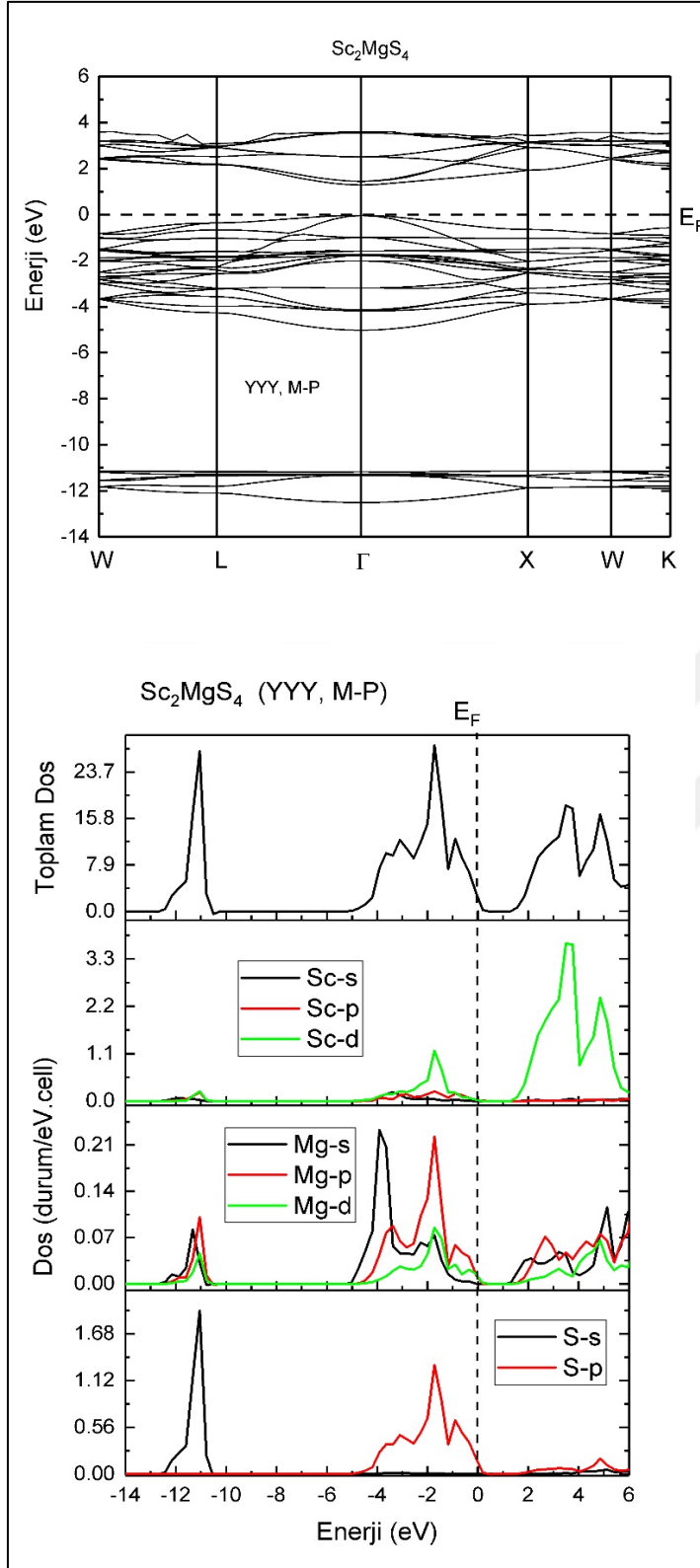
Sc_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.6'da GGY'da M-P yöntemi için verilmişken, Şekil 4.7'de L-T yöntemi içindir. Ayrıca Şekil 4.8'de YYY yaklaşımı ve M-P yöntemi ve Şekil 4.9'da ise L-T için verilmiştir. Elektronik bant aralıklarının hesaplanan değerleri ise Çizelge 4.11'de seçilen bazı simetri yönlerinde diğer çalışmalarla karşılaştırılmalı gösterildi.



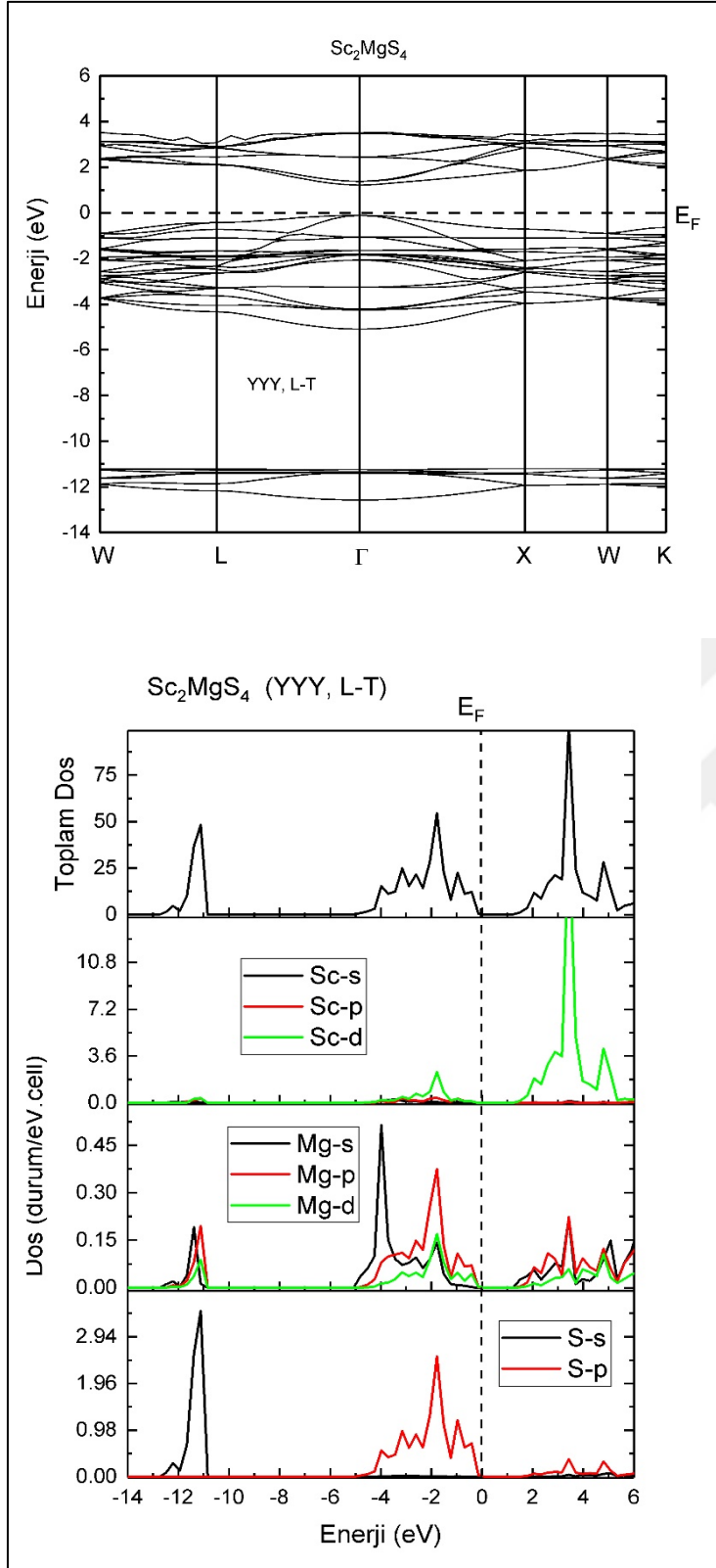
Şekil 4.6. GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan Sc_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğriler



Şekil 4.7. GGY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan Sc_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.8. YYY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan Sc_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri

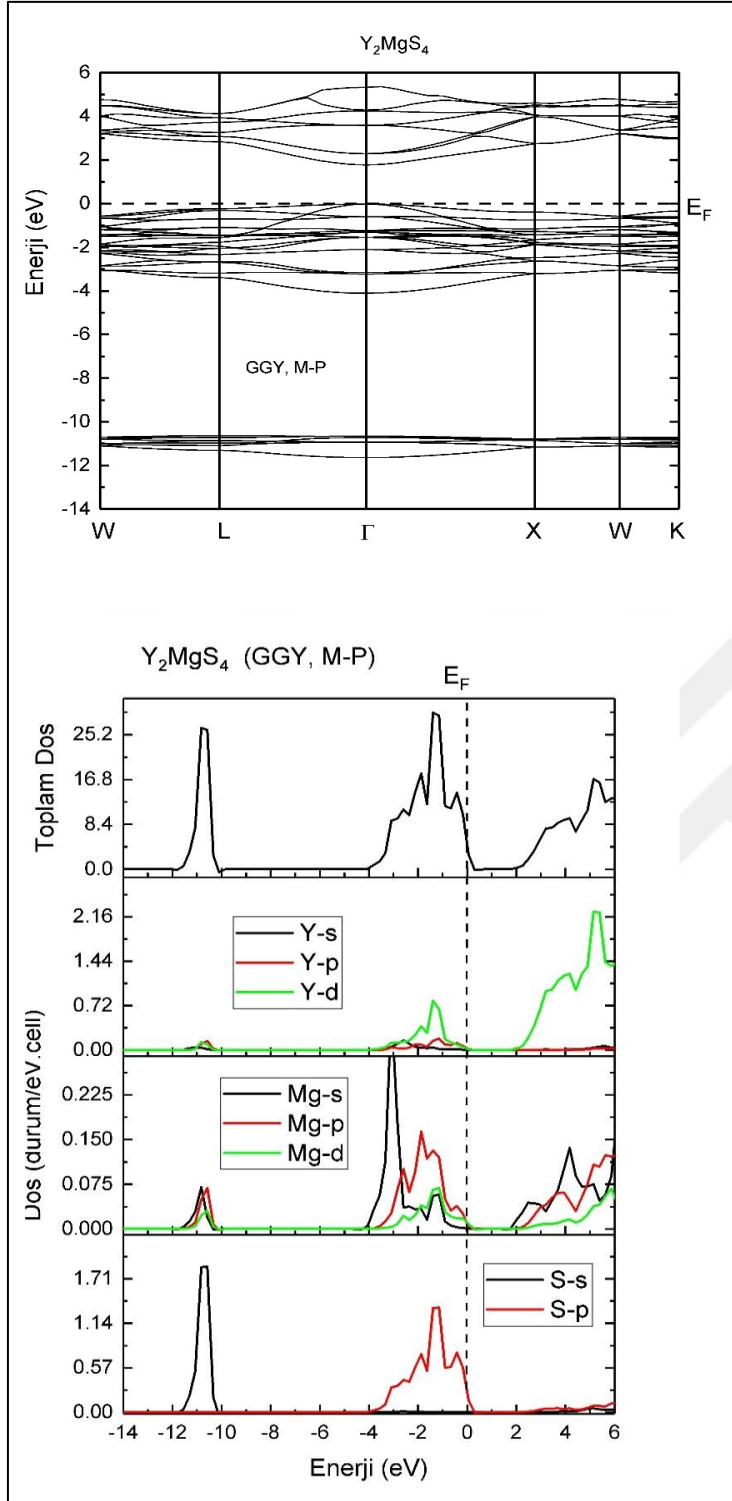


Şekil 4.9. YYY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan Sc_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri

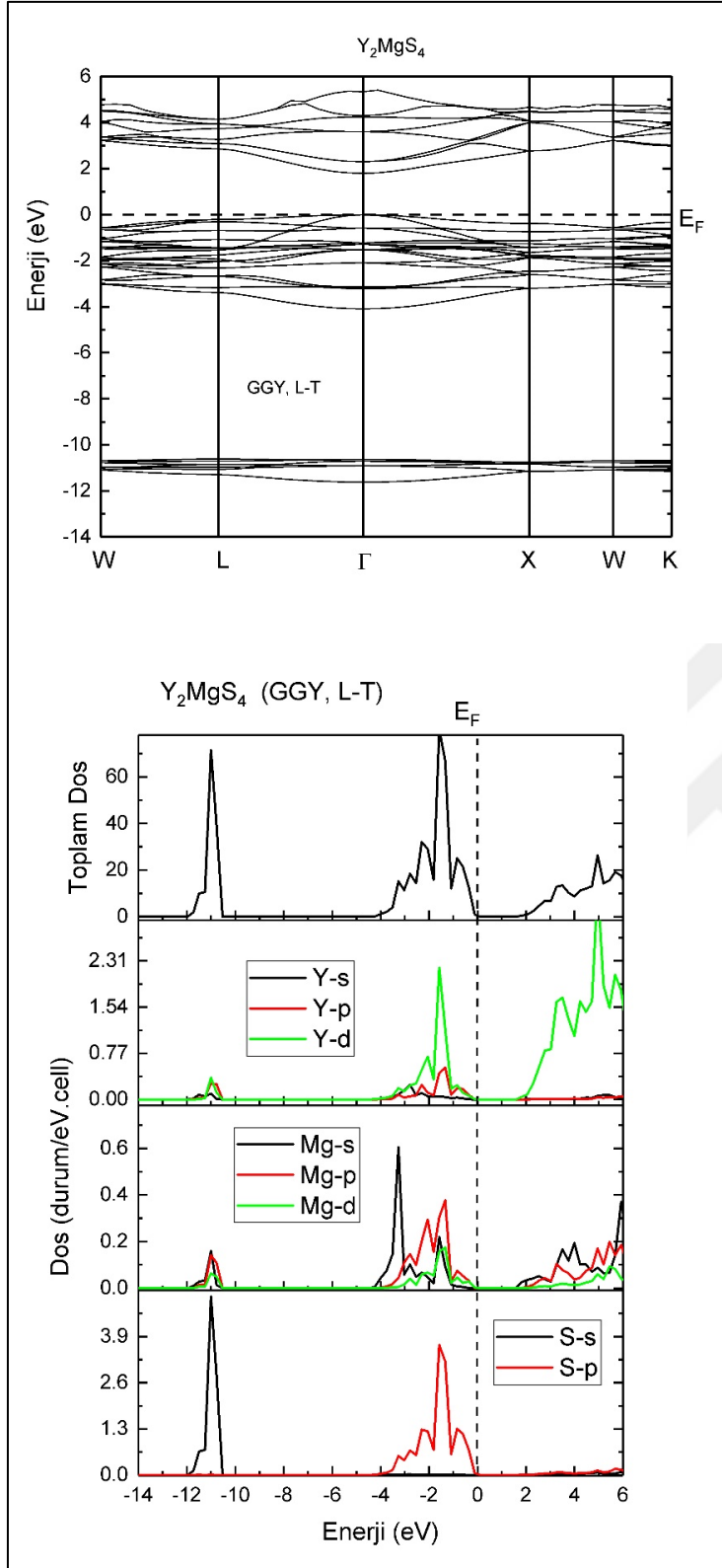
Çizelge 4.11. GGY ve YYY yaklaşımları altında Sc_2MgS_4 bileşiğinin eV cinsinden hesaplanan bant aralık değerleri.

	Sc ₂ MgS ₄				
	Bu Çalışma				Diğer
	GGY		YYY		
	M-P	L-T	M-P	L-T	
K-Γ	2,03	2,02	1,81	1,84	2,20 (GGA-PBE) [5] 2,30 (TB-mBJ) [5] 2,39 [6]
L-Γ	1,86	1,86	1,64	1,67	
Γ-Γ	1,56	1,58	1,29	1,33	
L-L	2,63	2,63	2,56	2,52	
X-X	2,69	2,71	2,57	2,58	
K-K	2,74	2,78	2,68	2,68	
W-W	3,26	3,27	3,21	3,22	
Γ-X	2,17	2,17	2,01	1,97	

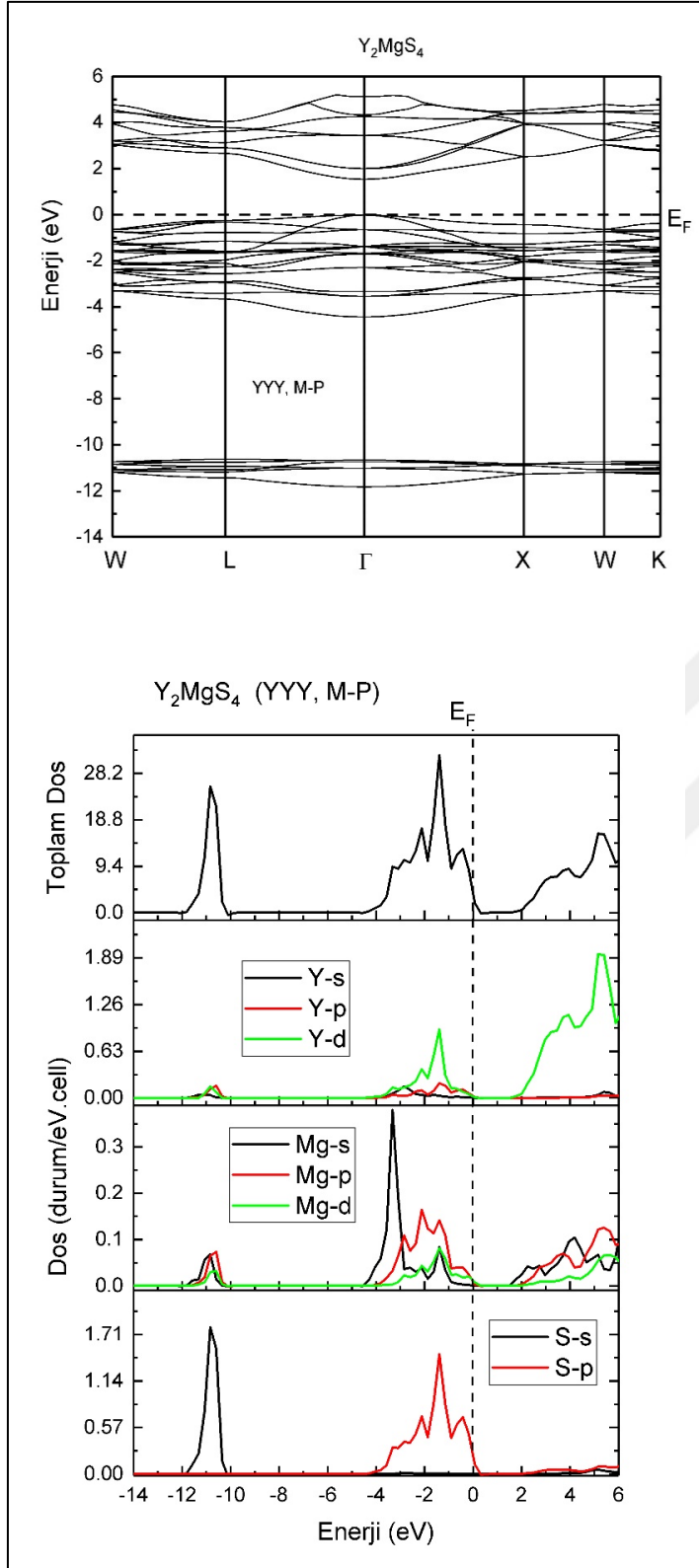
Sc_2MgS_4 bileşiğinde eV cinsinden en düşük bant aralığı değeri Γ simetri noktasından Γ simetri noktasıdır. Bu yüzden Sc_2MgS_4 bileşiği doğrudan bant aralığına sahiptir. Doğrudan bant aralığı değerleri GGY’nda M-P ve L-T metotları için sırasıyla; 1,56 eV ve 1,58 eV, YYY’ da M-P ve L-T metotları için ise sırasıyla; 1,29 ve 1,33 eV ‘tur. GGY ile elde edilen değerler YYY’dan daha büyüktür. Bu bileşiğinin doğrudan bant aralığı (L-L, X-X, K-K, W-W) değerleri her iki yaklaşım içinde M-P metodunda da L-T metodunda da 2,52 eV ile 3,27 eV arası değerler almıştır. Bileşikteki en büyük doğrudan bant değerleri her iki yaklaşım için de W-W’a aittir. Dolaylı bant aralıkları ise (Γ -X, K- Γ , L- Γ) ise her iki yaklaşımda da M-P ve L-T metotları için 1,64 eV ile 2,17 eV arasındır. Elde edilen bu sonuçlar diğer çalışmalarla uyum içindedir [5-6]. Elektronik katkının ayrıntılı bir analizi için Şekil 4.6.-9’da çizdirilen kısmi durum yoğunluğu eğrilerini incelediğimizde Fermi seviyesinin altındaki yerlerde; Sc-d, Mg-s, p, d ve S-s, p elektronlarının, Fermi seviyesinin üstündeki yerlerde ise Sc-d, Mg-s, p, d ve S-p elektronlarının katkıları açıkça görülmektedir.



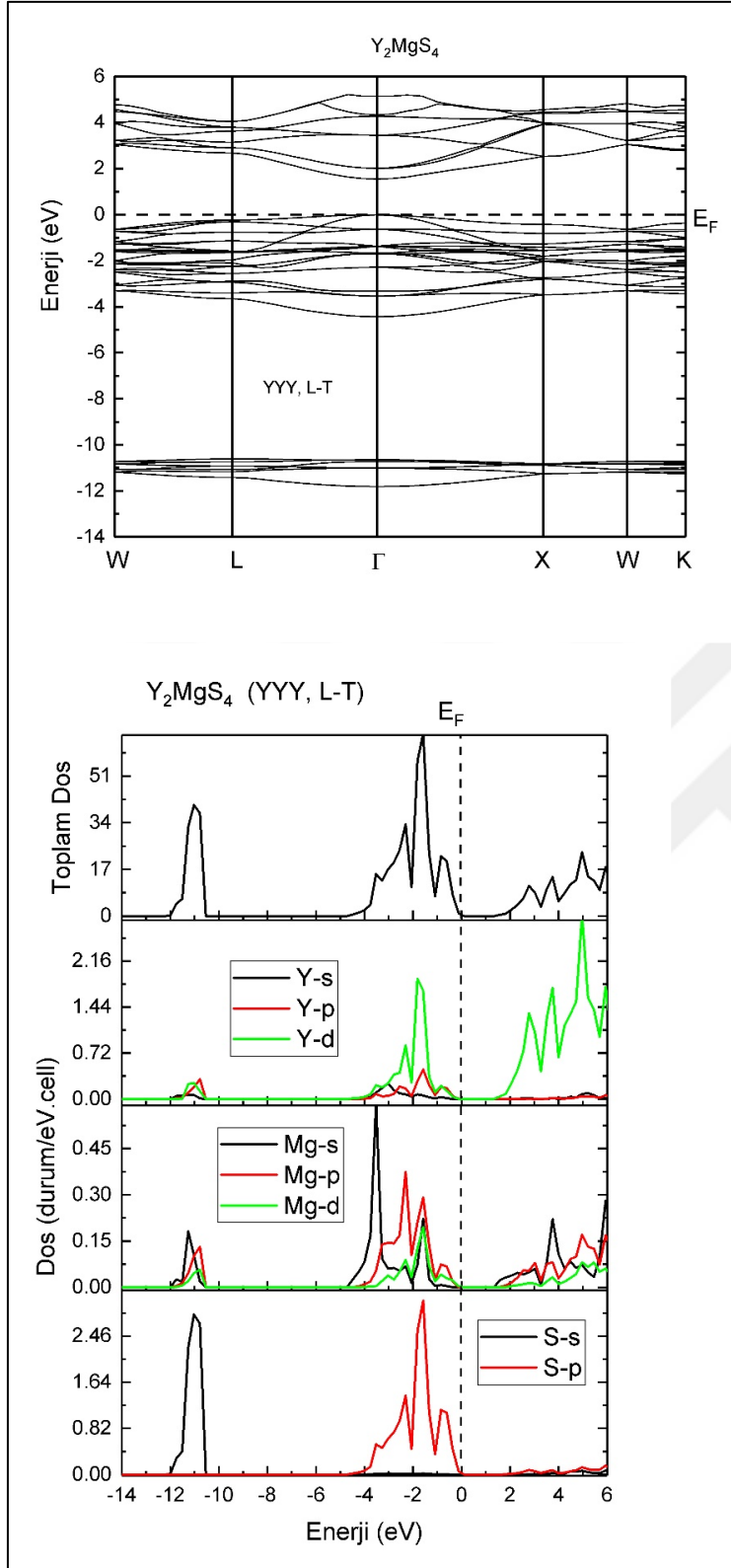
Şekil 4.10. GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan Y_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.11. GGY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan Y_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.12. YYY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan Y_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri

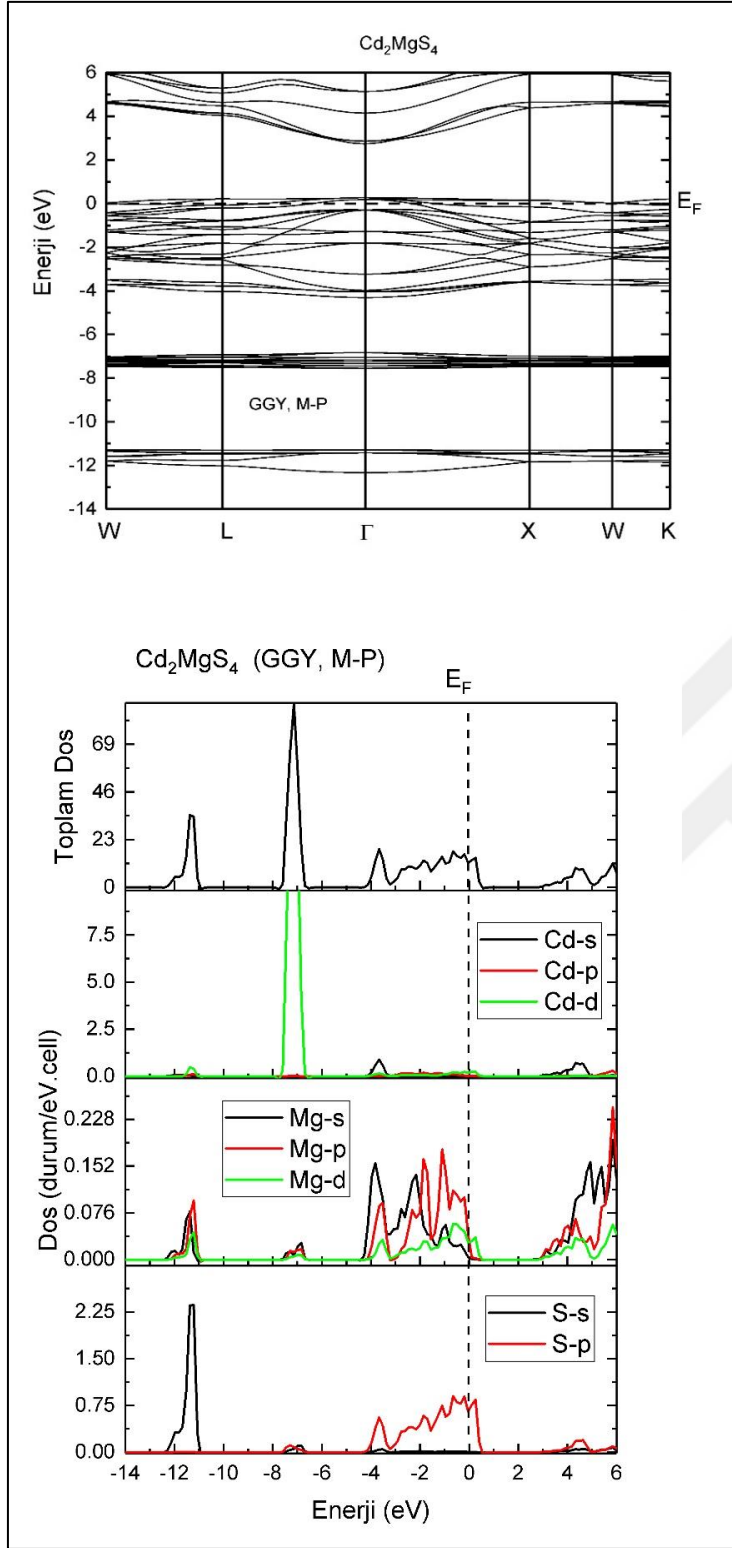


Şekil 4.13. YYY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan Y_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri

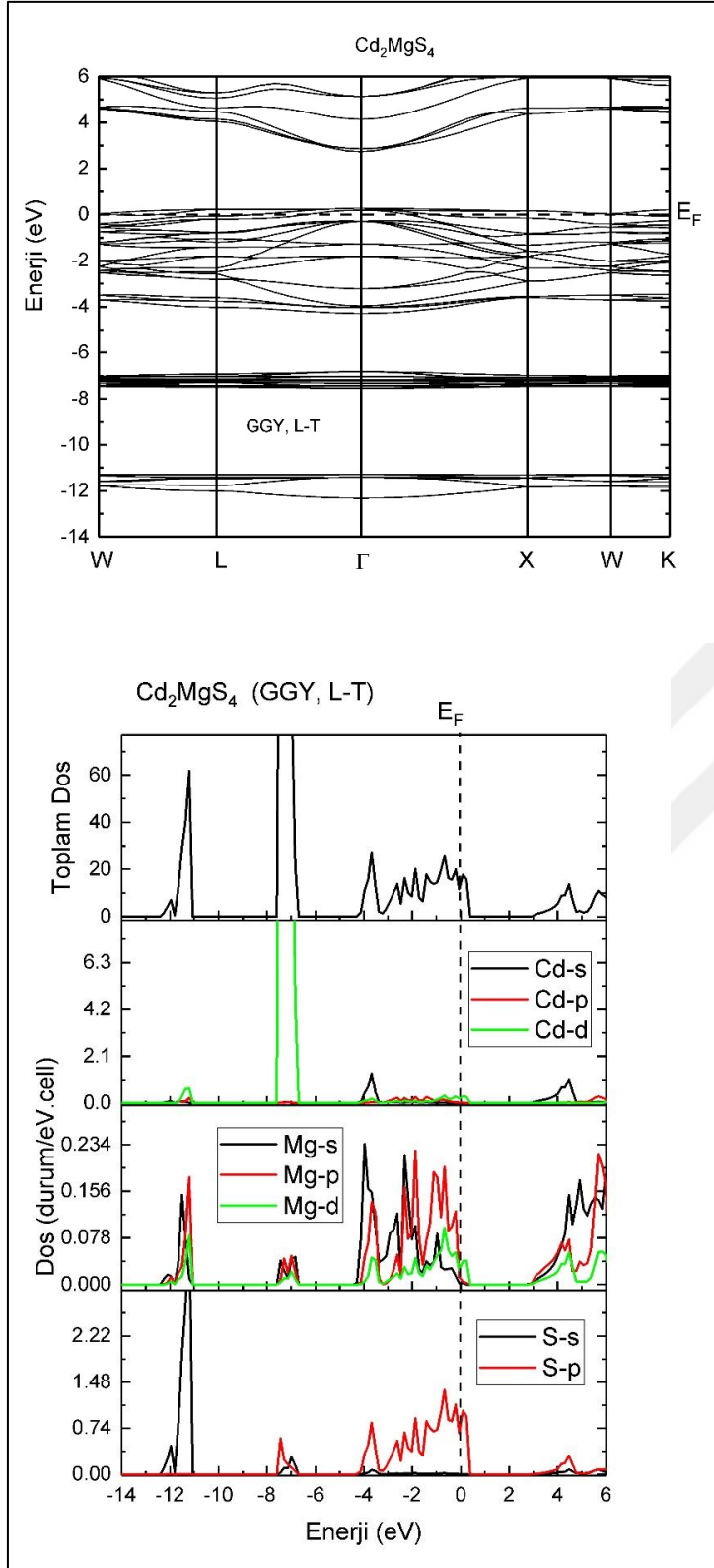
Çizelge 4.12. GGY ve YYY yaklaşımları altında Y_2MgS_4 bileşiğinin eV cinsinden hesaplanan bant aralık değerleri.

	Y ₂ MgS ₄				
	Bu Çalışma				Diğer
	GGY		YYY		
	M-P	L-T	M-P	L-T	
K-Γ	2,07	2,09	1,88	1,90	2,78 [6] 2,65 [7]
L-Γ	2,00	2,02	1,77	1,76	
Γ-Γ	1,77	1,81	1,56	1,54	
L-L	3,07	3,08	2,91	2,94	
X-X	3,13	3,15	2,94	2,93	
K-K	3,29	3,33	3,12	3,12	
W-W	3,77	3,75	3,68	3,70	
Γ-X	2,78	2,85	2,54	2,55	

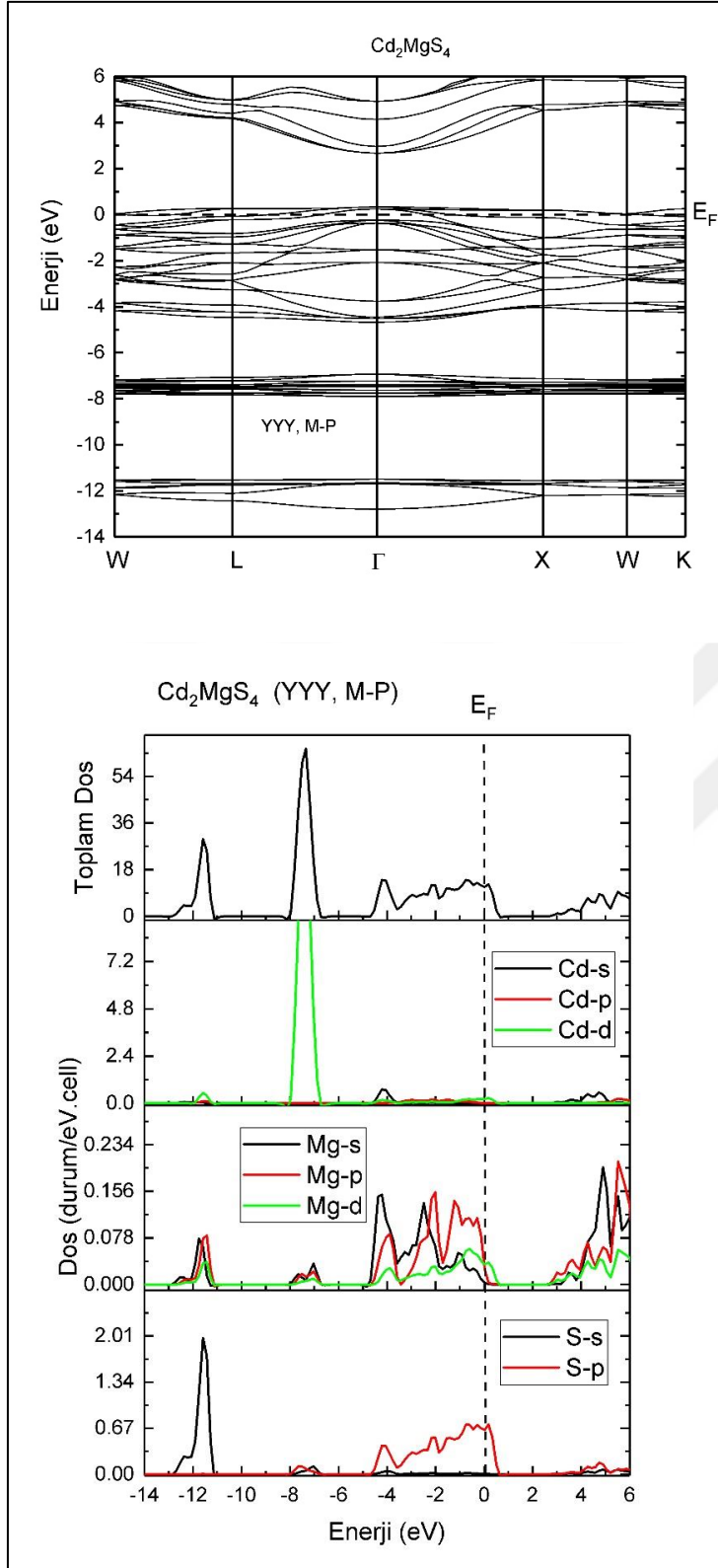
Çizelge 4.12.'de Y_2MgS_4 bileşiğinin hem doğrudan bant aralıkları (L-L, X-X, K-K, W-W), hem de dolaylı bant aralıkları (K- Γ , L- Γ ve Γ -X) yer almaktadır. GGY yaklaşımında M-P ve L-T metotlarında en düşük bant enerji aralık değeri Γ - Γ 'ye aittir. Bu durum YYY'da da M-P ve L-T metotları için geçerlidir. Doğrudan bant aralığında (L-L, X-X, K-K, W-W) her iki yaklaşımda da 1,54 ile 3,77 eV arasındaki değerleri almıştır. Bileşikteki en büyük bant aralığı W-W'e aittir. Dolaylı bant aralıkları ise (Γ -X, K- Γ , L- Γ) ise her iki yaklaşımda da M-P ve L-T metotları için 1,76 eV ile 2,85 eV arasındadır. Elde edilen bu sonuçlar diğer çalışmalarla uyum içindedir [6-7]. Elektronik katkının ayrıntılı bir analizi için Şekil 4.10.-13'de çizdirilen kısmi durum yoğunluğu eğrilerini incelediğimizde Fermi seviyesinin altındaki yerlerde; Y-d, p, Mg-s, p, d ve S-s, p elektronlarının, Fermi seviyesinin üstündeki yerlerde ise Y-d, ve Mg-s, p, d elektronlarının katkıları açıkça görülmektedir.



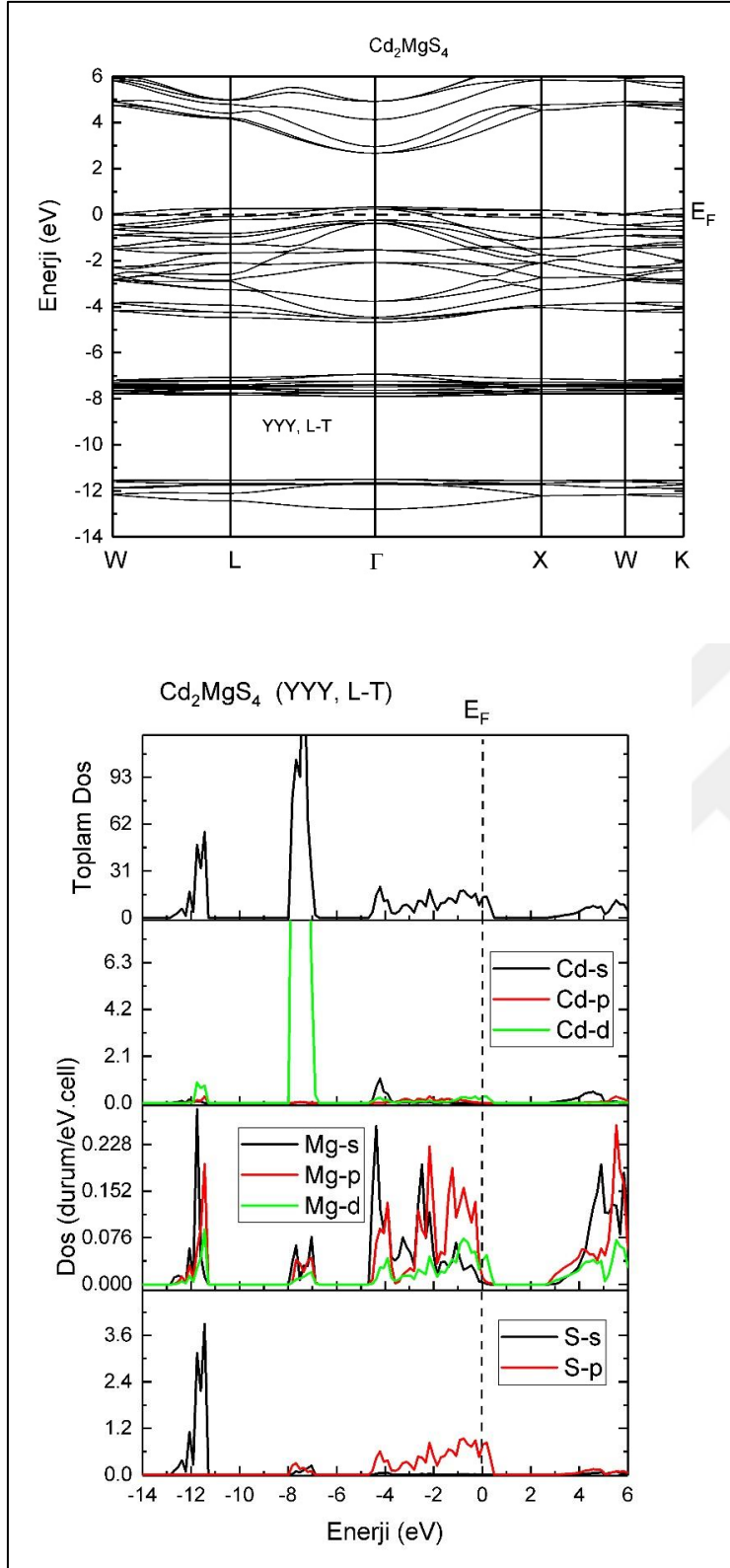
Şekil 4.14. GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan Cd_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.15. GGY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan Cd_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.16. YYY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan Cd_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.17. YYY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan Cd_2MgS_4 bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri

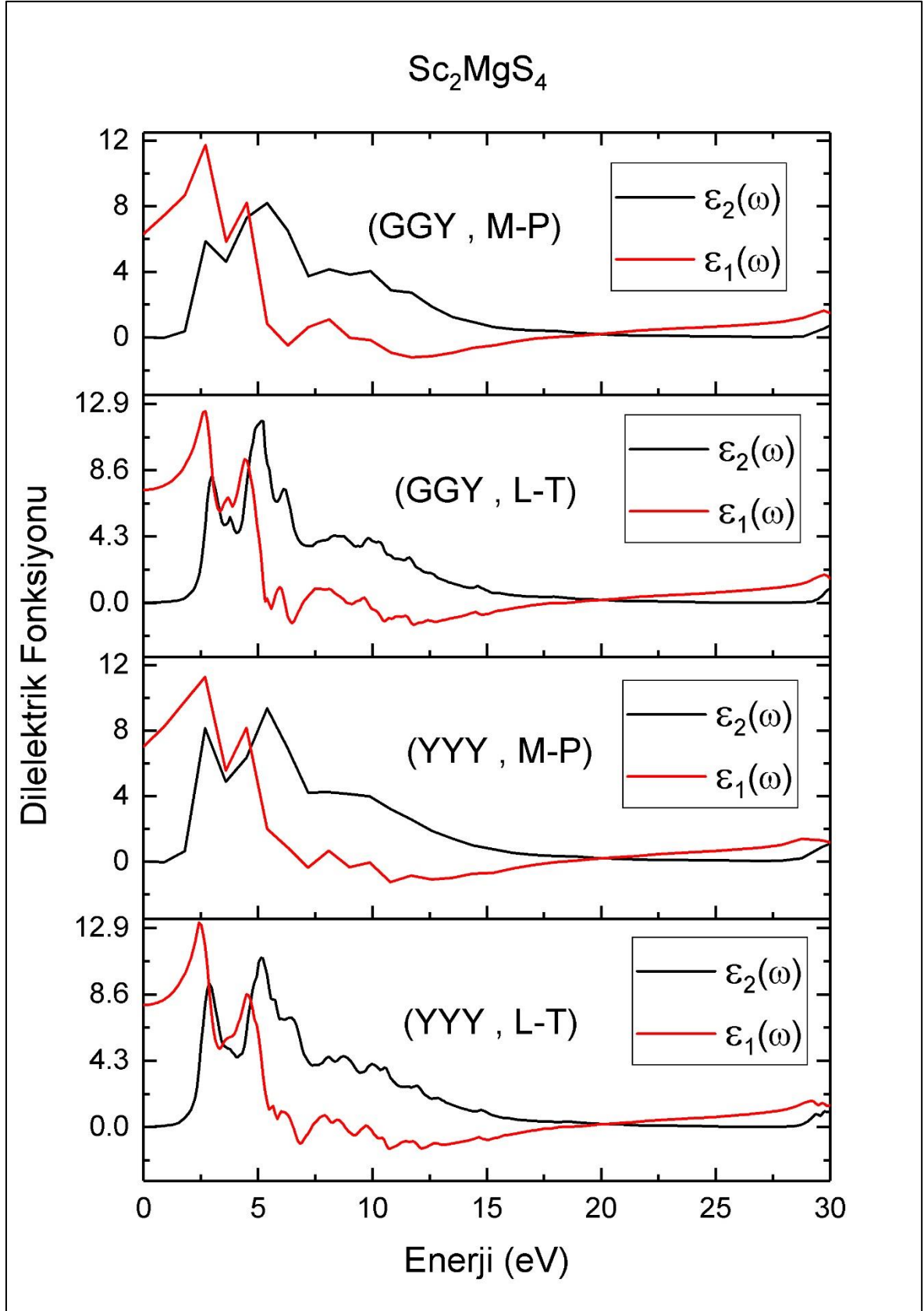
Çizelge 4.13. GGY ve YYY yaklaşımları altında Cd_2MgS_4 bileşiğinin eV cinsinden hesaplanan bant aralık değerleri.

	Cd_2MgS_4			
	GGY		YYY	
	M-P	L-T	M-P	L-T
K- Γ	2,53	2,50	2,41	2,41
L- Γ	2,52	2,49	2,40	2,41
Γ - Γ	2,46	2,46	2,31	2,32
L-L	3,83	3,85	3,90	3,91
X-X	4,20	4,21	4,36	4,33
K-K	4,27	4,24	4,31	4,30
W-W	4,51	4,58	4,73	4,71
Γ -X	4,12	4,10	4,21	4,20

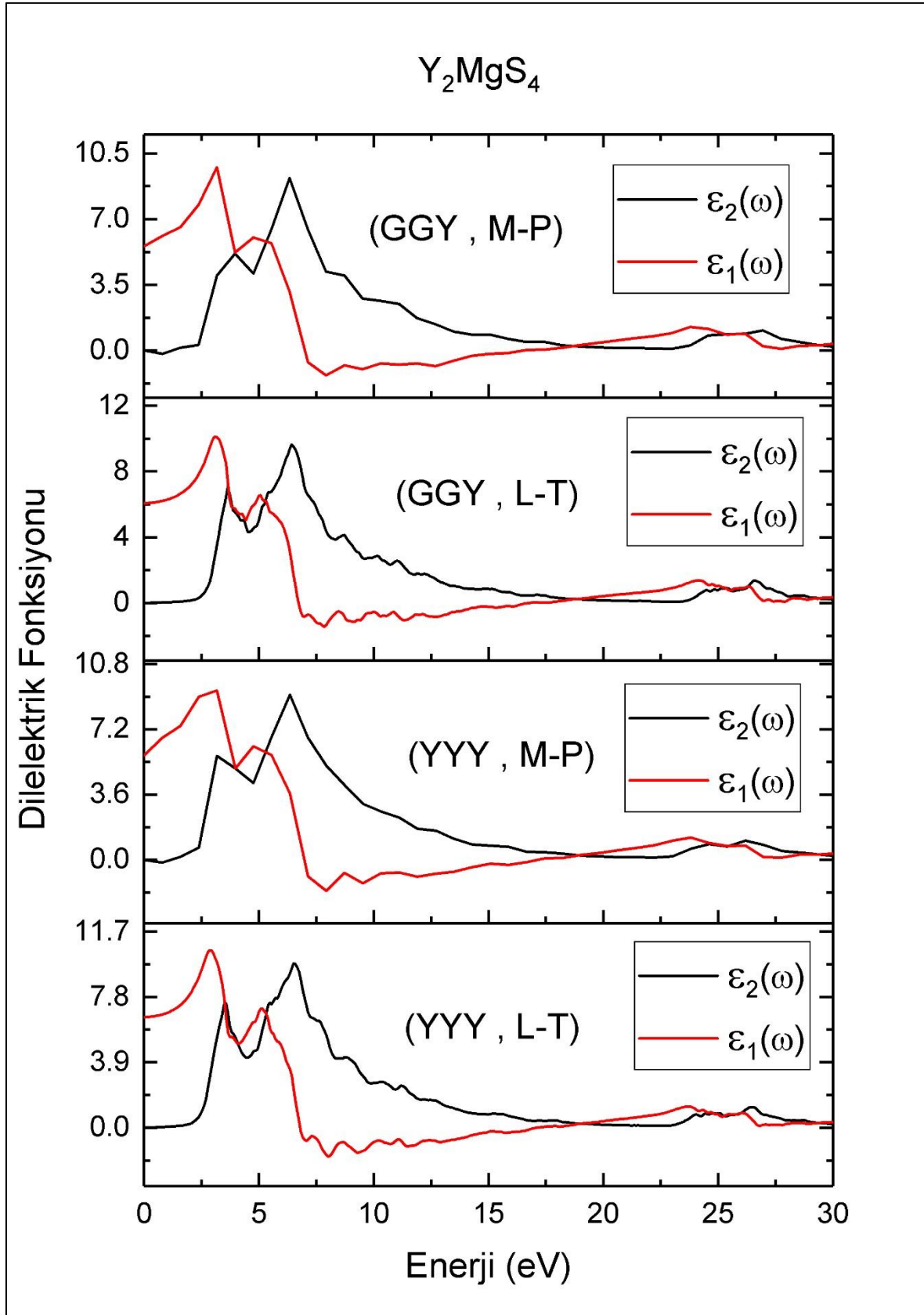
Çizelge 4.13.'de Cd_2MgS_4 bileşiğinin hem doğrudan bant aralıkları (L-L, X-X, K-K, W-W), hem de dolaylı bant aralıkları (K- Γ , L- Γ ve Γ -X) yer almaktadır. GGY ve YYY yaklaşımları ile M-P ve L-T metodlarında en düşük bant enerji aralık değeri bu bileşik içinde Γ - Γ 'ye aittir. Doğrudan bant aralığında (L-L, X-X, K-K, W-W) her iki yaklaşımda da 2,31 ile 3,73 eV arasındaki değerleri alırken en yüksek değerli bant aralığı W-W'e aittir. Dolaylı bant aralıkları ise (Γ -X, K- Γ , L- Γ) ise her iki yaklaşımda da M-P ve L-T metodları için 2,40 eV ile 4,21 eV arasındadır. Elektronik katkının ayrıntılı bir analizi için Şekil 4.14.-17'de çizdirilen kısmi durum yoğunluğu eğrilerini incelediğimizde Fermi seviyesinin altındaki yerlerde; Cd-s, d, Mg-s, p, d ve S-s, p elektronları, Fermi seviyesinin üstündeki yerlerde ise Cd-s, Mg-s, p, d ve S-p elektronlarının katkıları açıkça görülmektedir.

4.5. X_2MgS_4 (X=Sc, Y, Cd) Bileşiklerinin Optik Özellikleri

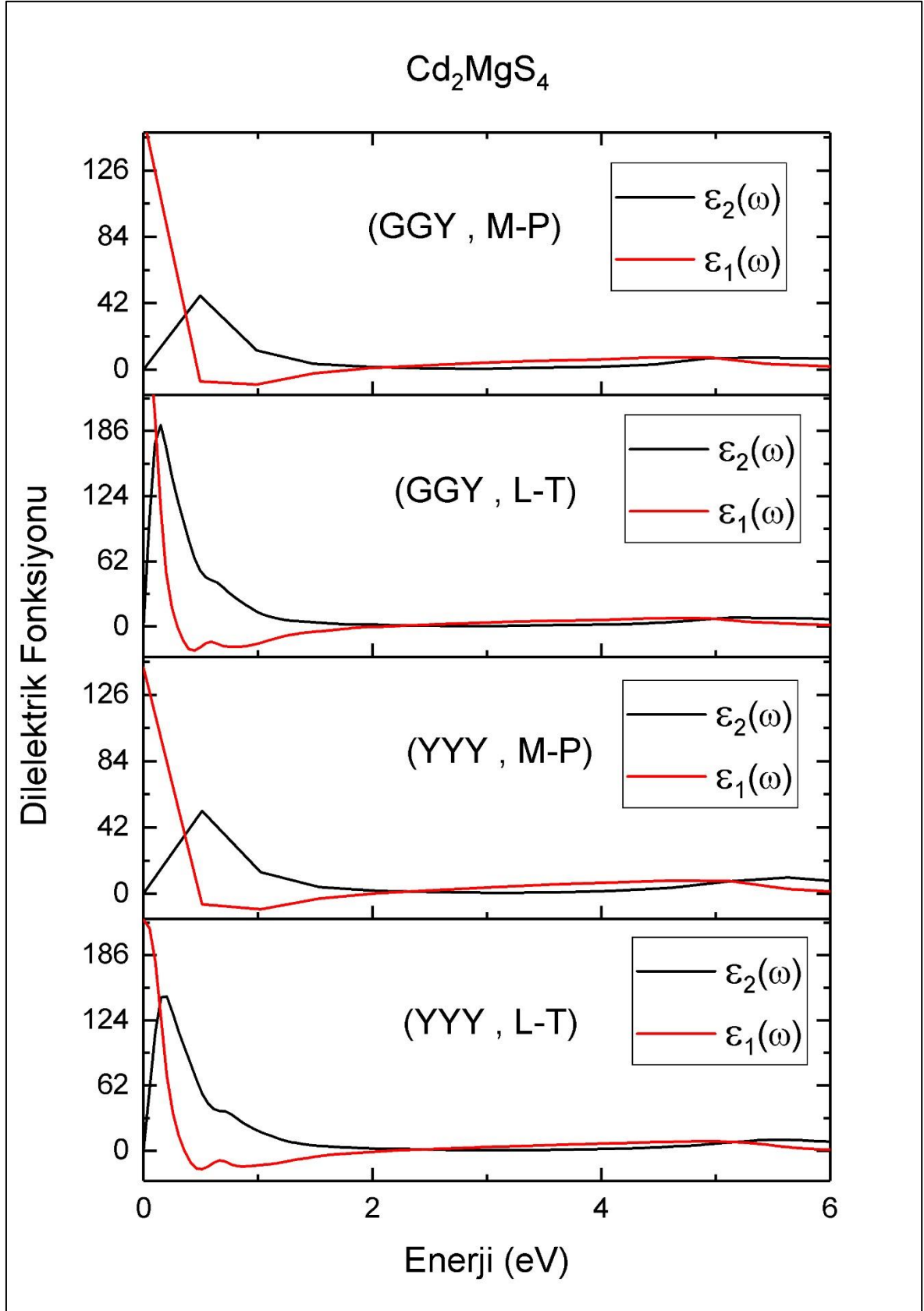
Çizelge 4.1'de ki E_{kesme} , smearing ve k-noktaları değerleri ile X_2MgS_4 (X=Sc, Y, Cd) kübik yapıdaki spinel sülfür bileşiklerinin MedeA programının ara yüzü olan Vasp kullanılarak optik özellikleri hem GGY yaklaşımı hem de YYY yaklaşımının M-P ve L-T yöntemlerinin her biri için hesaplandı. Bu özelliklerden ilki dielektrik fonksiyonudur. Şekil 4.18. de Sc_2MgS_4 bileşiğinin, Şekil 4.19. da Y_2MgS_4 bileşiğinin ve Şekil 4.20. de Cd_2MgS_4 bileşiğinin GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile foton enerjisine karşı hesaplanan dielektrik fonksiyonunun gerçek ($\epsilon_1(\omega)$) ve sanal kısımları ($\epsilon_2(\omega)$) çizdirilmiştir. GGY ve MP için hesaplanan statik dielektrik sabiti $\epsilon_1(0)$; Sc_2MgS_4 bileşiği için 6,21, Y_2MgS_4 bileşiği için 4,63 ve Cd_2MgS_4 bileşiği için 154,32 dir. Litaratürde bu değerler Sc_2MgS_4 için 5,68 [5], Y_2MgS_4 için 4,78 [7] dur.



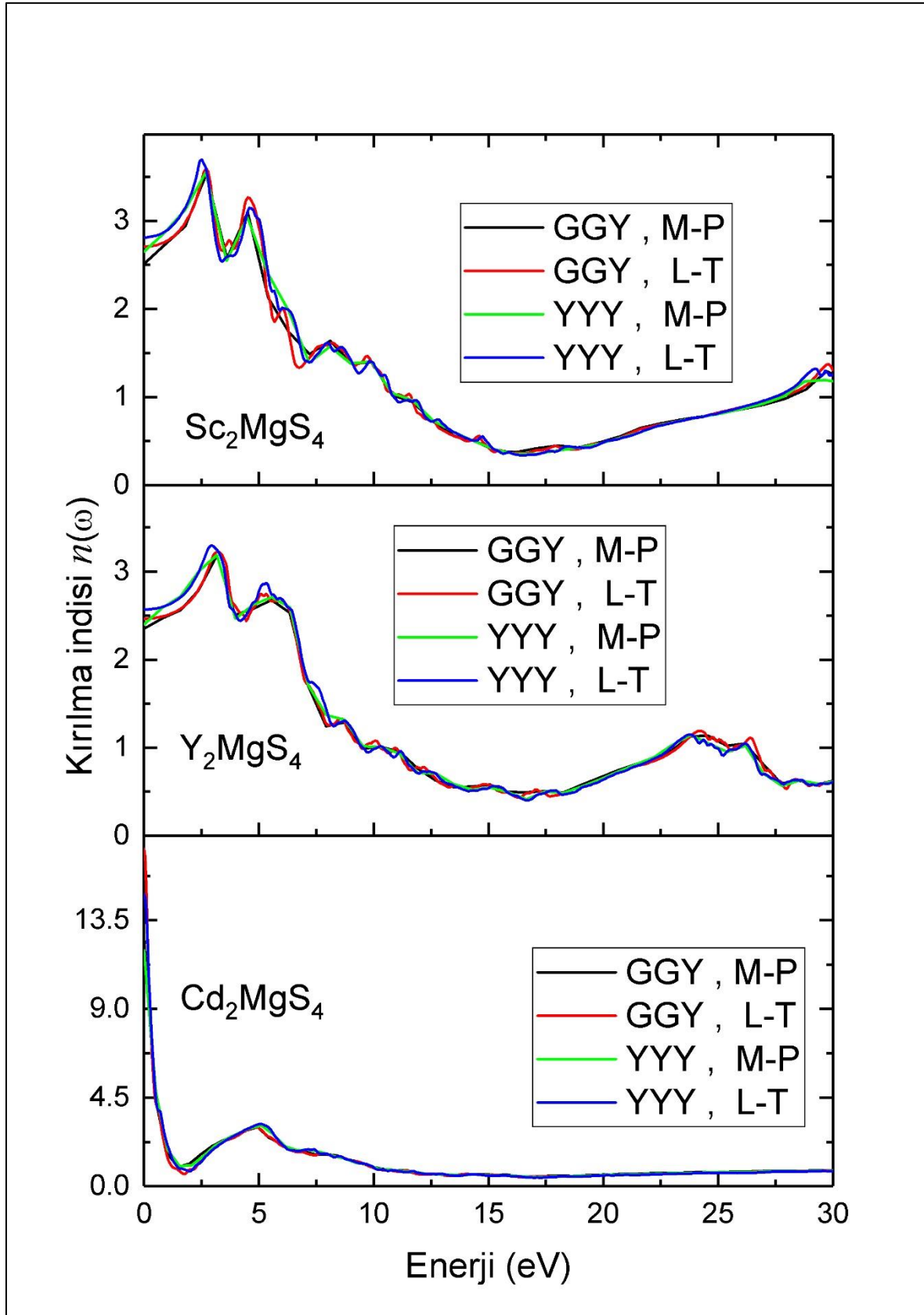
Şekil 4.18. Kübik Sc_2MgS_4 bileşiği için GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımları



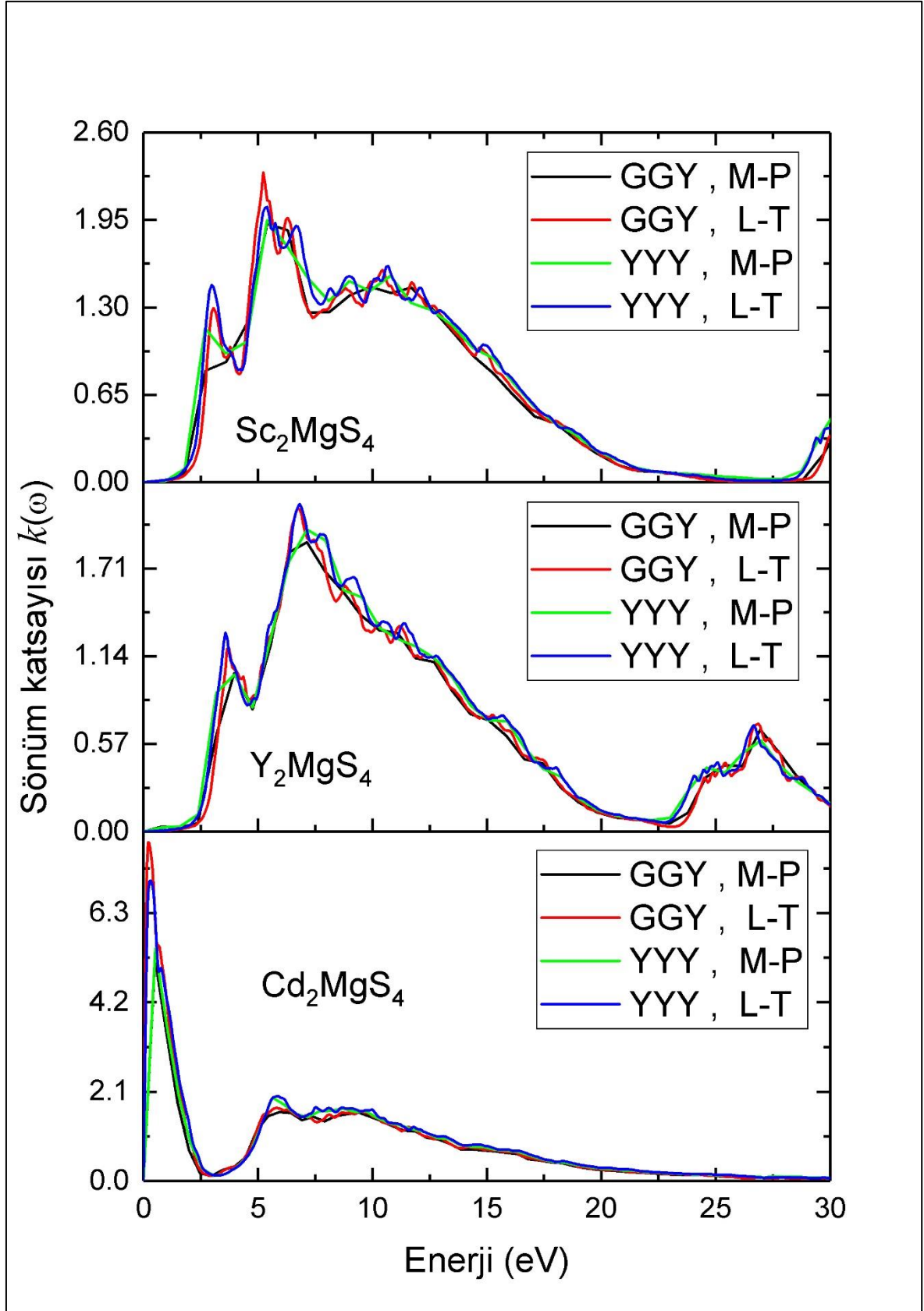
Şekil 4.19. Kübik Y_2MgS_4 bileşiği için GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımları



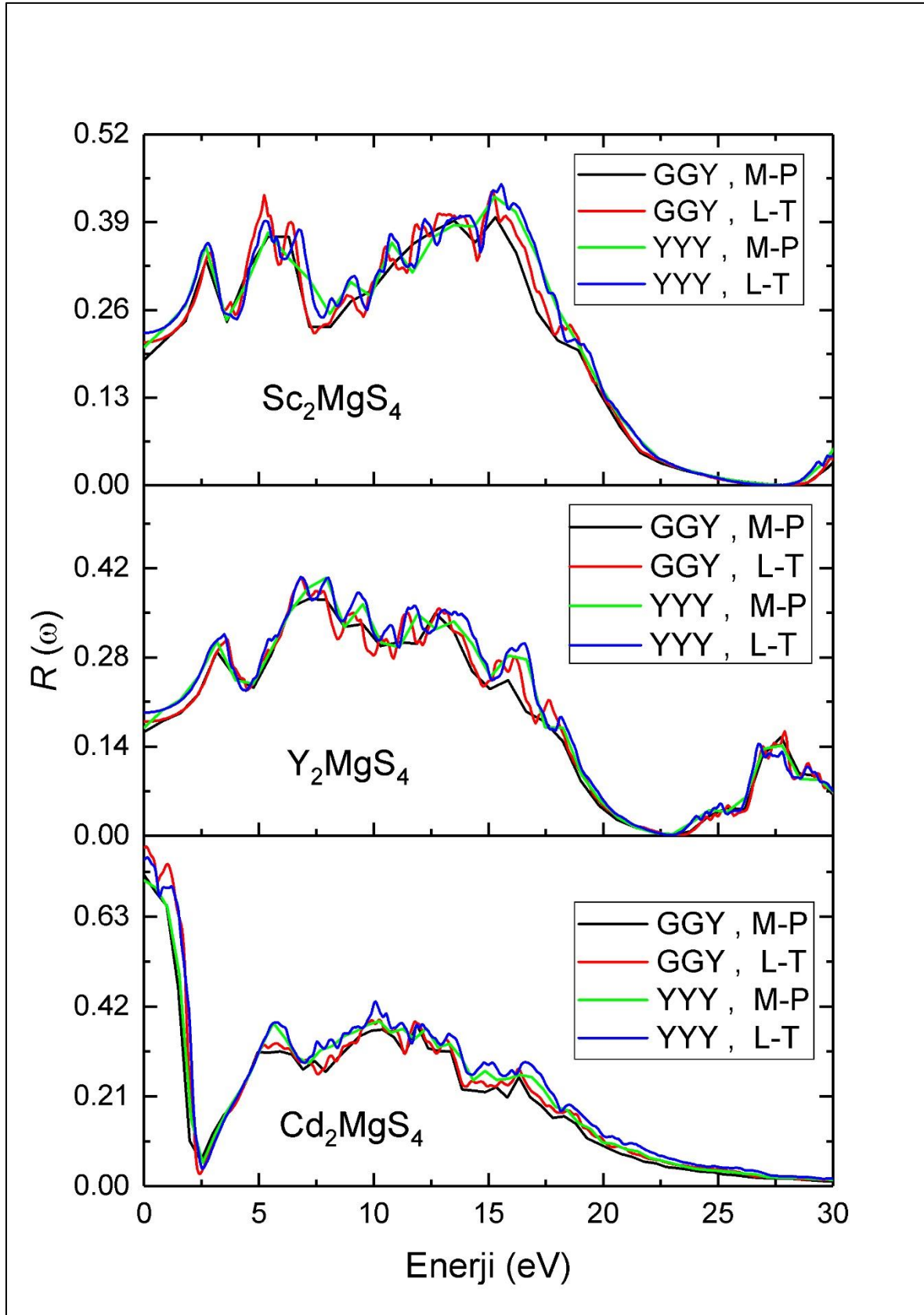
Şekil 4.20. Kübik Cd₂MgS₄ bileşiği için GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımları



Şekil 4.21. GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan X_2MgS_4 ($\text{X}=\text{Sc}$, Y , Cd) bileşiklerinin kırılma indisleri



Şekil 4.22. GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan X_2MgS_4 ($\text{X}=\text{Sc}$, Y , Cd) bileşiklerinin sönüm katsayıları



Şekil 4.23. GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan X_2MgS_4 ($\text{X}=\text{Sc}$, Y , Cd) bileşiklerinin yansıtıcılıkları

Foton enerjisine bağılı olarak GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan X_2MgS_4 ($X=Sc, Y, Cd$) bileşiklerinin kırılma indisleri $n(\omega)$ Şekil 4.21’ de verildi. Bu şekillerden Sc_2MgS_4 ve Y_2MgS_4 bileşiklerinin kırılma indislerinin en yüksek değerlerinin, foton enerjisinin 2,6 eV ile 3,1 eV aralığında olduğu görülmektedir. Hesaplanan X_2MgS_4 ($X=Sc, Y, Cd$) bileşiklerine ait foton enerjisiyle değişen sönüm katsayıları ($k(\omega)$) ve yansıtıcılıkları ($R(\omega)$) sırasıyla Şekil 4.22’ de ve Şekil 4.23’de verildi. Bu şekillerden; 5 eV ile 15 eV foton enerji aralığı bu bileşiklerin sönüm bölgesine karşılık geldiği ve maksimum yansıtma değerinin 6,5 eV civarı olduğu açıkça anlaşılmaktadır.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında kübik yapıdaki X_2MgS_4 ($X=Sc, Y, Cd$) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, fonon ve optik özellikleri teorik olarak; hem GGY hem de YYY yaklaşımları kullanılarak M-P ve L-T yöntemleri ile incelendi. Cd_2MgS_4 bileşiği hariç bulunan değerler literatürdeki mevcut çalışmalarla karşılaştırıldı.

MedeA yazılımı içinde yer alan VASP modülü yardımıyla çalışılan bileşiklerin Bulk modülleri (B), örgü sabitleri (a_0), iç yapı sabitleri (u) tüm yaklaşım ve yöntemlerle elde edildikten sonra kendi aralarında ve literatürle kıyaslandı. Sc_2MgS_4 bileşiği için a_0 değeri 10,466950-10,689311 Å aralığında hesaplandı. Bu değerler literatürdeki 10,6998 Å [5] ve 10,73 Å [6] değerine yakın bulundu. Y_2MgS_4 bileşiği için ise bulunan a_0 değeri 10,932855-11,152635 Å aralığında bulundu ve literatürdeki 11,18 Å [6] ve 11,138 Å [7] değerleriyle kıyaslandı. İçyapı sabiti (u) değerleri; 0,2422 ile 0,2457 aralığında hesaplandı. Hesaplanan bu değerlerin 0,25 olan ideal değere oldukça yakın olduğu görüldü. Sc_2MgS_4 bileşiği için Bulk modülü değerleri GGY yaklaşımı ile L-T ve M-P yöntemleri için sırasıyla 67,53-67,54 GPa, YYY yaklaşımı ile L-T ve M-P yöntemleri için sırasıyla 79,16 ve 79,54 GPa hesaplandı. Bu değerlerde 75,55 GPa [6] olan literatür değerine oldukça yakındır. Y_2MgS_4 bileşiği için GGY ile L-T ve M-P yöntemleri için sırasıyla; 60,34 GPa ve 60,36 GPa olarak bulundu. YYY ile L-T ve M-P yöntemleri için ise sırasıyla 68,28 GPa ve 68,68 GPa'dır, bu değer literatürde 68,57 [6]'dir. Bulk modülü için hesaplanan YYY değerleri, GGY değerlerinden daha büyük bulundu.

Elastik ve termodinamik özellikler kısmında ise GGY ve YYY yaklaşımları altında tüm bileşikler için; Bulk modülü (B), Shear modülü (G), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) elastik modülleri, elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}), Young modülü (E), elastik anizotropi faktörü (A) ve Poisson oranı (σ), (B/G) oranı değerleri, boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları, yoğunluğu (ρ), Debye sıcaklığı (θ_D) değerleri ve ısı sığalarının sıcaklıkla değişimi hem M-P hem de L-T metotları kullanılarak hesaplandı. Bileşiklerin kübik yapıdaki kararlılık şartlarını sağladıkları gözlemlendi. Anizotropi faktörü (A) 1'e eşit olmadığından tüm bileşiklerin anizotropik karakterli olduğu bulundu. B/G oranları üç bileşik içinde 1,75 olan kritik değerden büyük olduğundan dolayı sünek bir yapıya sahip olduğu raporlandı. Hesaplanan Poisson oranlarının (σ) değerlerinin 0,25 'e yakın olmasından iyonik bağlı malzemeler olduğu sonucuna varıldı. Çalışılan bileşikler arasında Young modülü ve Shear

modülü en büyük olan bileşik Sc_2MgS_4 'dir. Bu yüzden ortalama ses hızı en yüksek olan bileşikte yine Sc_2MgS_4 bileşiğidir. Tez çalışmasındaki bileşiklerin hesaplanan Debye sıcaklıkları büyükten küçüğe sırasıyla; Sc_2MgS_4 , Y_2MgS_4 ve Cd_2MgS_4 şeklindedir. Ayrıca ısı sıgısının sıcaklıkla değişim grafiği (0K ile 1200K) çizdirildi.

Sc_2MgS_4 , Y_2MgS_4 ve Cd_2MgS_4 bileşiklerinin fonon frekansları YYY yaklaşımı ve M-P yöntemiyle hesaplandı. Fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrileri temel simetri yönleri boyunca çizdirildi. Cd_2MgS_4 bileşiği tüm simetri yönleri boyunca negatif frekansa sahip olduğundan dinamik olarak kararsız yapıda, Sc_2MgS_4 ve Y_2MgS_4 bileşikleri ise pozitif değerlerde frekansa sahip olduğundan dinamik olarak kararlı yapıda olduğu söylenebilir. Ayrıca hesaplanan BBB'nin merkezindeki (Γ) optik fonon frekansları tablo halinde sunuldu.

X_2MgS_4 ($\text{X}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Cd}$) bileşiklerinin elektronik özelliklerini incelemek için; GGY, YYY'nın M-P ve L-T yöntemleri ile durum yoğunluğu eğrileri ile bant yapısı eğrileri çizdirildi. Tez çalışmasındaki tüm bileşikler için seçilen bazı simetri noktalarında; hem dolaylı bant aralıklarının hem de doğrudan bant aralıklarının eV cinsinden değerleri tablolar halinde verildi ve mevcut çalışmalarla karşılaştırıldı. Bu tablolar ve eğrilerden tezde çalışılan bileşiklerin doğrudan bant aralığına sahip yarıiletken malzemeler olduğu sonucuna ulaşıldı.

Optik özellikleri için ise bileşiklerin kırılma indisleri, yansıtıcılık, sönüm katsayıları, kırılma indisleri, dielektrik fonksiyonunun sanal ve gerçek kısımları bulundu. GGY ve MP için hesaplanan statik dielektrik sabiti $\epsilon_1(0)$; Sc_2MgS_4 bileşiği için 6,21, Y_2MgS_4 bileşiği için 4,63 ve Cd_2MgS_4 bileşiği için 154,32 dir. Litaratürde bu değerler Sc_2MgS_4 için 5,68 [5], Y_2MgS_4 için 4,78 [7] şeklindedir.

Tez çalışmasında Y_2MgS_4 ve Sc_2MgS_4 bileşiklerinin ultraviole bölgelerde yüksek optik tepkiler gösterdiği anlaşılmıştır. Bundan dolayı çalışılan bileşikler optoelektronik uygulamalar için kullanılmaya uygundur.

Bu tez çalışmasından bulunan sonuçlar; *International Gobeklitepe Applied Sciences Congress – II (May 6-8, 2021)* 'de sözlü bildiri olarak sunuldu ve özet kitapçığında basıldı [53].

KAYNAKLAR

1. Damar, N. ve Balcı, G. K. (2019). Yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) kullanılarak DyCuPb ve YCuPb bileşiklerinin yapısal, elektronik ve manyetik özelliklerinin incelenmesi. *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8(2), 8-14..
2. Romeo, N., Dallaturca, A., Braglia, R. and Sberveglioni, G. (1973). Charge storage in ZnIn₂S₄ single crystals. *Applied Physics Letters*, 22(1), 21-22.
3. Zhang, X. and Zunger, A. (2010). Diagrammatic separation of different crystal structures of A₂BX₄ compounds without energy minimization: a pseudopotential orbital radii approach. *Advanced Functional Materials*, 20(12), 1944-1952..
4. Cornell, R. and Schwertmann, U. (1996). *Structure, properties, reactions, occurrence and uses.-The iron oxides*. New Jersey: Wiley.
5. Chaudhry, A. R., Haq, B. U., AlFaify, S., Shaari, A., & Laref, A. (2021). Computational investigation of electronic and optical properties of spinel sulfides Sc₂XS₄ (X= Zn, Mg and Be) for photovoltaic and solar cell applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 121, 105435.
6. Murtaza, G. (2020). Insights into the structural, electronic and optical properties of X₂MgZ₄ (X= Sc, Y; Z= S, Se) spinel compounds: Materials for the future optoelectronic applications. *arXiv preprint arXiv: 2008.05126*.
7. Chaudhry, A. R. (2022). A first-principles study of optoelectronic properties of Y₂MS₄ (M= Zn, Mg and Be): Direct bandgap ternary sulfides. *Optik*, 259, 168944.
8. Nazlı, S. (2016). *Kübik yapıdaki Os₂ypb (Y=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) heusler bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi.
9. Aydoğan, Ş. (2014), *Katı hal fiziği*. Ankara: Nobel.
10. Simon, S. H. (2013). *The Oxford solid state basics*. London: OUP Oxford.
11. Kaderoğlu, Ç. Y. (2019). *Si (001) yüzeyinin atomik ve elektronik yapısı*. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi.
12. Dikici, M. (1993). *Katı hal fiziği*. Ankara: Seçkin.
13. Kaya, P. (2017). *Kübik spinel yapıdaki ZnM₂O₄ (M= Co, Rh, Ir) bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerin ab-initio yöntemiyle ile incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ahi Evran Üniversitesi.
14. Kittel, C., McEuen, P. ve McEuen, P. (1996). *Katı hal fiziğine giriş*. New York: Wiley.
15. Kaya, V. (2010). *Spin kaplama yöntemi ile üretilmiş al katkılı zno ince filmlerin optik özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi.

16. Kuralı, D. (2008). *Üçlü alaşım wurtzite $Al_xGa_{1-x}N$ malzemenin band yapısı hesabı*. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dokuz Eylül Üniversitesi.
17. Beiser, A. (2008). *Modern fiziğin kavramları*. İstanbul: Akademi Yayıncılık.
18. İnternet: Sakarya Üniversitesi (2022). *Yarı iletkenlerde enerji seviyeleri ve bant yapıları*. Web: http://www.katihal.sakarya.edu.tr/kutuphane/z_yi_lerde_enerji_bant.htm, Erişim tarihi: 06.06.2022.
19. Hook, J. R., Hall, H. E. ve Köksal, F. (2006). *Katıhal fiziği*. İstanbul: Literatür Yayıncılık.
20. Akgenç, B. (2010). *Elektronik yapılarda DFT tabanlı hesaplamalar ve nano-düzeydeki molekül bağıntılarının iletim katsayısı*. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi.
21. Schrödinger, E. (1926). Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der physik*, 385(13), 437-490.
22. Yüzlü, S., and Uğur, Ş. (2021). *Structural, elastic, electronic and phonon properties of Xn_2O_4 ($X= Mg, Zn, Cd$) compounds: density-functional theory LDA and GGA calculations*. International Gobeklitepe Applied Sciences Congress – II, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, 14-22.
23. Soyalp, F. (2006). *Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile bazı bileşiklerin elektronik yapılarının ve titreşim özelliklerinin teorik olarak incelenmesi*. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi.
24. Erdem, İ. (2015). *Sn bazlı yarı iletken malzemelerin ilk prensipler yöntemi ile fiziksel özelliklerinin incelenmesi*. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Pamukkale Üniversitesi.
25. Born, M. and Oppenheimer, J.R. (1927). Oppenheimer, Quantum theory of the molecules. *Annalen der Physik*. 84, 457-484.
26. Hartree, D.R. (1928). *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb centralfield part I. Theory and methods*. Cambridge: Cambridge University Press.
27. Tuğluoğlu, B. (2007). *Yoğunluk fonksiyoneli teorisi ve uygulamaları*. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi.
28. Can, H. (1992). *İlaç tasarımı kuantum kimya uygulamaları-II*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi, Kimya bölümü.
29. Cansu, A. (2014). *Sezyum klorür (cscl) yapıdaki ırx ($x= al, sc$ ve ga) bileşiklerinin yapısal, elektronik ve fonon özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ahi Evran Üniversitesi.
30. Güngör, E. F. (2019). *Ag_8SnS_6 ve Ag_8SnSe_6 argirodit elektronik, taşınım ve termoelektrik özelliklerinin temel ilkelerle incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi.

31. Karaca, M. ve Kervan, S. (2015). *CsSe bileşiğinin yarımetalik özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi.
32. Özer, T. (2016). *SbXI ($X = S, Se, Te$) bileşiklerinin yapısal, dinamik ve termodinamik özelliklerinin AB initio yöntemiyle incelenmesi*. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi.
33. İnternet: Materials Design (2012), MedeA Manual 2(10), 3-298. Web: <https://www.materialsdesign.com/home>, Erişim tarihi: 04.04.2022.
34. Sürücü, G. (2014). *W_{1-x}TcxB₂ ($x = 0.1 \sim 0.9$), Pd₃X ($X = Ti, Zr, Hf$) alaşımlarının ve Tin+ 1Ga_nN ($n = 1, 2, 3$) bileşiklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi.
35. Kresse, G. and Hafner, J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical review B*, 47(1), 558.
36. Nazlı, S. (2016). *Kübik yapıdaki Os₂YPb ($Y = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) Heusler bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisiyle incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi.
37. Meriç, A.S. (2020). *Vanadyum katkılı ti₂fega ters heusler tipi alaşımların fiziksel özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi.
38. İnternet: Materials Design (2012), MedeA Manual. Web: <https://www.materialsdesign.com/home>, Erişim tarihi: 04.04.2022.
39. Parlinski, K., Li, Z. Q. and Kawazoe, Y. (1997). First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO₂. *Physical Review Letters*, 78(21), 4063.
40. İnternet: Parlinski, K. (2022). *PHONON software*. Web: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwolf.ifj.edu.pl%2Fphonon%2F&date=2016-02-03>, Erişim tarihi: 08.05.2022.
41. Van Camp, P. E., Van Doren, V. E. and Devreese, J. T. (1979). Microscopic screening and phonon dispersion of silicon: moment expansion for the polarizability. *Physical Review Letters*, 42(18), 1224.
42. Le Page, Y. and Saxe, P. (2002). Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress. *Physical Review B*, 65(10), 104104.
43. Pang, C., Gao, L., Singh, A. V., Chen, H., Bowman, M. K., Bao, N., Shen, L. and Gupta, A. (2018). Synthesis, formation mechanism, and magnetic properties of monodisperse semiconducting spinel CdCr₂S₄ nanocrystals via a facile “seed-mediated” growth method. *Chemistry of Materials*, 30(5), 1701-1709.

44. Deng, J., Yu, X., Qin, X., Liu, B., He, Y. B., Li, B. and Kang, F. (2018). Controlled synthesis of anisotropic hollow ZnCo₂O₄ octahedrons for high-performance lithium storage. *Energy Storage Materials*, 11, 184-190.
45. Georgobiani, A. N., Radautsan, S. I. and Tiginyanu, I. M. (1985). Wide-gap A super (II) B sub (2)@ uI super (I) super (I) C sub (4)@ uV super (I) semiconductors: Optical and photoelectric properties, and potential applications. *Soviet physics. Semiconductors*, 19(2), 121-132.
46. Lee, S. J., Kim, J. E. and Park, H. Y. (2003). Optical absorption of Co²⁺ in MgIn₂S₄, CdIn₂S₄, and HgIn₂S₄ spinel crystals. *Journal of materials research*, 18(3), 733-736.
47. Sun, C. P., Huang, C. L., Lin, C. C., Her, J. L., Ho, C. J., Lin, J. Y., Berger, H. and Yang, H. D. (2010). Colossal electroresistance and colossal magnetoresistance in spinel multiferroic CdCr₂S₄. *Applied Physics Letters*, 96(12), 122109.
48. Romeo, N., Dallaturca, A., Braglia, R. and Sberveglieri, G. (1973). Charge storage in ZnIn₂S₄ single crystals. *Applied Physics Letters*, 22(1), 21-22.
49. Govindaraj, A., Flahaut, E., Laurent, C., Peigney, A., Rousset, A. and Rao, C. N. R. (1999). An investigation of carbon nanotubes obtained from the decomposition of methane over reduced Mg_{1-x}M_xAl₂O₄ spinel catalysts. *Journal of materials research*, 14(6), 2567-2576.
50. Kuru, T. Ş., Kuru, M. and Bağcı, S. (2018). Structural, dielectric and humidity properties of Al-Ni-Zn ferrite prepared by co-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 753, 483-490.
51. Born, M., Huang, K. and Lax, M. (1955). Dynamical theory of crystal lattices. *American Journal of Physics*, 23(7), 474-474.
52. Maman, E. and Uğur, G. (2021). *Structural, electronic, elastic, and phonon properties of X₂MgS₄ (X = Sc, Cd, Y) spinel compounds: a DFT study*. International Gobeklitepe Applied Sciences Congress – II, Harran University, Şanlıurfa, 1-26.



Gazili olmak ayrıcalıktır.