

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Tahsin ÖZER

**SbXI (X=S,Se,Te) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, DİNAMİK VE
TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN AB İNİTİO YÖNTEMİYLE
İNCELENMESİ**

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2016

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SbXI (X=S,Se,Te) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, DİNAMİK VE
TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN AB İNİTİO YÖNTEMİYLE
İNCELENMESİ**

Tahsin ÖZER

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez 21/01/2016 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof.Dr. Süleyman ÇABUK Prof.Dr. Faruk KARADAĞ Prof.Dr. Ramazan BİLGİN
DANIŞMAN ÜYE ÜYE

.....
Prof. Dr. Engin DELİGÖZ Prof. Dr. Amirullah M. MAMEDOV
ÜYE ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2011D29**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

SbXI (X=S,Se,Te) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, DİNAMİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN AB İNİTİO YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

Tahsin ÖZER

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. Süleyman ÇABUK

Yıl: 2016, Sayfa: 148

Jüri : Prof. Dr. Süleyman ÇABUK

: Prof. Dr. Faruk KARADAĞ

: Prof. Dr. Ramazan BİLGİN

: Prof. Dr. Amirullah M. MAMEDOV

: Prof. Dr. Engin DELİGÖZ

Bu çalışmada, ortorombik SbX ($X = S, Se, Te$) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, Born etkin yükleri, dielektrik, termodinamik, titreşim özellikleri LDA ve GGA yaklaşımı kullanılarak ab initio yöntemine dayalı yoğunluk fonksiyonel teorisi ile hesaplandı. Enerji bant yapısı, $SbXI$ bileşiklerin dolaylı bir bant aralığına sahip olduğunu göstermektedir. $SbXI$ bileşiklerinin elektronik yük dağılımı $Sb-X$ ve $Sb-I$ bağlarının kovalent-iyonik türü olduğunu göstermektedir. Born etkin yükleri, dielektrik geçirgenlik tensörü ve elastik özellikler yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi çerçevesinde hesaplandı. Hesaplanan bağımsız elastik sabitleri $SbXI$ bileşiğinin mekanik olarak kararlı olduğunu göstermektedir. Bu bileşiklerin bulk modülü, kayma modülü, Young modülü, ses hızı, Poisson oranı, kristal anizotropi ve Debye sıcaklıkları gibi bazı temel fiziksel büyüklükler hesaplanan verilerden elde edilmiştir. $SbXI$ 'nın fonon durum yoğunluğu ve fonon dispersiyon eğrileri hesaplanan Hellmann-Feynman güçlerine dayalı direkt yöntemi kullanılarak elde edildi. Γ noktasında kızılötesi ve Raman'da aktif fonon kip frekansları bulundu. Ayrıca, $SbXI$ kristallerin Helmholtz serbest enerjisi, iç enerji, ısı kapasitesi ve entropi gibi termodinamik özellikleri harmonik yaklaşımı kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen bulgular mevcut deneysel ve teorik değerlerle karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Elektronik Özellikler, Elastik Sabitler, Born Etkin Yükler, Fonon Dispersiyon Eğrisi, Termodinamik Özellikler

ABSTRACT

PhD THESIS

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, DYNAMIC AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SbXI (X = S, Se, Te) COMPOUNDS WITH AB INITIO METHOD

Tahsin ÖZER

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF PHYSICS

Supervisor : Prof. Dr. Süleyman ÇABUK

Year: 2016, Pages: 148

Jury : Prof. Dr. Süleyman ÇABUK

: Prof. Dr. Faruk KARADAĞ

: Prof. Dr. Ramazan BİLGİN

: Prof. Dr. Amirullah M. MAMEDOV

: Prof. Dr. Engin DELİGÖZ

In this work, the structural, electronic, elastic, Born effective charges, dielectrics, thermodynamic, vibrational properties of orthorhombic SbX(= S, Se, Te)I compounds were calculated using the LDA and GGA approximation with density functional theory based on ab initio method. Energy band structures show that SbXI compounds have an indirect band gap. Electronic charge distributions of SbXI compounds suggest that the Sb–X and Sb–I bonds are covalent–ionic type. Born effective charges, dielectric permittivity tensors and elastic properties have been calculated within the framework of density functional perturbation theory. The calculated independent elastic constants indicate that SbXI compounds are mechanically stable. Some fundamental physical quantities such as bulk modulus, shear modulus, sound velocity, Young's modulus, Poisson's ratio, crystal anisotropy and Debye temperatures of these compounds were derived from computed data. The density of phonon states and phonon dispersion curves of SbXI were obtained using the direct method based on computed Hellmann–Feynman forces. The infrared and Raman active phonon mode frequencies at the Γ point are found. The thermodynamic properties of SbXI crystals such as the Helmholtz free energy, internal energy, heat capacity and entropy are also investigated using the harmonic approximation. The obtained results were compared with the existing experimental and other theoretical data.

Key Words: Electronic Properties, Elastic Constants, Born Effective Charges, Phonon Dispersion Curve, Thermodynamic Properties

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, yapıcı ve yönlendirici fikirleri ile bana daima yol gösteren danışman hocalarım Sayın Prof. Dr. Süleyman ÇABUK’a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince bana destek veren ve yardımlarını esirgemeyen Yrd.Doç.Dr. Şevket ŞİMŞEK, Doç.Dr. Hüsnü KOÇ, Onur KAVCI, Yrd.Doç.Dr. Gökhan SÜRÜCÜ ve Yrd.Doç.Dr. Hacı ÖZİŞİK, arkadaşlarım Filinta KIRMIZIGÜL, Dr. Muhammet KARATAŞLI, Dr. Hava YANIŞ(ÖZDAMAR) ve Fizik Bölümündeki tüm öğretim üyelerine ve sınıf arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Doktora çalışmam içerisinde beni yüreklendiren ve tecrübeleri ile yol gösteren okul müdürlerimden sayın Yrd. Doç. Dr Servet ÖNAL, Prof. Dr. Hakan ÖZTÜRK, Yrd. Doç. Dr. Sedat GÖKFİDAN, Doç. Dr. Mehmet CİHANGİR, Yrd. Doç. Dr. Ömer Faruk GAMLI’ya ve mesai arkadaşlarıma şükranlarımı sunarım.

Bu denli yoğun bir çalışma sürecinde beni sonuna kadar destekleyen, bana her türlü fedakârlıklarda bulunan eşim ve çocuklarım başta olmak üzere tüm aileme sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XII
1. GİRİŞ	1
1.1. Kristal Sistemleri.....	2
1.2. SbXI tipi bileşikler	5
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	7
2.1. Paraelektrik SbSI.....	7
2.2. Ferroelektrik SbSI	11
2.3. SbSeI	13
2.4. SbTeI	16
3. MATERYAL VE METOD	19
3.1.Giriş.....	19
3.2. Çok Cisim Problemi	20
3.2.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	22
3.2.2. Hartree Yaklaşımı	22
3.2.3. Hartree Fock Yaklaşımı	23
3.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	24
3.3.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)	26
3.3.2. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımları (GGA).....	28
3.3.3. LDA ve GGA Yaklaşımın Sınırlılıkları	28
3.3.4. Enerji Kesme Değeri (E_{cut}).....	29
3.4. Enerji Bantları	29
3.4.1. Enerji Bant Hesaplamaları	31
3.4.2. Atomik Orbitalerin Lineer Bileşimi (LCAO) Metodu	32
3.5. Fonon Dispersiyon Eğrileri	34

3.5.1. Durum Yoğunluğu	37
3.5.2. Hellmann Feynman Kuvveti	38
3.6. Elastik Sabitler	39
3.6.1. Kristal Sistemleri ve Yumuşaklık Kat Sayıları.....	41
3.6.2. Elastik Sabitlerin Hesaplanması.....	42
3.7. Bulk Modülü	46
3.8. Kayma (Shear) Modülü.....	47
3.9. Hill Yaklaşımı ve Poisson Oranı	48
3.10. Young Modülü.....	50
3.11. Zener Anizotropi Faktörü	51
3.12. Debye Sıcaklığı	52
3.13. Born Etkin Yükler	54
3.14. Termodinamik Özellikler	55
3.15. SIESTA	56
3.16. PHONON	57
3.17. ABINIT	58
3.18. VASP	58
3.19. PAW (Projector Augmented Wave method).....	59
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	61
4.1. Hesaplama Metodu.....	61
4.2. Örgü Parametreleri	63
4.3. SbXI Kristalinin Elektronik Bant Yapısı, Durum ve Yük Yoğunluğu.....	69
4.3.1. Ferroelektrik SbSI	70
4.3.2. Paraelektrik SbSI.....	75
4.3.3. Paraelektrik SbSeI.....	79
4.3.4. Paraelektrik SbTeI.....	83
4.4. Elastik Sabitler	88
4.5. Born Etkin Yükler	94
4.6. Optik Dielektrik Sabiti	97
4.7. Dinamik Özellikler.....	98
4.7.1. Kristallerin Fonon Dispersiyon Eğrileri ve Durum Yoğunluğu	100

4.8. Termodinamik Özellikler	112
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	123
KAYNAKLAR.....	127
ÖZGEÇMİŞ	137
EKLER.....	138

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Yedi kristal sisteminin özellikleri.	3
Çizelge 1.2. 32 nokta grubunun kristalografideki sembolleri	4
Çizelge 1.3. Bazı atomların taban durumu elektron düzenleri	5
Çizelge 2.1. 35 °C sıcaklıkta paraelektrik SbSI birim hücresindeki atomik konumlar	9
Çizelge 2.2. 1,5 °C sıcaklıkta FE SbSI birim hücresindeki atomların konumları	13
Çizelge 2.3. SbSeI birim hücresindeki atomik konumlar.....	15
Çizelge 2.4. SbTeI kristalinin örgü parametreleri (Madelung, 2004) ve birim hücresindeki atomların konumları.....	17
Çizelge 3.1. Deformasyona uğramamış Bravais örgü matrisleri.....	43
Çizelge 3.2. Ortorombik sistemlerin zorlanma tensör bileşenleri.....	44
Çizelge 3.3. Ortorombik yapının dokuz elastik sabitlerini hesaplamak için kullanılan zorlanmalar.....	45
Çizelge 3.4. Ortorombik sistemlerin zorlanma tensör bileşenleri $[u = (1 - \gamma^2)^{-1/3}]$	45
Çizelge 4.1. ABINIT yazılımı ile yapılan hesaplamalarda kullanılan kesim enerjisi değerleri (Değerler Hartree birimiyle verilmiştir).....	61
Çizelge 4.2. SIESTA yazılımı ile yapılan hesaplamalarda kullanılan optimize edilmiş parametreler.....	62
Çizelge 4.3. VASP yazılımı ile yapılan hesaplamalarda kullanılan optimize edilmiş parametreler.....	63
Çizelge 4.4. FE-SbSI örgü parametre değerleri (Å).....	64
Çizelge 4.5. SbSI örgü parametre değerleri (Å).....	65
Çizelge 4.6. SbSeI örgü parametre değerleri (Å)	65
Çizelge 4.7. SbTeI örgü parametre değerleri (Å).....	66
Çizelge 4.8. Ortorombik yapıda FE-SbSI kristalinin atomik konumları.....	66
Çizelge 4.9. Ortorombik yapıda SbSI kristalinin atomik konumları.....	67
Çizelge 4.10. Ortorombik yapıda SbSeI kristalinin atomik konumları	67

Çizelge 4.11.Ortorombik yapıda SbTeI kristalinin atomik konumları.	68
Çizelge 4.12.Ortorombik yapıda FE-SbSI kristali enerji bant aralığı.....	71
Çizelge 4.13.Ortorombik yapıda FE-SbSI kristali için hesaplanan doğrudan ve dolaylı bant aralık değerleri (eV).	72
Çizelge 4.14 Ortorombik yapıdaki SbSI kristalinin enerji bant aralığı.....	76
Çizelge 4.15 Ortorombik yapıdaki SbSI kristali için SIESTA kodu ile hesaplanan doğrudan ve dolaylı bant aralık değerleri (eV)	77
Çizelge 4.16 Ortorombik yapıda SbSeI kristali enerji bant aralığı.	81
Çizelge 4.17.Ortorombik yapıda SbSeI kristali için SIESTA kodu ile hesaplanan doğrudan ve dolaylı bant aralık değerleri (eV)	81
Çizelge 4.18.Ortorombik yapıda SbTeI kristali enerji bant aralığı.....	85
Çizelge 4.19.Ortorombik yapıda SbTeI kristali için SIESTA kodu ile hesaplanan doğrudan ve dolaylı bant aralık değerleri (eV)	85
Çizelge 4.20.Hesaplanan elastik sabitler (GPa).....	89
Çizelge 4.21.Hesaplanan bulk ve kayma modülleri, Poisson oranı ve Young modülü (B , G ve E büyüklüklerinin birimi GPa dır).....	91
Çizelge 4.22.Hesaplanan anizotropi faktörü ve doğrusal sıkıştırılabilirlikler	92
Çizelge 4.23.Hesaplanan yoğunluk ρ (kg/m ³), Debye sıcaklığı θ_D (K), boyuna g_l (m/s), enine g_s (m/s) ve ortamın g_m (m/s) ses hızı	93
Çizelge 4.24.VASP koduyla hesaplanan SbXI kristalinin Born etkin yük tensörleri	95
Çizelge 4.25.SbXI kristalinin hesaplanan Born etkin yük tensörünün diagonal elemanları. Ferroelektrik SbSI atomları 4a, Paraelektrik SbSI, SbSeI ve SbTeI atomları 4c Wyckoff konumunda bulunurlar.....	96
Çizelge 4.26.SbXI kristalinin optik dielektrik sabitleri	98
Çizelge 4.27.Birim hücreinde n atom bulunan kristalin titreşim kip sayısı ve tipi	99
Çizelge 4.28.FE-SbSI kristalinin $k=0$ da Γ noktasında hesaplanan titreşim kiplerinin frekansı (THz).....	101
Çizelge 4.29.SbSI kristalinin $k=0$ da Γ noktasında hesaplanan titreşim kiplerinin frekansı (THz)	102

Çizelge 4.30.SbTeI kristalinin $k=0$ da Γ noktasında hesaplanan titreşim	
kiplerinin frekansı (THz).....	102
Çizelge 4.31.SbSeI kristalinin $k=0$ da Γ noktasında hesaplanan titreşim	
kiplerinin frekansı (THz).....	103

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Yedi kristal sistemi ve Bravais kafesleri.....	3
Şekil 2.1. (a) SbSI'nın kristal yapısı (b) PE SbSI moleküllerinin ab (xy) düzlemine şematik izdüşümleri.....	8
Şekil 2.2. FE SbSI kristalinin iki ilkel hücresi. SbSI iki molekül tarafından oluşturulan basitleştirilmiş birim hücre.....	12
Şekil 2.3. SbSeI kristalinin [001] üstte, [100] altta gösterimi.	14
Şekil 2.4. (a) SbSeI a, b -düzlemine yansıtılan kristal yapısı, (b) a, c -düzlemde yansıtılan moleküler küme zinciri. Basitleştirilmiş birim hücre kesikli çizgiler ile ayrılır.	14
Şekil 2.5. SbTeI kristal yapısı	17
Şekil 3.1. (a) Komşu iki atomun en dışındaki birer elektronları için atomlararası mesafenin fonksiyonu olarak enerji seviyeleri, (b) Birbirine yaklaştırılmış iki atomun oluşturduğu sistemde, son elektronlar tecrit edilmiş atomlardan daha düşük enerji seviyesini işgal eder.	30
Şekil 3.2. (a) N tane komşu atomun oluşturduğu sistemde atomların en dışındaki birer elektronları için atomlararası mesafenin fonksiyonu olarak enerji seviyeleri. (b) Çok büyük N değeri için enerji değerleri birbirine çok yakın olacağından dolayı izin verilen enerjilerin sürekli bandı görülmektedir.	31
Şekil 3.3. Bir boyutlu, iki atomlu bir örgünün dispersiyon eğrisi.....	37
Şekil 3.4. Katı düzgün bir basınç altında kaldığında, bu katının hacmi değişir ama şekli değişmez, aynı kalır.	46
Şekil 3.5. (a) Dikdörtgenler prizması şeklindeki bir kitabın paralel iki yüzüne zıt yönlü ama aynı büyüklükte iki kuvvet uygulandığında kitapta meydana gelen kesme bozulması. (b) kesme zoru altındaki kitap.....	47
Şekil 3.6. Dikdörtgenler prizmasında F kuvvetinin etkisi ile Δl_1 pozitif, Δl_2 ve Δl_3 negatif olur.	49

Şekil 3.7. Bir ucundan F kuvveti ile çekilen çubukta ΔL kadar uzama olur.	50
Şekil 4.1. Kristal yapılar (a) FE SbSI, (b) PE SbSI, (c) SbSeI, (d) SbTeI	68
Şekil 4.2. Ortorombik yapıdaki Brillouin bölgeleri	69
Şekil 4.3. FE-SbSI kristalinin elektronik bant yapısı, (a) SIESTA GGA, (b) SIESTA LDA, (c) ABINIT GGA, (d) ABINIT LDA.....	71
Şekil 4.4. FE-SbSI kristalinin PDOS ve DOS grafikleri, (a) SIESTA GGA, (b) SIESTA LDA, (c) ABINIT GGA, (d) ABINIT LDA.....	73
Şekil 4.5. FE-SbSI yük yoğunluğu.....	74
Şekil 4.6. SbSI kristalinin elektronik bant yapısı, (a) SIESTA GGA, (b) SIESTA LDA, (c) ABINIT GGA, (d) ABINIT LDA.....	76
Şekil 4.7. SbSI kristalinin PDOS ve DOS grafikleri, (a) SIESTA GGA, (b) SIESTA LDA, (c) ABINIT GGA, (d) ABINIT LDA.....	78
Şekil 4.8. SbSI yük yoğunluğu	79
Şekil 4.9. SbSeI kristalinin elektronik bant yapısı, (a) SIESTA GGA, (b) SIESTA LDA, (c) ABINIT GGA, (d) ABINIT LDA.....	80
Şekil 4.10. SbSeI kristalinin PDOS ve DOS grafikleri. (a) SIESTA GGA, (b) SIESTA LDA, (c) ABINIT GGA, (d) ABINIT LDA.....	82
Şekil 4.11. SbSeI yük yoğunluğu	83
Şekil 4.12. SbTeI kristalinin elektronik bant yapısı, (a) SIESTA GGA, (b) SIESTA LDA, (c) ABINIT GGA, (d) ABINIT LDA.....	84
Şekil 4.13. SbTeI kristalinin PDOS ve DOS grafikleri, (a) SIESTA GGA, (b) SIESTA LDA, (c) ABINIT GGA, (d) ABINIT LDA.....	86
Şekil 4.14. SbTeI yük yoğunluğu.....	87
Şekil 4.15. FE-SbSI kristalinin fonon dağılım eğrisi	104
Şekil 4.16. FE-SbSI kristalin fonon DOS ve PDOS eğrileri	105
Şekil 4.17. SbSI kristali fonon dağılım eğrisi	106
Şekil 4.18. SbTeI kristalinin fonon dağılım eğrisi	107
Şekil 4.19. SbSeI kristalinin fonon dağılım eğrisi	107
Şekil 4.20. SbSI kristalinin fonon DOS ve PDOS eğrileri.....	109
Şekil 4.21. SbTeI kristalinin fonon DOS ve PDOS eğrileri.....	110
Şekil 4.22. SbSeI kristalinin fonon DOS ve PDOS eğrileri	111

Şekil 4.23. FE-SbSI kristalinin iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi.....	113
Şekil 4.24. SbSI kristalinin iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi.....	113
Şekil 4.25. SbTeI kristalinin iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi.....	114
Şekil 4.26. SbSeI kristalinin iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi.	114
Şekil 4.27. FE-SbSI kristalinin serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi.....	115
Şekil 4.28. SbSI kristalinin serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi.....	116
Şekil 4.29. SbTeI kristalinin serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi.....	116
Şekil 4.30. SbSeI kristalinin serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi.	117
Şekil 4.31. FE-SbSI kristalinin ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.	118
Şekil 4.32. SbSI kristalinin ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.	118
Şekil 4.33. SbTeI kristalinin ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.	119
Şekil 4.34. SbSeI kristalinin ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.	119
Şekil 4.35. FE-SbSI kristalinin entropisinin sıcaklıkla değişimi.	120
Şekil 4.36. SbSI kristalinin entropisinin sıcaklıkla değişimi.....	120
Şekil 4.37. SbTeI kristalinin entropisinin sıcaklıkla değişimi.....	121
Şekil 4.38. SbSeI kristalinin entropisinin sıcaklıkla değişimi.....	121

SİMGELER VE KISALTMALAR

ABINIT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı olarak psödo-potansiyel yöntem kullanan ab initio yazılımı
Ab initio	: Temel ilkelere dayanan
B	: Bulk modülü
BZ	: Brillouin bölgesi
DFPT	: Yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi
DFT	: Density Functional Theory. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
DOS	: Density Of States. Durum yoğunluğu
E_{cut}	: Enerji Kesme Değeri
E_{XC}	: Değiş tokuş-korelasyon enerjisi
E_g	: Yasak enerji bant aralığı
FE	: Ferroelektrik faz
G	: Kesme modülü
GGA	: Generalized Gradient Approximation. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı
IR	: Kızılötesi (Infared, Kızılaltı)
LA	: Boyuna akustik
LAPW	: Lineer genişletilmiş düzlem dalga metodu (Lineear Augmented Plane Wave)
LCAO	: Atomik orbitallerin lineer bileşimi metodu
LDA	: Local Density Approximation. Yerel yoğunluk yaklaşımı
LMTO	: Lineerleştirilmiş muffin tin orbital metodu
LO	: Boyuna optik
OPW	: Ortogonalize düzlem dalgalar metodu
PDOS	: Parçalı durum yoğunluğu
PE	: Paraelektrik faz
PHONON	: Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı olarak psödo-potansiyel yöntem kullanan ab initio yazılımı
PW	: Düzlem dalga metodu (Plane Wave)

RM	: Raman
TA	: Enine akustik
TO	: Enine optik
SIESTA	: Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms. Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı olarak psödo-potansiyel yöntem kullanan ab initio yazılımı
VASP	: Vienna Ab initio Simulation Package. Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı olarak psödo-potansiyel yöntem kullanan ab initio yazılımı
WIEN2k	: Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı olarak psödo-potansiyel yöntem kullanan ab initio yazılımı
θ_D	: Debye sıcaklığı
ρ	: Yoğunluk
v_l	: Boyuna (longitudinal) ses hızı
v_m	: Ses hızı
v_s	: Enine (shear) ses hızı

1. GİRİŞ

Temel bilimler ve teknolojik alanlarda yapılan bilimsel çalışmalar deneysel, teorik ve simülasyon olmak üzere üç yöntemle yapılabilir. Simülasyon fiziksel bir olayı bilgisayar ortamında modelleyerek çözmeye çalışmaktır. Gelişen teknolojiyle birlikte bilgisayarların hesaplama gücü bilimsel araştırmalarda yoğun şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde karşılaşılan fiziksel problemlerin çözümlenmesinde bilgisayar tabanlı hesaplama yöntemlerine (simülasyon) ağırlık verilmektedir.

Simülasyon kendi içinde birçok hesaplama yöntemi içermektedir. Yaygın olarak kullanılan bazı hesaplama yöntemi olarak Monte – Carlo, Moleküler Dinamik ve Temel İlke (Ab initio veya first-principle) sayılabilir. Temeli ab initio hesaplama metoduna dayanan yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density Functional Theory, DFT) kuantum mekaniksel yaklaşımlar kullanır. Günümüzde malzemelerin birçok özelliklerinin (yapısal, lineer ve lineer olmayan optik, elektronik, mekanik, dinamik, elektro-optik, vs.) araştırılmasında temel ilke yöntemine dayanan PHONON, SIESTA, ABINIT, VASP, WIEN2k, Quantum ESPRESSO, vb. birçok bilgisayar yazılım programları kullanılmaktadır.

Bilgisayar hesaplamaları araştırma maliyetlerinin düşürülmesine imkân verirken fiziksel olayların anlaşılmasına da yardımcı olur. Gelişmiş bilgisayar hesaplamalarının amacı; deneysel sonuçların daha iyi anlaşılmasına, bilimsel araştırma sürecinin daha hızlı ve verimli olmasına ve yeni deneylerin planlanmasına yardımcı olabilmektir. Bu hesaplamalar ile deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen bilgi ve bulguların mikroskobik düzeyde temelleri ve nedenleri araştırılabilir.

Bilgisayar hesaplamaları ile önceden sentezlenmiş malzemelerin hiç hesaplanmamış özellikleri bulunabilir. Henüz bir deneysel çalışmanın konusu olmamış, ama yeni ufuklar açabilecek malzemeler de incelenebilir. Bu tez çalışmasında temel ilke yöntemine dayanan PHONON, SIESTA, ABINIT ve VASP bilgisayar yazılımları kullanılarak SbXI tipi bileşiklerin yapısal, elektronik, mekanik, dinamik ve termodinamik özellikleri üzerine hesaplamalar yapılmıştır.

1.1. Kristal Sistemleri

Kristal, belirli bir yerleşim düzeni içerisinde bir araya gelen atomların, yerleşim düzeninin üç boyutta tekrarı ile oluşur. Atomların yerleşimi simetriktir. Bundan dolayı gazlarda kristal özellik kesinlikle bulunmaz. Çünkü gazlar bulunduğu dış kabın şeklini alırlar. Gazların atom ve molekülleri kabın içerisinde gelişi güzel dağılım gösterirler.

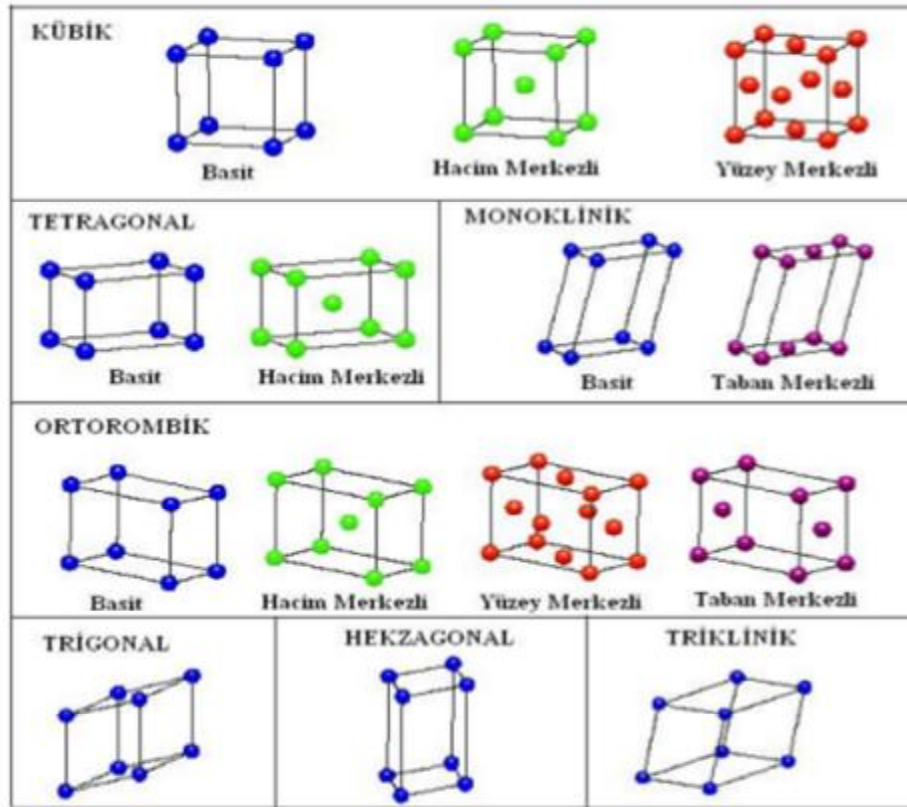
Eğer atomlar rasgele yerleşirlerse amorf malzemeleri oluştururlar. Sıvılar ve gazlar kristal özelliğe sahip olamazlar. Bu tür maddelerde atomlar, boyutlarına göre büyük sayılacak bir uzunlukta periyodik tekrar göstermezler. Kristallerdeki simetriklik, amorf yapıların fiziksel özelliklerinden büyük farklılık göstermelerine neden olur. Mesela, bir amorf yapı hangi doğrultuda dış zorun etkisi altında kalırsa kalsın, aşağı yukarı aynı dirence sahiptir. Buna karşılık kristal yapıların dış zorlara göre gösterecekleri direnç, zorun kristale uygulandığı doğrultuya göre değişir. Belirli bir doğrultuya göre fiziksel özelliklerin farklılık göstermesine anizotropi denir. Anizotropi kristallerin elektriksel dirençlerinde, ısı iletiminde, vs gözlemlenebilir. Doğrultuya bağımlılık veya yönlenme diyebileceğimiz bu önemli özellik kristalin ilk oluşumu sırasında ortaya çıkar. Kristal bu sırada dış fiziksel zora uğramaz veya içerisinde bulunduğu kabın şeklini almaya zorlanmazsa, iç atomik yapısına bağımlı olacak şekilde bir dış görünümle oluşur. Bu dış şekil, kristalin pek çok özelliğinin belirlenmesini sağlar. Kristalin bir tür kimliğini oluşturur (Durlu, 1992).

Kafesin bütün özelliklerini taşıyan en küçük birimine birim hücre denir. Katılar 7 kristal yapıda gruplanarak 14 tip birim hücrede veya Bravais kafesinde, 32 nokta grubunda bulunmaktadır. Şekil 1.1.'de yedi kristal sistemi, Çizelge 1.1.'de kristal sisteminin özellikleri ve Çizelge 1.2.'de nokta grubu verilmiştir.

32 nokta grubundan 11'i merkezi simetriye sahiptir. Merkezi simetriye sahip olanlar polar özellik göstermezler. 432 nokta grubu hariç geriye kalan 21 tane merkezi simetriye sahip olmayan kristal sınıfları gerilmeye maruz kaldıkları zaman elektriksel kutuplanma sergilerler. Ters yönde elektrik alan uygulandığı zaman deformasyonu oluşturan bu etki doğrusaldır (Erdoğan, 2006).

Çizelge 1.1. Yedi kristal sisteminin özellikleri (Erdoğan, 1998)

Yapı	Eksenler	Eksenler arasındaki açılar
1 Kübik	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
2 Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
3 Ortorombik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4 Hekzagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
5 Rombohedral (Trigonal)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
6 Monoklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
7 Triklirik	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



Şekil 1.1. Yedi kristal sistemi ve Bravais kafesleri (Koç, 2010)

Çizelge 1.2. 32 nokta grubunun kristalografideki sembolleri (Erdoğan, 2006)

Kristal Sistemi	Uluslararası Schönflies'in notasyonu, işaretler			Kristal Sistemi	Uluslararası Schönflies'in notasyonu, işaretler		
Triklinik	1	C_1	* +	Monoklinik	2	C_2	* +
	$\bar{1}$	$C_1(S_2)$			$m(\bar{2})$	$C_2(C_{1h})$	* +
					$2/m$	C_{2h}	
Tetragonal	4	C_4	* +	Hekzagonal	6	C_6	* +
	$\bar{4}$	S_4	*		$\bar{6}$	C_{3h}	*
	$\bar{4}2m$	$D_{2d}(V_d)$	*		6mm	C_{6v}	* +
	422	D_4	*		$6/m$	C_{6h}	
	4mm	C_{4v}	* +		622	D_6	*
	4/m	C_{4h}			$\bar{6}m2$	D_{6h}	*
	4/mmm	D_{4h}			$6/mmm$	D_{6h}	
					m		
Ortorombik	2mm	C_{2v}	* +	Kübik	23	T	*
	222	$D_2(V)$	*		$\bar{4}3m$	T_d	*
	mmm	$D_{2h}(V_h)$			m3	T_h	
					43	O	
Trigonal	3	C_3	* +		m3m	O_h	
	$\bar{3}$	$C_{3i}(S_6)$					
	3m	C_{3v}	* +				
	32	D_3	*				
	$\bar{3}m$	D_{3d}					

*: piezoelektrik etki sergilene bilirliliğini, + piroelektrik ve ferroelektrik etkilerin sergilene bilirliliğini ifade etmektedir.

1.2. SbXI tipi bileşikler

Her bir atomda, elektronlarının yer aldığı belirli enerji seviyeleri bulunur ve bunlar yörünge ve alt yörüngeler şeklinde düzenlenmiştir. Yörüngeler tam sayılarla (1, 2, 3, vs.), alt yörüngeler ise harflerle (s, p, d ve f) gösterilir. Çoğu atomda, elektronlar en düşük enerji seviyesine sahip konumlarda yer alır. Pauli dışlama prensibine göre, aynı enerji seviyesinde bulunan iki elektron zıt yönde döner. İzole bir atomdaki elektronların düzeni, enerji seviyelerine göre elektronların dizilişini gösterir. Çizelge 1.3.'de bu tez çalışmasında kullanılan atomların taban durumdaki elektron düzenlerinin gösterimi verilmiştir.

Çizelge 1.3. Bazı atomların taban durumu elektron düzenleri

Atom	Atom No	Elektronik Dizilimi
Kükürt (Sülfür) (S)	16	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^4$
Selenyum (Se)	34	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^3$
Antimon (Sb)	51	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} 5s^2 p^3$
Tellür (Te)	52	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} 5s^2 p^4$
İyot (I)	53	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} 5s^2 p^5$

Demir gibi bazı atomların beklenen elektronik yapılarından sapmalar olabilir. Atom numarası 26 olan demirin elektronik yapısı $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^8$ olması gerekirken $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^6 4s^2$ şeklindedir (Erdoğan, 1998).

SbXI tipi bileşikler, $A^5 B^6 C^7$ tipi yarıiletken katıların bir grubunu karakterize ederler. Buradaki A: Sb, Bi, As, B: S, Se, O, C: I, Br, Cl elementlerini sembolize eder. Antimon sülfür iot (SbSI), $A^5 B^6 C^7$ grubunun en iyi bilinen bileşiğidir. Bu bileşikler değişik faz geçişleri altında lineer olmayan, dielektrik özellikler ve güçlü piezoelektrik etkiye sahiptirler (Sobolev ve ark., 2004). Bu üçlü bileşikler aynı zamanda yüksek duyarlıklılı foto-iletkenlerdir. SbSI malzemesini cazip yapan, yarıiletken özelliğinin yanında ferroelektrik özellik göstermesidir. SbXI bileşikler, genellikle yüksek sıcaklıkta paraelektrik (PE) fazda bulunurlar. Sıcaklık düşürüldüğü zaman bu bileşiklerden SbSI bir faz geçişine uğrayarak ferroelektrik (FE) faza geçer. Ferroelektrik özelliği gösteren malzemelerin holografide ve optik hafıza

sistemlerinde önemli uygulamaları vardır. Bu bileşikler, fiziksel özelliklerinin yanı sıra lineer ve lineer olmayan optik, elektro-optik etkileri, piezoelektrik, elektro-manyetik ve dielektrik özellikleri de dikkate alındığında önemli bir teknolojik özelliklere sahip malzemelerdir.

Bu tez çalışmasında amacımız, ab initio metodlarından olan yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanarak yazılmış bilgisayar programlarından yararlanarak ferroelektrik SbSI, paraelektrik SbSI, SbSeI ve SbTeI kristallerinin yapısal, elektronik, mekanik, dinamik ve termodinamik özellikleri incelenecektir. SbXI bileşikleri üzerine yapılan yapısal, dinamik ve termodinamik çalışmalar yetersiz olup, bu özelliklerinin belirlenmesi hem temel fizik açısından hem de bu malzemelerin teknolojik uygulamaları açısından oldukça önemlidir. Hesaplanan elastik sabitlerin deneysel değerler ile karşılaştırılması, kullanılan potansiyelin güvenilirliği ve kullanılan metodun doğruluğu için bir ölçüttür.

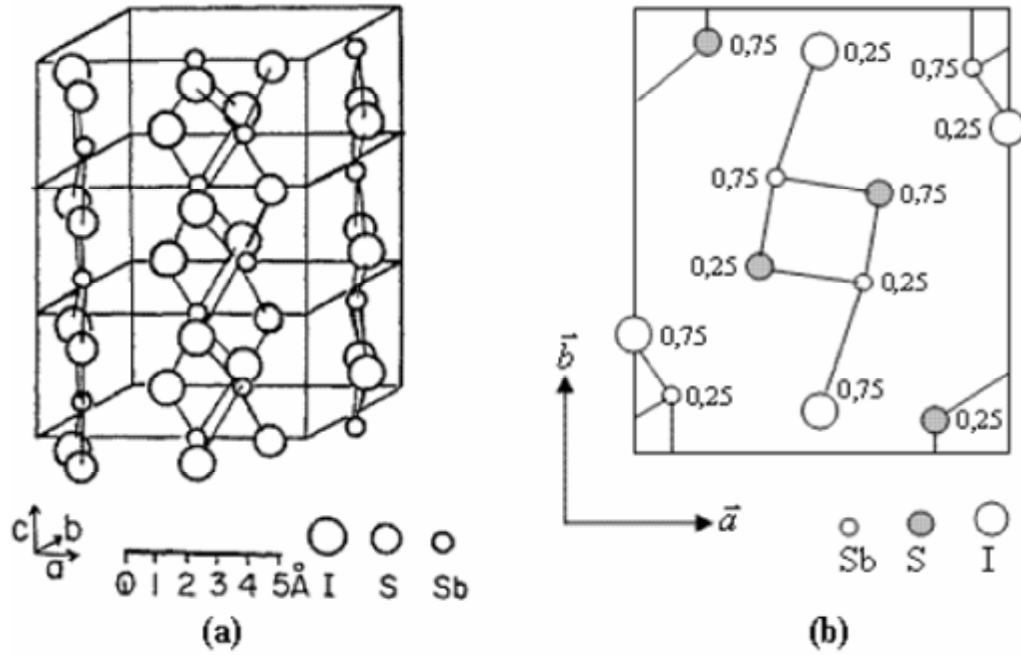
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

1958 yılında Mooser ve Person $A^5B^6C^7$ sınıfı bileşiklerin yarıiletken özelliklerini keşfetti. Bu olay araştırmacıların büyük ilgisini çekti. Fridkin (1980), $BaTiO_3$ kristalde ferroelektrik özellik keşfetmesinden sonra ferroelektrik-yarıiletken ismi ile yeni bir alan ortaya çıkmıştır. Bu keşiften sonra perovskite yapıdaki diğer ferroelektriklerin yarıiletken özellikleri araştırılmaya başlanmıştır. Akkuş (2007) bildirdiğine göre $BaTiO_3$ yasak bant aralığı 3 eV mertebesinde (Fridkin, 1980). $A^5B^6C^7$ tipi ferroelektrik sınıfının içinde en fazla göze çarpan SbSI olmuştur. Bu sınıftaki bileşikler, dış basınca çok hassasiyet göstermekle birlikte anizotropik yapıda, yüksek foto-iletkenlik göstermekte ve yasak bant aralığı sıcaklığa çok duyarlılık göstermektedir. Bu özelliklerinden dolayı SbXI kristali; optik ışık modülatör, elektro akustik-optik transformatörler, hassas düşük basınçölçer gibi geniş uygulama olanaklarına sahiptir (Audzijos ve ark., 2006). $A_2^5B_3^6$ ve A^4B^4 bileşikler de ferroelektrik yarıiletken özellik taşımaktadır (Akkuş, 2007).

Audzijos ve arkadaşları(2005)'nın bildirdiğine göre SbSI kristali; ($T < 295$ K) FE fazda ve $Pna2_1$ uzay grubunda , ($295 < T < 410$ K) antiferroelektrik fazda ve $P2_12_12_1$ uzay grubunda, ($T > 410$) PE fazda ve $Pnam$ uzay grubunda olmak üzere üç faza sahiptir (Audzijos ve arkadaşları, 2008; Lukaszewicz ve arkadaşları, 1997). Oda sıcaklığı civarında SbSI kristallerinde ferroelektrik faz ($Pna2_1$)'ın kaybolduğu bilinmektedir. Çoğu araştırmacılar oda sıcaklığının üzerinde SbSI kristalini paraelektrik faz ($Pnam$) olarak tanımlamıştır (Starczewska ve ark., 2009).

2.1. Paraelektrik SbSI

SbSI kristalinin sentezlenme tanımı ilk olarak 1824 yılında Henry ve Garot tarafından yapılmıştır. PE SbSI'ın kristal yapısı Dönges tarafından belirlenmiştir (Dönges,1950). Bu fazda SbSI ortorombik yapıda ve mmm ($Pnam$, no:62) nokta, D_{2h}^{16} uzay grubundadır (Garbarz-Glos, 2003). SbSI kristalinin birim hücreinde 4 molekül bulunmakta olup, 12 atom içermektedir (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. (a) SbSI'nin kristal yapısı, (b) SbSI moleküllerinin ab (xy) düzlemine şematik izdüşümleri (Akkuş ve Mamedov, 2007)

SbSI kristalinin bant yapısını yarı deneysel (Nako ve Balkanski, 1973; Audzijonis ve ark., 1998) ve ab initio psödo-potansiyel metotla (Bercha ve ark., 2002) araştırmışlardır. 1960'lerden bu yana SbSI'nın optik ve yarıiletken özellikleri yaygın olarak incelenmiştir.

Kikuchi ve arkadaşları 1967 yılında PE ve FE fazları arasında SbSI kristalinin atomik dizilişinin değişimini incelediler. FE faz için 5 °C, PE faz için 35 °C'de Weissenberg fotoğrafları üzerine analizlerini yaptılar. Yaptıkları deneysel çalışma ile SbSI kristalinin 35 °C'de D_{2h}^{16} - $Pnam$ fazda bulunduğunu bildirmişlerdir. Bu fazda örgü sabitlerinin $a=8,52$ Å, $b=10,13$ Å, $c=4,10$ Å, atomik konumların: Sb ($x=0,118$ $y=0,124$ $z=1/4$), S ($x=0,84$ $y=0,05$ $z=1/4$), I ($x=0,508$, $y=0,827$ $z=1/4$) olduğunu bildirmişlerdir. Bu tez çalışmasında PE SbSI hesaplamalarında; birim hücredeki atomların konumları Çizelge 2.1.'de verilen Kikuchi ve arkadaşlarının (1967) bildirdiği değerler yapısal optimizasyon hesaplamalar için başlangıç değerleri olmuştur. FE faz (C_{2v}^9 - $Pna2_1$)'da x ve y parametrelerin PE faz ile aynı ve ana değişimin z parametresinde olduğunu bildirmişlerdir.

SbSI kristalinin bant yapısı deneysel psödo-potansiyel metotla hesaplanmıştır (Alward ve ark., 1978; Fong ve ark., 1974). Alward ve arkadaşları saf iyonik kısmen

kovalent model kullanarak Brillouin bölgesinin (BZ) yüksek simetrlili S noktasında dolaylı enerji aralığını 2,28 eV olarak elde ettiler (Cohen ve ark.,1970). PE fazda S noktasında doğrudan 1,82 eV ($E // c$), 1,91 eV ($E^{\wedge} c$), dolaylı enerji aralığını 1,41 eV olarak bulmuşlardır. Fong ve ark. (1974), FE fazda Z ve R noktalarında 1,82 eV dolaylı enerji bant aralığını ölçmüşlerdir.

Çizelge 2.1. 35 °C sıcaklıkta paraelektrik SbSI birim hücresindeki atomik konumlar (Kikuchi ve ark.,1967)

Atom	x	y	z
Sb	0,119	0,124	0,250
S	0,840	0,050	0,250
I	0,508	0,828	0,250

Nako ve Balkanski (1973), SbSI kristalinin elektronik bant yapısını PE ve FE fazlarda psödo-potansiyel metotla hesaplamışlardır. Yapılan hesaplamalarda bu materyalin PE ve FE fazda 1,4 eV civarında dolaylı enerji bant aralığına, Brillouin bölgesinin yüksek simetrlili U noktasında en düşük doğrudan enerji bant aralığına sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Faz geçişin 22 °C civarında olduğu, yapının örgü sabitlerinin 5 – 35 °C sıcaklık aralığında değişmez kaldığı ve değerlerinin $a = 8,52$, $b = 10,13$ ve $c = 4,10$ Å olduğunu bildirilmiştir.

Furman ve arkadaşları 1976 yılında V-VI-VII grubundan SbSI, SbSBr, BiSI, BiSBr, BiSCl kristalleri için fonon örgü dinamiklerini Born-von Karman modelini kullanarak hesapladılar. Aynı çalışmada PE SbSI örgü sabitlerini $a = 8,49$ $b = 10,10$ ve $c = 4,16$ Å, olarak ölçmüşlerdir.

SbSI kristalinin PE ve FE fazlarının her ikisinde de titreşim modlarının normal koordinatları ve simetrlileri hesaplanmıştır. Grup teorisinin analizine göre, PE fazın D_{2h}^{16} uzay grubuna ait olan SbSI'nın birim hücresinde 12 atom bulunmasından dolayı 33 optik ve 3 tane akustik kipi vardır. Optik kipler arasında 18 Raman (RM)'da aktif kipler: $6A_g + 6B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g}$, 12 tane infrared (kızılötesi, IR) aktif kipler: $2B_{1u} + 5B_{2u} + 5B_{3u}$ ve 3 tane A_u kipleri ise ne RM ne de IR'de aktiftir. PE fazında z yönünde sadece $2B_{1u}$ kipi IR de aktiftir. FE fazda z yönündeki kipler $2A_1 +$

$3A_2 + 3B_1 + 3B_2$ RM de aktiftir. Bu kipler arasında $2A_1 + 3B_1 + 3B_2$ aynı zamanda IR de aktif kiplerdir (Audzjonis ve arkadaşları, 2002).

Barbara Garbaz – Glos 2003 yılında X-ışını radyografisi ile oda sıcaklığında yaptıkları çalışmada, SbSI kristalinin $Pna2_1$ uzay grubunda ve örgü sabitlerinin $a = 8,5091 \pm 0,0014$, $b = 10,0831 \pm 0,0014$, $c = 4,099 \pm 0,0016$ Å, frekanstan bağımsız maksimum dielektrik sabitinin yaklaşık $T_c = 329$ K, 1kHz’de ölçülen Curie-Weiss sabitinin $C = 2,1 \times 10^5$ K olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca, saf SbSI yüksek hacimli piezoelektrik modülünün ($d_v = 10 \times 10^{-10}$ C/N) olmasından dolayı en iyi piezoelektrik kristallerden biridir ve elektro-mekanik bağlantı kat sayısının $k_{33}=0,87$ olmasından dolayı elektro-akustik dönüştürücüler için önem arz ettiğini bildirmişlerdir.

Akkuş ve arkadaşları (2007) SbSI kristalinin elektronik bant yapısını ve optik özelliklerini PE ve FE fazlarında, LDA (Local Density Approximation, Yerel yoğunluk yaklaşımı) yaklaşımlığında hesaplamışlardır. Yapılan teorik çalışmada SbSI kristalin her iki fazda da dolaylı enerji bant aralığına sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Dolaylı enerji bant aralığının değerlerini 1,45 eV (PE), 1,49 eV (FE) ve doğrudan enerji bant aralığının BZ’nin yüksek simetrlili S noktasında en küçük olduğunu ve 1,56 eV (PE), 1,58 eV (FE) olarak rapor etmişlerdir. Her iki fazda da iletim bandının minimum noktasının BZ’nin S, valans bandının maksimum noktasının BZ’nin T noktasında konumlandığını belirlemişlerdir.

Nowak ve arkadaşları 2008 yılında Sb, S ve I elementlerini kullanarak SbSI kristalini jel halinde 50 °C’da sentezlemişlerdir. Toz X-ışını kırınımı, elektron mikroskopi taraması, X-ışını analizi gibi teknikleri kullanarak ürünleri karakterize etmişlerdir. SbSI kristalinin örgü parametrelerini PE fazda $a = 0,858$ nm, $b = 1,017$ nm, $c = 0,414$ nm ve FE fazda $a=0,858$ nm, $b=1,017$ nm, $c=0,414$ nm olarak ölçmüşlerdir. Yasak enerji bant aralığını da jel halinde 1,829(27) eV, toz halinde 1,790(31) eV, Urbach enerjiyi jel halinde 0,131 eV, toz halinde 0,1027 eV olduğunu rapor etmişlerdir.

Starczewska ve arkadaşları (2009) etanol yerine metanol kullanarak SbSI’nın yeni bir teknoloji ile nano tel üretimini gerçekleştirdiler. X-ışını kırınımı, elektron mikroskopi taraması, X-ışını analizi gibi teknikleri kullanarak ürünleri karakterize etmişlerdir. $Pna2_1$ (FE) ve $Pnam$ (PE) fazların her ikisini de 298 K’de metanol

içerisinde nano telleri gözlemlediler. Yaptıkları deneysel çalışmada; [001] yönündeki büyüme hızının [110] yönünden daha büyük olduğunu belirtmişlerdir. PE fazda (*Pnma*) örgü sabitlerinin $a = 0,8587(3)$ nm, $b = 1,0190(6)$ nm, $c = 0,4146(7)$ nm ve yasak enerji bant aralığının $E_g = 1,854(3)$ eV olduğunu bildirmişlerdir. FE (*Pna2₁*) fazda $a = 0,8473(6)$ nm $b = 1,0478(5)$ nm $c = 0,4247(8)$ nm olduğunu, yasak enerji bant aralığının $E_g = 1,829(27)$ eV olduğunu rapor etmişlerdir.

Nowak ve arkadaşları (2009), yarıiletken ferroelektrik SbSI ilk defa karbon nano tüplerde; Sb, S ve I elementlerini kullanarak SbSI kristalini 323 K'da metanolun varlığında sentezlemişlerdir. Deneysel çalışmada SbSI kristalinin örgü sabitlerini $a = 0,858$ nm, $b = 1,017$ nm, $c = 0,414$ nm, yasak enerji bant aralığının 1,871(1)eV ve dolaylı olduğunu rapor etmişlerdir. Literatürde yasak enerji bant aralığının 1,829(27)eV, maksimum dielektrik sabitin $1,6 \times 10^4$ olduğunu bildirmişlerdir (Nowak ve ark., 2008; Szperlich ve ark., 2009).

2.2. Ferroelektrik SbSI

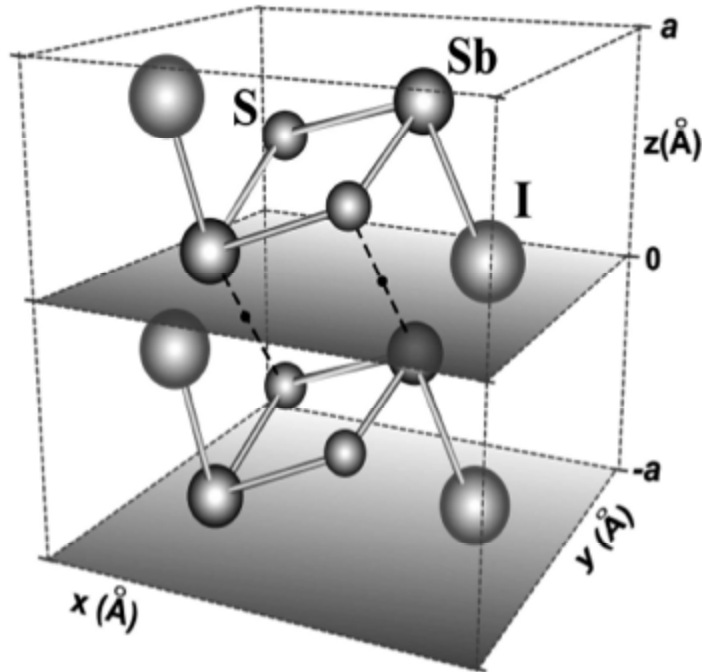
FE SbSI, $A^5B^6C^7$ genel formülü ile verilen bileşikler sınıfındadır. SbSI yoğun araştırılmaya 1960 yılında başlandı. Fatuzzo ve arkadaşları 1962 yılında yaptıkları çalışmada SbSI kristalinin 22 °C Curie noktasında FE ve maksimum foto iletkenliğin (ısı iletken) dalga boyunun 5400-7840 Å aralığında olduğunu bildirmişlerdir. Nitsche ve Merz (1960) en hassas dalga boyu aralığının 6300-6400 Å olduğunu bildirmişlerdir. SbSI'nın ferroelektrik yarıiletken özelliğinin anlaşılmasından sonra alışılmadık sayıda özellikleri araştırılmaya başlandı. Bu özellikler arasında pyroelektrik, pyro-optik, piezoelektrik, elektro-mekanik, elektro-optik ve diğer doğrusal olmayan optik etkiler vardır. SbSI'nın bu özellikleri yüzünden ısı görüntüleme, ışık ayarlayıcı (light modülatör), ferroelektrik alan etki transistörü, gaz sensörü, elektro-mekanik dönüştürücülerin belirli tiplerinde piezoelektrik malzemelerin kullanılması çekici ve uygun materyal olmuştur (Nowak ve ark., 2008).

Kızılötesi ve Raman teknikleri kullanarak sıcaklığın bir fonksiyonu olarak yeni katı malzemelerin optik özellikleri hakkında yapılan çalışmaların yıllık

raporunda FE SbSI örgü parametrelerinin $a = 8,52 \text{ Å}$, $b = 10,13 \text{ Å}$, $c = 4,08 \text{ Å}$ deneysel olarak ölçüldüğü rapor edilmiştir (Pery, 1970).

SbSI diğer ferroelektrik kristaller ile karşılaştırıldığında en önemli özelliği; oda sıcaklığına yakın T_c ve oldukça küçük yasak enerji bant aralığına sahip olmasıdır. Yüksek hacimli piezoelektrik modülü $d_v=10 \times 10^{-10} \text{ C/N}$ ile saf SbSI en iyi piezoelektrik kristallerden biridir. Bu özelliği ile çok önemli elektro-akustik dönüştürücüdür (Garbarz-Glos, B., 2003).

Audzijonis ve arkadaşları (2006) deneysel psödo-potansiyel metot kullanarak ilk prensiplerden SbSI'nın bazı özelliklerini ve elektronik yapısını detaylı hesaplamaya girişmişlerdir. Yapılan teorik çalışmada dolaylı yasak enerji bant aralığını FE fazda BZ'nin R ve Z noktaları arasında 1,36 eV, antiferroelektrik fazda BZ'nin U ve Z noktaları arasında 1,42 eV olarak hesaplamışlardır. Deneysel olarak PE fazda 1,41 eV, FE fazda 1,82 eV olarak ölçüldüğünü de bildirmişlerdir (Fong, 1974).



Şekil 2.2. FE SbSI kristalinin iki ilkel hücresi. SbSI iki molekül tarafından oluşturulan basitleştirilmiş birim hücre (Lazauskas ve ark., 2006).

SbSI, ortorombik kristal yapısındadır. Curie sıcaklığının üzerinde PE fazda ve

mmm (D_{2h}^{16}) uzay grubunda, buna karşın Curie sıcaklığının altında ise FE fazda ve $mm2$ (D_{2v}^9) uzay grubundadır.

Şekil 2.2. gösterildiği gibi kristal yapının birim hücresi 4 SbSI molekülü olup, 12 atom içerir. Birim hücredeki atomların konumları Çizelge 2.2.'de verilmiştir. Atomik konumların optimizasyonu bu değerler ile başlanılmıştır. SbSI kristali -40 °C'de yapısal bir faz geçişi daha yaparak monoklinik yapıya geçtiği gözlenmiştir. Faz geçiş sıcaklığı 283 – 298 K aralığında dağıldığı rapor edilmiştir. Bu da muhtemelen kristalin büyüme yöntemine ve kimyasal bileşimine bağlı olarak saptanmıştır (Starczewska ve arkadaşları, 2009).

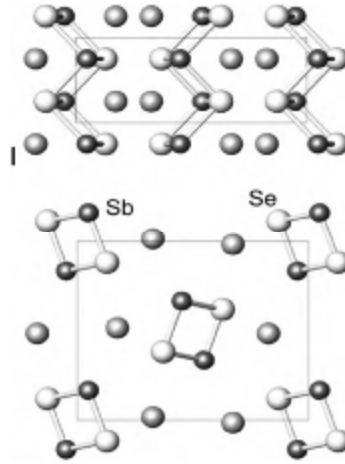
Çizelge 2.2. 1,5 °C sıcaklıkta FE SbSI birim hücresindeki atomların konumları (Shiozaki ve ark, 2002)

Atom	x	y	z
Sb	0,12022	0,12335	0,27519
S	0,8450	0,0472	0,2547
I	0,50854	0,82839	0,250

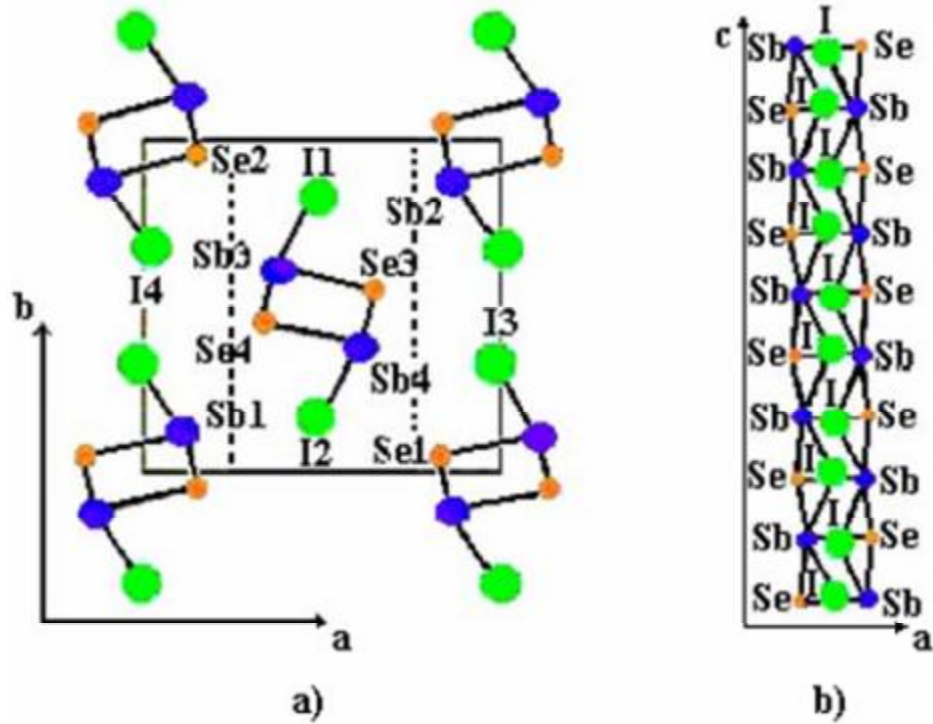
2.3. SbSeI

Voutsas ve arkadaşları (1982), bilgisayar kontrollü Philips PW 1100 tek kristal difraktometre ile SbSeI'nin kristal yapısını incelemişlerdir. Yapılan deneysel çalışmada SbSeI kristalinin örgü parametrelerinin $a = 8,6862(9)$ Å, $b = 10,3927(9)$ Å, $c = 4,1452(3)$ Å, $Z=4$ ve $Pnam$ uzay grubunda olduğu bildirilmiştir.

Şekil 2.3. gösterildiği gibi kristal yapının birim hücresi 4 SbSeI molekülü ve 12 atom içerir. Tüm atomlar $Pnam-D_{2h}^{16}$ uzay grubunda olup, 4c konumunda bulunurlar (Shiozaki, 2002).



Şekil 2.3. SbSeI kristalinin [001] üstte, [100] altta gösterimi (Aliev ve ark., 2010)



Şekil 2.4. a) SbSeI a- ve b-düzlemine yansıtılan kristal yapısı, b) a- ve c-düzlemde yansıtılan moleküler küme zinciri. Basitleştirilmiş birim hücre kesikli çizgiler ile ayrılır (Audzjonis ve ark., 2006)

Ibanez ve arkadaşları (1983) SbSeI kristal yapısını üç boyutlu yoğunluk verileri ile tespit etmişlerdir. Yapılan çalışma ile SbSeI kristal yapısı; ortorombik yapıda mmm nokta, D_{2h}^{16} uzay grubunda olduğunu ve örgü parametrelerinin $a = 8,698(2) \text{ \AA}$, $b = 4,127(1) \text{ \AA}$, $c = 10.412(2) \text{ \AA}$ olduğunu rapor etmişlerdir.

$A^5B^6C^7$ grubu bileşikler; atomlararası etkileşimin güçlü anizotropisi, çok geniş valans elektron sayısı (her birim hücrede 72) ve oldukça güçlü rölativistik etkileri oluşturan bileşenlerin karmaşık kristal yapılarıyla gösterilmektedir. Bu sebeplerden dolayı SbSeI tipi kristallerin elektronik yapılarını hesaplamak zordur. Bu gibi durumlarda, deneysel optik spektrumları çok yararlı olabilir. Ama ne yazık ki, az sayıda optik çalışmalar vardır. $A^5B^6C^7$ grubu bileşikler içerisinde optik spektrumları en çok araştırılan bileşikler SbSeI ve BiSeI'dır (Sobolev ve ark., 2004).

Yapısal optimizasyona Çizelge 2.3.'te verilen örgü parametreleri ve atomik konumlar ile başlanmıştır.

Çizelge 2.3. SbSeI birim hücresindeki atomik konumlar (Wyckoff, 1980; Akkuş ve ark., 2007)

Atom	x	y	z
Sb	0,118	0,130	0,250
Se	0,835	0,060	0,250
I	0,515	0,825	0,250

SbSeI kristalinin yasak enerji bant aralığı (E_g) 1,68eV (E//c), 1,66 eV ($E^\perp c$) (Chepur ve ark., 1968) 1,61eV (E//c), 1,59 eV ($E^\perp c$) (Zickus ve ark., 1984) olarak ölçüldüğü bildirilmiştir (Sobolev ve ark., 2004).

Akkuş ve arkadaşları (2007) FE yarıiletken SbSeI kristalinin lineer optik özelliklerini ve elektronik özelliklerini yoğunluk fonksiyoneli teorisi altında genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA, Generalized Gradient Approximation) ABINIT kodu ile hesaplamışlardır. Yapılan çalışmada yasak enerji bant aralığının dolaylı olduğunu ve değerini de 1,65 eV olarak hesapladıklarını bildirmişlerdir. Bant aralığı için literatürde 1,67 eV, 2,22 eV 1,674 eV değerlerinin olduğunu ve örgü sabitlerinin $a = 9,65 \text{ \AA}$, $b = 10,38 \text{ \AA}$, $c = 4,12 \text{ \AA}$ ve atomik konumların Sb ($x=0,118$, $y=0,130$, $z=1/4$), Se ($x=0,835$, $y=0,060$, $z=1/4$), I ($x=0,515$, $y=0,825$, $z=1/4$) olduğunu rapor etmişlerdir.

Tüm bu kristaller 410 K civarında antiferroelektrik faz geçişlerine sahiptir.

SbSeI kristali: ($T < 410$ K) antiferroelektrik ve ($T > 410$ K) PE faz olmak üzere iki faza sahiptir (Audzjonis ve arkadaşları, 2008).

SbSeI kristalinin örgü sabitlerinin $a = 8,65$ Å, $b = 10,38$ Å, $c = 4,12$ Å ve bant aralığının $1,66$ eV ($E//c$), $1,68$ eV ($E^{\wedge}c$), elektriksel özdirenç 10^7 Ω.cm, $dE_g/dT = -8 \times 10^{-4}$ eV/K olduğu rapor edilmiştir (Madelung, 2004). Bir başka çalışmada örgü sabitleri $a=0,86862(9)$ nm, $b=1,03927(3)$ nm, $c=0,41452(9)$ nm, bant aralığının $1,63$ eV olarak rapor edilmiştir (Nowak ve ark., 2009).

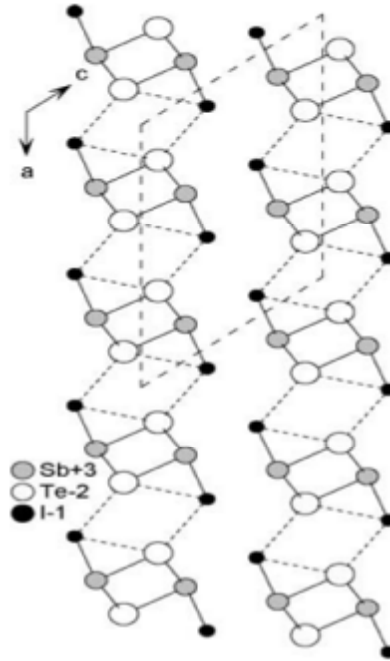
Wibowo ve arkadaşları (2013) sentezledikleri SbSeI kristalini toz X-Işını Kırınımı ve Taramalı Elektron Mikroskobu gibi yöntemler ile incelemişlerdir. Yapılan çalışmada SbSeI kristalinin; ortorombik yapıda, *Pnma* uzay gurubunda, n tipi yarı iletken, 453 °C erime sıcaklığı, elektriksel özdirencin yaklaşık 10^8 Ω.cm, örgü parametrelerinin $a = 8,698(2)$ Å, $b = 4,127(1)$ Å, $c = 10,412(2)$ Å, yoğunluğun $5,80$ g/cm³ ve $1,70$ eV değerinde dolaylı bant aralığına sahip olduğunu rapor edilmiştir.

2.4. SbTeI

SbTeI kristali n-tipi yarı iletken olup bant aralığı $1,53$ eV (Nitsche ve ark., 1960) örgü sabitlerinin $a = 0,758$ nm, $b = 0,716$ nm, $c = 0,423$ nm (Kichambare ve Sharon, 1997) olduğu rapor edilmiştir. Ibanez ve arkadaşları (1983)'na göre SbTeI kristali; triklinik, $P1^-$ uzay grubunda ve $a = 7,570(3)$ Å, $b = 7,159(3)$ Å, $c = 4,228(3)$ Å, $\alpha = 107,22(5)^\circ$, $\beta = 106,18(4)^\circ$, $\gamma = 77,19(3)^\circ$ değerlerine sahiptir.

SbTeI kristalinin örgü sabitlerinin $a=9,18$ Å, $b=10,8$ Å, $c=4,23$ Å bant aralığının $1,25$ eV ($E//c$), $1,28$ eV ($E^{\wedge}c$), elektriksel özdirenç 10^4 Ω.cm olduğu bildirilmiştir (Madelung, 2004).

SbTeI, ortorombik yapıda, birim hücre parametreleri $a = 9,1$ Å, $b = 10,8$ Å, $c = 4,2$ Å ve $Z = 4$ (Shiozaki, 2002) dır. Şekil 2.5.'de gösterildiği gibi kristal yapının birim hücresinde 4 SbTeI molekülü ve 12 atom bulunmaktadır.



Şekil 2.5. SbTeI kristal yapısı (Doussier ve ark., 2006)

Çizelge 2.4. SbTeI kristalinin örgü parametreleri (Madelung, 2004) ve birim hücreindeki atomların konumları

	a=9,18 Å	b=10,8 Å	c=4,23 Å
Atom	x	y	z
Sb	0,118	0,128	0,250
Te	0,838	0,055	0,250
I	0,510	0,826	0,250

Bu tez çalışmasında SbTeI kristali için hesaplamalar ortorombik yapı mmm ($Pnam$) nokta, D_{2h}^{16} uzay grubuna göre yapılmıştır. Yapısal optimizasyona Çizelge 2.4.'de verilen örgü parametreleri ve atomların konumları kullanılarak başlanmıştır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Giriş

Temel bilimlerde yapılan araştırmalarda teorik, deneysel ve simülasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Doğadaki bir olayı, bilgisayar ortamında modelleme yaparak çözümlmeye çalışan yöntem simülasyondur. Simülasyon; Monte-Carlo, Moleküler Dinamik ve Temel İlke yöntemleri başta olmak üzere birçok hesaplama yöntemi kullanır (Yılmaz, S., 2012). Bu çalışmada, kuantum mekaniğini kullanarak hesaplamalar yapan ab-initio yöntemi kullanılmıştır. Temel ilke metodu malzemelerin bilinen temel özelliklerini (örgü parametresi, atomik konumlar, primitif vektörler yâda birim hücrenin açıları gibi) kullanarak elektronik bant yapısı, optik özellikler, fonon dispersiyon eğrileri gibi malzemelerin diğer fiziksel özelliklerini belirleme yöntemidir.

Malzemelerin birçok özelliklerini belirlemede temel ilke hesaplamalarında DFT metodu kullanılmaktadır. DFT, etkileşen çok-parçacık problemini etkileşmeyen tek-parçacık problemine indirgeyen kuantum mekaniksel bir yöntemdir. Temel ilke yöntemine dayanan ve kristal yapılarının özelliklerini belirlemede, SIESTA (Artacho ve ark, 2009; Ordejon ve ark, 1996; Soler ve ark, 2002), ABINIT (Gonze ve ark., 2002), VASP (Kresse ve Furthmuller, 1996), CASTEP (Segall ve ark., 2002), WIEN2k (Blaha ve ark., 1990) gibi bilgisayar programı kullanılmaktadır. Malzemelerin yapısal, dinamik ve termodinamik özelliklerin modellenmesinde temel ilke metodu önemli rol oynar. Bir örgü titreşiminin enerjisi veya elastik dalgalar kuantumlanmıştır. Bir elastik dalga içindeki enerji kuantumuna fonon denir. Malzemelerdeki birçok fiziksel olayda (iletkenlik, ısı sığası, direnç, bantlar arası optik geçişler, vb.) fononlar önemli rol oynarlar. Kristalin belirli sıcaklıktaki termodinamik, mekanik ve dinamik gibi özellikleri tanımlamak için fonon karakteristiklerini bilmek gerekir. Malzemelerin fonon spektrumunun incelenmesi bu yüzden çok önemlidir.

Bu tez çalışmasında, oda sıcaklığındaki SbXI bileşiklerinin (SbSI aynı zamanda oda sıcaklığının altında) yapısal ve dinamik özellikleri DFT kullanılarak

LDA ve GGA yaklaşımlarıyla hesaplandı. Hesaplamalarda değiş-tokuş ve korelasyon etkileri, LDA ve GGA altında valans elektronları, çekirdek ve kor elektronları arasındaki etkileşimi öz-uyumlu fonksiyoneller kullanılarak hesaba katıldı. Hesaplamalarda düzlem dalga baz setleri kullanıldı. Kohn-Sham denklemlerinin çözümleri SIESTA, ABINIT ve VASP yazılımları kullanılarak yapıldı. Çözümlerde CG (conjugate gradient minimization metot) kullanıldı. Brillouin bölgesinde k noktalarının üretimi için Monkhorst-Pack yöntemi kullanıldı. Hesaplamalarda SbXI bileşikleri için optimize edilen Monkhorst-Pack örgü ağı kullanıldı.

SbXI bileşiklerinin örgü dinamiği çalışmalarında lineer tepki yaklaşımları kullanıldı. Kristallerin Born efektif yük tensörü, optik dielektrik sabiti, elastik sabitleri SIESTA, ABINIT yazılım programıyla belirlendi. PHONON (Parlinski, 2007) program yardımıyla SbXI bileşiklerinin fonon spektrumunu, fonon yoğunluğu ve termodinamik özelliklerini (serbest enerji, entropi, iç enerji ve ısı kapasitesi) incelendi.

3.2. Çok Cisim Problemi

Çeşitli kuvvetlerin alanında hareket eden ancak içerisinde bulunduğu alan kendi hareketine bağlı olmayan, zaman ve konum olarak değişimi zayıf olan, sert bir küreyi düşünelim. Küreye etkiyen kuvvet uzayın her noktasında bilinirse Newton kanunlarıyla kürenin yörüngesi hesaplanabilir. Birbirine yay ile bağlanmış ikinci bir küre düşünölsün. Küreler arasında bir kuvvet olmadığında, iki küre arasındaki bu yay doğal uzunluğunda olacaktır. Ancak yay genelde sıkışma ve gerilme hareketi yapacağından küreler bir birine kuvvet uygulayacaklardır. Bu iki kürenin hareketi de Newton'un klasik hareket kanunlarıyla açıklanabilir. Kürelerin hareketi bir birilerinin hareketi ile ilişkili olduğundan bu kürelerin yörüngeleri bağımsız olarak çözülemez. Böyle çok sayıda küre olduğu kabul edilse bile bu kürelerin hareketi Newton kanunlarına bağlıdır. Ancak bağlanmalar nedeniyle denklemlerin sayısının artması problemin çözümünü çok zorlaştıracaktır. Bu olay çok cisim probleminin temelini oluşturur.

Eğer küreler yeteri kadar uzakta ve birbirlerine yaylarla bağlı olmadığı kabul

edilirse, birbirleri ile etkileşim içerisinde olmazlar. Böylelikle küreler tek parçacık durumuna indirgenmiş olurlar (Ünlü, 2008). Bu yöntem tek-parçacık teorisi denir.

Atomlar, moleküller ve katıların fiziksel ve kimyasal özelliklerini tam olarak tanımlayabilmek için elektronik yapılarını belirlemek gerekir. Elektronik yapıyı belirlemek de oldukça karmaşıktır. Kuantum mekaniğinin yasaları kullanılarak madde içindeki elektronların etkileşimlerini tanımlamak mümkündür (Koç, 2010). Elektronlardan ve çekirdekten oluşan bir sistemin zamandan bağımsız Schrödinger denklemi,

$$H\Psi\left(\left\{\vec{r}_i\right\},\left\{\vec{R}_l\right\}\right)=E\Psi\left(\left\{\vec{r}_i\right\},\left\{\vec{R}_l\right\}\right) \quad (3.1)$$

şeklinde verilir. Buradaki, H : Hamiltonyeni, $\Psi\left(\left\{\vec{r}_i\right\},\left\{\vec{R}_l\right\}\right)$ sistemin dalga fonksiyonu, E : sistemin toplam enerjisini gösterir. Bir katıdaki elektronların ve iyonların davranışları göz önüne alarak N_e tane elektron ve N_i tane çekirdekten oluşan sistemin Hamiltonyeni

$$H = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{l=1}^{N_i} \frac{1}{2M_l} \nabla_l^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{l=1}^{N_i} \frac{Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{l=1}^{N_i} \sum_{j>l}^{N_i} \frac{Z_l Z_j}{|\vec{R}_l - \vec{R}_j|} \quad (3.2)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikteki M_l kütle, Z_l atom sayısı $\vec{r}_i$ ve $\vec{R}_l$ ise elektron ve çekirdeğin koordinatlarıdır. Buradaki ilk terim elektronun, ikinci terim ise çekirdeğin kinetik enerjisini gösterir. Üçüncü terim çekirdek ve elektronlar arasındaki, dördüncü terim elektronların arasındaki, beşinci terim çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşimidir. Sistemin taban durumu özelliklerini belirlemek için zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümü yapılır. Bir takım yaklaşımlar kullanılarak Eşitlik 3.1'in çözümü kolaylaştırılabilir. Kullanılacak yaklaşımlardan bir tanesi Born-Oppenheimer yaklaşımıdır (Born ve Oppenheimer, 1927).

3.2.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Çekirdek ve elektronların hareketleri Born-Oppenheimer yaklaşımında ayrı ayrı incelenir. Elektron ile çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılmadığında bu yaklaşım geçersizdir. Yaklaşımın temel düşüncesi; çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden oldukça fazla olmasından dolayı çekirdeğin hareketsiz parçacık olarak kabul edilmesidir (Ünlü, 2008). Elektronlar çekirdeklere göre çok hafif ve çok hızlıdır. Bu yüzden çekirdekler elektronların anlık pozisyonlarından etkilenmez, ancak ortalama hareketinden etkilenebilirler. Eşitlik 3.2’de verilen 2.terim bu yaklaşım dikkate alındığında ihmal edilebilir. Aynı eşitlikte geçen son terim yani çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşmesi de sabit düşünülebilir. Böylece,

$$H = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{l=1}^{N_i} \frac{Z_l}{\left| \vec{r}_i - \vec{R}_l \right|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_i} \frac{1}{\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} \quad (3.3)$$

eşitliğine ulaşılır. Elde edilen bu eşitlik N_i tane çekirdeğin alanında N_e tane elektronun hareketini tanımlayan Hamiltonyen ifadesidir. Hamiltonyenin bu basit halinde bile N yaklaşık 10^{26} olmak üzere $3N$ tane değişken içerir. Bu kadar çok değişkenin olduğu Schrödinger denklemi çözülemeyecek kadar karmaşıktır.

3.2.2. Hartree Yaklaşımı

Çok elektronlu Schrödinger denklemi Hartree yaklaşımı (Hartree, 1928) ile tek elektron Schrödinger denkleminde dönüştürülür. Bu yaklaşımda sistemin dalga fonksiyonu, tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılır. Dalga fonksiyonu,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilir. Hartree denklemi ile Hamiltonyenin beklenen değerini yani

toplam enerjiyi en küçük yapan tek elektron dalga fonksiyonu verilir. Bu denklem

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{iyon}(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} |\Psi_j(\mathbf{r})|^2 \Psi_i(\mathbf{r}) = E \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

şeklinde ifade edilir. Değiş tokuş ve korelasyon etkileri Hartree yaklaşımında dikkate alınmadığından günümüzde çok az kullanılmaktadır (Deligöz, 2007).

3.2.3. Hartree Fock Yaklaşımı

Etkileşmeyen elektron orbitallerine karşı gelen dalga fonksiyonlarını temsil etmek için Hartree Fock yaklaşımı kullanılır. Sistemin anti-simetri özelliği korunarak dalga fonksiyonu seçilir.

$$\Psi(\dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots) = -\Psi(\dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots) \quad (3.6)$$

Bu eşitliği sağlayan en basit dalga fonksiyonu; Slater determinantı ile verilir ve bu determinant

$$D(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \begin{vmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}_1) & \Psi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \Psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \Psi_2(\mathbf{r}_1) & \Psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \Psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(\mathbf{r}_1) & \Psi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \Psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.7)$$

şeklinde ifade edilir. Elde edilen bu eşitlik; enerji beklenen değerini en küçük yapan Hartree Fock denklemi tek elektron dalga fonksiyonlarını verir.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) + \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \Psi_i(\vec{r}) - \sum_j \delta\sigma_i\sigma_j \int d\vec{r}' \frac{\Psi_j(\vec{r}')\Psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \Psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.8)$$

şeklinde ifade edilir. Görüldüğü gibi Hartree Fock denklemi eşitlik.3.5'daki Hartree denkleminin benzeridir. Hartree Fock denkleminin son terimi değiş tokuş terimidir ve σ_i ile σ_j spinleri aynı olduğunda sıfırdan farklıdır.

Toplam enerjiyi minimize eden deneme dalga fonksiyonunu ve tek elektron dalga fonksiyonunu içeren Slater determinantı kullanması yaklaşımın avantajıdır. Hartree Fock yaklaşımı elektronlar arasındaki ilişkiyi yani korelasyonu dikkate almaz. Değiş tokuş terimi yerel olmadığı için Hartree Fock denkleminin çözümü zordur. Yoğunluk fonksiyonel teorisine göre hesaplanması uzundur.

3.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Fonksiyonel; bir fonksiyonu, reel veya karmaşık sayılara dönüştürebilen bağıntılara denir. Fonksiyoneller genelde köşeli parantezlerle yazılır. Bir dış potansiyel ile kuantum mekaniksel sistemin tüm temel özellikleri belirlenir. İlk defa, yoğunluğun bir dalga fonksiyonu ya da potansiyel olarak kullanılabileceğini Hohenberg-Kohn göstermişlerdir (Deligöz, 2007). Diğer bir ifade ile yoğunluk fonksiyonel teorisinin ana fikri, etkileşen elektron sistemini çok-cisim dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğu olarak tanımlamaktır (Şimşek, 2011).

Hohenberg-Kohn teoremine göre; çok parçacıklı dalga fonksiyonlarını enerji hesabında temel değişken olarak almak problemi zorlaştırır. Bu yüzden dalga fonksiyonlarının yerine, konum ve zamanın fonksiyonu olan elektron yoğunluğu temel değişken olarak alınır (Koç, 2010).

DFT, çok-cisim dalga fonksiyonu yerine, elektron yoğunluğunu temel değişken olarak kullanır. $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğu, sadece üç tane uzaysal koordinatın fonksiyonudur. Bundan dolayıdır ki, çok büyük sistemler kolayca hesaplanabilir. DFT'de bütün elektron sistemi dikkate alınır. r noktasına yerleşmiş N tane elektron, $V_{du}(r)$ potansiyele sahip çok cisimli bir sistem olsun. Bu sistemin

özellikleri Schrödinger denklemi ile hesaplanabilir. N elektronlu sistem için Hamiltonyen ifadesi,

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_i V_{du}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (3.9)$$

şeklinde verilir. N elektronlu bir sistem için yazılan Schrödinger denklemi, tek elektronlu N tane Schrödinger denklemi olarak,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.10)$$

şeklinde ifade edilebilir. Eşitlikte geçen $\Psi_i(\vec{r})$ terimi, tek elektron dalga fonksiyonlarını, $V(\vec{r})$ ise tek elektronun bütün etkileşimlerini içeren potansiyel terimini ifade etmektedir. Potansiyel terimi

$$V(\vec{r}) = V_{dis}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (3.11)$$

olarak ifade edilir. Eşitlikte geçen ilk terim iyonlarla, ikinci terim diğer elektronlarla olan etkileşimi, üçüncü terim değiş tokuş-korelasyon etkileşimini göstermektedir.

1964 Yılında Hohenberg ve Kohn homojen olmayan elektron gazının taban durum enerjisini yoğunluğun fonksiyoneli olarak verilebileceğini göstermişlerdir. Homojen olmayan elektron gazı için parçacık yoğunluğu

$$n(\vec{r}) = N \int \left| \Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \right|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (3.12)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlikte bulunan; Ψ_0 sistemin taban durumu dalga fonksiyonunu temsil eder. Kohn ve Sham (1965), enerji fonksiyoneli minimum yapan yoğunluğun bulunabileceği denklemleri Hohenberg ve Kohn (1964) teoremlerini kullanarak,

$$E_{\hat{e}}^{\hat{e}}(r) = T_{\hat{e}}^{\hat{e}}(r) + \int d^3r' \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} + E_{xc}^{\hat{e}}(r) + \int d^3r' V_{du}(r')\rho(r') \quad (3.13)$$

şeklinde ifade etmişlerdir. Bu eşitlikler bu gün Kohn-Sham denklemleri olarak bilinmektedir. Yoğunluk fonksiyonelinin

$$V_{etk} = \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + V_{xc}^{\hat{e}}(r) + V_{du}(r) \quad (3.14)$$

şeklinde tanımlanması ve

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |Y_i(r)|^2 \quad (3.15)$$

şeklinde verilen yoğunluğa göre minimize edilmesi ile

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{etk}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.16)$$

eşitliği elde edilir. Bu denklemin öz uyumlu çözülmesi gerekir. Bu nedenle verilen başlangıç yoğunluğundan V_{etk} hesaplanır. Hesaplanan V_{etk} değeri eşitlik 3.16'de yerine yazılarak Ψ_i 'ler elde edilir. Bulunan Ψ_i 'ler ile eşitlik 3.15'den yeni yoğunluk bulunur. Yeni yoğunluklar sistemin taban durum enerjisini elde edebilmek için eşitlik.3.13.'de yerine yazılmalıdır. Eşitlik.3.14'de verilen E_{xc} terimi yöntemin kesinliğini bozar. E_{xc} 'nin formu bilinmediğinden, yoğunluğun fonksiyoneli olarak yazılması zordur. Bu zorluğu aşmak için LDA ve GGA yöntemleri kullanılır.

3.3.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

LDA yaklaşımında; molekülün veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğu olduğu kabul edilir. Her noktadaki elektronların, aynı yoğunluklu

çevresindeki diğer elektronlarla çok cisim etkileşmeye maruz kaldığı düşünülür. Bu durumda katı maddenin veya tüm moleküllerin toplam değiş tokuş-korelasyon enerjisi (E_{XC}), bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali şeklinde verilir. LDA sabit elektron yoğunluğuna sahip olduğundan saf metaller için kesin, değişen elektron yoğunluklu sistemlerde daha az doğru sonuçlar vermektedir (Ünlü, 2008). LDA yaklaşıklarında değiş tokuş-korelasyon enerjisi,

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int d^3r n(r) e_{xc}^{unif}(n(r)) \quad (3.17)$$

olarak verilir. Eşitlikte geçen $e_{xc}^{unif}(n)$, Monte-Carlo hesaplamalarından elde edilen ve uzaysal olarak düzgün n yoğunluğuna sahip elektron gazındaki parçacık başına düşen değiş tokuş-korelasyon enerjisidir.

Yerel elektron yoğunluğuna bağlı olarak, her bir hacim elemanından gelen katkı değişik olabilir. Literatürde E_{XC} 'yi hesaplamanın değişik yöntemleri bulunmakla birlikte, en çok Ceperley-Alder (1980) yaklaşımı kullanılmaktadır. E_{XC}

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad (3.18)$$

olarak yazılabilir. Eşitlikte geçen E_X ve E_C ; Hartree biriminde

$$E_X = -\frac{0,4582}{\tau_s} \quad (3.19)$$

$$E_C = \begin{cases} -0,0480 + 0,0311 \ln \tau_s & , \tau_s \geq 1 \\ -0,0116 \tau_s + 0,0020 \ln \tau_s & , \tau_s < 1 \end{cases} \quad (3.20)$$

şeklindedir. Eşitliklerde yer alan τ_s yoğunlukla ilişkili olup, bu ilişki $\rho^{-1} = \frac{4\pi}{3} \tau_s^3$ şeklindedir. Değiş tokuş-korelasyon potansiyeli

$$V_{xc} = E_{xc} - \frac{\tau_s}{3} \frac{dE_{xc}}{d\tau_s} \quad (3.21)$$

şeklinde ifade edilir.

3.3.2. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımları (GGA)

Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımları (GGA), yoğunluğun uzaysal değişimini hesaba katar. GGA, özellikle bağ uzunluklarını ve toplam enerjiyi LDA'dan daha iyi tahmin ettiği gösterilmiştir. GGA'da spin polarizesiz sistemler için değiş tokuş-korelasyon enerjisi,

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int d^3r f(n(r), \tilde{n}(r)) \quad (3.22)$$

eşitliği ile verilir.

3.3.3. LDA ve GGA Yaklaşımın Sınırlılıkları

Elektronik yapı hesaplamalarında, olgun teori haline gelen DFT'nin başarısı, değiş tokuş-korelasyon enerjisinin doğruluğuna bağlıdır. DFT, temel ilke'den yola çıkarak malzemenin özelliklerini hesaplamayı sağlayan bir yöntemdir. DFT, gelişen bilgisayar teknolojisi sayesinde binlerce atomlu sistemlere dahi başarı ile uygulanabilir.

Genellikle, LDA yaklaşıklığında bağ enerjisi ve bulk modülü deneysel değerlerden büyük; örgü sabiti ise deneysel değerden küçük olmaktadır. LDA; yüzey ve ara yüzey, fonon dispersiyon bağıntısı ve dielektrik sabitleri ile buna bağlı büyüklüklerin hesaplamalarında, zayıf bağlarda ve özellikle hidrojen bağlarında çok iyi sonuçlar vermemektedir.

Genellikle, GGA yaklaşıklığında bağ uzunlukları ve örgü sabitleri deneysel sonuçlardan büyük, bulk modülü ise küçük çıkmaktadır. GGA yaklaşıklığı özellikle hidrojen bağlarının tanımlanmasında iyi sonuçlar vermiştir. Yüzey enerji hesaplamalarında ise zayıf bağlar öngörmesinden olsa gerek LDA'dan daha düşük sonuçlar vermektedir. GGA'da yapılan kohesif enerji hesaplamaları, LDA'dan biraz daha doğru sonuçlar vermektedir.

LDA ve GGA basit metallerin bant yapılarını deneylere çok yakın bulmasına rağmen, hem LDA, hem de GGA'da yarıiletkenlerin bant aralığı deneysel değerlerden düşük hesaplanmaktadır (Deligöz, 2007).

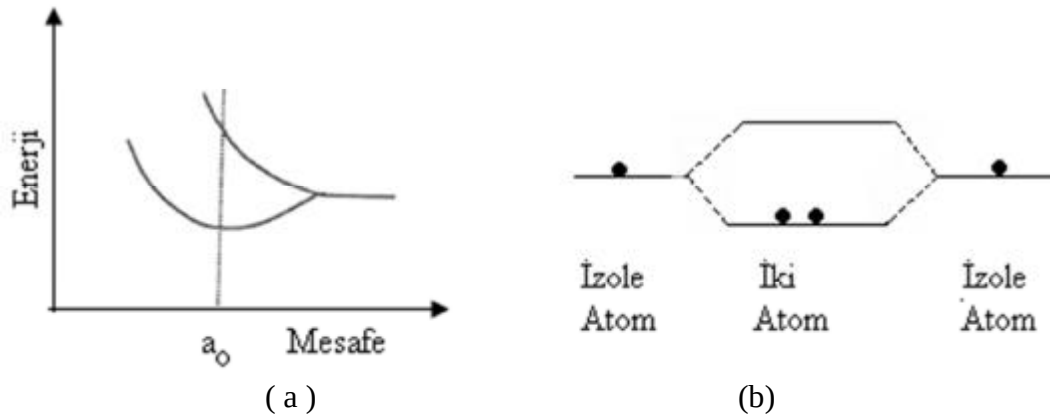
3.3.4. Enerji Kesme Değeri (E_{cut})

Ab initio kodlarında düzlem dalgalar baz setleri olarak kullanılır. Baz setlerinin boyutları, kinetik enerjiye olan katkının maksimum olduğu E_{cut} yani kesme enerjisiyle tanımlanır. Düzlem dalgalar periyodik katıların hesapları için idealdir. Hesaplamalarda sonsuz düzlem dalga setine bir sınırlama getirilir. Düzlem dalgaları bu şekilde sınırlamak, toplam enerji hesabında hataya yol açacaktır. Hatanın büyüklüğünü azaltmak için kesme enerjisinin değeri artırılır. Bu arttırma toplam enerji değeri yakınsayınca kadar yapılır. Toplam enerji değeri yakınsadığında kesme enerjisini artırmanın artık bir anlamı yoktur. Bu yakınsama değerindeki kesme enerjisi en uygun olanıdır.

E_{cut} yani kesme enerjisi değeri, DFT hesaplamalarının yapıldığı her yerde tanımlanması gereken bir parametredir. Kullanıcı tarafından herhangi bir bilgi verilmezse çoğu yazılım paketlerinde varsayılan değerler kullanılır. Bu yüzden kesme enerjisi için varsayılan değerleri dikkatsizce kabul etme durumu yaygındır. Bundan dolayı bu tez çalışmasındaki tüm hesaplamalarda ilk önce E_{cut} değeri belirlenmiştir.

3.4. Enerji Bantları

Atomlar birbirlerinden yeteri kadar (çok) uzakta durdukları zaman birer tecrit edilmiş atom olarak davranırlar. Ama atomlar birbirlerine yaklaşırlar ise son yörüngedeki (en dıştaki veya valans elektronları) elektronlar birbirleri ile etkileşmeye başlarlar. Bu etkileşim elektronların enerjilerini etkiler. Enerji seviyeleri atomlararasıdaki mesafenin fonksiyonu olarak grafiği çizilirse Şekil 3.1.(a) elde edilir.

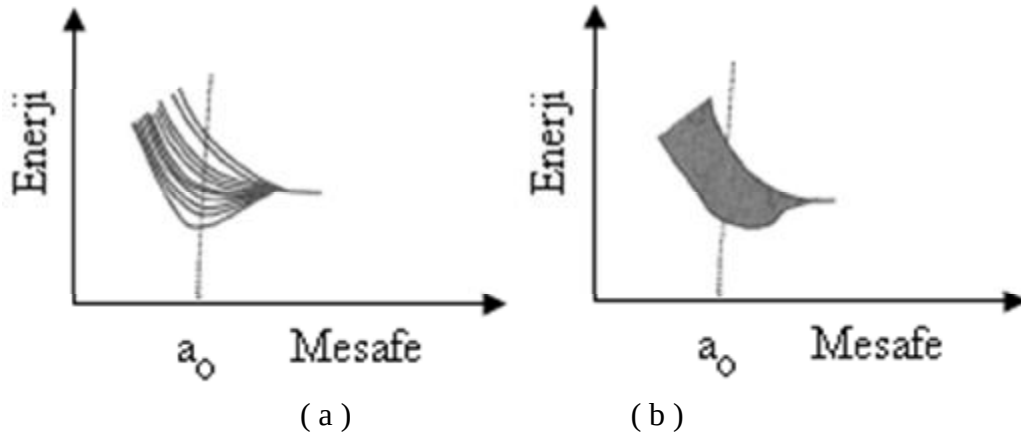


Şekil 3.1. (a) Komşu iki atomun en dışındaki birer elektronları için atomlararası mesafenin fonksiyonu olarak enerji seviyeleri, (b) Birbirine yaklaştırılmış iki atomun oluşturduğu sistemde, son elektronlar tecrit edilmiş atomlardan daha düşük enerji seviyesini işgal eder (Turton ve ark., 2007)

Şekil 3.1.(a)'dan da görülebileceği gibi a_0 denge konumunda iki enerji hali vardır. Bu enerjilerden biri tecrit edilmiş normal enerji seviyesinden daha aşağıda diğeri ise daha yukarıdadır. Bu enerji seviyeleri belli bir atoma ait değil, dikkate alınan atom çiftine aittir.

Her bir hal için izin verilen iki değer olduğundan dolayı elektronların her ikisi de Şekil 3.1.(b)'de gösterildiği gibi en düşük enerji seviyesini işgal edebilir. Zira elektronlar en düşük enerji seviyelerinde bulunma eğilimindedirler. Elektronlar en düşük enerji seviyelerinde bulunursa yüksek enerji seviyesi boş kalır. Bu durum işgal edilmiş ve boş enerji seviyeleri arasında kesin bir farkın olduğunu verir. Dolu olan seviyeye denk gelen enerji Fermi enerjisi, E_F , olarak isimlendirilir.

N atomun oluşturduğu sistemde Şekil 3.2.(a)'da gösterildiği gibi N tane ayrık enerji seviyeleri elde edilir. Mikroskopik kristallerde yaklaşık 10^{24} mertebesinde atom bulunur. Bu atomların enerji seviyelerinin kapladığı aralık birkaç eV'dur. Bundan dolayıdır ki komşu seviyeler arasındaki mesafe, yok denecek kadar küçülerek sürekli enerji bandı oluşur (Şekil 3.2.(b)). Benzer durumlar diğer yörünge elektronları için de geçerlidir. Diğer yörünge elektronları kendi çekirdeklerine daha yakın olduğundan dolayı etkileşme çok daha zayıf olur. Bu yüzden enerji bant aralıkları daha küçüktür.



Şekil 3.2. (a) N tane komşu atomun oluşturduğu sistemde atomların en dışındaki birer elektronları için atomlararası mesafenin fonksiyonu olarak enerji seviyeleri. (b). Çok büyük N değeri için enerji değerleri birbirine çok yakın olacağından dolayı izin verilen enerjilerin sürekli bandı görülmektedir (Turton ve ark., 2007)

3.4.1. Enerji Bant Hesaplamaları

Bir atom sonsuz sayıda enerji seviyesine sahiptir. Bunun gibi katılar da çok sayıda bantlarına sahiptirler. Katılarda “yasak” ve “izinli” enerji bantları bulunur. Yalıtkanlarda, elektronlar bantları tamamen doldurulmuşlardır. Bu dolu bantların üzerindeki bant ise tamamen boştur. Bu dolu ve boş bantlar arasında uzun yasak enerji aralığı (E_g) vardır. Fermi enerjisi (E_F) yasak enerji aralığında yer alır. Elektronun geçebileceği izinli bir enerji düzeyi olmadığından elektrik iletkenliği göstermezler. Metallerde ise E_F izinli bir bant içinde bulunur. Metallerde birçok izinli durum bulunur. Bu yüzden metaller elektrik iletkenliği gösterirler. Yarıiletken ve yalıtkanların bant yapısı aynıdır. Fakat yarıiletkenlerde yasak enerji aralığı küçüktür. Bu sebepten valans bandından iletim bandına elektron geçebilir. İletim bandında elektron için birçok izinli enerji seviyesi bulunduğundan yarıiletken elektrikçe iletken olur. Bir malzemenin bant yapısı,

- Elektronik iletkenlik ve renkler dâhil optik özellik,
- Elektronik özelliklerden kaynaklanan yapısal bozulmalar,
- Mekanik ve manyetik özellikler

gibi birçok özelliğin belirlenmesinde yardımcı olur. Bant yapılarının hesaplanması için çok sayıda yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları;

- Düzlem dalga metodu (plane wave, PW)
- Ortogonalize düzlem dalgalar metodu (OPW)
- Lineer genişletilmiş düzlem dalga metodu (LAPW)
- Atomik orbitallerin lineer bileşimi metodu (LCAO)
- Lineerleştirilmiş muffin tin orbital metodu (LMTO)
- Green fonksiyonuna dayalı metotlar
- Sıkı-bağ metodu (Tight-Binding) ve Hubbard modeli

şeklindedir.

3.4.2. Atomik Orbitallerin Lineer Bileşimi (LCAO) Metodu

SIESTA yazılımı, atomik orbitallerin lineer bileşimi yöntemini kullanır. Bu yöntemde atomların psödo-potansiyellerinin bilindiği, bu atomların örgü üzerine yerleştirildiği kabul edilir. Bu kabulden sonra, uygun “basis” fonksiyonlarının seçimi ile Schrödinger denkleminin çözümü yapılır. Schrödinger denkleminin çözümü için kullanılan metotlardan biri, yalıtılmış atomların öz fonksiyonlarını “basis” fonksiyonları olarak kullandığından, atomik orbitallerin lineer bileşimi (LCAO) adı verilmiştir.

Atomlar birbirinden yeteri kadar uzakta bulunduklarında, bu atomların elektronları birbiri ile zayıfça etkileşirler. Katıyı oluşturan atomların civarında dalga fonksiyonları yaklaşık değişmez kalırlar. Bütün enerji seviyeleri, Hamiltonyenin beklenen değerinin ekstremumları olarak elde edilebilir. Atomik orbital yaklaşımının lineer kombinasyonu yaklaşımında, Ψ ;

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}, l} b_l e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} a_l^{at}(\vec{r} - \vec{R}) \quad (3.23)$$

Eşiklikte geçen b_l 'ler bilinmeyen katsayıları, α_l^{at} 'ler ise atomik dalga fonksiyonlarını gösterir. Bu eşitlikteki dalga fonksiyonu, Bloch teoremini otomatik sağlayan bir fonksiyon üretir. b_l 'ler;

$$\langle Y | \hat{H} - e | Y \rangle \quad (3.24)$$

eşitliğini maksimum, edecek şekilde seçilerek eşitlik 3.23 yerine konulup ve b_l katsayılarına göre türevler sıfırlanır. Sonuçta bilinmeyeni b_l olan birçok denklem elde edilir. Örneğin 5 tane atomik dalga fonksiyonu ile çalışılıyorsa, 5 tane b_l bilinmeyenli denklem olacaktır. Bu 5×5 tane özdeğer probleminin ve her k değeri için 5 tane çözümün olduğu anlamına gelir. Çözümler de 5 tane banda karşılık gelir. Bir b ve bir atomik orbital (a^{at})'in olduğu farz edilerek s orbitali için, eşitlik.3.24'i hesaplanmak üzere,

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \varepsilon | \Psi \rangle &= \varepsilon \sum_{RR'} \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \frac{e^{i\vec{k}(\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2 \\ &= b^2 \varepsilon (1 + \sum_{\delta} \alpha e^{i\vec{k}\delta}) \end{aligned} \quad (3.25)$$

eşitliği yazılabilir. Buradaki α ;

$$\alpha = \sum_{\vec{d}} a^{at}(\vec{r}) a^{at}(\vec{r} + \vec{d}) \quad (3.26)$$

Atomik dalga fonksiyonları normalize olduğu halde dik yani ortogonal değildirler. Hamiltonyendeki U potansiyel potansiyel enerjisi, atomların psödo-potansiyellerinin toplamıdır. R her hangi bir örgü noktası civarındaki potansiyel, diğer örgü noktalarındaki psödo-potansiyellerden (U^a) gelen katkıyı da içerir. Bir takım işlemlerden sonra enerji için,

$$e = U + t \sum_{\vec{d}} \hat{a}_{\vec{d}} e^{i\vec{k}\vec{d}} \quad (3.27)$$

eşitliği elde edilebilir. Eşitlikte geçen U ifadesi, elektronu bir atomik konuma

yerleştirmek, t ise elektronu bir konumdan komşu konuma götürmek için gerekli olan enerji anlamına gelir.

3.5. Fonon Dispersiyon Eğrileri

Bir kristal örgüdeki atomlar denge konumları civarında titreşim hareketi yaparlar. Örgü titreşim dalgaları; kristallerin içinde yayılan esnek dalgalardır ve periyodik olarak devam ederler. Bu dalgalar enine, boyuna veya her ikisinin birleşimi şeklinde olabilir. Örgü titreşim dalgaları kuantumludur. Kuantumlanmış esnek dalgalara fonon denir (Aydoğan, 2011). Foton ise elektromanyetik titreşimlerin kuantum birimidir. Bir  rg  dalgasının sahip olduğu enerji $\hbar\omega$, momentum $\hbar k$ ile ifade edilir. Titreşimler ısı olarak uyarılmış fononlardır. Fononların enerjileri pozitif kabul edilir ve 0,1eV civarındadır. Fononların enerji düzeyleri,

$$e_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (3.28)$$

eşitliği ile verilir. $n = 0$ olması fononun olmadığı anlamına gelir. Fononlar Bose-Einstein istatistiğine uyduğundan aynı enerji seviyesinde sonsuz sayıda bulunabilirler. Fotonlar korunumlu, fononlar ise korunumlu değildirler. Fononlar korunumlu olmadıklarından çarpışmalarda yaratılabilir veya yok edilebilirler. Bu yüzden n herhangi bir değer alabilir ve zamanla değişebilir. Sıcaklık arttıkça fonon sayısı artar. Katılarda fononlar ısı iletiminden, elektriksel iletimden ve ısı sığasından sorumludurlar. Fononların karakteristikleri bilindiğinde belirli bir sıcaklıkta kristalin mekanik, dinamik ve termodinamik özellikleri tanımlanabilir. Örgü dinamiği dispersiyon bağıntısı; kuantum mekaniksel yaklaşım veya yarı-klasik yaklaşım ile bulunur. Bu çalışmada kuantum mekaniksel yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemde genelde sonlu farklar “finite differences” ve direkt metodu kullanılır. Fonon frekanslarını elde etmek için; PHONON paket programı direkt metodunu, SIESTA paket programının içerisindeki VIBRA programı “Sonlu farklar” yöntemini kullanır (Deligöz, 2007). Temel ilke metotlarda atomlara küçük yer değişirme yaptırılarak

öteki atomlar üzerindeki kuvvetler hesaplanır. Bu hesaplarda N atomdan oluşan sistemin $3N$ tane kuvvet sabiti matrisi oluşur. Bu kuvvet sabitleri atom-atom kuvvet sabiti değil, atomlararasıdaki kuvvetlerin süper hücre üzerinden toplamını temsil eder (Bayrakçı, 2006).

Fonon enerjileri veya ω frekansları k dalga vektörlerinin bir fonksiyonu olarak hesaplanır. ω ve k arasındaki bağıntıya dağınım (dispersiyon) bağıntısı denir. Bu bağıntı,

$$\omega = \omega_m(\vec{k}) \quad (3.29)$$

eşitliği ile ifade edilir. Denge konumunda bulunan atomların klasik hareket denkleminin çözülmesiyle hesaplanır. Brillouin bölgesindeki her bir k noktasının ω^2 için, $3n$ çözüme sahiptir ve $\omega_m^2(\vec{k})$ şeklinde gösterilir. Gösterimdeki $m = 1, 2, \dots, n$ olup $\omega_m^2(\vec{k})$ fonksiyonunun dalları olarak ifade edilir. Fonon dispersiyon eğrileri kristalin ters örgü uzayında seçilen, $[1 \ 0 \ 0]$, $[1 \ 1 \ 0]$, $[1 \ 1 \ 1]$ gibi belirli doğrultularında hesaplanır. Genellikle de THz, cm^{-1} , meV gibi birimi ile ifade edilir.

Örgü titreşimlerinde akustik ve optik olmak üzere iki tür kip vardır. Birim hücrede bir atom olursa sadece akustik kip elde edilir. Akustik kipler, ses dalgasının frekansını verirler. Ses dalgaları kristal içerisinde uzun dalga boyu sınırında yayılır. NaCl gibi kristal birden fazla atom içerirse optik kipler elde edilir. Optik kipler, $k \rightarrow 0$ giderken frekansı sıfırdan farklı olan kiplerdir. Optik kipler kızılötesi soğurmasında ve $k \rightarrow 0$ sınırında ışık saçılma deneylerinde gözlemlenir. n kristaldeki atom sayısı olmak üzere; $3n-3$ tane optik, 3 tane de akustik kip vardır. Mesela iki atomlu bir kristal için seçilen her k değerinde; 3 tane akustik, 3 tane de optik fonon frekanslarını olmak üzere 6 tane fonon frekans değeri bulunur. Böylece kristalde bulunan kiplerin sayısı $3n$ dir.

İki atomlu örgü titreşimlerinde; atomların birbirleriyle zıt etkileşimlerinden optik kip, birbirlerine paralel hareketlerinden akustik kipler meydana gelir. Genelde optik kiplerin enerjileri akustik kiplerin enerjilerinden daha büyük olur (Kaplan, 2010). Bir boyutlu, kütleleri m ve M olan iki atomlu, komşu atomlararası kuvvet

sabiti C , dalga vektörü k , aynı cins iki atom arasındaki mesafe a olan örgü için dispersiyon bağıntısı,

$$\omega^2 \approx C \frac{a(M+m)}{Mm} \pm \frac{C a(M+m)}{Mm} - \frac{k^2 a^2}{2(M+m)} \quad (3.30)$$

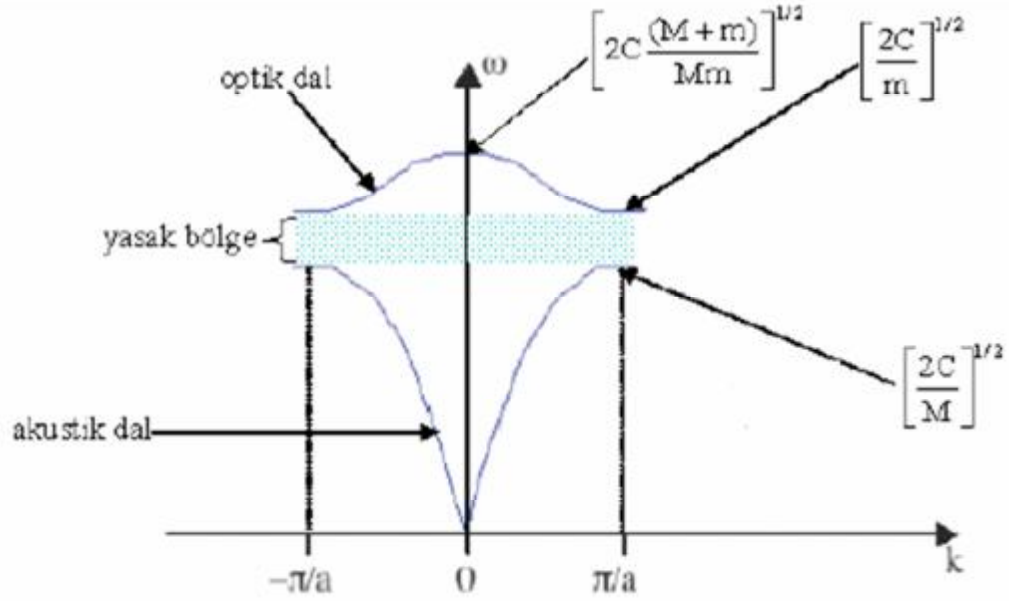
eşitliğin arasındaki işaretin “+” olması frekansı artırma eğiliminde olan optik kipe, eşitliğin arasındaki işaretin “-” olması frekansı azaltma eğiliminde olan akustik kipe karşılık gelir. $k \rightarrow 0$ giderken akustik ve optik kipler için

$$\omega^2 \approx \frac{2C(M+m)}{Mm} \quad (\text{optik}) \quad (3.31)$$

$$\omega^2 \approx \frac{C k^2 a^2}{2(M+m)} \quad (\text{akustik}) \quad (3.32)$$

eşitlikleri yazılabilir. Birinci Brillouin bölgesi sınırı ($k = \pm\pi/a$)’nda optik dal minimum, akustik dal maksimum olur.

Dispersiyon eğrisinin periyodu $k=2\pi/a$ ’dır. Bu aralıkta iki dal ve $2N$ tane titreşim kipi bulunur. Başka bir ifade ile iki farklı atom için iki dal oluşmuştur. Şekil 3.2.’den görülebileceği gibi iki dal arasında yayınının olmadığı bazı frekans bandı mevcuttur. Bu banda Yasak Bölge denir. Yasak bandın genişliği kütleler arasındaki farka bağlıdır. Buradaki durum $M > m$ olduğu kabul edilerek incelendi. Eğer her iki kütle eşit ($M = m$) olsaydı optik ve akustik dallar $2\pi/a$ ’da birleşerek dejenere durum oluştururlar. Küçük kütle sıfıra giderse optik dal yok olur ve tek atomlu örgüdeki değişime benzer. Tek atomlu örgüler sadece akustik dala sahiptirler. Eğer büyük kütle sonsuza giderse akustik dal yok olur ve optik dal sabit frekans gösteren bir hal alır (Aydoğan, 2011).



Şekil 3.3. Bir boyutlu, iki atomlu bir örgünün dispersiyon eğrisi (Kaplan, 2010)

3.5.1. Durum Yoğunluğu

Dalga vektörü bileşenlerinin izin verilen değerleri, uzayda bir örgü olarak temsil edilebilir. Bu tür uzay, k -uzayı olarak isimlendirilir. Örgü titreşimlerinin enerjisi, titreşim frekanslarının dağılımı üzerinden integral alınarak hesaplanır. Böylece,

$$E = \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} \right) g(\omega) d\omega \quad (3.33)$$

eşitliği yazılır. Eşitlikteki $g(\omega)$ durum yoğunluğunu gösterir. Durum yoğunluğu eğrisi (DOS, **D**ensity **O**f **S**tates); birinci Brillouin bölgesinde seçilen k dalga vektörlerinde bulunan frekans değerlerini gösterir. Durum yoğunluğu,

$$g(\omega) = g(k) \frac{dk}{d\omega} = \frac{V k^2}{2\pi^2} \frac{dk}{d\omega} \quad (3.34)$$

eşitliği ile tüm dallar üzerinden toplama yapılarak elde edilir. Bu eşitlikte düşük

sıcaklıklar yaklaşımı kullanılırsa, durum yoğunluğu için

$$g(w) = \frac{Vw^2}{2p^2} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \quad (3.35)$$

eşitliği yazılabilir. Burada v_L boyuna, v_T enine kiplerin ses hızlarıdır. Hesaplanan durum yoğunluğu enerji değerinde yerine yazılarak E hesaplanabilir. C ısı sığasını elde edebilmek için E 'nin T 'ye göre türevinin alınması gerekir. Bu durumda ısı sığası (C);

$$C = \frac{2Vp^2k_B}{15} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) T^3 \quad (3.36)$$

eşitliği yazılabilir. Yüksek sıcaklıklarda bu değer,

$$C = 3Nk_B \quad (3.37)$$

eşitliği ile verilir. Isı sığasına en çok katkı, katıların çoğunda örgü titreşimlerine verilen enerjiden kaynaklanır. Manyetik olmayan yalıtkanlarda ısı sığasına tek katkı örgü titreşimlerinden gelir. Diğer katkılar; manyetik malzemelerde manyetik düzenlenmeden, metallerde iletim elektronlarından gelir.

3.5.2. Hellmann Feynman Kuvveti

İyonik pozisyonlara göre toplam enerjinin birinci türevi, belirlenen durumlardaki iyonlara etki eden kuvveti verir. Böylece bir i iyonuna etkiyen kuvvet, takip eden eşitlik yardımı ile hesaplanabilir.

$$F_i = - \frac{\partial E_{tot}}{\partial R_i} \quad (3.38)$$

Eşitlik 3.38 'de yer alan R_i konumu gösterir. Hamiltonyen ifadesi kullanılarak 3.24 eşitliği

$$F_i = \frac{\Psi}{R_i} \langle Y | H | Y \rangle + \frac{\Psi E_{iyon}}{R_i} \quad (3.39)$$

olarak ifade edilebilir. Eşitlikte geçen E_{iyon} , iyonlar arasındaki etkileşim enerjisini Ψ ise, etkileşmeyen elektronların normalize olmuş dalga fonksiyonlarını gösterir. İyonların üzerindeki kuvvetlerin hesaplanabilmesi için elektron dağılımının durgun (relax) hale getirilmesi gerekir (Deligöz, 2007). PHONON programında kullanılacak olan Hellman Feynman kuvvetleri CASTEP, VASP, SIESTA ve WIEN2k yazılımı programlarının biriyle hesaplanabilir. Bu çalışmada Hellman Feynman kuvvet sabitleri VASP programıyla hesaplandı.

3.6. Elastik Sabitler

Katının önemli mekanik özellikleri elastik sabitine bağlıdır. Elastik sabitleri katıların birçok özelliklerinin anlaşılmasını sağlar. Kristalin mekaniksel ve dinamiksel davranışları hakkında bilgi verir. Elastik sabitleri, katının makroskobik mekaniksel özelliklerinin anlaşılmasında, malzeme tasarımında, katıdaki doğal kuvvetler, malzemenin sertlik ve kararlılığı, en yakın komşu atomları arasındaki bağ şiddetleri incelenmek istenildiğinde malzemenin elastik sabitlerinin hesaplanması gerekir.

Herhangi bir cisme uygulanan etki ortadan kalktığında cismin ilk durumuna geri dönebilme özelliğine esneklik, büyüklük ve şekilde meydana gelen değişiklikler bozulma, etki ortadan kalktığında cisim eski haline dönmediği bozulmalar plastik bozulma olarak adlandırılır. Uygulanan dış zorlanmaya kristalin gösterdiği tepki esneklik olarak ifade edilir.

Esneklik sınırı aşılmadan bir katının sıkıştırılması veya gerilmesi, katının yüzeyine uygulanan kuvvet ile orantılıdır. Birim alan başına uygulanan kuvvet, zor (stres) tensörü (σ) ile katının şeklinde oluşan değişim, zorlanma (strain) tensörü (ϵ)

ile ifade edilir. Zor ve zorlanma birbiri ile orantılıdır. Bu orantı kat sayısına esneklik sabiti (C) denir. Esnekliğin lineer (doğrusal) olduğu kabul edilirse,

$$\text{Esneklik sabiti(elastik modül)} = \frac{\text{Zor}}{\text{Zorlanma}} \quad (3.40)$$

Zor ve zorlanma tensörü arasındaki ilişki,

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (3.41)$$

şeklinde ifade edilir. Zor tensörü (σ_{ij})’nde bulunan birinci indis kuvvetin yönünü, ikinci indis ise uygulandığı yüzeyi gösterir (Deligöz, 2007). Zorun büyüklüğü kuvvetin yüzey alanına oranıdır. Zor tensörünün diagonal elemanları; pozitif ise numuneyi germe eğiliminde, negatif ise sıkıştırma eğiliminde olur. Negatif diagonal eleman basıncı temsil eder. Katıdaki deformasyonlar zorlanma matrisi ile temsil edilir. Malzeme zorlandığında $r' = r + u$ kadar hareket eder. Eşitlik 3.42.’de yer alan C ; elastik tensörü olup 81 bileşeni vardır. Ancak zor ve zorlanma tensörleri simetrik olduğundan $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk}$ yazılabilir. Böylece C ’nin bağımsız eleman sayısı 36 olur. Elastik deformasyon sırasında yapılan iş, “yol” dan bağımsız sadece zorlanmanın fonksiyonu olduğundan, $C_{ijkl} = C_{klij}$ yazılabilir. Bunun sonucunda C ’nin bağımsız eleman sayısı 21 olur. Bu elemanlar 6×6’lık “ C_{ij} ” matrisi şeklinde gösterilebilir.

Ortorombik kristal sisteminde üç eksenin her biri etrafında, 180° dönme altında elastik enerji değişmez kalır. Ortorombik kristal sisteminin elastik davranışı 9 tane elastik sabit ile karakterize edilir. Ortorombik yapıdaki kristal sınıfları için elastik katsayılar matrisi,

$$\begin{pmatrix} \sigma \\ \tau \end{pmatrix}_{ij} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon \\ \gamma \end{pmatrix} \quad (3.42)$$

şeklinde verilmiştir (Şimşek, 2011). Diğer yapıların elastik kat sayılar matrisi EK 1’te verilmiştir.

3.6.1. Kristal Sistemleri ve Yumuşaklık Kat Sayıları

Hook yasasına göre, izotropik bir tele tek eksenli bir σ germe zoru uygulanırsa, tel doğrultusunda boyuna ϵ zorlanması meydana gelir. Bu iki nicelik bir birine,

$$\epsilon = S \sigma \quad (3.43)$$

$$\sigma = C \epsilon \quad (3.44)$$

eşitlikleri ile bağlanır (Dikici, 1993). Burada S ve C birer sabittirler. C ’ye elastik, S ’ye ise yumuşaklık (compliance) sabit denmektedir. Eşitlik 3.43 ve 3.44’den,

$$C = \frac{1}{S} \quad (3.45)$$

olduğu görülür. Bu ise, sertlik ve yumuşaklık arasındaki zıtlığı açıkça ortaya koymaktadır. Bağımsız S_{ij} kat sayılarının sayısı, her bir kristal sistemi için verilen bağımsız C_{ij} ’lerin sayıları ile aynıdır. S_{ij} yani yumuşaklık kat sayıları matrisi, C_{ij} yani sertlik kat sayıları matrisleri ile yapı olarak aynıdır. Her iki matriste de aynı elamanlar sıfırdır. Bu iki matris arasındaki tek fark matris elamanlarının önüne gelen

çarpanlarda olabilir (Dikici, 1993). Örnek olarak hekzagonal ve kübik kristal sistemleri için yumuşaklık kat sayıları matrisleri EK 2’de verilmiştir.

3.6.2. Elastik Sabitlerin Hesaplanması

Katının önemli mekanik özellikleri esneklik sabitlerine bağlıdır. Günümüzde katıların çeşitli basınç ve sıcaklıklardaki elastik sabitleri temel ilke yöntemi ile hesaplanabilmektedir. Elastik sabitlerin hesaplanması için bir takım metotlar geliştirilmiştir. Bu metotlardan bir tanesi hacim korunumlu yöntemdir. Bu yöntemde; birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde kristale belirli ve küçük deformasyonlar uygulamaktır. Bileşiklerin elastik sabitlerinin hesaplanması için yapılan bu çalışmada, hacim korunumlu yöntem tercih edilmiştir. Aşağıda kullanılan yöntem kısaca açıklanmıştır. Zorlanma altında elastik enerji,

$$\Delta E = E_{top} - E_0 = \frac{V}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=6}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (3.46)$$

şeklinde tanımlanabilir (Deligöz, 2007). Eşitlikte geçen V: birim hücrenin deformasyona uğramamış durumdaki hacmini, C: elastik sabitler matrisini, ΔE ise $e = (e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$ zorlanmadan kaynaklanan enerji değişimini göstermektedir.

R; deformasyona uğramamış Bravais örgü matrisi, D; bozulmamış örgüdeki her Bravais örgü noktasını yeni pozisyona taşıyacak bozukluk (distortion) matrisi, R'; deformasyona uğramış yeni Bravais örgü matrisi olmak üzere,

$$R' = RD \quad (3.47)$$

ilişkisi vardır. I birim matris olmak üzere, deformasyon (D) ve zorlanma matrisi (ϵ) arasında,

$$e = D - I = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2e_1 & e_6 & e_5 \\ e_6 & 2e_2 & e_4 \\ e_5 & e_4 & 2e_3 \end{pmatrix} \quad (3.48)$$

ilişkisi vardır. Literatürde değişik zorlanma matrisleri olmakla birlikte ortorombik yapıların bazıları Çizelge 3.1., Çizelge 3.2. ve Çizelge 3.3.'de, diğer kübik ve tetragonal yapılar için olan matrisler ise EK 3'te verilmiştir. Bu çalışmada Beckstein ve arkadaşlarının önerdiği zorlanma matrisi kullanılmıştır.

Kristallerin mekaniksel kararlılığı için bir takım şartları sağlaması gerekir. Bu sınırlamalara Born kararlılık kriteri denilmektedir. Ortorombik yapılar için Born kararlılık kriterleri (Beckstein ve arkadaşları, 2001),

$$\begin{aligned} (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0, \quad (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}) > 0 \\ (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0, \quad (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 \\ C_{11} > 0, \quad C_{22} > 0, \quad C_{33} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{55} > 0, \quad C_{66} > 0 \end{aligned} \quad (3.49)$$

Ortorombik yapı için deformasyona uğramamış Bravais örgü matrisleri Çizelge 3.1.'de diğer yapılar için EK 4'de verilmiştir. Çizelge 3.2.'de verilen matrislerdeki γ 'ya 0,01, 0,02, 0,03, 0,04 gibi değerler verilerek D matrisi oluşturulur. R ve D matrislerinin çarpımından R' matrisi elde edilir. Birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde R' matrisi yardımı ile kristale belirli ve küçük bir deformasyon uygulanır. Bu deformasyon sonucunda enerjideki değişimin γ^2 'ye göre grafiği çizilerek doğrunun eğimi bulunur. Hesaplanan eğim yukarıda verilen eşitliklerde yerine konularak elastik sabitler hesaplanır.

Çizelge 3.1. Deformasyona uğramamış Bravais örgü matrisleri

Tanımlama	Örgü Parametreleri	Hacim	İlkel(Primitif) Vektör
Basit ortorombik örgü	a, b, c	$V = a b c$	$\mathbf{a} = (a, 0, 0)$ $\mathbf{b} = (0, b, 0)$ $\mathbf{c} = (0, 0, c)$
Yüzey-merkezli Ortorombik örgü (bcc)	a, b, c	$V = \frac{1}{2} a b c$	$\mathbf{a} = (\frac{1}{2} a, -\frac{1}{2} b, 0)$ $\mathbf{b} = (\frac{1}{2} a, +\frac{1}{2} b, 0)$ $\mathbf{c} = (0, 0, c)$

Çizelge 3.2. Ortorombik sistemlerin zorlanma tensör bileşenleri (Panda ve Ravi Chandran, 2006)

Matris	Deformasyon sonunda kristal yapı	Elastik sabit ile kat sayısı arasındaki ilişki
$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ c & 1 & 0 \\ e & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma \\ \tau \\ \tau \end{pmatrix}$	Ortorombik	$c_{11} = \frac{2M_2}{V}$
$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ c & 1+g & 0 \\ e & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma \\ \tau \\ \tau \end{pmatrix}$	Ortorombik	$c_{22} = \frac{2M_2}{V}$
$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ c & 1 & 0 \\ e & 0 & 1+g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma \\ \tau \\ \tau \end{pmatrix}$	Ortorombik	$c_{33} = \frac{2M_2}{V}$
$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ c & 1 & g \\ e & g & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma \\ \tau \\ \tau \end{pmatrix}$	Monoklinik	$c_{44} = \frac{2M_2}{V}$
$\begin{pmatrix} a & 0 & g \\ c & 1 & 0 \\ e & g & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma \\ \tau \\ \tau \end{pmatrix}$	Monoklinik	$c_{55} = \frac{2M_2}{V}$
$\begin{pmatrix} a & g & 0 \\ c & 1 & 0 \\ e & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma \\ \tau \\ \tau \end{pmatrix}$	Monoklinik	$c_{66} = \frac{2M_2}{V}$
$\begin{pmatrix} a+2g & 0 & 0 \\ c & 1-g & 0 \\ e & 0 & 1-g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma \\ \tau \\ \tau \end{pmatrix}$	Ortorombik	$4c_{11} - 4c_{12} - 4c_{13} + c_{22} + 2c_{23} + c_{33} = \frac{2M_2}{V}$
$\begin{pmatrix} a-g & 0 & 0 \\ c & 1+2g & 0 \\ e & 0 & 1-g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma \\ \tau \\ \tau \end{pmatrix}$	Ortorombik	$c_{11} - 4c_{12} + 2c_{13} + 4c_{22} - 4c_{23} + c_{33} = \frac{2M_2}{V}$
$\begin{pmatrix} a-g & 0 & 0 \\ c & 1-g & 0 \\ e & 0 & 1+2g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma \\ \tau \\ \tau \end{pmatrix}$	Ortorombik	$c_{11} + 2c_{12} - 4c_{13} + c_{22} - 4c_{23} + 4c_{33} = \frac{2M_2}{V}$

Çizelge 3.3. Ortorombik yapının dokuz elastik sabitlerini hesaplamak için kullanılan zorlanmalar (Beckstein ve arkadaşları, 2001)

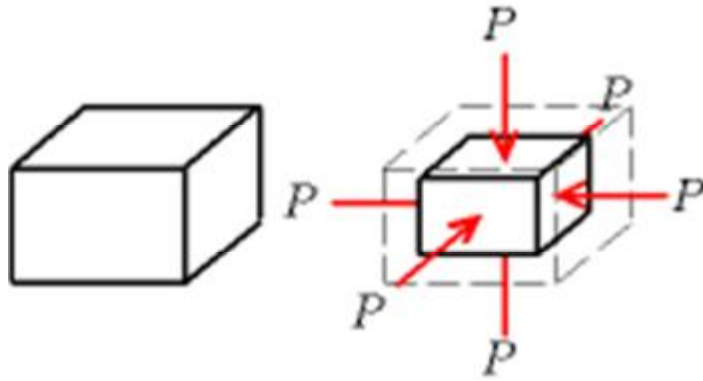
Zorlanma	Parametreler($e_i = 0$ listelenmedi)	$\Delta E/V$ karşı γ^2
1	$e_1 = g$	$\frac{1}{2}c_{11}g^2$
2	$e_2 = g$	$\frac{1}{2}c_{22}g^2$
3	$e_3 = g$	$\frac{1}{2}c_{33}g^2$
4	$e_1 = 2g, e_2 = -g, e_3 = -g$	$\frac{1}{2}(4c_{11} - 4c_{12} - 4c_{13} + c_{22} + 2c_{23} + c_{33})g^2$
5	$e_1 = -g, e_2 = 2g, e_3 = -g$	$\frac{1}{2}(c_{11} - 4c_{12} + 2c_{13} + 4c_{22} - 4c_{23} + c_{33})g^2$
6	$e_1 = -g, e_2 = -g, e_3 = 2g$	$\frac{1}{2}(c_{11} + 2c_{12} - 4c_{13} + c_{22} - 4c_{23} + 4c_{33})g^2$
7	$e_4 = g$	$\frac{1}{2}c_{44}g^2$
8	$e_5 = g$	$\frac{1}{2}c_{55}g^2$
9	$e_6 = g$	$\frac{1}{2}c_{66}g^2$

Çizelge 3.4. Ortorombik sistemlerin zorlanma tensör bileşenleri [$u = (1 - \gamma^2)^{-1/3}$] (Connétable ve Thomas, 2009)

e_1	e_2	e_3	e_4	e_5	e_6	$E(g)$
g	0	0	0	0	0	$V_0 C_{11} g^2 / 2$
0	g	0	0	0	0	$V_0 C_{22} g^2 / 2$
0	0	g	0	0	0	$V_0 C_{33} g^2 / 2$
0	0	0	$2g$	0	0	$2V_0 C_{44} g^2$
0	0	0	0	$2g$	0	$2V_0 C_{55} g^2$
0	0	0	0	0	$2g$	$2V_0 C_{66} g^2$
$u(1+g)-1$	$u(1-g)-1$	$u-1$	0	0	0	$V_0(C_{11} + C_{22} - 2C_{12})g^2 / 2$
$u(1+g)-1$	$u-1$	$u(1-g)-1$	0	0	0	$V_0(C_{11} + C_{33} - 2C_{13})g^2 / 2$
$u-1$	$u(1+g)-1$	$u(1-g)-1$	0	0	0	$V_0(C_{22} + C_{33} - 2C_{23})g^2 / 2$

3.7. Bulk Modülü

Bulk modülü, katıların veya sıvıların hacimlerindeki değişime karşı gösterdikleri direncin ölçüsüdür (Serway ve ark., 2008). Diğer bir ifade ile malzemeye dış basınç uygulandığında (Şekil 3.2.) malzemenin ne kadar sıkıştırılabileceğini yâda bir deformasyon oluşturmak için verilmesi gereken enerjinin büyüklüğünü gösterir. Malzemenin sertliği ile Bulk modülü doğrudan ilişkilidir. Bu yüzden hacmin basınç ile değişimi önemlidir (Sürücü, 2009).



Şekil 3.4. Katı düzgün bir basınç altında kaldığında, bu katının hacmi değişir ama şekli değişmez, aynı kalır (wikipedia.org, erişim zamanı 10.06.2013)

Hacim zoru, yüzeye dik F kuvvetinin büyüklüğünün yüzeyin A alanına oranıdır. Eğer bir cisim üzerindeki basınç $\Delta P = \Delta F / A$ kadar değişirse cisim ΔV hacim değişimine uğrar. Hacim zorlanması, hacimdeki ΔV değişiminin başlangıçtaki V_i hacmine bölünerek hesaplanır. Böylece,

$$\text{Bulk modülü} = \frac{\text{hacim zoru}}{\text{hacim zorlanması}} = \frac{F/A}{-\Delta V/V_i} = -\frac{\Delta P}{\Delta V/V_i} \quad (3.50)$$

Eşitlik 3.50 de eksi işareti bulk modülünün artı işaretli bir sayı olmasını sağlamak için eklenmiştir.

Bulk modülünün tersine, malzemenin sıkışabilme özelliği denir. Bulk modülü, doğrudan Murnaghan eşitliklerinden elde edilebileceği gibi elastik sabitler yardımıyla da hesaplanabilir. Ortorombik kristaller için bulk modülü (B),

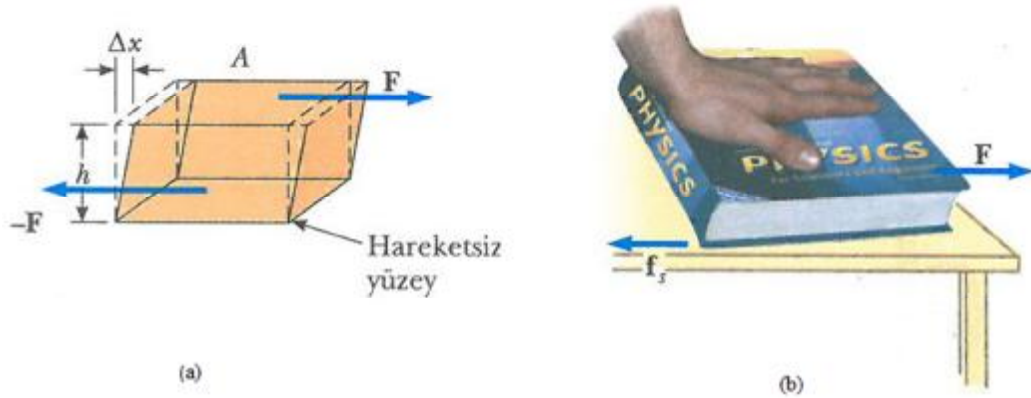
$$B_V = \frac{1}{9} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}] \quad 3.51-a$$

$$\frac{1}{B_R} = S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2[S_{12} + S_{13} + S_{23}] \quad 3.51-b$$

eşitlikleri ile hesaplanabilir. Katı ve sıvıların bulk modülü vardır.

3.8. Kayma (Shear) Modülü

Kayma modülü (kesme sabiti, makaslama modülü); katının atomik düzlemlerinin birbiri üzerinde kayması şeklinde ortaya çıkan harekete gösterilen direncin ölçüsüdür (Serway ve ark., 2008). Bir kitabın üstüne bastırarak itilmesi kesme zoru altındaki cisimlere iyi bir örnektir (Şekil 3.3.). Küçük yer değiştirmeler için bu bozulma sonucunda cismin hacmi değişmez.



Şekil 3.5. (a) Dikdörtgenler prizması şeklindeki bir kitabın paralel iki yüzüne zıt yönlü ama aynı büyüklükte iki kuvvet uygulandığında kitapta meydana gelen kesme bozulması, (b) kesme zoru altındaki kitap (Serway ve ark., 2008)

Kesme zoru, teğet F kuvvetinin yüzeyin alanına oranı yani F/A olarak tanımlanır. Kesilen yüzün uygulanan kuvvet doğrultusundaki yer değiştirmesi Δx , cismin yüksekliği h olmak üzere kesme zorlanması; $\Delta x/h$ olarak tanımlanır.

$$\text{Kesme modülü} = \text{kesme zoru/kesme zorlanması} = \frac{F / A}{Dx / h} \quad (3.52)$$

Bir malzemenin sertlik ölçüsünü belirleyen en önemli parametrelerden biri Kesme Modülüdür ve G ile gösterilir. Elastik sabitler yardımıyla kesme modülü (G),

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (3.53-a)$$

$$\frac{1}{G_R} = \frac{1}{15}[4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23})] \quad (3.53-b)$$

eşitliklerinden hesaplanabilir. Eşitliklerdeki “ V ” alt indisi Voigt, “ R ” alt indisi Reuss yaklaşımını, S yumuşaklık (compliance) matrisi, C elastik sabit matrisi göstermektedir. S ile C arasında,

$$S C = 1 \quad (3.54)$$

eşitliği vardır.

3.9. Hill Yaklaşımı ve Poisson Oranı

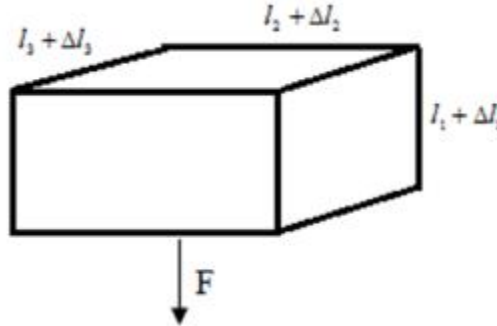
Atomik konumlar durulmadığı zaman Reuss ve Voigt yaklaşımları eşdeğer sonuçları üretir. Hill yaklaşımında; üst sınıra karşılık gelen Voigt ve alt sınıra karşılık gelen Reuss yaklaşımlarının ortalaması polikristallerin en iyi teorik elastik modülleri olarak düşünülür. Bu yaklaşım,

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (3.55)$$

$$B_H = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (3.55)$$

eşitlikleri ile ifade edilir (Connétable ve ark., 2009).

Bir tele zor uygulandığında; telin boyunda ve uygulanan kuvvete dik doğrultularda da değişimler meydana getirir. Şekil 3.4.'de gösterildiği gibi kenar uzunlukları l_1 , l_2 ve l_3 olan dikdörtgenler prizması düşünölsün.



Şekil 3.6. Dikdörtgenler prizmasında F kuvvetinin etkisi ile Δl_1 pozitif, Δl_2 ve Δl_3 negatif olur

Bu prizmanın l_1 doğrultusunda bir kuvvet uygulanırsa, bu kuvvetin dik doğrultularında yani l_2 ve l_3 kenarlarında da değişiklikler olur. Bu değişiklikler,

$$\frac{Dl_2}{l_2} = \frac{Dl_3}{l_3} = -\nu \frac{Dl_1}{l_1} \quad (3.57)$$

eşitliği ile ifade edilir. Buradaki ν Poisson oranı olarak isimlendirilir. Kısaca Poisson oranı serbest yanal yüzeye sahip bir numunenin, tek-yönlü (tek-eksenli) bir zor altında iken kesit çapındaki değişim olarak tanımlanır. Poisson oranı boyutsuzdur. Negatif işaretin anlamı uygulanan kuvvete dik doğrultularda meydana gelen değişiklik kuvvete paralel değişiklikle zıt yönlüdür. Yani uygulanan kuvvet l_1 boyunda uzamaya sebebiyet verirken l_2 ve l_3 boyunda kısaltmaya sebebiyet verir. Poisson oranı ν her zaman 0,5'den küçük değerler alır. Buda zor altında katının hacminin daima arttığını gösterir (Turton ve ark., 2007). Poisson oranı 0,5 değerine yaklaştıkça malzeme sıkıştırılamaz olur. -1 değerine yaklaştığında ise son derece sıkıştırılabilir olup, kesme gerilmeleri altında şekil değişikliğine karşı direnci aşırı artar (Deligöz, 2007). Eşitlik 3.55 ve 3.56 kullanılarak Poisson oranı ν

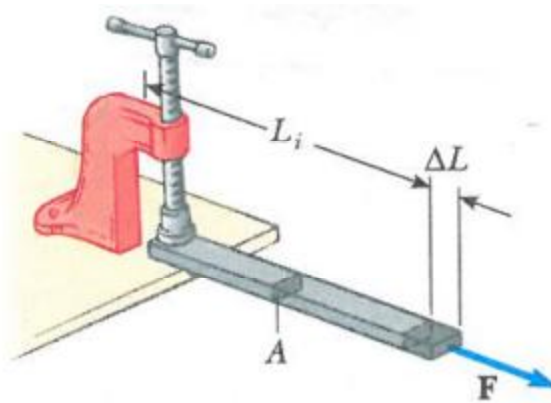
$$J_x = \frac{1}{2} \frac{\hat{e} B_x - (2/3) G_x}{\hat{e} B_x + (1/3) G_x} \hat{u} \quad (3.58)$$

eşitliği ile hesaplanabilir (Liu ve ark., 2011). Buradaki "X" Voigt, Reuss ve Hill yaklaşımını göstermektedir.

3.10. Young Modülü

Young modülü, katının uzunluğundaki değişime karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür. Malzemeye germe veya sıkıştırma kuvveti uygulandığında oluşan zor / zorlanma oranı Young modülü olarak tanımlanır. Örneğin bir çubuk boyunca kesitine dik olacak şekilde bir F dış kuvveti uygulandığında (Şekil 3.5.) yani çubuk çekildiğinde, çubuğun içindeki kuvvetler çubuğun uzunluk değişimine karşı koymaya çalışırlar. Kuvvet ortadan kaldırıldığında çubuk tekrar dengeye ulaşır.

Denge durumunda dış kuvvet iç kuvvet ile dengelenmiş, çubuğun boyu L_i 'den daha büyük bir değere ulaşmış olur. Bu durumda çubuğun zor etkisinde olduğu söylenir. F dış kuvvet büyüklüğünün A kesit alanına oranı gerilme zoru olarak adlandırılır.



Şekil 3.7. Bir ucundan F kuvveti ile çekilen çubukta ΔL kadar uzama olur (Serway ve ark., 2008)

Çubuğun uzunluğundaki ΔL değişiminin ilk uzunluk (L_i)'a oranı gerilme zorlanması olarak isimlendirilir. Bu durumda,

$$\text{Young modülü} = \text{gerilme zoru/gerilme zorlanması} = \frac{F / A}{\Delta L / L_i} \quad (3.59)$$

Young modülü (E , bazı kaynaklarda Y); elastik sabitler yardımıyla

$$E_x = \frac{9B_x G_x}{G_x + 3B_x} \quad (3.60)$$

eşitliği ile hesaplanabilir (Liu ve ark., 2011). Buradaki "X" Voigt, Reuss ve Hill yaklaşımını göstermektedir.

Zorlanma boyutsuz olduğundan, Young modülü birim alan başına kuvvet birimine sahip olur. Bir cisim kalıcı olarak bozulana kadar o cisme uygulanabilen en büyük zora esneklik sınırı denir.

3.11. Zener Anizotropi Faktörü

Bir katının elastik bölgedeki özellikleri, Young modülü (E), Poisson oranı (ν), burulma modülü (G) ve bulk modülü (B) olmak üzere dört büyüklük ile karakterize edilebilir. Eğer katı her yönde aynı özelliği gösteren yani izotropik ise bu modüller arasındaki ilişki,

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad B = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \quad (3.61)$$

eşitliği ile verilir (Turton ve ark., 2007). Aslında tüm kristaller elastik anizotropik olarak bilinirler. Böyle bir anizotropik davranışın tanımı kristal fiziğinde olduğu kadar uygulama biliminde de çok önemlidir. Zener anizotropi faktörü (A) elastik anizotropikliğin bir ölçüsüdür. Malzeme elastik izotropik ise A 'nın değeri 1, değilse birden farklıdır. Anizotropi faktörleri,

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad \{100\} \text{ düzlemi için} \quad (3.62)$$

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \quad \{010\} \text{ düzlemi için} \quad (3.63)$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}} \quad \{001\} \text{ düzlemi için} \quad (3.64)$$

eşitlikleri ile verilir. İzotropik kristallerde A_1 , A_2 ve A_3 faktörlerinin aynı olması gerekir. Chung ve Buessem kübik olmayan sistemler için elastik anizotropi oranının farklı bir ifadesini

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \times 100 \quad A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \times 100 \quad (3.65)$$

sundular (Connétable ve ark., 2009). Bu ifadelerde “% 0” elastik izotropiyi, “% 100” elastik anizotropiyi gösterir. Elastik sabitlerin yardımı ile aşağıdaki eşitlikler kullanılarak eksenler boyunca Lineer sıkıştırılabilirlikler de hesaplanabilir (Özışık H., 2011).

$$b_x = S_{11} + S_{12} + S_{13} \quad b_y = S_{12} + S_{22} + S_{23} \quad b_z = S_{13} + S_{23} + S_{33} \quad (3.66)$$

3.12. Debye Sıcaklığı

Her katı ve element için Debye sıcaklığı farklıdır. Başka bir ifade ile Debye sıcaklığı karakteristik bir parametredir. Bu sıcaklık bütün fononların uyarıldığı sıcaklığa karşılık gelir. Bundan dolayı Debye sıcaklığından sonra ısı sığası değişmeden kalır. Bir malzeme için maksimum frekans sabit olduğundan bu sabit frekans Debye sıcaklığını tanımlar. Ses hızı yoğun ortamlarda azaldığından bir katıdaki atomlar ağırlaştıkça Debye sıcaklığı azalır. Ayrıca Debye sıcaklığı kristalin

bağları hakkında da bilgi verir. Kuvvetli bağlar ile bağlanan katıların Debye sıcaklıkları da büyük olacaktır. Bu yüzden Debye sıcaklığı maddenin sertliği ile de ilişkilidir. Katının pek çok fiziksel özelliği Debye sıcaklığının altında ve üstünde değişir (Aydoğan, 2011).

Debye sıcaklığı; katıların yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerini ayırır. Öz ısı, elastik sabit ve erime sıcaklığı ile ilişkisi vardır. Eğer $T > \theta_D$ ise bütün kipler $k_B T$ enerjisine sahiptir. Eğer $T < \theta_D$ ise yüksek frekans kiplerinin donduğu söylenir (Christman, 1998). Yani fononların dalga boyları; Debye sıcaklığının üzerinde küçük, altında ise büyüktür. Titreşimsel uyarılma düşük sıcaklıklarda sadece akustik titreşimlerden oluşur. Düşük sıcaklıklarda Debye sıcaklığı elastik sabitlerden yararlanılarak hesaplanabilir (Ünlü, 2008). Takip eden eşitliği kullanarak ortalama ses hızı (v_m)'dan Debye sıcaklığı (θ_D) Kelvin birimi cinsinden tahmin edilebilir.

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3}{4\pi V_a} \right)^{1/3} v_m \quad (3.67)$$

Burada h : Planck, k_B : Boltzmann sabiti, V_a : Zor uygulanmadan önceki birim atom başına hacim ve v_m ortalama ses hızıdır. Polikristal sistemlerde ortalama ses hızı (v_m),

$$v_m = \left[(2/v_s^3 + 1/v_l^3) / 3 \right]^{1/3} \quad (3.68)$$

Buradaki v_s enine (shear) ses hızı ve v_l boyuna (longitudinal) ses hızlarıdır. Bulk ve Shear modülüne ilişkilendirilerek,

$$v_l = \sqrt{(B_X + 4G_X / 3) / \rho} \quad v_s = \sqrt{G_X / \rho} \quad (3.69)$$

eşitliği ile hesaplanabilir (Liu ve ark., 2011). Buradaki "X" Voigt, Reuss ve Hill yaklaşımını göstermektedir. Bu eşitlikteki ρ yoğunluk,

$$r = \frac{(m_a + m_b)z}{N_A V} \quad (3.70)$$

eşitliği ile verilir. Eşitlikteki m_a ve m_b elementlerin moleküler ağırlığı, z değerlik sayısı, N_A Avogadro sayısı ve V hacimdir.

3.13. Born Etkin Yükler

Born etkin yükler, makroskobik elektrik alan sıfır olduğunda polarizasyondaki değişimin ölçüsü veya örgü titreşimleri ile elektrik alan arasındaki çiftlenimi gösteren nicelik olarak adlandırılırlar. Boyuna ve enine optik fonon kipleri ile çekirdek arasındaki uzun erimli Coulomb etkileşiminin genliğini etkilediği için yalıtkan kristallerin örgü dinamiğinde önemli rol oynar (Martin, 2004). Bu yüzden çalışmalarda önemli bir nicelik olarak dikkate alınır. Born etkin yükü Z^* , iyonik yer değiştirmelerden dolayı elektronik polarizasyondaki değişimin bir ölçüsüdür. Genelde kristallerdeki fonon özelliklerin çalışılması amacıyla hesaplanmaktadır. Teorik olarak temel ilke metoduyla hesaplanabilmektedir. Born etkin yük tensörü aşağıdaki gibi tanımlanabilir (Şimşek, 2011).

$$Z_{\kappa,\alpha\beta}^* = \Omega_0 \left. \frac{\partial P_\beta}{\partial \tau_{\kappa\alpha}} \right|_{\varepsilon=0} \quad (3.86)$$

$$Z_{\kappa,\alpha\beta}^* = - \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \varepsilon_\beta \partial \tau_{\kappa\alpha}} = \left. \frac{\partial F_{\kappa,\alpha}}{\partial \varepsilon_\beta} \right|_{\tau_{\kappa\alpha}=0} \quad (3.87)$$

Yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi (DFPT) ve lineer tepki (linear response) metodu ile kuvvet sabitleri (fononlar), Born etkin yük tensörü, durgun dielektrik tensör, iç zorlanma tensörü ve piezoelektrik tensör hesaplanabilir (Özışık, 2011). Bu çalışmada Born etkin yükleri üç yazılım ile hesaplanmıştır.

3.14. Termodinamik Özellikler

Bilindiği gibi temel ilke yöntemi malzemelerin $T = 0$ K'de temel durum özelliklerinin hesaplamasını yapar. Kristallerin sonlu sıcaklıkta termodinamik, mekanik, akustik, dinamik ve spektroskopik özellikleri fononlar yardımıyla ayrıntılı olarak belirlenebilir. Kristallerin termodinamik fonksiyonları fonon karakteristik bilgilerilerinden oluşturulabilir. Harmonik (harmonic) yaklaşım termodinamik özellikleri basınç ve sıcaklığa bağımlı olarak belirleyebilir. Harmonik yaklaşımı uygulamak için takip edilecek işlemler (Parlinski, 2007):

1. $F(T, V)$ Helmholtz serbest enerji, birim hücrenin hacminde (V) hesaplanır.
2. Helmholtz serbest enerjisine PV eklenerek Gibbs serbest enerji $G(T, P) = F(T, V) + PV$ oluşturulur.
3. Sabitleştirilmiş bir P basıncı için $G(T, P)$ 'nin yerel minimumu verilen T sıcaklığında kararlı durumlardan hesaplanır. Sabitleştirilmiş P basıncı için $G(T, P)$ 'nin bu minimumları, Gibbs serbest enerjisinin sıcaklık bağımlılık eğrisi gibi ifade edilebilir. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Gibbs serbest enerji azalmasına önemli katkı fonon serbest enerji teriminden kaynaklandığına dikkat edilmelidir.
4. Belirli bir T sıcaklık ve P basınçta düşük Gibbs serbest enerji durumu kararlı fazı göstermektedir. Farklı yapıları temsil eden iki eğrinin bir geçiş noktası belirttiği T_c sıcaklığı ve P_c basıncı ile birinci dereceden bir faz geçişini ifade eder. Kritik sıcaklık ve basıncın (T_c, P_c) birleştirildiği $P - T$ faz diyagramları yarı-harmonik yaklaşımla oluşturulur.

Helmholtz serbest enerjisi, kristalin temel durum enerjisi $E(V)$ ile örgü titreşiminin enerjilerinin $F_{\text{titreşim}}(T, V)$ toplamıdır: $F(T, V) = F_{\text{titreşim}}(T, V) + E(V)$. Örgü titreşim serbest enerjisine gelen katkılar: $F_{\text{titreşim}}(T, V) = U(T, V) - TS(T, V)$, burada $U(T, V)$, $T = 0$ K'deki örgü titreşimlerinin iç enerjisidir ve $S(T, V)$ ise entropidir.

Fonon serbest enerji ifadesi hesaplamalarında sıcaklık terimi hesaba katılır. Yarı-harmonik yaklaşımla tüm kristallerin birim hücrelerindeki fononlardan (fonon

DOS) yararlanarak sıcaklığa bağlı olarak örgü titreşiminin iç enerjisi (U), serbest enerjisi (F), entropisi (S) ve sabit hacimde ısı kapasitesi (C_v) aşağıdaki ifadelerden hesaplanabilir (Parlinski, 2007).

$$U = \frac{1}{2} r \int_0^\infty d\omega g(\omega) (\hbar \omega) \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \quad (3.88)$$

$$F = r k_B T \int_0^\infty d\omega g(\omega) \ln \left(2 \sinh \left[\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right] \right) \quad (3.89)$$

$$S = r k_B \int_0^\infty d\omega g(\omega) \left\{ \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \left[\coth \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) - 1 \right] - \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \right] \right\} \quad (3.90)$$

$$C_v = r k_B \int_0^\infty d\omega g(\omega) \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)}{\left[\exp \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) - 1 \right]^2} \quad (3.91)$$

Burada r ilkel birim hücrenin serbestlik derecesi, $\omega = \omega(V)$ fonon frekanslarının hacme bağımlı olduğunu gösterir. $g(\omega)$ toplam fonon DOS'larını ifade eder. $\hbar$ Planck sabiti, k_B Boltzmann sabiti ve T sıcaklık olup, Kelvin birimiyle ifade edilir. Katıların örgü ısı sığası düşük sıcaklıklarda T^3 ile değişir; bu, çoğu kez Debye T^3 yasası olarak alınır. Yüksek sıcaklıklarda katılar için $C_v \approx 3R$ 'dir (mol başına). Burada R gaz sabitidir. Bu sonuç Dulong-Petit yasası olarak bilinir.

3.15. SIESTA

SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms), katı ve moleküllerin, temel ilke ve moleküler dinamik yöntemleri kullanarak elektronik yapı, elastik sabit, örgü titreşimi, optik özellik, vb. hesaplamalarını yapabilen bilgisayar yazılım programıdır. SIESTA yazılımının doğruluk ve geniş alana uyumlu olması çok önemli bir özelliğidir. SIESTA yazılımı akademisyenler için açık kaynaktır. Fizik ve kimya gibi doğa bilimlerin dışında mühendislik, biyoloji ve yer bilimi araştırmacıları tarafından kullanılan oldukça popüler bir yazılım

olmuştur. Program, LDA veya GGA yaklaşımında bir sistem için, toplam ve kısmi enerjiler, bant yapısı, durum yoğunluğu, atomik kuvvet, stres, yük yoğunluğu, elektrik dipol moment, Mullikan popülasyonu gibi hesaplamalar yapılabilir. SIESTA ile basınca ve sıcaklığa bağlı moleküler dinamik hesaplamaları da yapılabilir.

Bir atomun elektronları değerlik ve kor elektronları olmak üzere ikiye ayrılır. Genelde atomun son yörüngesinde bulunan elektronlar değerlik elektronları olarak isimlendirilir. Bulundukları yörüngeler tam dolu değildir. Kor elektronların bulunduğu tüm yörüngeler tam doludurlar. Bu yüzden malzemenin özelliklerini değerlik elektronları belirler. Hesaplamalarda iyonik potansiyelin ve kor elektronların etkisinin bileşimi psödo-potansiyeller tarafından temsil edilir.

Bileşiği meydana getiren her element için psödo-potansiyel, SIESTA paketi içerisinde yer alan Atom Programı kullanılarak oluşturulur. Atom Programı, Troullier-Martins tipi psödo-potansiyel kullanılır ve farklı değiş tokuş fonksiyonları, rölativistik ya da rölativistik olmayan durumlar için potansiyel oluşturma imkânı verir.

SIESTA hesaplamalarda kullanılan atomik konumlar, örgü sabitleri gibi temel ilke simülasyonlarının şartları *fdf* uzantılı giriş (input) dosyasından okunur.

3.16. PHONON

PHONON (PHONON Software) programı, kuantum mekaniksel yöntemler kullanarak fonon spektrumunu ve termodinamik özellikleri hesaplayan bir bilgisayar programıdır. PHONON programı kristalin fonon spektrumunu, fonon dispersiyon eğrilerini kuvvet sabitleri yolu ile ya da temel ilke programları ile hesaplanan Hellman – Feynman kuvvetleri kullanarak hesaplama yapar. İlk önce VASP, WIEN2k, SIESTA veya CASTEP gibi temel ilke kod ile süper hücre optimize edilerek Hellman-Feynman kuvvetleri hesaplanır. Bu çalışmada VASP yazılımı ile elde edilen Hellman–Feynman kuvvetleri kullanılmıştır. PHONON yazılımı, fonon spektrumunu hesaplayabildiği gibi termodinamik fonksiyonu (iç enerjiyi, entropiyi, ısı kapasitesi ve serbest enerji) da hesaplayabilir. Ayrıca yer değiştirmelerin karelerinin ortalamasını temsil eden Debye-Waller çarpanlarını, koherent nötron

saçılmasının yapı faktörünü vs. de hesaplayabilir (Deligöz, 2007).

3.17. ABINIT

Materyal özelliklerini temel ilke yöntemi kullanarak hesaplayan bilgisayar programıdır. Programın serbest yazılım lisansı altında dağıtımını sağlamak amacı ile ABINIT yazılım projesi 1997 yılında başlanmıştır. Halka açık kullanılabilir versiyonu 2000 yılının aralık ayında yayımlandı. Bu tarihten sonra ABINIT yazılımının geliştiricisi ve kullanıcısı hızla artmıştır.

ABINIT yazılımı ile yalıtkan ve yarıiletken malzemelerin örgü parametreleri, atomların konumları, elastik, fonon, dielektrik ve piezoelektrik özellikleri, lineer ve lineer olmayan optik, manyetik, termodinamik özellikler, entropi, serbest enerji, özısı, elektronik yapı vs. hesaplamalar yapılabilir. ABINIT'in ana programı DFT'ye dayanmaktadır (Şimşek, 2011).

ABINIT için yardımcı **mrgddb**, **anaddb**, **aim**, **conducti**, **optics**, **mrgscr**, ve **cut3d** paket programlar da vardır. **mrgddb** ve **anaddb** tam fonon bant yapıları, termodinamik fonksiyonlar, piezoelektrik özelliklere, süperiletken vs. özellikleri üretmek için kullanılır. **cut3d** ABINIT tarafından üretilen işlem sonrası üç boyutlu yoğunluk veya potansiyel dosyaları için kullanılabilir. **aim**, ABINIT tarafından oluşturulan üç boyutlu yoğunluk dosyalarının son işlemcisidir. **Conducti**, frekans-bağımlı optik iletkenliği hesaplamaya izin verir.

3.18. VASP

VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) temel ilke yöntemiyle elektronik yapı hesabı, moleküler dinamik, atomik ölçekleme ile malzeme modelleme gibi bir takım hesaplamaları yapan bir bilgisayar yazılım paketidir. DFT'de Kohn-Sham eşitliklerini yâda Hartree-Fock yaklaşımında Roothaan eşitliklerini çözerek Schrödinger eşitliği için yaklaşık çözüm hesaplar. DFT ile Hartree-Fock yaklaşımı karışımı ile elde edilen fonksiyonellerde çok iyi uygulanabilir. Birçok pertürbasyon teorisine ve Green fonksiyon metoduna VASP'da

ulaşılabilir.

Elektronik yük yoğunluğu ve yerel potansiyeller gibi temel nicelikler düzlem dalga baz setlerinde ifade edilir. Elektron ve iyonlar arasındaki etkileşimler hacim korunumu (norm-conserving), psödo-potansiyel veya projektör-genişletilmiş-dalga yöntemi (PAW, projector-augmented-wave method) kullanılarak tanımlanır.

VASP yazılımı ile yapılabilecekler;

Fonksiyoneller: LDA, GGAs, metaGGAs, Hartree-Fock, Hartree-Fock/DFT hybrids

Dinamikler: Born-Oppenheimer moleküler dinamik, Quasi-Newton veya sönümlü moleküler dinamik, Dürtülü (Nudged) elastik bant metodu, dimer yöntemi tırmanma

Elektrik alanlar için doğrusal tepki: Statik dielektrik özellikler, Born etkin yük tensörü, piezoelektrik tensörler

Optik özellikler: Bağımsız parçacık yaklaşım frekans bağımlı dielektrik tensör, RPA ve TD-DFT frekans bağımlı tensörleri, TD-DFT ve TD-Hartree-Fock için Cassida eşitlikleri

Green fonksiyonu yöntemleri: GW quasiparticles, RPA da ACFDT toplam enerji

Manyetizma: Collinear ve non-collinear, Spin-orbital eşleşme, kısıtlı manyetik moment yaklaşımı (Constrained magnetic moments approach)

İyonik değiştirmelere doğrusal tepki: Fononlar, elastik sabitler, strain tensorleri

Berry fazlar: Makroskopik polarizasyon, sonlu elektrik alanlar

Birçok pertürbasyon teorisi :2.dereceden Møller-Plesset perturbasyon teorisi

3.19. PAW (Projector Augmented Wave method)

VASP, PAW (Blöchl, 1994; Kresse ve Joubert, 1999) metodu yâda ultra-soft psödo-potansiyel kullanır. PAW, temel ilke ile elektronik yapı hesaplamalarında kullanılan bir tekniktir. Bu psödo-potansiyel ve doğrusal genişletilmiş-düzlem-dalga yöntemlerinin genelleştirilmesi ile elde edilir. Periyodik tablodaki tüm elementlerin PAW potansiyelleri vardır. 1.sıra elementlerin haricindeki tüm PAW potansiyelleri yaklaşık 250 eV enerji kesiliminde üretilmiştir. Bazı elementler için birkaç PAW versiyonu vardır ([http:// cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/PAW_potentials.html](http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/PAW_potentials.html)).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Hesaplama Metodu

Bu tez çalışmasında, feroelektrik SbSI (FE-SbSI), paraelektrik SbSI, SbSeI ve SbTeI kristallerinin 0 K sıcaklığında elektronik bant yapısı, parçalı (PDOS) ve toplam durum yoğunlukları (DOS), elastik sabitleri, Born etkin yükü ve optik dielektrik sabitleri psödo-potansiyel yöntemle GGA ve/veya LDA yaklaşımı kullanılarak yoğunluk fonksiyoneli teorisi çatısı altında üç değişik bilgisayar yazılım programıyla (VASP, SIESTA ve ABINIT) hesaplandı. Fonon dispersiyon eğrileri, fonon durum yoğunluğu ve termodinamik özellikler ise PHONON programı kullanarak hesaplamalar yapıldı.

Brillouin bölgesinde özel k noktalarının üretimi için Monkhorst-Pack yöntemi kullanıldı. Üç değişik yazılım programında Sb atomu için $5s^2 p^3$, S atomu için $3s^2 p^4$, Se atomu için $4s^2 p^3$, Te atomu için $5s^2 p^4$ ve I atomu için ise $5s^2 p^5$ elektronları gerçek valans elektronları olarak alındı. Hesaplamalarda elektron-elektron etkileşiminde değiş tokuş-korelasyon terimi için LDA yaklaşımı çerçevesinde Ceperley-Alder (CA) ve GGA yaklaşımı için ise Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) tipi fonksiyonel kullanıldı.

ABINIT yazılımıyla yapılan hesaplamalarda değiş tokuş-korelasyon etkileri GGA yaklaşımı için Fritz-Haber-Institute (FHI) ve LDA-FHI altında psödo-potansiyel yöntemi kullanılmıştır. Elektronik dalga fonksiyonları için düzlem dalga baz setleri kullanıldı. ABINIT yazılımı ile yapılan hesaplamalarda kullanılan dalgaların kinetik enerji kesme (ecut) değeri Çizelge 4.1.'de verilmiştir. k -noktaları için $5 \times 4 \times 10$ örgü ağı seçilmiştir.

Çizelge 4.1. ABINIT yazılımı ile yapılan hesaplamalarda kullanılan kesim enerjisi değerleri (Değerler Hartree birimiyle verilmiştir)

Kristal	GGA	LDA
FE-SbSI	50	52
SbSI	50	34
SbSeI	42	40
SbTeI	40	46

SIESTA yazılımı ile yapılacak hesaplamalarda kullanılacak olan PAO.EnergyShift, MeshCutoff ve kgrid'e değişik değerler verilerek enerji minimizasyonu yapıldı. Enerji minimizasyonu ile elde edilen optimize değerler Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Moleküler dinamik (MD.TypeOfRun) olarak Broyden algoritması tercih edilmiştir. SIESTA ile yapılan tüm hesaplamalarda Çizelge 4.2.'de verilen değerler kullanılmıştır.

Çizelge 4.2. SIESTA yazılımı ile yapılan hesaplamalarda kullanılan optimize edilmiş parametreler

Kristal	Parametre	GGA	LDA
FE-SbSI	PAO.EnergyShift	200 meV	310 meV
	MeshCutoff	360 Ry	360 Ry
	kgrid	5×4×10	5×4×10
SbSI	PAO.EnergyShift	200 meV	310 meV
	MeshCutoff	400 Ry	420 Ry
	kgrid	5×4×10	5×4×10
SbSeI	PAO.EnergyShift	220 meV	200 meV
	MeshCutoff	550 Ry	350 Ry
	kgrid	4×4×10	4×4×10
SbTeI	PAO.EnergyShift	205 meV	200 meV
	MeshCutoff	380 Ry	370 Ry
	kgrid	5×4×10	5×4×10

VASP programıyla yapılan hesaplamalarda elektron-iyon etkileşimi için PAW düzlem dalga metodu kullanıldı. PAW-LDA yaklaşımı kullanılarak yapılan optimize ECUT ve Monkhorst-Pack örgü ağı değerleri Çizelge 4.3.'de verilmiştir. Kristaller için yapılan tüm hesaplamalarda enerji yakınsama kriteri olarak elektronik iterasyon için 10^{-10} ve iyonik iterasyon ise 10^{-8} olarak alındı. Geometrik optimizasyon işleminde ISIF = 3 alınarak başlangıç simetrisi işlem boyunca korunmuştur.

Çizelge 4.3. VASP yazılımı ile yapılan hesaplamalarda kullanılan optimize edilmiş parametreler

Kristal	ECUT(eV)	Monkhorst-Pack
FE-SbSI	600	5×4×10
SbSI	550	5×4×10
SbSeI	500	5×4×10
SbTeI	500	5×4×10

Örgü dinamiğinin temel problemi kristaldeki titreşimin kiplerini bulmaktır. Başka bir deyişle örgü dinamiği fonon enerjilerini veya frekanslarını (ω) dalga vektörlerinin (k) bir fonksiyonu olarak hesaplar (Parlinski ve ark. 1997). Örgü titreşiminin kiplerini PHONON yazılımı kullanarak hesaplandı. PHONON yazılım programı direk metodu kullanmakta olup, süper hücre yöntemini kullanarak hesaplama yapar. PHONON yazılım programı, 230 adet kristalografik uzay grubundan birini kullanarak kristal yapıyı oluşturur, komşuluk listesini ve kuvvet sabitlerinin matrisini bulur ve dinamik matrisi oluşturur. Komşu listesi bir parçacığın süper hücre denilen bir paralelkenar etrafındaki alanı kapatarak seçilebilir. Hellman-Feynman kuvvetleri hesaplamak için atomların 0,03 Å'luk yer değiştirmelere izin verildi. Ayrıca $\pm x$, $\pm y$ ve $\pm z$ yönlerinde yer değiştirmeler dikkate alındı. Kristaller için PHONON programında 2×1×4 (FE-SbSI, SbSI, SbSTe ve SbSeI) süper hücreler oluşturuldu.

Direkt metot da Hellmann-Feynman (HF) kuvvetleri, süper hücredeki atomlararası oluşan süper hücrenin kuvvet sabitlerini hesaplamak amacı ile kullanılır. Süper hücre kuvvet sabitleri, süper hücrenin periyodik sınır şartlarını hesaba katar. HF kuvvetleri periyodik sınır şartlarındaki süper hücreden hesaplanır. Kristaller için HF kuvvetleri hesaplamak için bir ab initio program olan VASP yazılımı kullanıldı. VASP yazılımıyla hesaplanan HF kuvvetleri PHONON programına yerleştirilerek fonon dağılım eğrileri, fonon durum yoğunlukları ve termodinamik özellikler incelendi.

4.2. Örgü Parametreleri

Hesaplamalarda ilk adım olarak, kristal yapılar geometrik optimizasyon

yapılarak, kristal yapının örgü parametresi ve atomların konumları hesaplandı. Örgü parametrelerinin optimize edilmiş değerleri Çizelge 4.4., Çizelge 4.5., Çizelge 4.6. ve Çizelge 4.7.' de verilmiştir. Bulunan sonuçlar, mevcut deneysel ve teorik değerler ile karşılaştırıldı. Hesaplanan örgü parametrelerinin, deneysel ve teorik sonuçlarla uyum içerisinde olduğu çizelgelerden görülmektedir. Bu çalışmada elde edilen teorik değerler deneysel değerlerle kıyaslanarak bulunan hata oranları da ilgili çizelgenin % hata sütununda verilmiştir.

Çizelge 4.4. FE-SbSI örgü parametre değerleri (Å)

			% Hata					
			a	b	c	a	b	c
Bu çalışmada	GGA	SIESTA	8,541	10,168	4,077	0,5	0,0	1,5
		ABINIT	9,007	10,987	4,103	5,0	8,0	0,9
	LDA	SIESTA	8,275	9,708	4,014	3,6	4,5	3,0
		ABINIT	8,263	9,910	3,989	3,7	2,6	3,6
		VASP	8,284	9,948	4,019	3,4	2,2	2,9
			8,580	10,170	4,140	Deney⁽¹⁾		
			8,490	10,100	4,160	Deney ⁽²⁾		
			8,520	10,130	4,100	Ref ⁽³⁾		
			8,490	10,100	4,160	Deney ⁽⁴⁾		
			8,580	10,170	4,140	Deney ⁽⁵⁾		
			8,473	10,478	4,247	Deney ⁽⁶⁾		
			8,509	10,083	4,099	Deney ⁽⁷⁾		
			8,520	10,120	4,110	Ref ⁽¹⁰⁾		

⁽¹⁾Toron ve ark., 2014, ⁽²⁾Dubey ve ark, 2013 ⁽³⁾ Kikuchi ve ark., 1967 ⁽⁴⁾Surthi ve ark, 2003:Fatuzzo ve ark., 1961'den, ⁽⁵⁾ Nowak ve ark., 2009 ⁽⁶⁾ Starczewska ve ark. , 2009 ⁽⁷⁾ Garbarzz-Glos, 2003 ⁽¹⁰⁾ Shiozaki ve ark., 2002.

FE-SbSI örgü parametre değerlerinin hata oranı Toron ve ark.(2014)'ın bildirdiği deneysel değere göre hesaplanmıştır.

Çizelge 4.5. SbSI örgü parametre değerleri (Å)

						% Hata		
			a	b	c	a	b	c
Bu çalışmada	GGA	SIESTA	8,527	10,167	4,071	0,1	0,6	0,6
		ABINIT	9,007	10,987	4,103	5,8	8,7	0,2
	LDA	SIESTA	8,276	9,690	4,017	2,8	4,2	1,9
		ABINIT	8,263	9,910	3,989	3,0	2,0	2,6
		VASP	8,282	9,949	4,011	2,8	1,6	2,0
			8,517	10,111	4,094	Deney⁽¹⁾		
			8,510	10,150	4,240	Deney ⁽²⁾		
			8,527	10,140	4,089	Deney ⁽³⁾		
			7,915	9,870	3,841	Teorik ⁽⁴⁾		
			8,566	10,186	4,111	Ref ⁽⁵⁾		
			8,520	10,130	4,080	Deney ⁽⁶⁾		
			8,490	10,100	4,160	Deney ⁽⁷⁾		
			8,520	10,130	4,100	Deney ⁽⁸⁾		
			8,587	10,190	4,146	Deney ⁽⁹⁾		
			8,580	10,170	4,140	Deney ⁽¹⁰⁾		
			8,525	10,131	4,090	Deney ⁽¹¹⁾		
			8,522	10,130	4,088	Ref ⁽¹²⁾		

(¹) Lupeiko ve ark., 2014 (²) Dubey ve ark., 2013, (³) Savvitskii ve ark., 2013 (⁴) Doğan ve ark., 2013 (⁵) Lukaszewicz ve ark., 1997, (⁶) Perry, 1970 (⁷) Furman ve ark., 1976 (⁸) Kikuchi ve ark., 1967 (⁹) Starczewska ve ark., 2009 (¹⁰) Nowak ve ark., 2009 (¹¹) Yang ve ark., 2001 (¹²) Shiozaki ve ark., 2002.)

SbSI örgü parametre değerlerinin hata oranı Lupeiko ve ark., 2014'un bildirdiği deneysel değerlere göre hesaplanmıştır.

Çizelge 4.6. SbSeI örgü parametre değerleri (Å)

						% Hata		
			a	b	c	a	b	c
Bu çalışmada	GGA	SIESTA	8,676	10,375	4,110	0,2	0,4	0,4
		ABINIT	9,000	11,564	4,168	3,5	11,1	1,0
	LDA	SIESTA	8,542	10,187	4,081	2,2	2,2	1,1
		ABINIT	8,467	10,214	4,046	2,7	1,9	2,0
		VASP	8,474	10,249	4,064	2,6	1,6	1,5
			8,698	10,412	4,127	Deney⁽¹⁾		
			8,686	10,393	4,145	Deney ⁽²⁾		
			8,650	10,380	4,120	Ref ⁽³⁾		
			8,698	10,412	4,127	Deney ⁽⁴⁾		
			8,650	10,380	4,120	Ref ⁽⁵⁾		
			8,698	10,412	4,127	Deney ⁽⁶⁾		
			8,600	10,300	4,100	Ref ⁽⁷⁾		

(¹) Wibowo ve ark., 2013, (²) Voutsas ve ark., 1982 (³) Akkuş ve ark., 2007: Kaldıs 1982'den. (⁴) Voutsas ve ark., 1982 (⁵) Data hand book, Madelung, 2004, (⁶) Wibowo ve ark., 2013 (⁷) Siozaki ve ark., 2002.)

SbSeI örgü parametre değerlerinin hata oranı Wibowo ve ark.(2013)'ün bildirdiği değere göre hesaplanmıştır.

Çizelge 4.7. SbTeI örgü parametre değerleri (Å)

					% Hata			
			a	b	c	a	b	c
Bu çalışmada	GGA	SIESTA	9,072	10,908	4,238	0,3	1,0	0,9
		ABINIT	9,091	12,021	4,289	0,1	11,3	2,1
	LDA	SIESTA	9,006	10,675	4,152	1,0	1,2	1,2
		ABINIT	8,737	10,629	4,157	4,0	1,6	1,0
		VASP	8,779	10,706	4,193	3,5	0,9	0,2
			9,10	10,80	4,20	Literatür⁽¹⁾		
			9,180	10,800	4,230	Literatür ⁽²⁾		

⁽¹⁾ Madelung, 2004 ⁽²⁾ Siozaki ve ark., 2002.

SbTeI hesaplanan örgü parametre değerlerinin hata oranı, Madelung (2004)'da bildirilen değere göre hesaplanmıştır.

Kristallerinin atomik konumları da optimize edildi. Optimize edilmiş konumlar sırasıyla Çizelge 4.8., Çizelge 4.9., Çizelge 4.10. ve Çizelge 4.11.'de verilmiştir. Ferroelektrik fazda tüm atomlar *4a* ve paraelektrik yapıda ise tüm atomlar *4c Wyckoff* konumunda bulunurlar. SbTeI' nın teorik olarak atomik konumları ilk kez bu tez çalışmasında hesaplanmıştır.

Çizelge 4.8. Ortorombik yapıda FE-SbSI kristalinin atomik konumları

		LDA			GGA		
		x	y	z	x	y	z
SIESTA	Sb	0,1244	0,1248	0,2602	0,1254	0,1238	0,2600
	S	0,8427	0,0482	0,2601	0,8412	0,0498	0,2600
	I	0,5120	0,8308	0,2500	0,5117	0,8310	0,2600
ABINIT	Sb	0,1257	0,1241	0,2600	0,095	0,1248	0,2543
	S	0,8416	0,0479	0,2600	0,8447	0,0302	0,2543
	I	0,5119	0,8301	0,2600	0,5353	0,8098	0,2543
VASP	Sb	0,1281	0,1243	0,2752			
	S	0,8406	0,0452	0,2547			
	I	0,5117	0,8307	0,2425			
(a)	Sb	0,119	0,124	0,298			
	S	0,843	0,049	0,261			
	I	0,508	0,828	0,250			

^(a) Nako ve Balkanski,1973).

Çizelge 4.9. Ortorombik yapıda SbSI kristalinin atomik konumları

		LDA			GGA		
		x	y	z	x	y	z
SIESTA	Sb	0,1247	0,1246	0,2500	0,1258	0,1238	0,2500
	S	0,8429	0,0486	0,2500	0,8410	0,0499	0,2500
	I	0,5113	0,8309	0,2500	0,5118	0,8311	0,2500
ABINIT	Sb	0,1257	0,1241	0,2500	0,0958	0,1248	0,2500
	S	0,8416	0,0479	0,2500	0,8447	0,0302	0,2500
	I	0,5119	0,8301	0,2500	0,5353	0,8098	0,2500
VASP	Sb	0,1283	0,1243	0,2500			
	S	0,8406	0,0490	0,2500			
	I	0,5116	0,8306	0,2425			
(b)	Sb	0,119	0,124	0,250			
	S	0,840	0,050	0,250			
	I	0,508	0,828	0,250			

(b) Nako ve Balkanski,1973)

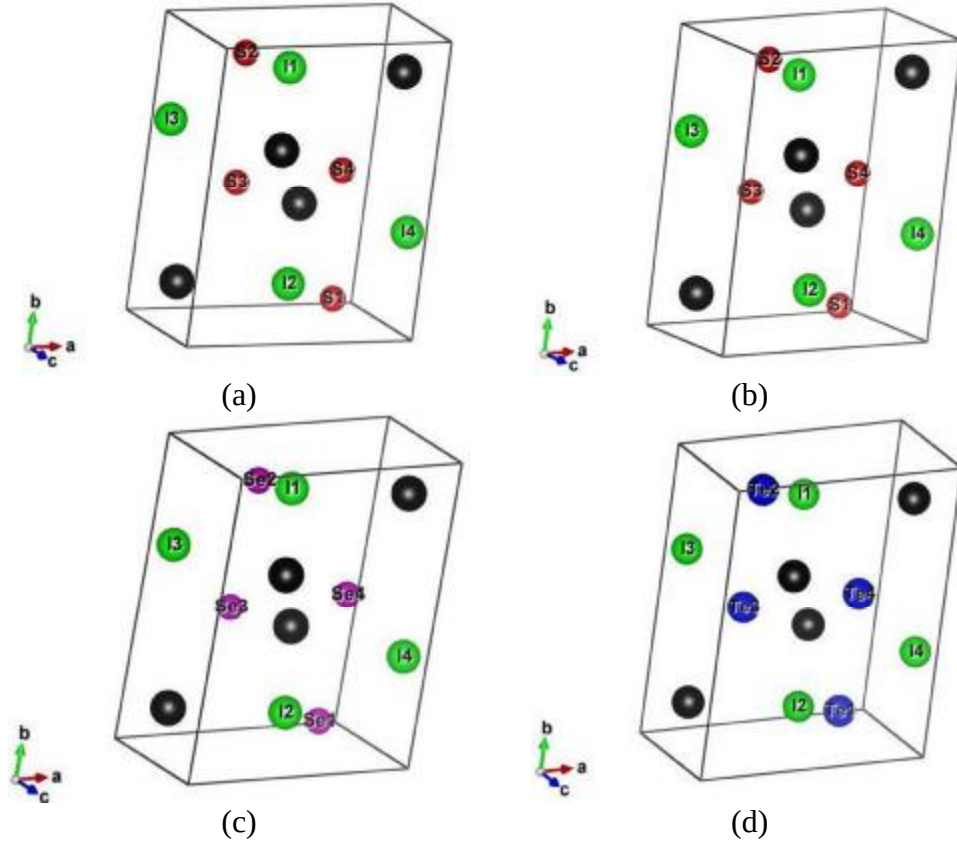
Çizelge 4.10. Ortorombik yapıda SbSeI kristalinin atomik konumları

		LDA			GGA		
		x	y	z	x	y	z
SIESTA	Sb	0,1272	0,1290	0,2500	0,1267	0,1294	0,2500
	Se	0,8328	0,0523	0,2500	0,8317	0,0529	0,2500
	I	0,5147	0,8296	0,2500	0,5162	0,8311	0,2500
ABINIT	Sb	0,1234	0,1300	0,2500	0,0952	0,1268	0,2500
	Se	0,8310	0,0491	0,2500	0,8296	0,0292	0,2500
	I	0,5183	0,8279	0,2500	0,5428	0,8005	0,2500
VASP	Sb	0,1259	0,1298	0,2500			
	Se	0,8302	0,0501	0,2500			
	I	0,5180	0,8285	0,2426			
(c)	Sb	0,118	0,130	0,250			
	Se	0,835	0,060	0,250			
	I	0,515	0,825	0,250			

(c) Akkuş ve arkadaşları, 2007: wyckoff, 1980'de).

Çizelge 4.11. Ortorombik yapıda SbTeI kristalinin atomik konumları

		LDA			GGA		
		x	y	z	x	y	z
SIESTA	Sb	0,1182	0,1387	0,2500	0,1218	0,1371	0,2500
	Te	0,8226	0,0503	0,2500	0,8192	0,0519	0,2500
	I	0,5256	0,8290	0,2500	0,5234	0,8274	0,2500
ABINIT	Sb	0,1226	0,1351	0,2500	0,9833	0,1315	0,2500
	Te	0,8184	0,0500	0,2500	0,8146	0,0295	0,2500
	I	0,5245	0,8246	0,2500	0,5482	0,7968	0,2500
VASP	Sb	0,1234	0,1362	0,2500			
	Te	0,8170	0,0501	0,2500			
	I	0,5241	0,8241	0,2428			

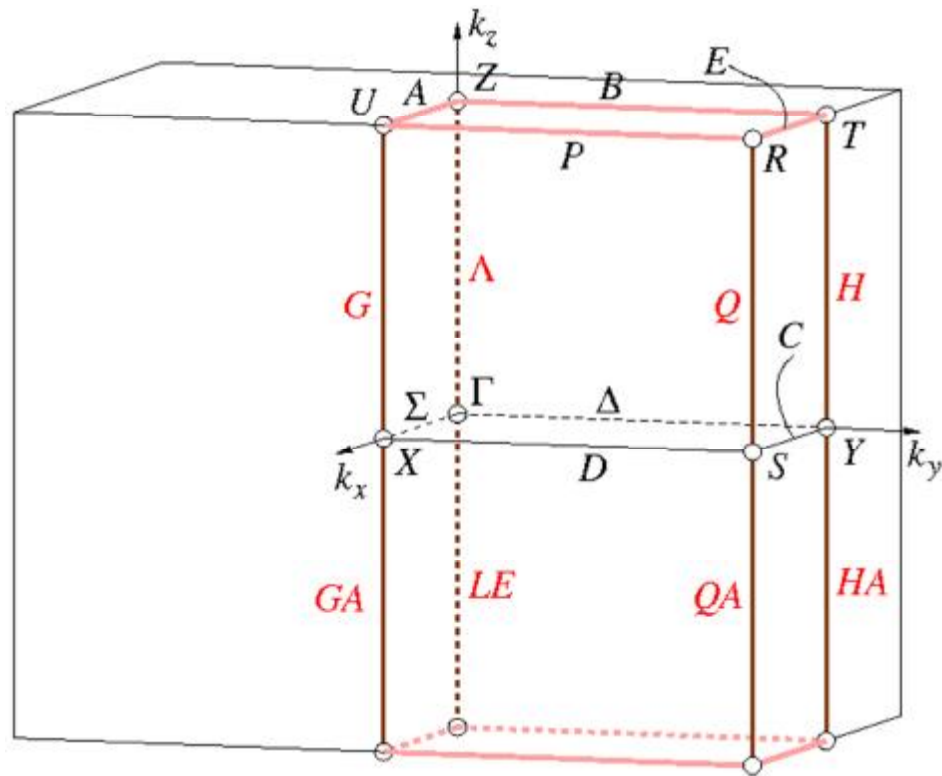


Şekil 4.1. Kristal yapılar (a) FE-SbSI, (b) SbSI, (c) SbSeI, (d) SbTeI

VASP programı ile elde edilen optimize örgü parametreleri ve atomik pozisyonların bulunduğu POSCAR dosyasının VESTA yazılımı ile görselleştirilen birim hücre şekilleri Şekil 4.1.'de verilmiştir. Şekilde Sb atomu siyah, I atomu yeşil, S atomu kırmızı, Se atomu mor, Te atomu mavi renkler ile gösterilmiştir.

4.3. SbXI Kristalinin Elektronik Bant Yapısı, Durum ve Yük Yoğunluğu

Ortorombik yapıdaki FE-SbSI, SbSI, SbSeI ve SbTeI kristallerinin Brillouin bölgesindeki yüksek simetri yönlerinde elektronik bant yapıları, toplam durum yoğunlukları (DOS) ve parçalı durum yoğunlukları (PDOS) hesaplandı. Fermi seviyesi, sıfır enerji seviyesi seçilmiş olup, şekillerde yatay sıralı noktalarla gösterilmiştir. Bu kristallerinin ters örgüdeki yüksek simetri noktaları: Γ (0, 0, 0); X (1/2, 0, 0); S (1/2, 1/2, 0); R (1/2, 1/2, 1/2); T (0, 1/2, 1/2); Y (0, 1/2, 0); Z (0, 0, 1/2); U (1/2, 0, 1/2) şeklindedir. Ortorombik yapıdaki Brillouin bölgeleri Şekil 4.2.'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Ortorombik yapıdaki Brillouin bölgesi

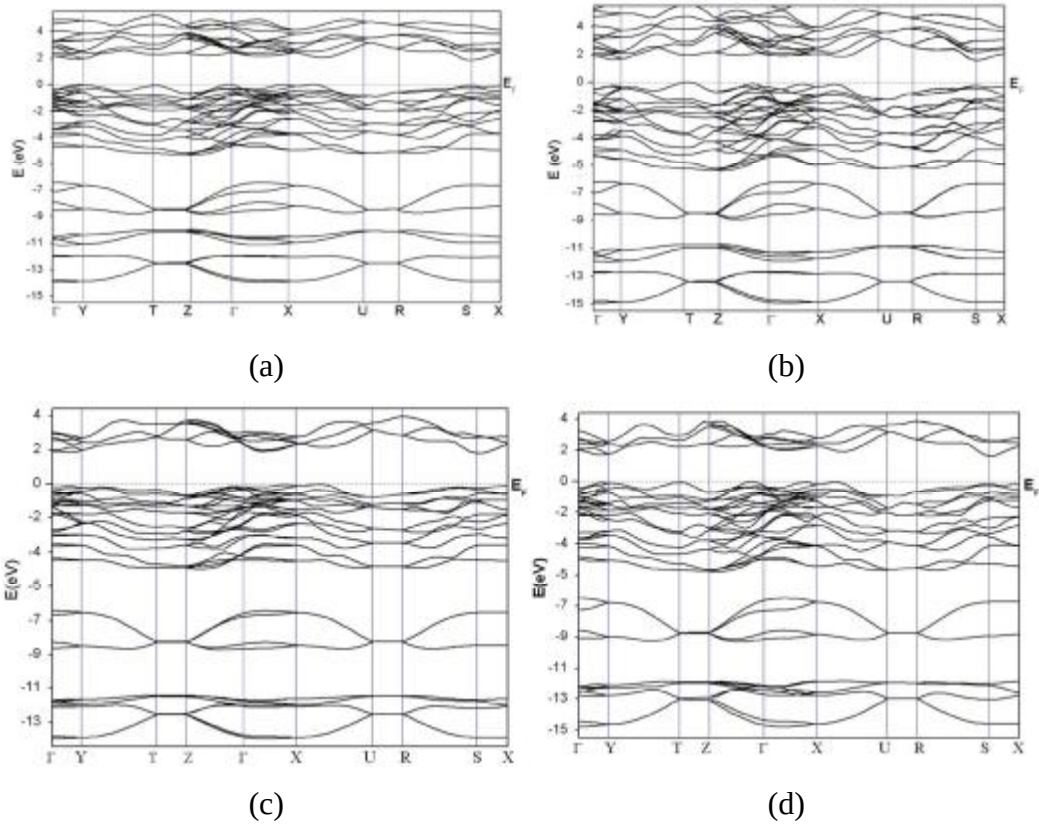
Üç değişik kod ve iki değişik yaklaşımla hesaplanan bant yapıları, DOS ve PDOS birbirlerine olabildiğince benzemekle birlikte çok küçük farklar vardır. Bu yüzden açıklamalar, SIESTA hesaplama sonuçları göz önünde bulundurularak yapılacaktır. SbX(=S, Se, Te)I kristalleri ortorombik yapıdaki birim hücresinde 12

tane atom vardır. Bu atomlardan dört tanesi Sb, dört tanesi X ve geriye kalan dört tanesi de I atomudur. Dört Sb atomundan 20, dört S ve Te atomundan 24, dört Se atomundan 20 ve dört I atomundan ise 28 valans elektronu olmak üzere toplam 72 (FE-SbSI, SbSI ve SbTeI) ve 68 (SbSeI) valans elektronu vardır. Her enerji seviyesinde spinleri farklı en fazla iki elektron olacağından FE-SbSI, SbSI ve SbTeI yapılarında toplam 36 ve SbSeI ise 34 tane valans bandı vardır.

4.3.1. Ferroelektrik SbSI

FE-SbSI kristalinin SIESTA, ABINIT kodları ile elde edilen elektronik bant yapısı Şekil 4.3.'de ve VASP kodu ile elde edilen elektronik bant yapısı Şekil Ek-5.1.'de gösterilmiştir. Şekillerde, 36 tane valans bandı ve iletim bantlarından ABINIT hesaplarında 6, SIESTA hesaplarında 12 tanesi tercih edilerek bu enerji bantları gösterilmiştir. Şekil 4.3.(a) ve Şekil 4.4.(a)'dan görüldüğü gibi yaklaşık -14 eV - -12 eV arasındaki bantlar S-3s, -11,5 eV - -10 eV arasındaki bantlar I-5s², -9 eV - -6,5 eV arasındaki bantlar Sb-5s ve -4,5 eV - 0 eV arasında bantlar ise Sb-5p, S-3p ve I-5p orbitleri oluşturmaktadır. Valans bandında (-4,5 eV - 0 eV) Sb-5p, S-3p ve I-5p orbitleri arasında hipritleşme meydana gelmektedir. İletim bandının alt kısmını Sb-5p, S-3p ve I-5p orbitleri oluşturmaktadır. Farklı yazılım ve yaklaşıklarda elde edilen verilerle çizilen bantların benzer olduğu görülmektedir. Görülen bu benzerlik elde edilen sonuçların doğruluğunu teyit etmiştir. Beklenildiği gibi enerji bant yapısından FE-SbSI kristalinin yarıiletken olduğu görülmektedir.

Valans bandının maksimum noktası ile iletim bandının minimum noktası arasındaki enerji farkı, yalıtkan veya yarıiletken malzemelerin yasak bant aralığını (E_g) verir. Valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu farklı noktalara karşılık geldiğinde malzeme dolaylı bant aralığına sahiptir.



Şekil 4.3. FE-SbSI kristalinin elektronik bant yapısı, (a) SIESTA GGA, (b) SIESTA LDA, (c) ABINIT GGA, (d) ABINIT LDA

Bu çalışmada hesaplanan enerji bant aralığı ile literatürdeki değerler Çizelge 4.12.'de verilmiştir. Bu çalışma ile bulunan bant aralığının literatür değerleri ile uyumlu, fakat deneysel değerden küçük olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.12. Ortorombik yapıda FE-SbSI kristali enerji bant aralığı

Referans	Yazılım	E_g (eV)	Nokta
Bu çalışmada	SIESTA	GGA	1,6731
		LDA	1,4314
	ABINIT	GGA	1,6277
		LDA	1,4809
	VASP	LDA	1,4721
Nowak ve ark., 2009	Deney	1,871(1)	
Akkuş, 2007	Teorik, LDA	1,490	T® S
Nako ve Balkanski, 1973	Teorik	1,43	Z® R

SIESTA kodu ile hesaplanan dolaylı ve doğrudan bant aralıkları Çizelge 4.13.'de verilmiştir. Bu çizelgeden de açıkça görüleceği gibi GGA yaklaşımında dolaylı bant aralığı 3,159 ile 1,673 eV arasında, LDA yaklaşımında 3,314 ile 1,431 eV aralığında değişmektedir. Doğrudan bant aralığı GGA yaklaşımında 3,632 ile 1,764 eV aralığında LDA yaklaşımında 3,949 ile 1,685 eV aralığında değişmektedir. Akkuş ve Mamedov (2007) yaptıkları teorik çalışmada [T-S] dolaylı bant aralığını 1,49 eV, doğrudan bant aralıklarını S noktası için 1,58 eV ve U noktası için 2,94 eV olarak hesaplamışlardır.

Hesaplanan bant aralığı 1,431 (LDA), 1,673 (GGA) eV değerleri görünür bölge (1-3 eV)'ye denk geldiğinden FE-SbSI kristali görünür ışık algılayıcısı olarak uygulamalarda kullanılabilir.

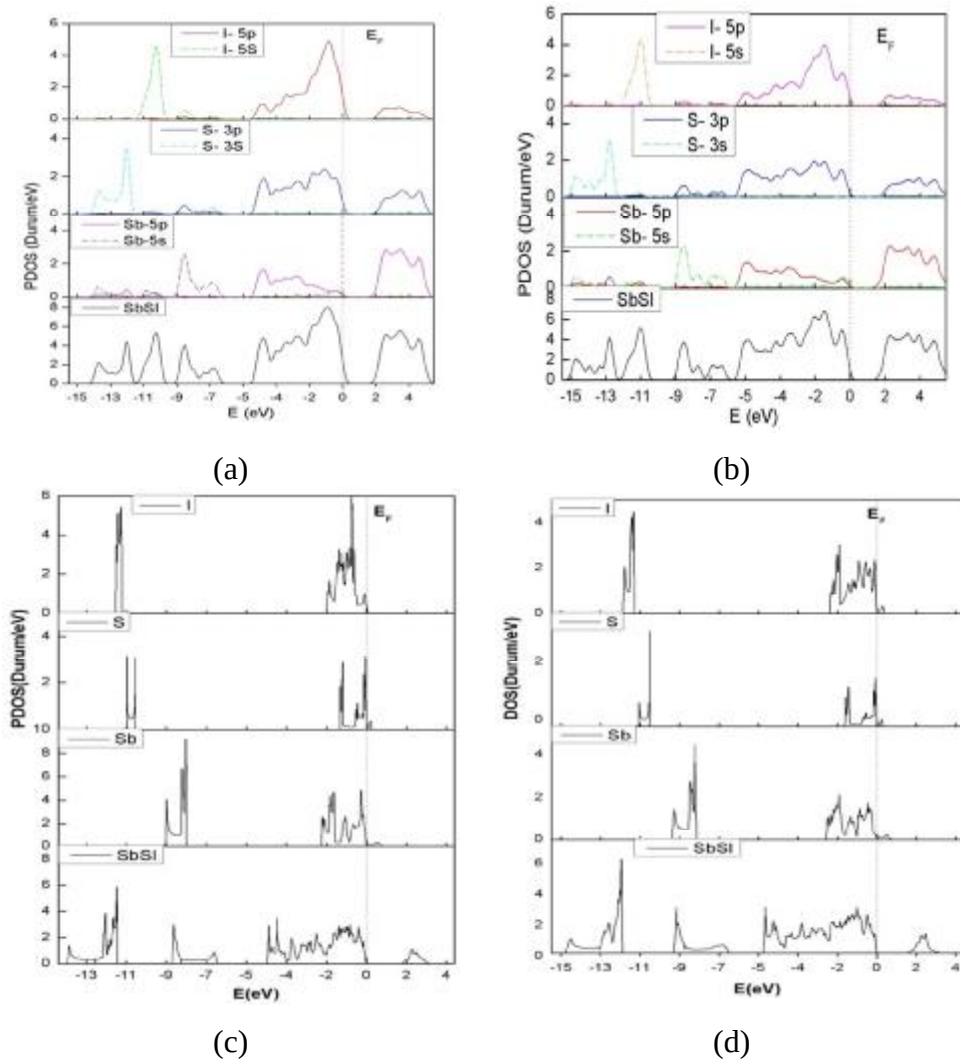
Çizelge 4.13. Ortorombik yapıda FE-SbSI kristali için hesaplanan doğrudan ve dolaylı bant aralık değerleri (eV)

	Γ - Y	Γ - T	Γ - Z	Γ - X	Γ - U	Γ - R	Γ - S	E_g (T-S)
LDA	2,0237	2,2315	2,4447	2,3037	3,3147	2,8554	1,8993	1,4314
	Γ	Y	T	Z	X	U	R	S
	2,1917	1,8689	1,7636	2,6081	2,1448	3,9499	3,1427	1,6857
	Γ - Y	Γ - T	Γ - Z	Γ - X	Γ - U	Γ - R	Γ - S	E_g ([Z- Γ]-S)
GGA	2,1078	2,3704	2,4994	2,4725	3,1597	2,7959	1,9865	1,6731
	Γ	Y	T	Z	X	U	R	S
	2,2614	1,8324	2,1254	2,8168	2,2754	3,6329	3,0225	1,7641

Orbitallerin enerji bantlarına olan katkılarını görmek için ferroelektrik fazda SbSI'nın SIESTA ve ABINIT kodları ile GGA ve LDA yaklaşıklığında hesaplanan DOS ve PDOS grafikleri çizilerek Şekil 4.4.'de, VASP kodu ile elde edilen DOS grafiği Şekil Ek-5.1.'de verilmiştir.

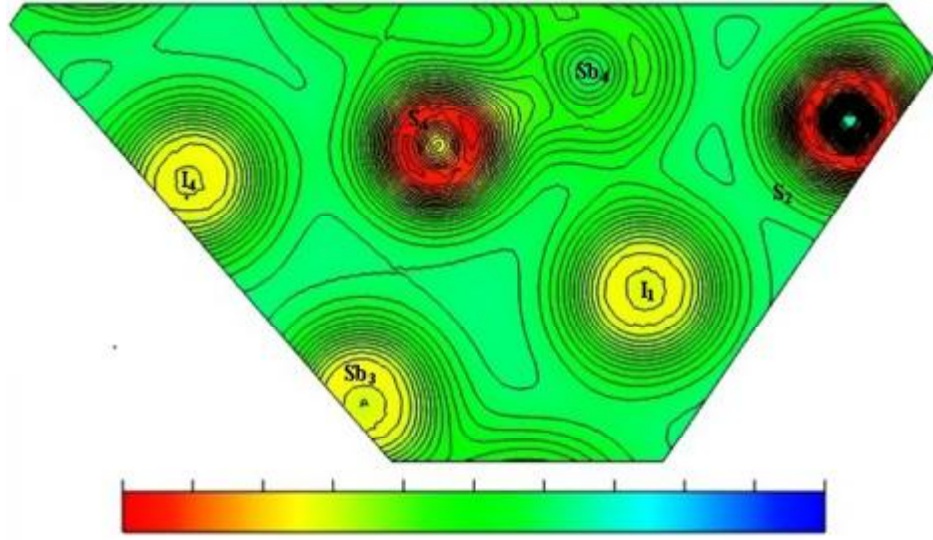
Şekil 4.4.'den GGA ve LDA yaklaşımında DOS ve PDOS grafiklerinin benzer oldukları görülmektedir. Yine Şekil 4.4.'den görüldüğü gibi yaklaşık 2 ile 5 eV aralığındaki iletim bandında Sb-5p orbitallerinin baskın olup, S-3p ve I-5p'den katkılarının geldiği gözükmemektedir. Yaklaşık olarak -14 eV ve -12 eV aralığındaki durumlar S-3s, -12 eV ve -10 eV aralığındaki durumlar I-5s, -9 eV ve -6 eV aralığındaki durumlar Sb-5s ve -6 eV ve 0 eV aralığındaki durumları I-5p, S-3p ve

Sb-5p durumları tarafından oluşturulmaktadır. Valans bandının üst kısmında I-5p durumları S-3p ve Sb-5p'den daha baskındır. Valans bandın üst kısmında ve iletim bandının alt kısmında I-5p, S-3p ve Sb-5p durumlarında hibritleşme olmaktadır. Deneysel olarak ölçülen ferroelektrik SbSI (Lazauskas ve ark., 2006) DOS eğrilerinin durumları bizim hesaplarımızla uyumludur. Akkuş (2007) bildirdiğine göre Gerzanich ve ark. (1982) ve Alward ve ark. (1978) göre SbSI kristali karışık kovalent iyonik kimyasal bağa sahiptir. Şekil 4.4.'de verilen PDOS grafiklerinden valans bandında hibritleşmeler gözükmemektedir. Bundan dolayı burada kovalent bağın varlığından söz edilebilir.



Şekil 4.4. FE-SbSI kristalinin PDOS ve DOS grafikleri, (a) SIESTA GGA, (b) SIESTA LDA, (c) ABINIT GGA, (d) ABINIT LDA

Kimyasal bağın karakteri, iç atomik bağların elektron yük yoğunluk dağılımını yönetir. Kovalent ve iyonik bağları değerlendirmek amacıyla elektron yük yoğunluğu dağılımının (1 1 1) düzleminde hesaplaması yapıldı. Elde edilen yük yoğunluğu grafiği çizilerek Şekil 4.5.'de verilmiştir.



Şekil 4.5. FE-SbSI yük yoğunluğu

FE-SbSI yük yoğunluğu grafiğinden Sb-S ve Sb-I kovalent bağları görülmektedir. Sb ve S arasındaki bağ Sb ve I arasındaki bağdan daha kovalenttir. Fiziksel olarak, elektron I iyonuna transfer edildikten sonra, Sb atomu bir iyonik bağ oluşturmak üzere S'ye yeterince yük sağlamamaktadır. Bu nedenle, Sb ve S uzaklaşmakta ve bir kovalent bağ oluşmaktadır. Bu bileşik özellik “ iyonik-kovalent” bağ olarak adlandırılır. Kısmi elektron yük yoğunluk dağılımları (PDOS) ve Sb, S ve I atomlarının atomik yük yoğunlukları dikkate alındığında Sb-5p, S-3p ve I-5p orbitlerinin hibritleşmesi açıkça görülmektedir.

Atomlararası bağların kısmen iyonik, kısmen de kovalent olması mümkündür. Gerçekte birkaç bileşik sadece iyonik veya kovalent bağlardan oluşur. Bir bileşik, her iki bağın derecesi periyodik tabloda atomların bağıl konumuna veya elektronegatif değerleri arasındaki farka bağlıdır. Atomların artan elektronegatif değerleri, dolayısıyla atomlararası elektronegatiflik değeri artıkça, iyonik bağ özelliği de artar. Bunun aksine, periyodik tabloda elementler ne kadar birbirine yakınsalar

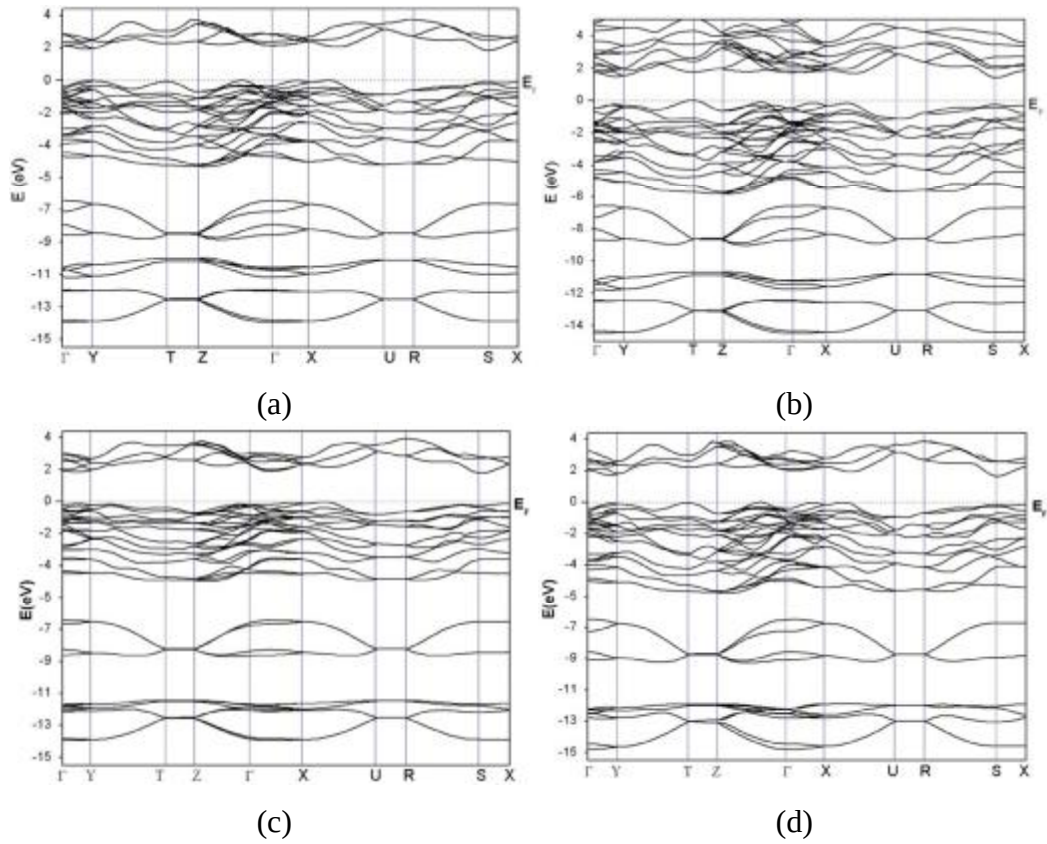
(elektronegatif farkı küçük), kovalentlik derecesi de o kadar yüksektir. A ve B elementleri arasındaki bir iyonik bağın yüzdesi aşağıdaki denklemle belirlenebilir (Callister ve ark., 2011).

$$\% \text{ iyonik özellik} = \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{(X_A - X_B)^2}{4} \right] \right\} \times 100 \quad (4.1)$$

Burada X_A ve X_B ilgili elementlerin elektronegatif değerleridir. Periyodik tabloda Sb, S ve I'nın elektronegatiflik değerleri sırasıyla 1,9, 2,5 ve 2,5 (Callister ve ark., 2011) dir. FE–SbSI yapısı için hesaplanan Sb-S ve Sb-I bağlarının iyonik bağ yüzde değerleri sırasıyla % 8,6 ve % 8,6 dır. Bu duruma göre Sb-S ve Sb-I bağları zayıf iyonik bağ olup, güçlü kovalenttir.

4.3.2. Paraelektrik SbSI

SbSI kristalinin SIESTA ve ABINIT kodları ile elde edilen elektronik bant yapısı Şekil 4.6.'de VASP kodu ile elde edilen elektronik bant yapısı Şekil Ek-5.2.'de gösterilmiştir. Şekil 4.6.'den görüldüğü gibi -14 eV ile -9 eV arasında 8 bant olup S-3s ve I-5s orbitleri oluşturmakta, -9 eV ile -6 eV arasında 4 bant olup Sb-5s oluşturmakta ve -5 eV ile 0 eV arasında 24 tane toplam valans enerji bandı Sb-5p, S-3p ve I-5p orbitlerinin hibritleşmesinden oluşmaktadır. Ferroelektrik ve paraelektrik SbSI'nın bant yapısı birbirlerine çok benzemektedirler.



Şekil 4.6. SbSI kristalinin elektronik bant yapısı, (a) SIESTA GGA, (b) SIESTA LDA, (c) ABINIT GGA, (d) ABINIT LDA

İletim bandının minimumu S ve valans bandının maksimumu Z-Gnoktası arasında bulunmaktadır. Bu durumdan dolayı kristalinin dolaylı bir bant aralığına sahip olduğu görülmektedir. Hesaplanan değerler literatürdeki diğer çalışmalar ile Çizelge 4.14.’de verilmiştir.

Çizelge 4.14. Ortorombik yapıdaki SbSI kristalinin enerji bant aralığı

Yazılım	Referans	E_g (eV)	Nokta
SIESTA	GGA Bu çalışmada	1,6722	Z-G® S
	LDA Bu çalışmada	1,4210	T® S
ABINIT	GGA Bu çalışmada	1,6267	X-U® S
	LDA Bu çalışmada	1,4802	Z-G® S
VASP	LDA Bu çalışmada	1,4448	Z-G® S
Deney (jel halinde)	Nowakve ark., 2008	1,829(27)	
Deney (toz halinde)	Nowakve ark., 2008	1,790(31)	
Teorik, LDA	Akkuş ve ark., 2007	1,45	T® S
Teorik	Audzijonis ve ark, 1998	1,42	U® Z
Teorik	Nako ve Balkanski, 1973	1,41	U® Z

Bu çalışma ile bulunan bant aralıklarının literatür değerleri ile uyumlu, diğer teorik (1,41 eV) çalışmalardan deneysel (1,79 eV) değere daha yakın olduğu görülmektedir. Paraelektrik fazda SbSI'nın dolaylı ve doğrudan bant aralıkları Çizelge 4.15.'de verilmiştir. Bu çizelgeden de açıkça görüleceği gibi GGA yaklaşımında dolaylı bant aralığı 3,159 ile 1,672 eV ve LDA yaklaşımında ise 3,328 ile 1,421 eV aralığında değişmektedir. Doğrudan bant aralığı GGA yaklaşımında 3,634 ile 1,762 eV ve LDA yaklaşımında 3,957 ile 1,682 eV aralığında değişmektedir. Akkuş ve Mamedov (2007) yaptıkları teorik çalışmada [T-S] dolaylı bant aralığını 1,45 eV, doğrudan bant aralıklarını S noktası için 1,56 eV ve U noktası için ise 3,11 eV olarak hesaplamışlardır. FE-SbSI olduğu gibi PE-SbSI 'nın hesaplanan bant aralığı 1,421 eV (LDA) ve 1,672 eV (GGA) değerleri görünür bölgenin enerji değer aralığına düşmektedir.

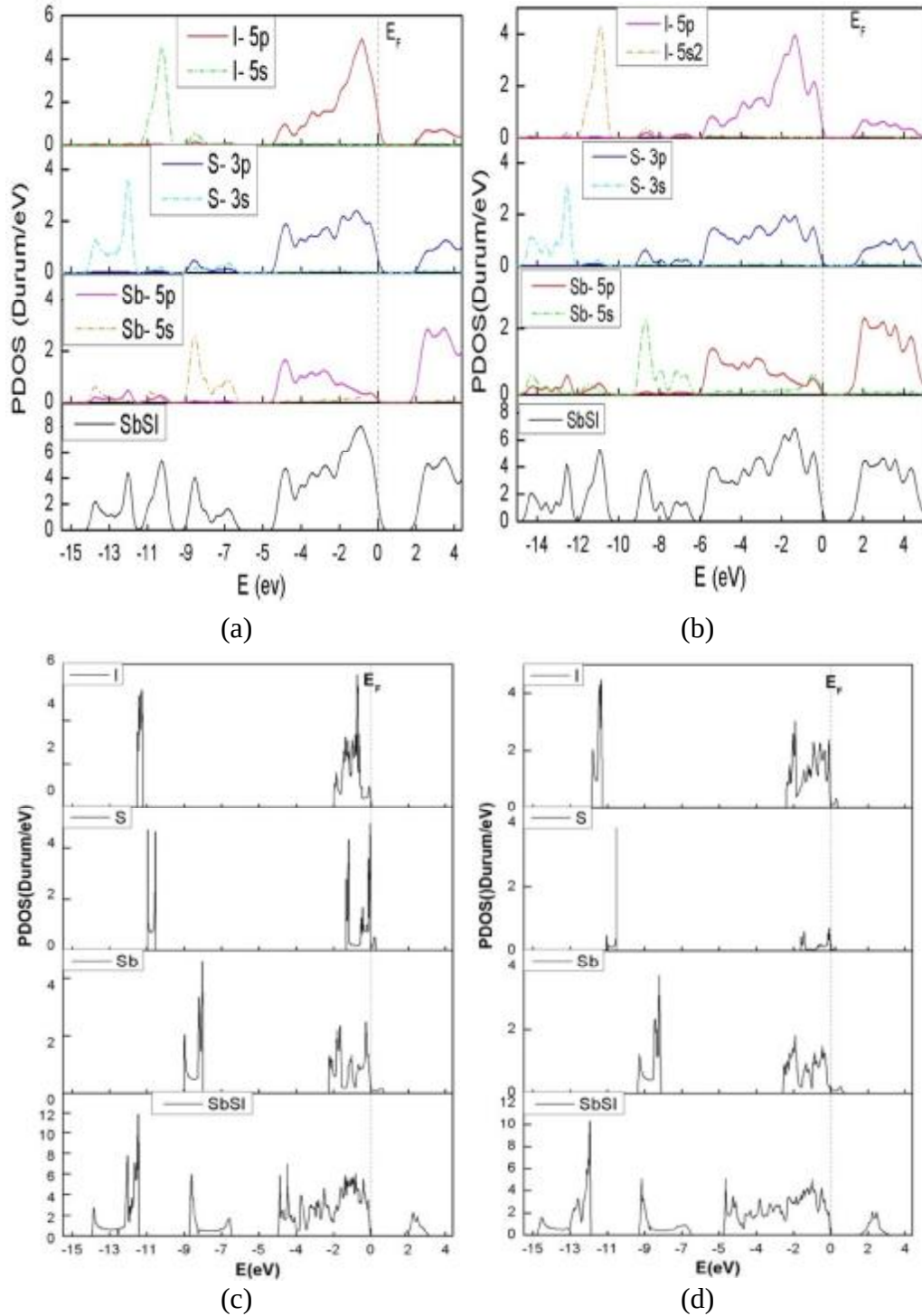
Çizelge 4.15. Ortorombik yapıdaki SbSI kristali için SIESTA kodu ile hesaplanan doğrudan ve dolaylı bant aralık değerleri (eV)

	Γ - Y	Γ - T	Γ - Z	Γ - X	Γ - U	Γ - R	Γ - S	E_g (T-S)
LDA	2,0267	2,2371	2,4575	2,3101	3,3286	2,8651	1,9009	1,421
	Γ	Y	T	Z	X	U	R	S
	2,2035	1,8643	1,7572	2,6158	2,1494	3,9579	3,1397	1,6823
	Γ - Y	Γ - T	Γ - Z	Γ - X	Γ - U	Γ - R	Γ - S	E_g ([Z- Γ]-S)
GGA	2,259	2,3599	2,4894	2,476	3,1596	2,7938	1,9901	1,6722
	Γ	Y	T	Z	X	U	R	S
	2,2655	2,2493	2,114	2,8043	2,2772	3,6347	3,0259	1,7627

Orbitallerin enerji bantlarına olan katkılarını görmek için paraelektrik fazda SbSI'nın SIESTA ve ABINIT kodları ile GGA ve LDA yaklaşıklığında hesaplanan DOS ve PDOS grafikleri çizilerek Şekil 4.7.'de, VASP kodu ile elde edilen DOS grafiği Şekil Ek-5.2.'de verilmiştir.

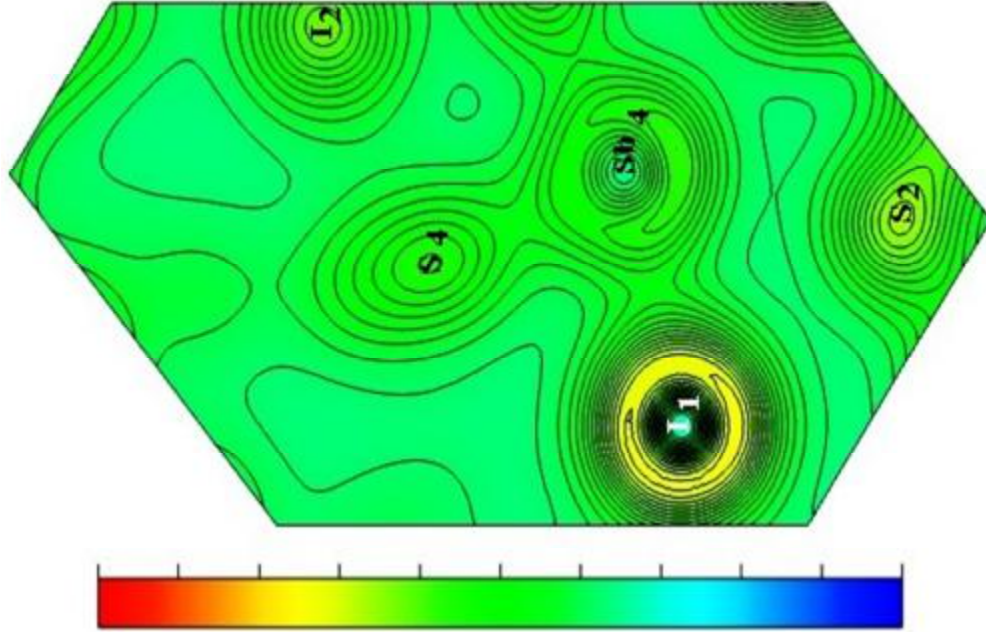
Şekil 4.7.'den GGA ve LDA yaklaşımında DOS ve PDOS'un benzer oldukları görülmektedir. Yine Şekil 4.7.'den görüldüğü gibi iletim bandı baskın olarak Sb-5p orbitalleri tarafından oluşturulmuştur. -14 ve -10 eV aralığındaki enerji bantları S-3s ve I-5s, -10 ve -6 eV aralığındaki enerji bantları Sb-5s, -6 ve 0 eV aralığındaki enerji bantları I-5p, S-3p ve Sb-5p orbitalleri tarafından oluşturulmaktadır. Şekil 4.7.'de verilen PDOS grafiklerinden valans bandında

hibritleşmeler gözükmemektedir. Hibritleşmenin olması kovalent bağın varlığına işaretler.



Şekil 4.7. SbSI kristalinin PDOS ve DOS grafikleri, (a) SIESTA GGA, (b) SIESTA LDA, (c) ABINIT GGA, (d) ABINIT LDA

Bağ yapısını analiz edebilmek için yük yoğunluğu grafiği çizilerek Şekil 4.8.'de verilmiştir. Paraelektrik SbSI yük yoğunluğu FE-SbSI yük yoğunluğuna çok fazla benzemekte olup, FE-SbSI için yapılan yorumlar paraelektrik SbSI içinde geçerlidir. Bağların iyonikliği de FE-SbSI ile aynıdır.

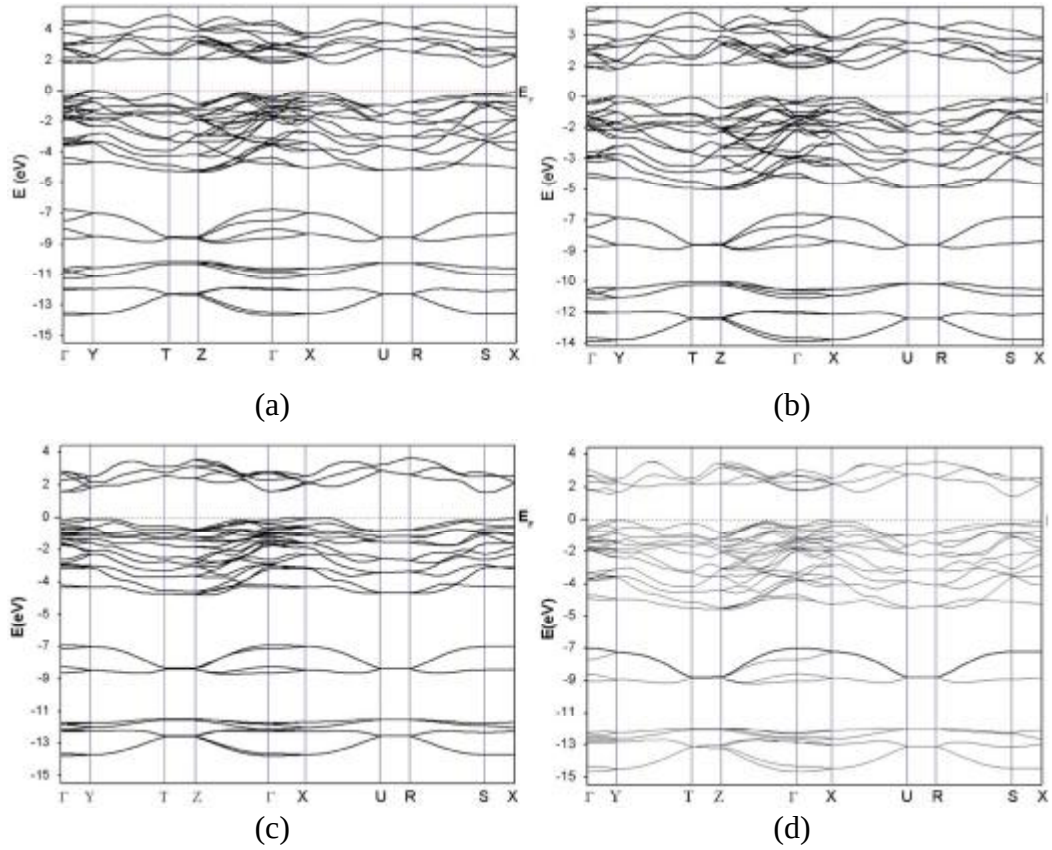


Şekil 4.8. SbSI yük yoğunluğu

4.3.3. Paraelektrik SbSeI

SbSeI kristalinin elde edilen elektronik bant yapısı Şekil 4.9.'de ve VASP kodu ile elde edilen elektronik bant yapısı Şekil Ek-5.3.'de gösterilmiştir. 36 tane valans ve iletim bantlarından ABINIT ile yapılan hesaplarda 6, SIESTA'da 12 tanesi tercih edilerek enerji bantları şekilde gösterilmiştir.

Şekil 4.9.'dan görüldüğü gibi -14 eV ile -9 eV arasında 8 bant olup S-3s ve I-5s orbitleri oluşturmakta, -9 eV ile -6 eV arasında 4 bant olup Sb-5s orbitleri oluşturmakta ve -5 eV ile 0 eV arasında 24 tane valans enerji bandı bulunmaktadır. Farklı yazılım ve yaklaşıklarda elde edilen verilerle çizilen bantların benzer olduğu görülmektedir. Beklenildiği gibi enerji bant yapısından SbSeI kristalinin yarıiletken olduğu görülmektedir.



Şekil 4.9. SbSeI kristalinin elektronik bant yapısı, (a) SIESTA GGA, (b) SIESTA LDA, (c) ABINIT GGA, (d) ABINIT LDA

İletim bandının minimumu S, valans bandının maksimumu farklı bir noktada olduğu için SbSeI dolaylı bant aralığına sahiptir. Hesaplanan enerji bant aralığı literatürdeki diğer çalışmalar ile Çizelge 4.16.'de kıyaslanmıştır. Bu çalışma ile bulunan enerji bant aralıklarının literatür değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Akkuş ve arkadaşları (2007) SbSeI kristalinin dolaylı bant aralığını 1,65 eV olarak bulmuşlar literatürde de 2,22 eV, 1,71 eV, 1,674 eV ve 1,67 eV değerlerinin de olduğunu rapor etmişlerdir. Wibowo ve ark.(2013): Alward ve ark. (1978)'den SbSeI kristalinin dolaylı bant aralığını (Γ° S) 1,65 eV olarak bildirmişlerdir. SbSeI'nın dolaylı ve doğrudan bant aralıkları Çizelge 4.17.'de verilmiştir. Bu çizelgeden de açıkça görüleceği gibi GGA yaklaşımında dolaylı bant aralığı 2,795 ile 1,761 eV arasında LDA yaklaşımında 2,835 ile 1,66 eV aralığında değişmektedir. Doğrudan bant aralığı GGA yaklaşımında 3,337 ile 1,649 eV aralığında LDA yaklaşımında 3,467 ile 1,518 eV aralığında değişmektedir. Hesaplanan enerji bant

aralığı 1,377 (LDA), 1,449 (GGA) eV değerleri görünür bölgeye denk geldiğinden SbSeI kristali görünür ışık algılayıcısı olarak uygulamalarda kullanılabilir.

Çizelge 4.16. Ortorombik yapıda SbSeI kristalinin enerji bant aralığı.

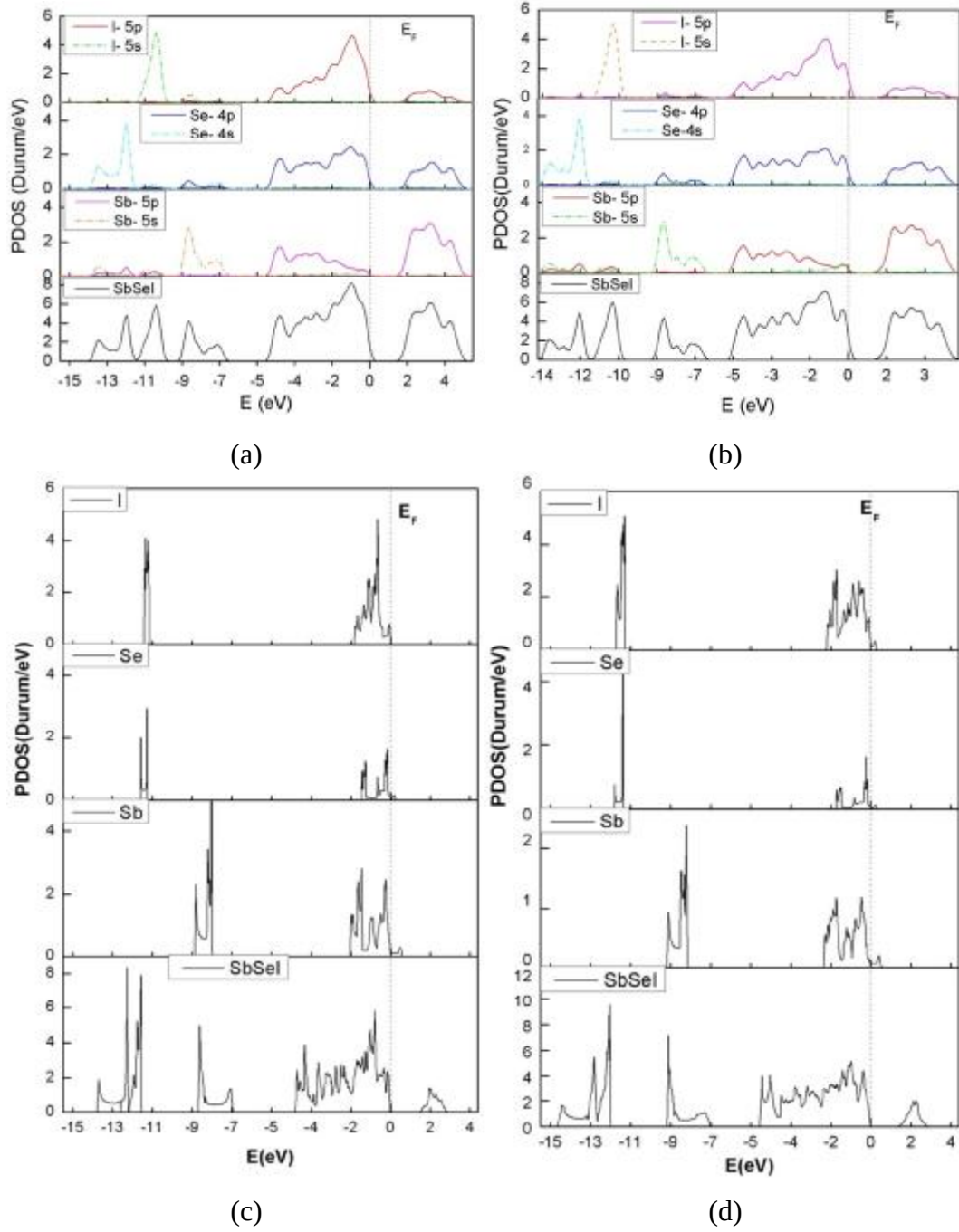
Yazılım	Referans	E_g (eV)	Nokta
SIESTA	GGA Bu çalışmada	1,4488	G-Y® S
	LDA Bu çalışmada	1,3774	G-Y® S
ABINIT	GGA Bu çalışmada	1,3831	X-U® S
	LDA Bu çalışmada	1,2854	Y® S
VASP	LDA Bu çalışmada	1,2550	G-Y® S
Deney	Jesionek ve ark, 2012	1,6(1)	
Deney	Nowak ve ark., 2009	1,63	
Deney	Zickus, 1984	1,59 (E^c), 1,61 (E//c)	
Deney	Chepur, 1968	1,66 (E^c), 1,68 (E//c)	
Teorik, GGA	Akkuş ve ark., 2007	1,65	Γ ® S

Çizelge 4.17. Ortorombik yapıda SbSeI kristali için SIESTA kodu ile hesaplanan doğrudan ve dolaylı bant aralık değerleri (eV)

	Γ - Y	Γ - T	Γ - Z	Γ - X	Γ - U	Γ - R	Γ - S	E_g ($[\Gamma$ -Y]-S)
LDA	1,864	2,0777	2,1748	2,2488	2,8351	2,6039	1,66	1,3774
	Γ	Y	T	Z	X	U	R	S
	1,918	1,6003	1,8471	2,5397	2,0773	3,4672	3,0183	1,5183
	Γ - Y	Γ - T	Γ - Z	Γ - X	Γ - U	Γ - R	Γ - S	E_g ($[\Gamma$ -Y]-S)
GGA	2,0072	2,2095	2,2551	2,3557	2,7951	2,6244	1,7615	1,4488
	Γ	Y	T	Z	X	U	R	S
	1,9755	1,7036	2,1181	2,7111	2,1786	3,3379	2,9833	1,6492

Orbitallerin enerji bantlarına olan katkılarını görebilmek için SbSeI'nın GGA ve LDA yaklaşıklığında hesaplanan DOS ve PDOS grafikleri çizilerek Şekil 4.10.'de,

VASP kodu ile elde edilen DOS grafiği Şekil Ek-5.3.'de verilmiştir.

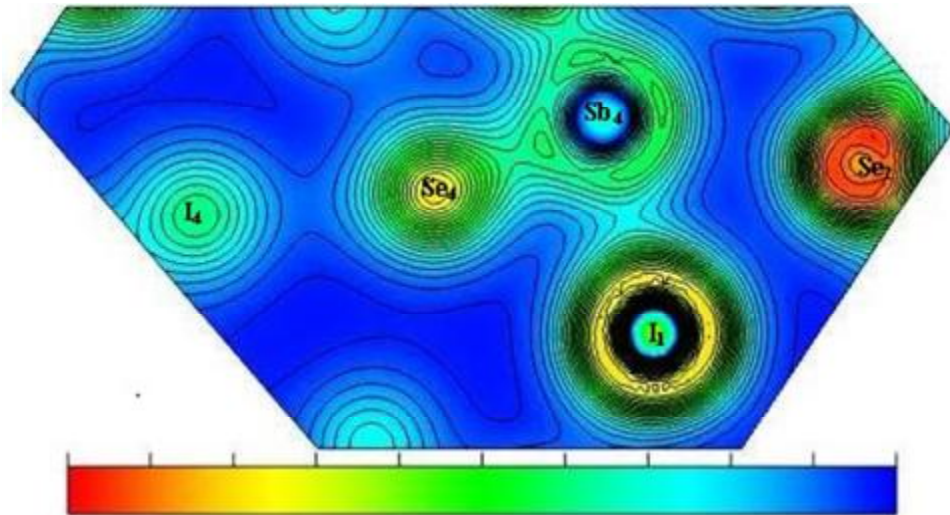


Şekil 4.10. SbSeI kristalinin PDOS ve DOS grafikleri. (a) SIESTA GGA, (b) SIESTA LDA, (c) ABINIT GGA, (d) ABINIT LDA

Şekil 4.10.'den GGA ve LDA yaklaşımında DOS ve PDOS grafiklerinin benzer oldukları görülmektedir. SbSeI kristali Şekil 4.10.'den görüldüğü gibi valans bandı Se-4s, I-5s, Sb-5s ve hibritleşen Sb-5p, I-5p, Se-4p den oluşan 4 banttan

meydana gelir. En alt üç bant sırasıyla Se-4s, I-5s ve Sb-5s den oluşurken, en üst dördüncü bant Sb-5p, I-5p ve Se-4p hibritleşen durumlardan oluşmaktadır. Valans bandının en üstünde I-5p durumları Sb-5p ve Se-4p durumlardan daha baskındır. Hibritleşmeden dolayı kovalent bağın varlığından söz edilebilir. İletim bandının alt kısmı ise Sb-5p, I-5p ve Se-4p hibritleşen orbitallerden oluşmaktadır. İletim bandında Sb-5p durumları I-5p ve Se-4p durumlarından daha baskındır.

SbSeI kristalinin bağ yapısını analiz edebilmek için yük yoğunluğu grafiği çizilerek Şekil 4.11.'de verilmiştir. SbSeI yük yoğunluğu grafiğinden Sb-Se atomları arasında kovalent bağ Sb-I arasında kovalent bağdan daha güçlüdür. Bu durum, Se iyonik yükünün I iyonik yükünden daha az olması gerçeğine bağlı olabilir. Periyodik tabloda Se elementinin elektronegatiflik değeri 2,4 (Callister ve ark., 2011) dir. Sb-Se ve Sb-I bağları için denklem (4.1) den faydalananarak hesaplanan yüzde iyoniklik değerleri sırasıyla % 6 ve % 8,6 dır. Bu duruma göre Sb-I bağının iyonikliği Sb-Se bağının iyonikliğinden bir miktar büyüktür. Bu durumun tersi, Sb-Se kovalent baği Sb-I kovalent bağından daha güçlüdür. Bu durumları DOS, PDOS ve elektron yük yoğunluğu hesaplamaları da desteklemektedir.

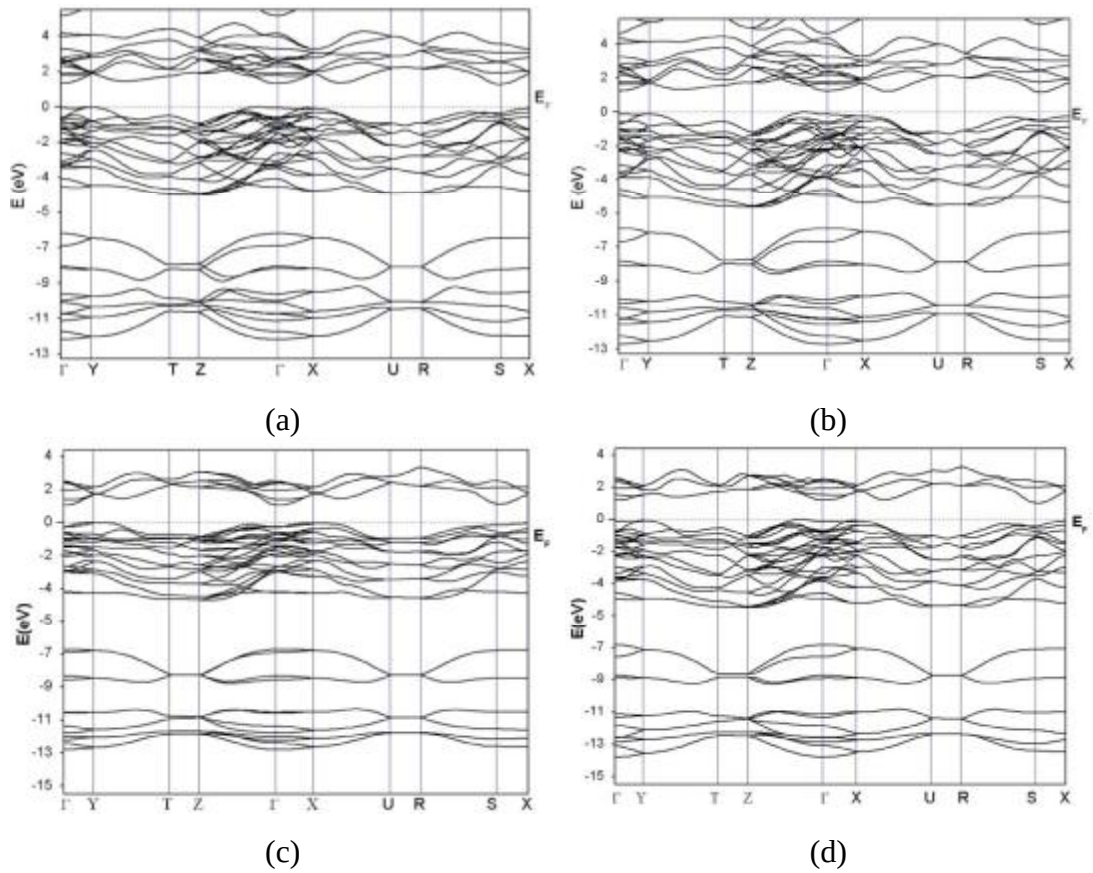


Şekil 4.11. SbSeI yük yoğunluğu

4.3.4. Paraelektrik SbTeI

SbTeI kristali için elde edilen elektronik bant yapısı Şekil 4.12.'de ve VASP

kodu ile elde edilen elektronik bant yapısı Şekil Ek-5.4.'de gösterilmiştir. Şekil 4.12.'den görüldüğü gibi -14 eV ile -9 eV arasında 8, -9 eV ile -6 eV arasında 4 ve -6 eV ile 0 eV arasında 24 tane valans enerji bandı bulunmaktadır. Farklı yazılım ve yaklaşıklarda elde edilen verilerle çizilen bantların benzer olduğu görülmektedir. Beklenildiği gibi enerji bant yapısından SbTeI kristalinin yarıiletken olduğu görülmektedir.



Şekil 4.12. SbTeI kristalinin elektronik bant yapısı, (a) SIESTA GGA, (b) SIESTA LDA, (c) ABINIT GGA, (d) ABINIT LDA

İletim bandının minimumu S, valans bandının maksimumu farklı bir noktada olduğu için SbTeI kristali dolaylı bant aralığına sahiptir. Hesaplanan değerler literatürdeki diğer çalışmalar ile Çizelge 4.18.'de kıyaslanmıştır. Bu çalışma ile bulunan bant aralıklarının literatür değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Lefebvre ve ark(1987) yaptıkları bir deneysel çalışmada dolaylı bant aralığını 1,45 eV olarak bildirmişlerdir. Data hand book (Madelung, 2004) dolaylı bant

aralığını 1,25 ve 1,28 eV olarak rapor edilmiştir. Kichambare ve Sharon, (1997); Nitsche ve Merz, 1960'den dolayı bant aralığını 1,53 eV olarak bildirmişlerdir. SbTeI'nın dolaylı ve doğrudan bant aralıkları Çizelge 4.19.'de verilmiştir. Bu çizelgeden de açıkça görüleceği gibi GGA yaklaşımında dolaylı bant aralığı 2,049 ile 1,219 eV arasında LDA yaklaşımında 2,056 ile 1,178 eV aralığında değişmektedir. Doğrudan bant aralığı GGA yaklaşımında 2,861 ile 1,267 eV aralığında LDA yaklaşımında 3,020 ile 1,254 eV aralığında değişmektedir.

Çizelge 4.18. Ortorombik yapıda SbTeI kristalinin enerji bant aralığı

Yazılım	Referans	E_g (eV)	Nokta
SIESTA	GGA Bu çalışmada	1,1669	Z-G® S
	LDA Bu çalışmada	1,0589	Z-G® S
ABINIT	GGA Bu çalışmada	0,9547	Y ® G
	LDA Bu çalışmada	0,8953	Z-G® S
VASP	LDA Bu çalışmada	0,8855	Z-G® R-S
Teorik Literatür	Lefebvre ve ark., 1987	1,32	
	Madelung, 2004	1,28 (E^c) ve	
		1,25($E //c$)	

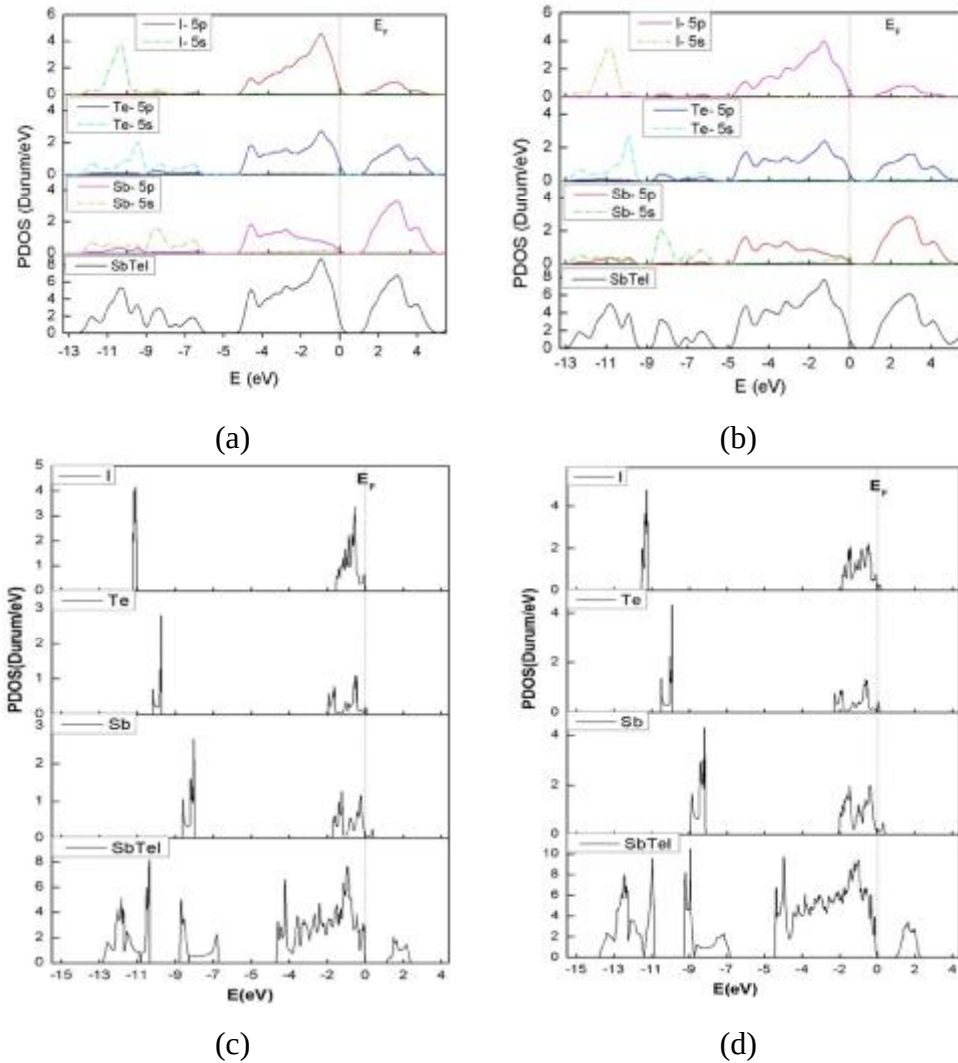
Hesaplanan bant aralığı 1,059 (LDA), 1,167 (GGA) eV değerleri görünür bölgeye denk geldiğinden SbTeI kristali görünür ışık algılayıcısı olarak uygulamalarda kullanılabilir.

Çizelge 4.19. Ortorombik yapıda SbTeI kristali için SIESTA kodu ile hesaplanan doğrudan ve dolaylı bant aralık değerleri (eV)

	Γ - Y	Γ - T	Γ - Z	Γ - X	Γ - U	Γ - R	Γ - S	E_g ([Z- Γ]-S)
LDA	1,6768	1,552	1,7154	1,6947	2,0567	1,9455	1,1786	1,0589
	Γ	Y	T	Z	X	U	R	S
	1,2548	1,6608	1,9426	2,6879	1,7924	3,0206	2,8057	1,503
	Γ - Y	Γ - T	Γ - Z	Γ - X	Γ - U	Γ - R	Γ - S	E_g ([Z- Γ]-S)
GGA	1,7455	1,6237	1,7994	1,7662	2,0496	2,023	1,2194	1,1669
	Γ	Y	T	Z	X	U	R	S
	1,2672	1,7059	2,0307	2,6095	1,7994	2,8617	2,7809	1,4968

Orbitallerin enerji bantlarına olan katkılarını görebilmek için SbTeI'nın GGA ve LDA yaklaşıklığında hesaplanan DOS ve PDOS grafikleri çizilerek Şekil 4.13.'de,

VASP kodu ile elde edilen DOS grafiği Şekil Ek-5.4.'de verilmiştir.

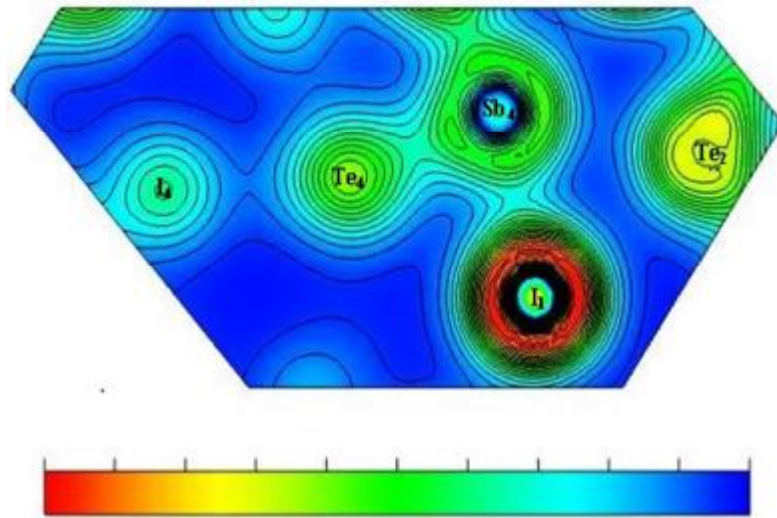


Şekil 4.13. SbTeI kristalinin PDOS ve DOS grafikleri, (a) SIESTA GGA, (b) SIESTA LDA, (c) ABINIT GGA, (d) ABINIT LDA

Şekil 4.13.'den GGA ve LDA yaklaşımında DOS ve PDOS grafiklerinin benzer oldukları görülmektedir. Yine Şekil 4.13.'den görüldüğü gibi iletim bandında Sb-5p baskın, Te-5p ve I-5p orbitallerinden de katkıların geldiği görülmektedir. -12,5 ve -6 eV aralığındaki durumlar I-5s, Te-5s ve Sb-5s, oluşturmaktadır. Bu durum, SbTeI'nin bant yapısından görüleceği gibi alttaki üç valans bandın birbirlerine çok yaklaşmış olduğu ve aralarında bir bant aralığının olmadığı görülmektedir. -5 - 0 eV aralığındaki durumlar I-5p, Te-5p ve Sb-5p orbitalleri tarafından oluşturulmaktadır. Diğer incelediğimiz yapılarda olduğu gibi I-5p, Te-5p ve Sb-5p arasında hibritleşme

oluşmaktadır. Valans bandının en üstünde yine I-5p durumları baskındır. İletim bandının en altı yine diğer yapılarda olduğu gibi I-5p, Te-5p ve Sb-5p arasında hibritleşme oluşmakta ve Sb-5p durumları baskın olmaktadır.

SbTeI kristalinin bağ yapısını analiz yapmak için yük yoğunluğu grafiği çizilerek Şekil 4.14.'de verilmiştir. SbTeI yük yoğunluğu grafiğinden Te-Sb-I atomları arasında elektron yük yoğunluğunun olması Sb-Te ve Sb-I arasında kovalent bağ olduğunu gösterir. Sb-Te arasındaki kovalent bağ Sb-I arasındaki bağdan daha güçlü olup, bunun nedeni I iyonik yükünün Te iyonundan daha büyük olmasıdır. Sb-Te ve Sb-I bağlarının kovalent / iyonik özelliğini araştırmak için periyodik cetveldен Te elementinin elektronegatif değeri 2,1 (Callister ve ark., 2011) olarak alındı. Yine denklem (4.1) kullanarak SbTeI nin iyoniklik özelliği hesaplandı. Sb-Te ve Sb-I bağlarının iyonikliği sırasıyla % 0,9 ve % 8,6 dır. Bu sonuçtan görülmektedir ki Sb-Te bağının iyonikliğinin çok zayıf olması bu bağın çok güçlü kovalent olacağını göstermektedir.



Şekil 4.14. SbTeI yük yoğunluğu

Sonuç olarak ferroelektrik ve paraelektrik yapıdaki SbXI kristallerinin bant aralığının değerleri görünür bölgede bulunmasından dolayı yarıiletken sistemlerin geniş uygulama alanları için önemli parametrelerdir. Bu arada LDA ve GGA yaklaşımları kullanan temel ilke metodu, yarıiletken ve yalıtkan materyallerin bant aralıklarını yaklaşık olarak % 30-50 arasında daha küçük hesapladığı iyi

bilinmektedir (Sham,1983; Peacock,2002). FE-SbSI yapısında hesaplanan bant aralığını deneysel değerlerle kıyaslarsak (Çizelge 4.12 de bant aralığı değerleri verilmektedir) yaklaşık olarak %13 (GGA) -%23 (LDA) arasında değişmektedir. Benzer şekilde paraelektrik fazlar için yaklaşık olarak % 6,5 (GGA) - % 20,6 (LDA) [SbSI], % 9,5 (GGA) - % 21,6 (LDA) [SbSeI] ve % 6,6 (GGA) - % 29 (LDA) [SbTeI] arasında hata oranı görülmektedir. Bu hata oranları temel ilke yönteminin kabul ettiği hata sınırları içindedir. Yazılım kodlarının farklı bant aralığı değerleri vermesinin nedeni ise bu programların kullandığı yaklaşım metotları, algoritmalar, atomlar için oluşturulan psödo-potansiyellerin üretim teknikleri, vs. olarak sıralayabiliriz. SbSI kristali FE-SbSI fazından paraelektrik SbSI fazına geçtiğinde E_g bir miktar azalmaktadır. Benzer şekilde, SbXI kristal yapısındaki $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ atomlarının atom numarasının (veya bağıl atom kütlesi) artışıyla E_g küçülmektedir.

DOS, PDOS, elektron yük yoğunluk grafikleri ve yüzde iyoniklik hesaplamaları göstermektedir ki SbXI kristallerinde Sb-X bağı Sb-I bağından daha kovalenttir. Ayrıca, SbXI yapısında Sb-Te bağı Sb-S ve Sb-Se bağlarına göre daha kovalent olup iyonik bağ özelliği ise daha zayıftır.

4.4. Elastik Sabitler

Malzemelerin çoğu, bir alüminyum alaşımından imal edilmiş uçak kanadı gibi ya da çelikten imal edilmiş bir otomobil aksı örneklerinde olduğu gibi, kuvvet ya da yükler altında çalışır. Bu gibi durumlarda, malzeme özelliklerinin bilinmesi ve bu malzemelerden üretilen parçanın aşırı deformasyon oluşturmayacak ve kırılmayacak şekilde tasarlanması gereklidir. Malzemenin mekanik davranışı, uygulanan yüke veya kuvvete karşı malzemenin gösterdiği direnci veya deformasyonu yansıtır. Rijitlik, dayanım (mukavemet), sertlik ve süneklik tasarımda kullanılan temel parametreleri oluşturur. Malzemelerin elastik sabitleri, katıların mekanik ve dinamik davranışları arasında ilişki kurmakta olup, malzemenin sertlik ve mekanik kararlılığı hakkında da bilgi verir. Elastik sabiti büyüklüğü, komşu atomların birbirinden ayrılmaya karşı gösterdikleri direncin yani atomlararası bağ kuvvetinin bir ölçüsüdür. Ortorombik yapıdaki SbXI kristalinin dokuz tane bağımsız elastik sabiti vardır. SbXI

kristallerinin elastik sabitleri üç değişik yazılım kodlarıyla hesaplanmıştır. Bu kodlar elastik sabitler hesabında VASP “zor-zorlama (stress-strain)” yöntemi (Page ve Saxe, 2001; Nielsen Martin, 1983), SIESTA “hacim korunumlu (volume-conserving)” yöntem (Mehl ve ark., 1993) ve ABINIT ise “sonlu farklar (finite-difference)” yöntemi (Saften, 2007) kullanarak hesaplamalar yapar. Tüm kristaller için elde edilen elastik kat sayılar, Eşitlik 3.49 ile verilen Born kararlılık ölçütlerini sağladığı görülmüştür. Hesaplanan elastik sabitler mevcut deneysel değerler ile beraber Çizelge 4.20.’de verilmiştir. SbTeI ve SbSeI kristalleri için deneysel veya teorik elastik kat sayılarına şuan itibariyle literatürde bulunmamaktadır. Bu bağlamda söz konusu kristallerin elastik sabitleri ilk defa bu çalışmada hesaplanmıştır.

Çizelge 4.20. Hesaplanan elastik sabitler (GPa)

			C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
SbSI	Deney	*	30,9	32,7	49,5	22,1	9,2	6	9,6	9,3	15,8
	VASP	**	25,36	20,85	58,48	17,19	7,30	3,79	6,46	8,40	14,11
	LDA		41,27	35,50	70,50	27,33	13,01	7,05	11,48	17,22	22,92
	ABINIT	LDA	40,86	36,44	72,00	27,92	13,31	6,90	11,13	15,92	21,95
	SIESTA	GGA	33,14	27,08	60,00	26,46	11,12	5,42	4,47	14,27	23,78
	Deney	*	30,60	31,40	51,80	22,40	9,90	5,90	8,50	9,70	14,40
FE-SbSI	VASP	**	24,95	21,00	51,07	17,10	7,46	3,86	6,69	7,48	13,17
	LDA		40,93	35,03	66,03	27,13	13,25	7,10	11,20	16,31	21,95
	ABINIT	LDA	40,85	36,43	71,96	27,91	13,31	6,89	11,13	15,92	21,94
	SIESTA	GGA	32,28	25,74	60,48	25,32	10,50	5,47	9,84	21,62	22,81
	Deney	*	30,27	20,38	54,36	14,56	9,30	6,37	13,90	9,41	11,91
SbSeI	VASP	**	30,27	20,38	54,36	14,56	9,30	6,37	13,90	9,41	11,91
	LDA		38,95	33,99	63,10	20,54	8,96	9,42	17,04	16,25	18,90
	ABINIT	LDA	38,34	33,05	63,25	20,89	8,77	10,63	16,29	15,31	18,79
	SIESTA	GGA	34,00	28,25	56,02	22,26	8,70	11,12	7,62	14,72	25,48
SbTeI	VASP	**	22,17	17,52	40,50	8,59	7,37	7,33	9,38	5,83	8,34
	LDA		34,72	29,45	50,98	13,99	5,95	13,86	21,88	16,22	16,07
	ABINIT	LDA	35,98	31,43	53,13	15,42	6,77	14,30	20,90	16,27	16,13
	SIESTA	GGA	33,14	28,89	50,58	14,22	5,78	15,92	14,98	15,30	26,11
	Deney	*	30,27	20,38	54,36	14,56	9,30	6,37	13,90	9,41	11,91

* Sandercock, (1970), **Deneysel değerler kullanılarak yapılan hesaplamalar.

Çizelgeden de açıkça görüleceği üzere mevcut deneysel değerler, SIESTA ABINIT ve VASP ile elde edilen değerlere yakın olduğu görülmektedir. Deneysel değerler alınarak VASP la yapılan elastik sabit hesaplamaları deneysel değerlerle daha iyi uyduğu çizelgeden görülebilir. Geometrik optimizasyon yapılmadan elde edilen, çizelgenin “***” satırında yer verilen elastik kat sayıların optimizasyon yapılarak elde edilen değerlerden küçük olduğu görülmektedir. Bu durum, sistemin temel denge duruma gelmemesinden kaynaklanmaktadır. Farklı yazılım ve yaklaşımlar altında, elastik sabitlerin bir miktar birbirinden farklı olması farklı yoğunluk fonksiyoneli tabanlı elektronik yapı metotlarının kullanılmasından kaynaklanmaktadır.

Optimize değerler kullanılarak hesaplanan elastik sabitler, Çizelge 4.20.’de görüleceği gibi kendi aralarında tutarlıdır. C_{11} , C_{22} ve C_{33} elastik sabitleri, sırasıyla a -, b - ve c - yönlerindeki doğrusal sıkışma direncini gösterir. Çizelge 4.20 den görüleceği gibi SbXI kristalleri için tüm hesaplamalarda C_{33} değeri C_{11} ve C_{22} değerlerinden daha büyüktür. Bu yüzden, SbXI bileşikler a - ve b -eksenleri boyunca daha fazla sıkıştırılabilir. Ortorombik yapıda iyi bilinmektedir ki C_{44} elastik sabiti dolaylı olarak malzemenin sertliğini yöneten önemli bir parametredir. C_{44} değerinin büyük olması, (1 0 0) düzleminde monoklinik kayma bozuluma karşı güçlü bir direnç gösterir. Elastik sabit C_{66} ise $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ doğrultusundaki kayma direnci ile ilgilidir. SbXI bileşiklerinde, FE-SbSI ve paraelektrik SbSI’nın C_{44} , C_{55} ve C_{66} değerleri SbSeI ve SbTeI’nin değerlerinden daha büyüktür.

Tek kristal SbXI’nin elastik sabitlerini temel alarak, polikristal malzemelerin elastik modülleri (Young, bulk ve kayma modülleri, Poisson oranı) hesaplanabilir. Elastik modüller malzeme bilimi için önemli niceliklerdir. Bu nicelikler elastik kat sayılar yardımı ile hesaplanarak Çizelge 4.21.’de verilmiştir. Literatürde deneysel veya teorik verilere ulaşamadığından kıyaslama yapılamamıştır. Bu bağlamda söz konusu nicelikler ilk kez bu çalışmada hesaplanmıştır.

Bulk modülü (B), belirli bir basınç altında malzemenin hacim değişimine karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür. Büyüklüğü katının sertliği hakkında bilgi verir. Genel olarak üç kod için hesaplanan B_H değeri Çizelge 4.21 görüldüğü gibi FE-SbSI

$>SbSI > SbSeI > SbTeI$ olmaktadır. Bu hesaplama sonuçlarını göz önüne aldığımızda, incelenen malzemeler içinde en sert FE-SbSI kristali olduğu söylenebilir. SbXI kristallerinin bulk modülünün yaklaşık 22 GPa olması bu malzemeler sert malzeme olmayıp, yumuşak malzeme olarak ifade edilebilir.

Kayma modülü (G), malzemenin belirli düzlemler boyunca kaymaya karşı gösterdiği tepkinin ölçüsüdür. Bulk modülüne göre sertliği daha iyi tahmin eder. Bu bağlamda kayma modülünün ortalama 12 GPa olması malzemelerin yeterince sert olmadığını göstermekte olup, bulk modülü ile elde edilen sonucu destekler.

Çizelge 4.21. Hesaplanan bulk ve kayma modülleri, Poisson oranı ve Young modülü (B , G ve E büyüklüklerinin birimi GPa dır)

	Kristal		B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	B_H/G_H	ϑ_H	E_V	E_R	E_H
PE SbSI	VASP	**	18,1	14,4	16,3	10,7	7,6	9,1	1,78	0,26	26,8	19,3	23,1
		LDA	27,8	24,4	26,1	15,9	12,7	14,3	1,83	0,27	40,0	32,4	36,2
	ABINIT	LDA	27,5	24,3	25,9	16,3	12,9	14,6	1,77	0,26	40,9	32,8	36,8
	SIESTA	GGA	22,8	16,9	19,9	13,8	9,8	11,8	1,69	0,25	34,4	24,7	29,5
FE SbSI	VASP	**	16,9	14,3	15,6	10,3	7,6	8,9	1,74	0,26	25,7	19,3	22,5
		LDA	26,8	23,9	25,4	15,7	12,6	14,1	1,79	0,26	39,3	32,2	35,8
	ABINIT	LDA	27,5	24,2	25,9	16,3	12,8	14,6	1,77	0,26	40,8	32,7	36,8
	SIESTA	GGA	25,2	18,9	22,0	12,5	9,3	10,9	2,02	0,29	32,3	23,9	28,1
SbSeI	VASP	**	19,5	17,5	18,5	10,7	8,5	9,6	1,93	0,28	27,1	21,9	24,5
		LDA	26,7	25,1	25,9	13,4	11,6	12,5	2,07	0,29	34,4	30,2	32,3
	ABINIT	LDA	26,2	24,5	25,3	13,7	11,9	12,8	1,98	0,28	34,9	30,7	32,8
	SIESTA	GGA	23,8	19,1	21,4	13,1	10,7	11,9	1,80	0,27	33,2	27,1	30,2
SbTeI	VASP	**	14,1	13,1	13,6	8,4	7,5	8,0	1,71	0,26	21,1	18,9	20,0
		LDA	24,8	24,2	24,5	10,8	8,6	9,7	2,52	0,32	28,4	23,2	25,8
	ABINIT	LDA	25,2	24,6	24,9	11,8	9,9	10,8	2,30	0,31	30,6	26,2	28,4
	SIESTA	GGA	25,0	22,8	23,9	10,9	8,7	9,8	2,44	0,32	28,6	23,1	25,9

Ampirik olarak B/G oranının 1,75'den küçük olması malzemenin kırılgenliği, 1,75'den büyük olması ise malzemenin sünek olduğunu gösterir (Özışık H., 2007). SbXI kristallerin B/G oranının 1,75'den büyük olmasından dolayı bu malzemeler sünek özelliğine sahiptir.

Young modülü (E) gerilme zoruna karşı gerilme zorlanmasının ölçüsüdür. Büyük olması malzemenin sert olduğunu gösterir. Young modülünün yaklaşık 29 GPa olması malzemelerin yeterince sert olmadığını gösterir. Bu durum, bulk ve kayma modülünü desteklemektedir.

Poisson oranı (ν), malzemelerin temel özelliklerinden bir tanesi olup, bağlanma kuvvetlerinin karakteristiğini gösterir. Merkezi kuvvetler için üst ve alt sınırlar sırasıyla 0,50 ve 0,25'dir. Elastik sabitlerden yararlanarak hesaplanan Poisson oranları Çizelge 4.21'de verilmiştir. Çizelgedeki Poisson oranlarından görüleceği gibi SbTeI bileşiğindeki merkezi kuvvetler SbSI ve SbSeI bileşiklerine göre daha baskındır.

Anizotropi oranı ve doğrusal sıkışabilirlikler, elastik sabitlerden yöneline bağlı olarak hesaplanabilir. Elastik sabitlerden yararlanılarak, tüm kristaller için hesaplanan elastik anizotropi ve sıkıştırılabilirlik kat sayıları Çizelge 4.22.'de verilmiştir. Elde edilen doğrusal sıkışabilirliğe göre Çizelge 4.22'den de görülebileceği gibi kristaller z-eksenleri boyunca en az, y-eksenleri boyunca en çok sıkıştırılabilir oldukları söylenebilir.

Çizelge 4.22. Hesaplanan anizotropi faktörü ve doğrusal sıkıştırılabilirlikler

			Anizotropik Faktör					Doğrusal sıkışabilirlik (TPa ⁻¹)		
Yazılım			A_1	A_2	A_3	$A_B(\%)$	$A_G(\%)$	b_x	b_y	b_z
PE SbSI	VASP	**	1,03	0,57	0,46	11,14	17,22	28,82	36,17	4,23
		LDA	1,41	0,86	0,52	6,53	11,24	17,14	20,46	3,35
	ABINIT	LDA	1,38	0,83	0,50	6,23	11,87	17,55	19,67	4,01
		GGA	1,64	1,13	0,42	14,75	16,83	27,06	36,01	4,04
FE SbSI	VASP	**	1,12	0,65	0,47	8,08	15,46	28,93	34,33	6,49
		LDA	1,46	0,93	0,53	5,58	10,73	17,20	20,49	4,09
	ABINIT	LDA	1,38	0,83	0,50	6,23	11,87	17,56	19,67	4,02
		GGA	2,05	1,03	0,57	14,44	15,03	23,84	34,00	4,81
SbSeI	VASP	**	0,88	0,73	1,12	5,48	11,51	14,78	34,10	8,37
		LDA	1,18	0,60	0,97	3,02	6,97	14,95	18,30	6,52
	ABINIT	LDA	1,18	0,60	1,10	3,33	6,96	15,45	18,99	6,43
		GGA	1,47	1,04	0,95	10,84	9,99	23,50	31,42	2,61
SbTeI	VASP	**	0,67	0,71	1,40	3,73	5,93	26,03	36,78	13,37
		LDA	1,05	0,49	2,72	1,28	11,17	11,70	20,04	9,58
	ABINIT	LDA	1,09	0,52	2,23	1,26	8,58	12,85	18,52	9,27
		GGA	1,07	0,85	1,99	4,73	11,56	18,81	22,75	2,34

Tüm kristaller için {001}, {010} ve {100} kayma düzlemlerinde elastik olarak anizotropik olduğu görülür. Kristallerin bulk (A_B) ve kayma (A_G) izotropi değerleri göstermektedir ki Bulk ve Kayma modülleri için SbXI kristalleri anizotropiktir.

Katıların düşük ve yüksek sıcaklık bölgesini ayıran Debye sıcaklığı ve ortalama ses hızı elastik sabitlerden yararlanılarak, SbXI kristaller için hesaplanmış olup, Çizelge 4.23.'de verilmiştir. Çizelge 4.23 'den görüldüğü gibi SbXI kristalinde yoğunluk arttığı için Debye sıcaklığı, boyuna ϑ_l (m/s), enine ϑ_s (m/s) ve ortamın ϑ_m (m/s) ses hızı azalmaktadır.

Çizelge 4.23. Hesaplanan yoğunluk ρ (kg/m³), Debye sıcaklığı θ_D (K), boyuna ϑ_l (m/s), enine ϑ_s (m/s) ve ortamın ϑ_m (m/s) ses hızı

Yazılım	ρ	Voigt θ_D	Reuss θ_D	Hill			
				ϑ_s	ϑ_l	ϑ_m	θ_D
PE SbSI	5200 ^(a)	5283	152,5	128,5	1314,7	2320,0	141,0
		5641	183,7	164,5	1589,5	2828,4	174,3
		5708	185,8	165,4	1598,3	2817,3	177,1
		5283	172,9	146,0	1494,2	2595,9	160,0
FE SbSI	5190 ^(a)	5266	149,7	128,6	1303,4	2286,1	139,5
		5630	182,5	164,3	1585,1	2802,4	173,6
		5708	185,7	165,3	1597,9	2816,8	175,8
		5266	165,8	142,5	1438,7	2635,4	154,6
SbSeI	5880 ^(a)	5882	142,5	127,3	1277,1	2305,7	135,1
		6165	158,4	148,0	1424,0	2628,5	153,2
		6219	159,8	149,2	1433,7	2609,8	158,2
		5882	157,7	142,6	1423,5	2519,3	150,3
SbTeI	5963 ^(a)	5959	120,3	113,5	1155,9	2017,3	116,9
		6341,9	135,8	121,9	1239,1	2431,7	138,5
		6474,8	141,0	129,8	1294,5	2466,5	144,7
		5959,3	137,9	123,2	1282,4	2491,0	130,7

^(a)Shiozaki ark., 2002.

SIESTA yazılımı ile hesaplanan kristal yoğunlukları Shiozaki ve ark. (2002)'nin bildirdiği değerlere oldukça yakın bulunmuştur. Debye sıcaklığı literatür değeri olmadığı için karşılaştırılamadı. Bununla birlikte farklı yazılım ve yaklaşımlarla yapılan hesaplamalarda birbirine yakın sonuçların bulunması bu değerlerin doğruluğuna işaret eder. Kristallerin ortalama Debye sıcaklıklarının 130, 150 ve 160 K gibi küçük değerlerde olması yumuşak malzeme olduklarını gösterir. Bu yargı bulk, Young ve kayma modülleri ile elde edilen sonuçlar ile uyumludur.

4.5. Born Etkin Yükler

Born etkin yükler özellikle kovalent ve iyonik bağlı yapılarda ortaya çıkar. Born etkin yüklerinin değeri, atomun değerlik yüklerinden büyük olması atomlararası yük alış-verişi olduğunu göstermekte olup, atomlararası güçlü kovalent bağlar oluşmaktadır. Bunun aksine Born etkin yüklerin değerlik yüklerinin değerinden küçük olması atomları arasındaki kovalent bağın zayıf olduğunu gösterir. Atomları arasındaki yük alış-verişi olduğu bantlarda hibritleşme ortaya çıkar. Yük alış-verişlerin sonucunda (+) değerlik yüküne sahip iyonun Born etkin yük tensöründeki elamanlarının bazıları negatif (-) değer alabilir. Bu olayın tersi de mümkün olabilir. Yani yük alış-verişlerin sonucunda (-) değerlik yüküne sahip iyonun Born etkin yük tensöründeki bazıları elamanlar pozitif (+) değer alabilir.

SbXI kristallerinin bant yapılarında elde edilen sonuçların desteklenmesi ve fonon özellikleri hesaplamak amacıyla Born etkin yük tensörü VASP, SIESTA ve ABINIT kodları ile GGA ve LDA yaklaşımları kullanılarak hesaplandı. SbXI kristalleri ortorombik yapıda olduğundan, VASP ile hesaplanan Born etkin yükler tensör olarak Çizelge 4.24.'de verilmiştir. Çizelge 4.25 de ise SIESTA ve ABINIT kodları yapılan hesaplamada yük tensörünün sadece diagonal elemanları verilmiştir. Çizelgelerde sadece Wyckoff konumundaki atomların etkin yük değerleri verilmiştir. Verilmeyen diğer etkin yük tensörleri kristallerin simetri işlemlerinden hesaplanabilir. Üç değişik kodla hesaplanan SbXI kristalinin Born etkin yükleri aralarında küçük farklılık olmakla birlikte birbirleriyle uyumludur. Sb, X ve I atomlarının tensörü tamamen anizotropiktir. Sb, X ve I atomlarının Born etkin

yüklerinin bazı yönlerde yük değerliğinden oldukça farklı değerler aldığı görülmektedir. Bunun nedeni, kristalin farklı yönlerde farklı polarizasyon değerlerine sahip olmasındandır. Bu durum Born etkin yük değerlerinin, yönelime bağlı olarak elektrik polarizasyondaki değişiminden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.24. VASP koduyla hesaplanan SbXI kristalinin Born etkin yük tensörleri

Atom	Yük Değeri	Born Etkin Yük Tensörü					
		FE-SbSI			SbSI		
Sb	+3	2,634	−0,098	−0,000	2,632	0,000	−0,010
		1,221	4,054	0,002	0,000	4,054	0,002
		0,000	0,002	6,999	1,223	0,000	6,998
S	-2	−1,174	−0,049	−0,001	−1,158	0,000	−0,051
		−1,070	−1,887	0,004	−0,002	−1,886	0,001
		−0,002	0,001	−3,867	−1,072	0,000	−3,865
I	-1	−1,461	−0,842	0,001	−1,459	0,0	−0,843
		−1,090	−2,164	0,002	0,001	−2,165	0,001
		0,001	0,001	−3,142	−1,090	0,0	−3,140
		SbSeI			SbTeI		
Sb	+3	2,424	0,000	−0,081	1,890	−0,134	0,000
		0,000	3,927	0,000	0,846	3,655	0,000
		1,166	0,000	6,622	−0,001	0,001	5,830
Se (Te)	-3 (-2)	−0,778	0,000	0,078	0,113	0,246	0,000
		0,000	−1,531	0,000	−0,508	−0,800	0,000
		−0,852	0,000	−3,279	−0,001	0,001	2,270
I	-1	−1,646	0,000	−0,881	−1,983	−1,021	0,000
		0,000	−2,397	0,000	−1,252	−2,851	0,000
		−1,161	0,000	−3,336	0,000	0,001	−3,570

FE-SbSI ve paraelektrik SbSI'nin Born etkin yük tensöründeki diagonal elemanların değerleri birbirlerine çok yakındır. Bu bize SbSI'nin her iki fazdaki bant yapısı, DOS ve PDOS'nun birbirlerine çok benzediği gerçeğine götürür ki bu durumu kesim 4.3 de tartışıldı. Her iki fazda da Sb, S ve I atomunun Born yük değeri yaklaşık olarak sırasıyla 2,6-7,0, 1,5-3,9 ve 1,1-3,9 arasında değişmektedir. Sb, S ve I'nın p orbitleri arasında meydana gelen hibritleşmeden dolayı atomlararası yük alış-verişi olmaktadır. Bunun sonucunda yönelime bağlı olarak

atomların yük değerleri artmakta veya azalmaktadır. Bu durum valans bandındaki Sb-S ve Sb-I arasındaki bağların gücü hakkında bilgi vermektedir. Her iki fazda SbSI kristalinin x yönünde oluşturacağı kovalent bağlar y ve z yönünde oluşturacağı bağa göre daha zayıftır. En güçlü bağlar z yönünde olmaktadır.

Çizelge 4.25. SbXI kristalinin hesaplanan Born etkin yük tensörünün diagonal elemanları. Ferroelektrik SbSI atomları *4a*, Paraelektrik SbSI, SbSeI ve SbTeI atomları *4c* Wyckoff konumunda bulunurlar

Atom	Yük Değeri	SIESTA				ABINIT		
		SbSI						
Sb	+3	LDA	2,353	3,830	7,567	2,522	3,996	6,962
		GGA	2,486	3,863	6,938	1,646	3,330	6,728
S	-2	LDA	-0,934	-1,776	-4,193	-1,125	-1,842	-3,860
		GGA	-1,013	-1,746	-3,792	-0,641	-1,585	-3,755
I	-1	LDA	-1,398	-2,061	-3,377	-1,396	-2,153	-3,080
		GGA	-1,455	-2,117	-3,143	-1,005	-1,745	-2,944
FE-SbSI								
Sb	+3	LDA	2,355	3,828	7,535	2,522	3,996	6,962
		GGA	2,456	3,850	6,941	1,646	3,330	6,728
S	-2	LDA	-0,928	-1,771	-4,186	-1,125	-1,842	-3,860
		GGA	-1,004	-1,739	-3,794	-0,641	-1,584	-3,755
I	-1	LDA	-1,407	-2,058	-3,364	-1,397	-2,154	-3,080
		GGA	-1,439	-2,112	-3,143	-1,005	-1,745	-2,944
SbSeI								
Sb	+3	LDA	2,370	3,784	6,997	2,320	3,872	6,601
		GGA	2,459	3,743	6,544	1,559	3,228	6,577
Se	-3	LDA	-0,708	-1,475	-3,517	-0,752	-1,508	-3,281
		GGA	-0,718	-1,394	-3,195	-0,420	-1,206	-3,361
I	-1	LDA	-1,639	-2,312	-3,486	-1,568	-2,364	-3,292
		GGA	-1,717	-2,343	-3,344	-1,138	-2,021	-3,180
SbTeI								
Sb	+3	LDA	1,740	3,532	5,914	1,826	3,571	5,755
		GGA	1,925	3,460	5,647	1,414	3,052	6,030
Te	-2	LDA	0,157	-0,840	-2,422	0,156	-0,696	-2,233
		GGA	0,130	-0,697	-2,141	0,015	-0,484	-2,544
I	-1	LDA	-1,886	-2,683	-3,493	-1,981	-2,875	-3,483
		GGA	-2,047	-2,758	-3,504	-1,429	-2,568	-3,443

SbSeI ve SbTeI yapılarındaki Sb, Se, Te ve I iyonlarının köşegen elemanları göz önüne alındığında Te dışındaki iyonların x yönündeki etkin yük değerinin y ve z yönündeki yük değerine göre küçüktür. Se iyonu ise S, Se, Sb ve I iyonlarına göre hem yük değerinin değişimi hem de diagonal elemanlarının işaretinin farklılık göstermektedir. Bunun nedeni olarak valans bandında Sb, Te ve I atomlarının p yörüngesinin hibritleşmesi sonucu oluşan Sb-Te ve Sb-I bağları arasındaki yük alış-verişinin SbSI ve SbSeI kristallerine göre farklılık göstermesidir. SbTeI deki bu yük alış-veriş mekanizmasına benzer bir davranış gösteren malzemeyi biz bugüne kadar rastlamadık. Bu durum ilginç bir araştırma konusu oluşturmaktadır.

Sonuç olarak, SbXI kristallerinin iyonlarının etkin yük değeri z yönünde en büyük değerleri almaktadır. Bu durum, z yönünde kovalent bağın diğer yönler göre daha güçlü olduğunu gösterir. z yönündeki lineer sıkıştırılabilirliğin küçük olması bu yöndeki kovalent bağın güçlü olması ile açıklanabilir. VASP kodu ile hesaplanan Born etkin yük değerlerinin diagonal elemanları incelendiğinde FE-SbSI ve paraelektrik SbSI'nın yük değerleri yaklaşık aynıdır. Ek olarak SbSI, SbSeI ve SbTeI bileşiklerinin diagonal elemanları göz önüne alındığında, yapıdaki atomların (S, Se ve Te) atom numarasının artışıyla diagonal elemanlarının değerleri SbXI yapısındaki her bir atom için azalmıştır. Bu durumun nedeni olarak SbXI yapısındaki Sb-X ve Sb-I bağlarının iyonik ve kovalent bağ değerlerinin büyüklüğüne bağlıdır.

4.6. Optik Dielektrik Sabiti

Dielektrik tensörünün biçimi kristalinin simetrisi bağlıdır. Ortorombik yapıdaki SbXI kristallerinin dielektrik tensörünün sadece diagonal yöndeki (x, y ve z) elemanları vardır, diğer yönlerdeki elemanları sıfırdır. Hesaplanan optik dielektrik sabiti Çizelge 4.26.'de verilmiştir. Optik dielektrik sabitleri enine ve boyuna optik fononların yarılmasından sorumludur. Fonon hesabında bu yarılmayı görebilmek için optik dielektrik sabitlerini hesapladık.

Çizelge 4.26. SbXI kristalinin optik dielektrik sabitleri

		LDA			GGA		
		ϵ_{xx}	ϵ_{yy}	ϵ_{zz}	ϵ_{xx}	ϵ_{yy}	ϵ_{zz}
SbSI	VASP	9,414	11,783	15,410			
	SIESTA	9,30	11,80	14,4	9,2	11,6	13,3
FE-SbSI	VASP	9,409	11,766	15,407			
	SIESTA	9,4	11,7	14,4	8,8	11,0	12,6
SbTeI	VASP	12,581	12,830	17,614			
	SIESTA	12,9	13,6	15,203	12,5	14,7	15,4
SbSeI	VASP	10,576	12,869	16,123			
	SIESTA				10,3	12,4	13,5

4.7. Dinamik Özellikler

Bir katıdaki atomlar, kristali bir arada tutan kuvvetler yardımıyla kendi bulundukları konumlarda bağlı durumdadırlar. Atomlar denge konumlarından ayrıldıklarında geri çağırıcı kuvvete maruz kalırlar ve karakteristik frekanslarda titreşim hareketi yaparlar. Bu titreşim frekansları kristalin fonon kipleriyle belirlenir. Atom veya moleküllerin titreşim kipleri titreşim (infrared ve Raman) spektroskopisi ile incelenir. Her titreşim kipi kendine özgü bir frekansa sahiptir. Birim hücredeki atom sayısı n olan bir kristalin titreşim kiplerinin sayısı Çizelge 4.27.'de verilmiştir. Ortorombik yapıdaki SbXI kristallerin birim hücresinde 12 atom bulunduğundan 36 tane titreşim kipi bulunmaktadır. Bu kiplerden 1 tanesi LA, iki tanesi TA, 11 tanesi LO ve 22 tanesi de TO 'dır.

Çizelge 4.27. Birim hücreinde n atom bulunan kristalin titreşim kip sayısı ve tipi

Kip tipi	Kip sayısı
Boyuna akustik kip (LA)	1
Enine akustik kip (TA)	2
Toplam akustik kip sayısı	3
Boyuna optik kip (LO)	$n-1$
Enine optik kip (TO)	$2n-2$
Toplam optik kip sayısı	$3n-3$
Tüm kiplerin genel toplamı	$3n$

Fononların rezonans frekansları, kızılötesi spektral bölgede oluşur ve direk olarak ışık ile etkileşen kipler kızılötesi (infrared (IR)) aktif olarak adlandırılır. Işığın optik fononlarla esnek olmayan saçılması Raman (RM) spektroskopisinde incelenir. Hangi fonon kiplerinin IR ve/veya RM de aktif olduklarına karar vermek ayrıntılı seçim kuralları ve grup teori kullanılarak bulunabilir. Örneğin inversiyon simetri merkezine sahip kristallerde titreşim kipleri inversiyon işlemi altında ya çift ya da tek pariteye sahip olmalıdırlar. Çift pariteli kipler RM aktif iken, tek pariteli kipler IR aktiftirler. Bu yüzden RM aktif kipler IR de aktif değildirler (veya tam tersi). Bu durum karşılıklı dışarlama kuralı olarak bilinir. Merkezi simetriye sahip olmayan kristallerde bazı kipler eş zamanlı olarak IR ve RM aktif olabilir. Her titreşim kipinin kendine özgü frekansı vardır. Bu frekanslar gözlemlenen bandın konumundan belirlenir. Kristal yapıda yumuşak kiplerin (soft mod) olması kristal yapının kararsızlığını gösterir.

$Pnma$ (#62) uzay grubu paraelektrik fazdaki SbXI kristallerinin Gamma noktasındaki optik fononların titreşim kiplerinin indirgenemez gösterimi:

$$\Gamma_{opt.} = 6A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 5B_{1u} + 6B_{2g} + 2B_{2u} + 3B_{3g} + 5B_{3u} \quad (4.2)$$

şeklinde verilmektedir (Kroumova ve ark., 2003). Gamma noktasında $5B_{1u} + 2B_{2u} + 5B_{3u}$ kipleri IR ve $6A_g + 3B_{1g} + 6B_{2g} + 3B_{3g}$ kipleri ise RM aktiftir. $3A_u$ kipi ise ne

RM ne nede IR de aktif olmayıp, RM ve IR’de gözlenmez. Ferroelektrik fazdaki SbSI kristali $Pna2_1$ (#33) uzay grubunda optik fononların Gamma noktasındaki indirgenemez gösterimi ise,

$$\Gamma_{opt.} = 8A_1 + 9A_2 + 8B_1 + 8B_2 \quad (4.3)$$

olarak verilmektedir (Kroumova ve ark., 2003). Gamma noktasında $8A_1 + 8B_1 + 8B_2$ kipleri hem RM de hem de IR de aktiftir. Buna karşın, $9A_2$ ise sadece RM aktiftir. Makroskopik elektrik alanı IR de aktif olan optik kipleri TO ve LO bileşenlerine ayırır. Bu durum LO-TO yarılmaları olarak adlandırılır. Genellikle, IR’de iç titreşimler farklı frekanslarda soğrulan TO ve LO kiplerine sahiptir ve LO frekansı, TO frekansından daha büyüktür. Çünkü yerel elektrik alanı LO kipleri için zıt yönde (TO kipleriyle aynı yönde) atomları saran polarizasyona sebep olur. TO kipleri direk metotla (Parlinski, 2007) hesaplanır. Buna karşın, LO kipleri hesabı için dinamik matrisin analitik olmayan terimlerine (Maradudin, 1974) ihtiyaç duyulur. Bu terim genellikle Born etkin yükü ve optik dielektrik sabitine bağlıdır. Analitik olmayan terimi hesaplamak için Born efektif yük tensörünü ve optik dielektrik sabitini hesapladık. VASP programıyla optimize edilmiş kristalin örgü parametresi (Çizelge 4.4 - 4.7) ve atomik konum değerleri (Çizelge 4.8 - 4.11) kullanılarak, PHONON programında SbXI kristaller için 96 atomlu $2 \times 1 \times 4$ ’lük süper hücre oluşturuldu. Süper hücredeki atomlar $\pm x$, $\pm y$ ve $\pm z$ yönlerinde $0,03\text{\AA}$ ’luk yer değiştirmelerine izin verildi. Elde edilen çıktı dosyaları kullanılarak VASP programıyla Hellman – Feynman kuvvet sabitleri hesaplandı. Hesaplanan Hellman-Feynman kuvvet sabitleri PHONON programına aktararak, indirgenemez BZ bölgesindeki yüksek simetri noktaları boyunca fonon dağılım eğrileri, fonon DOS, fonon PDOS ve termodinamik fonksiyonlar hesaplandı.

4.7.1. Kristallerin Fonon Dispersiyon Eğrileri ve Durum Yoğunluğu

Ferroelektrik ve paraelektrik fazdaki SbXI kristalinin Gamma noktasında hesaplanan optik fonon kiplerinin frekansları ve simetriteri aşağıdaki çizelgelerde

verilmiştir. Çizelgelerde RM yerine R ve IR yerine de I gösterimi kullanılmıştır.

Literatür taramasında sadece paraelektrik fazdaki SbSI kristali için titreşim kiplerinin frekansları bulunabilmiştir. Bulunan değerler cm^{-1} cinsinden verildiğinden, $1 \text{ THz} = 33,3556 \text{ cm}^{-1}$ değeri kullanılarak THz birimine çevrilmiştir. Furman ve ark (1976), yaptıkları teorik ve deneysel çalışmada 9 tane Ag(R) ve Doğan ve ark (2013) yaptıkları teorik çalışmada 8 tane Ag(R) değerini rapor etmişlerdir. Grup teorisine göre Ag(R) kiplerinden 6 tane olmalıdır! Mevcut literatürde, hesapladığımız paraelektrik SbSI'nın kip değerlerini birebir karşılaştıracığımız deneysel ve teorik hesaplama bulunmamaktadır. Fikir vermesi açısından yukarıda bahsedilen Ag(R) kip değerleri ile bulunan sonuçlar kıyaslanmıştır.

Çizelge 4.28. FE-SbSI kristalinin $k = 0$ da Γ noktasında hesaplanan titreşim kiplerinin frekansı (THz)

Simetri Tipi	Kip Frekansı (Bu çalışma)	Simetri Tipi	Kip Frekansı (Bu çalışma)	Simetri Tipi	Kip Frekansı (Bu çalışma)
B_1 (R, I)	0,916	A_1 (R, I)	2,088	A_2 (R)	5,736
A_2 (R)	1,087	B_1 (R, I)	2,362	B_2 (R, I)	6,830
A_1 (R, I)	1,285	B_1 (R, I)	2,633	B_1 (R, I)	6,846
B_2 (R, I)	1,550	B_2 (R, I)	2,769	A_1 (R, I)	7,318
B_1 (R, I)	1,609	A_1 (R, I)	3,273	B_2 (R, I)	7,341
A_2 (R)	1,675	B_2 (R, I)	3,367	A_2 (R)	7,517
A_1 (R, I)	1,705	B_1 (R, I)	3,452	B_1 (R, I)	7,584
B_2 (R, I)	1,806	A_2 (R)	3,602	B_2 (R, I)	9,011
A_2 (R)	1,992	A_1 (R, I)	4,002	B_1 (R, I)	9,193
A_2 (R)	2,000	A_2 (R)	4,344	A_1 (R, I)	9,323
B_2 (R, I)	2,008	A_1 (R, I)	5,607	A_2 (R)	9,391

Çizelge 4.29. SbSI kristalinin $k = 0$ da Γ noktasında hesaplanan titreşim kiplerinin frekansı (THz)

Simetri Tipi	Kip Frekansı				Simetri Tipi	Kip Frekansı			
	Bu çalışma	Deney (a)	Deney (b)	Teorik (b)		Bu çalışma	Deney (a)	Deney (b)	Teorik (b)
B_{3u} (I)	0,916				B_{3u} (I)	3,447			
A_u	1,130				B_{2g} (R)	3,592			
A_g (R)	1,272	1,529	1,199	1,169	A_g (R)	4,000	4,107	4,107	4,347
B_{1u} (I)	1,567				B_{2g} (R)	4,348			
B_{1g} (R)	1,597				B_{2u} (I)	5,607			
B_{2g} (R)	1,670				A_u	5,741			
B_{2u} (I)	1,696				B_{3g} (R)	6,834			
B_{3g} (R)	1,793				B_{1g} (R)	6,852			
A_u	1,984				A_g (R)	7,313	4,467	7,495	6,716
B_{2g} (R)	1,996				B_{1u} (I)	7,332			
B_{1u} (I)	2,001				B_{2g} (R)	7,522			
A_g (R)	2,085	1,979	1,559	1,739	B_{3u} (I)	7,585			
B_{3u} (I)	2,360				B_{1u} (I)	9,013			
B_{1g} (R)	2,644				B_{3u} (I)	9,200			
B_{3g} (R)	2,774				A_g (R)	9,317	9,863	9,564	9,534
A_g (R)	3,274	3,208	3,208	2,758	B_{2g} (R)	9,385			
B_{1u} (I)	3,373								

(a) Madelung, 2004, (b) Furman ve ark., 1976.

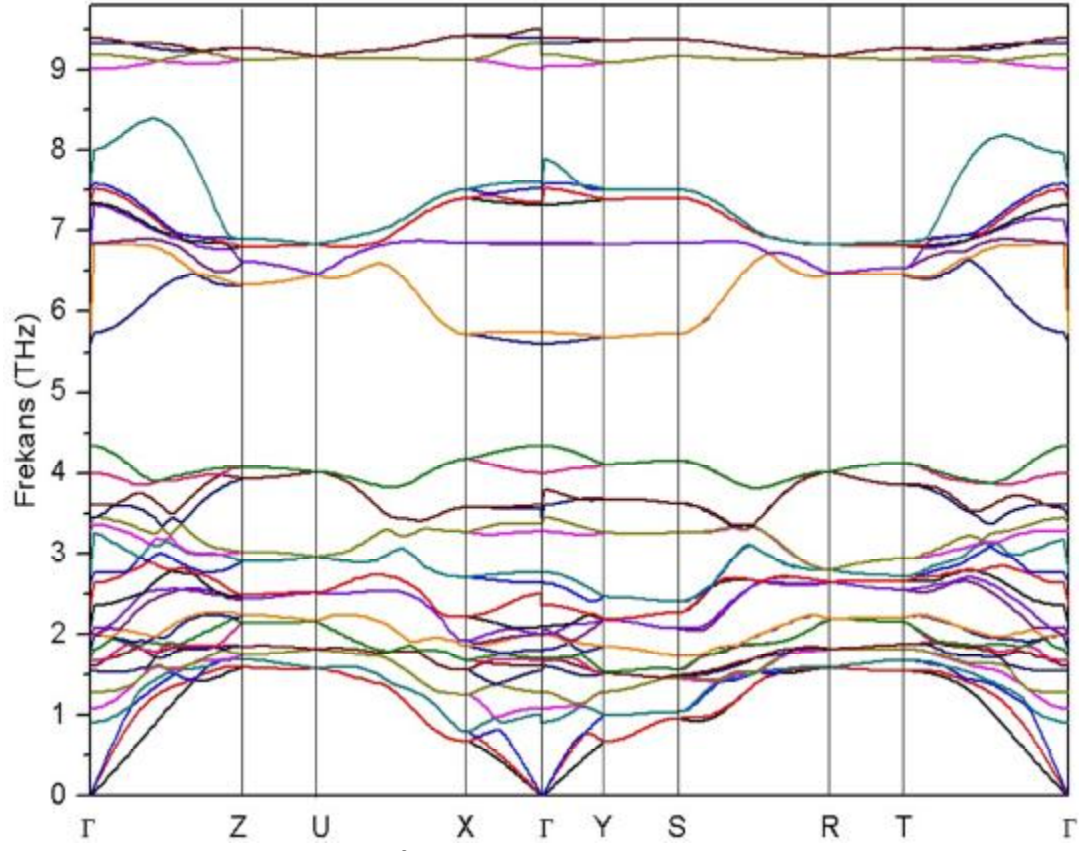
Çizelge 4.30. SbTeI kristalinin $k = 0$ da Γ noktasında hesaplanan titreşim kiplerinin frekansı (THz)

Simetri Tipi	Kip Frekansı (Bu çalışma)	Simetri Tipi	Kip Frekansı (Bu çalışma)	Simetri Tipi	Kip Frekansı (Bu çalışma)
A_u	0,712	B_{3u} (I)	2,003	B_{1g} (R)	3,640
B_{3u} (I)	1,141	B_{1g} (R)	2,261	B_{3g} (R)	3,692
B_{2g} (R)	1,146	B_{3g} (R)	2,284	A_g (R)	4,532
B_{1u} (I)	1,344	A_g (R)	2,467	B_{1u} (I)	4,666
A_g (R)	1,356	B_{1u} (I)	2,534	B_{3u} (I)	4,719
B_{1g} (R)+ B_{3g} (R)	1,452	B_{2g} (R)	2,595	B_{3u} (I)	4,988
B_{2g} (R)	1,467	B_{3u} (I)	2,771	B_{2g} (R)	5,070
A_g (R)	1,619	A_g (R)	2,815	A_g (R)	5,154
B_{2u} (I)	1,685	B_{2g} (R)	3,063	B_{1u} (I)	5,167
B_{1u} (I)	1,769	B_{2u} (I)	3,554	B_{2g} (R)	5,202
A_u	1,850	A_u	3,634		

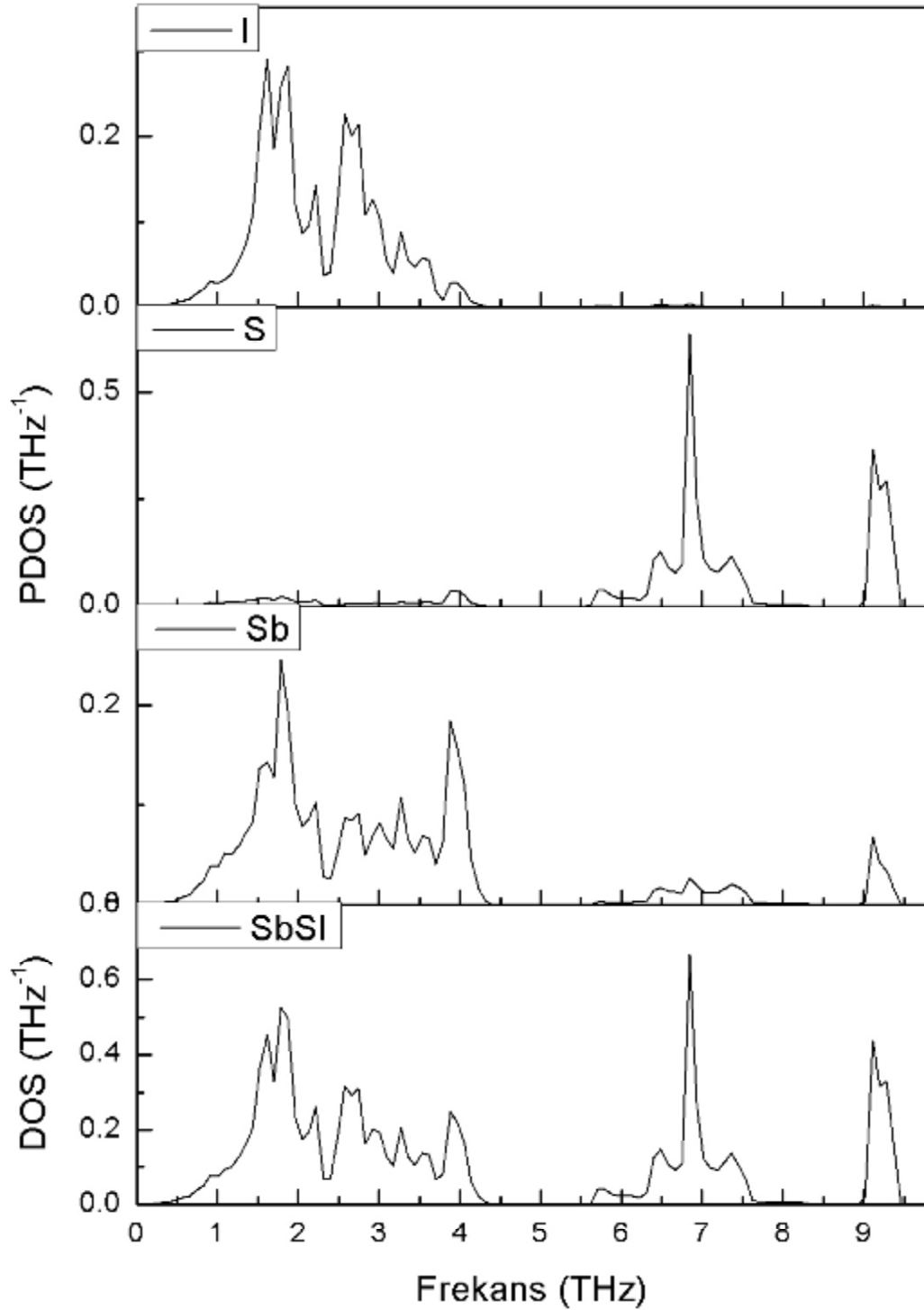
Çizelge 4.31. SbSeI kristalinin $k = 0$ da Γ noktasında hesaplanan titreşim kiplerinin frekansı (THz)

Simetri Tipi	Kip Frekansı (Bu çalışma)	Simetri Tipi	Kip Frekansı (Bu çalışma)	Simetri Tipi	Kip Frekansı (Bu çalışma)
A_u	0,907	A_u	1.956	A_u	4.039
B_{3u} (I)	1.040	B_{3u} (I)	2.167	B_{1g} (R)	4.353
A_g (R)	1.312	B_{1g} (R)	2.496	B_{3g} (R)	4.354
B_{1u} (I)	1.434	B_{3g} (R)	2.596	A_g (R)	5.226
B_{2g} (R)	1.447	A_g (R)	2.912	B_{1u} (I)	5.322
B_{1g} (R)	1.581	B_{1u} (I)	2.962	B_{3u} (I)	5.515
B_{3g} (R)	1.705	B_{2g} (R)	3.098	B_{2g} (R)	5.623
B_{2g} (R)	1.714	B_{3u} (I)	3.129	B_{3u} (I)	6.111
B_{2u} (I)	1.741	A_g (R)	3.363	A_g (R)	6.175
A_g (R)	1.879	A_g (R)	3.680	B_{1u} (I)	6.225
B_{1u} (I)	1.900	B_{2u} (I)	3.989	B_{2g} (R)	6.261

FE-SbSI kristalinin BZ'nin yüksek simetri noktaları boyunca hesaplanan dispersiyon eğrileri Şekil 4.15. ve bu eğrilere karşılık gelen fonon DOS ve fonon PDOS'ları Şekil 4.16 gösterilmiştir. Şekil 4.15. den görülece gibi akustik dallar ile optik dallar arasında bir bant aralığı oluşmamaktadır. Bant aralığı optik dallar arasında meydana gelmektedir. Γ -Z ve T- Γ doğrultularında 36 dispersiyon eğrisi açıkça görülmektedir. Buna karşın, Z-U ve R-T doğrultularında çok sayıda yozlaşma (dejenere) durumlar oluşmaktadır. FE-SbSI yapısında BZ nin her yerinde frekans değerleri pozitifdir. Böylece, FE-SbSI yapısı dinamik olarak kararlıdır. Şekil 4.16. görüldüğü gibi dispersiyon eğrilerinin yozlaşmanın olduğu yerlerde fonon DOS eğrisinde keskin pikler oluşmaktadır. Optik dallar arasında oluşan boşluk fonon DOS ve PDOS larında açıkça görülmektedir. Düşük frekanslarda Sb ve I atomlarının PDOS'ları S atomundan daha baskındır. Buna karşın, yüksek frekanslarda ise S atomunun PDOS'u diğer iki atoma göre daha baskındır.



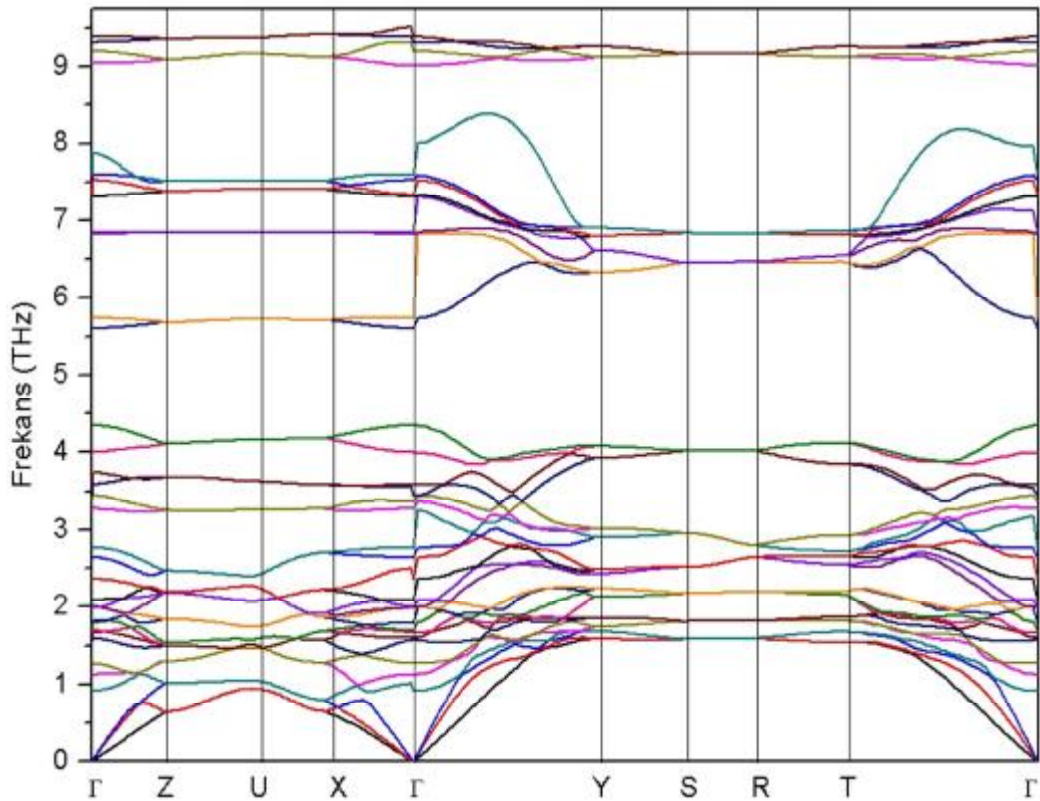
Şekil 4.15. FE-SbSI kristalinin fonon dağılım eğrisi



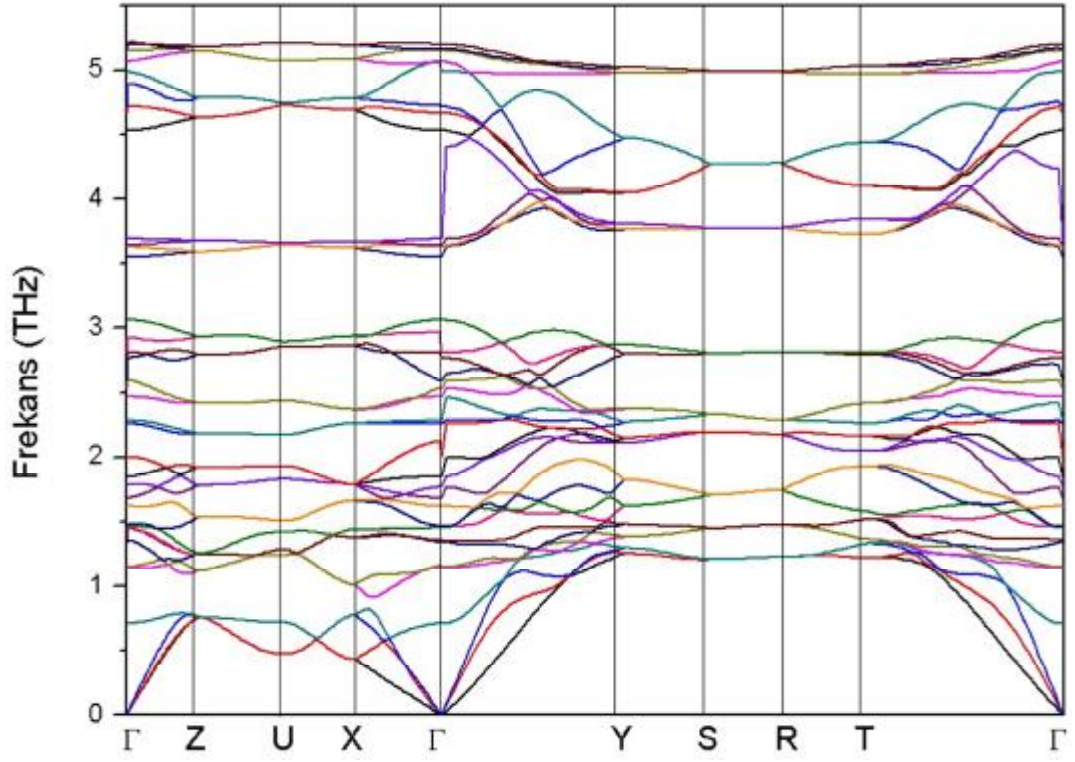
Şekil 4.16. FE-SbSI kristalin fonon DOS ve PDOS eğrileri

Paraelektrik fazdaki SbXI yapısının fonon dispersiyon dağılımı Şekil 4.17., 4.18. ve 4.19.'da gösterilmektedir. FE-SbSI ve paraelektrik SbSI kristallerinin fonon dağılım eğrileri birbirine çok benzemektedir. Paraelektrik SbXI yapısının dispersiyon

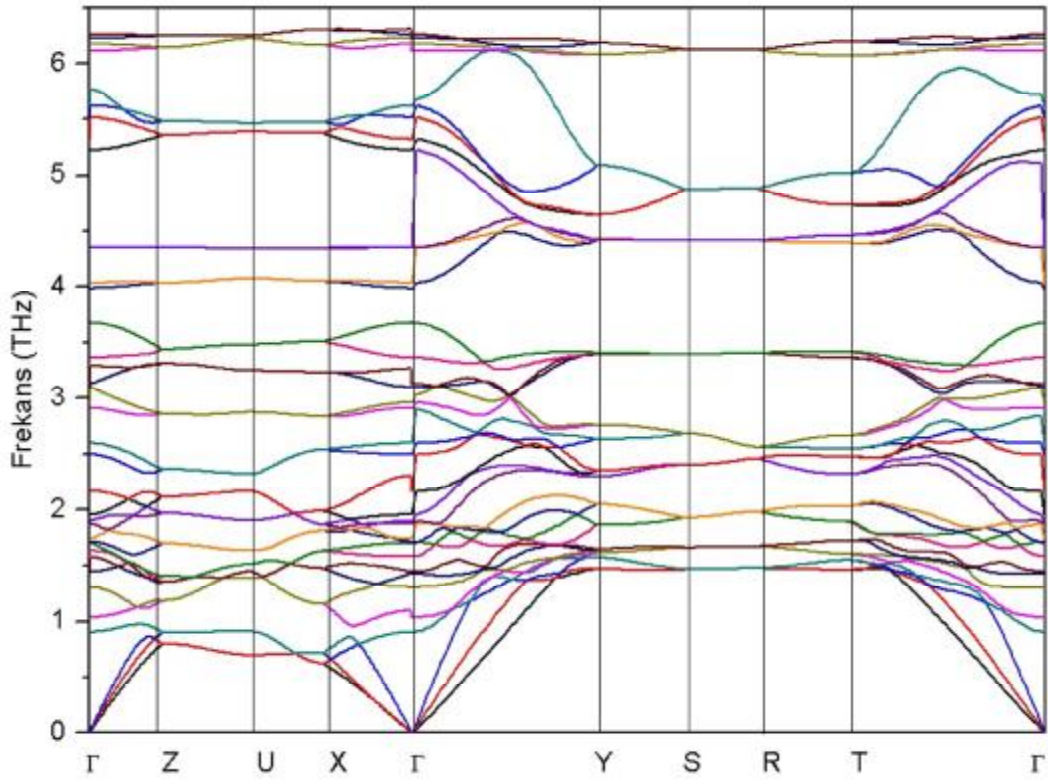
eğrilerinin genel şekli birbirlerine çok benzemekle birlikte aralarında bazı farklılıklar bulunmaktadır. Şekillerden görüleceği gibi SbSI, SbTeI ve SbSeI kristalinin tüm akustik ve optik kipler sırasıyla 0 - 9,5 THz, 0 - 5,5 THz ve 0 - 6,5 THz frekans aralığındadır. Yaklaşık olarak 4,5 - 5,5 THz (SbSI), 3 - 3,5 THz (SbTeI) ve 3,8 - 4,0 THz aralığında TO kipleri arasında bir boşluk oluşmaktadır. Bunlara ek olarak SbSI yapısında 8,5 - 9,0 THz de bir bant aralığı da gözlenmektedir. SbXI yapısının kristal simetrisinden dolayı S - R yönünde 9 tane dörtlü yozlaşma dağınım eğrisi bulunmaktadır. Buna karşın, 36 tane fonon dalı Γ - Y ve T - Γ simetri yönleri boyunca yozlaşma durumu yoktur. SbXI fonon dispersiyon eğrileri negatif frekans değerleri içermemekte olup, SbXI kristali 0 GPa'da dinamik olarak kararlıdır. Ferroelektrik ve paraelektrik fazdaki SbXI kristallerinin Γ noktasında görülen süreksizlik LO-TO yarılmamasından kaynaklanmaktadır (Parlinski ve ark., 2000).



Şekil 4.17. SbSI kristali fonon dağılım eğrisi



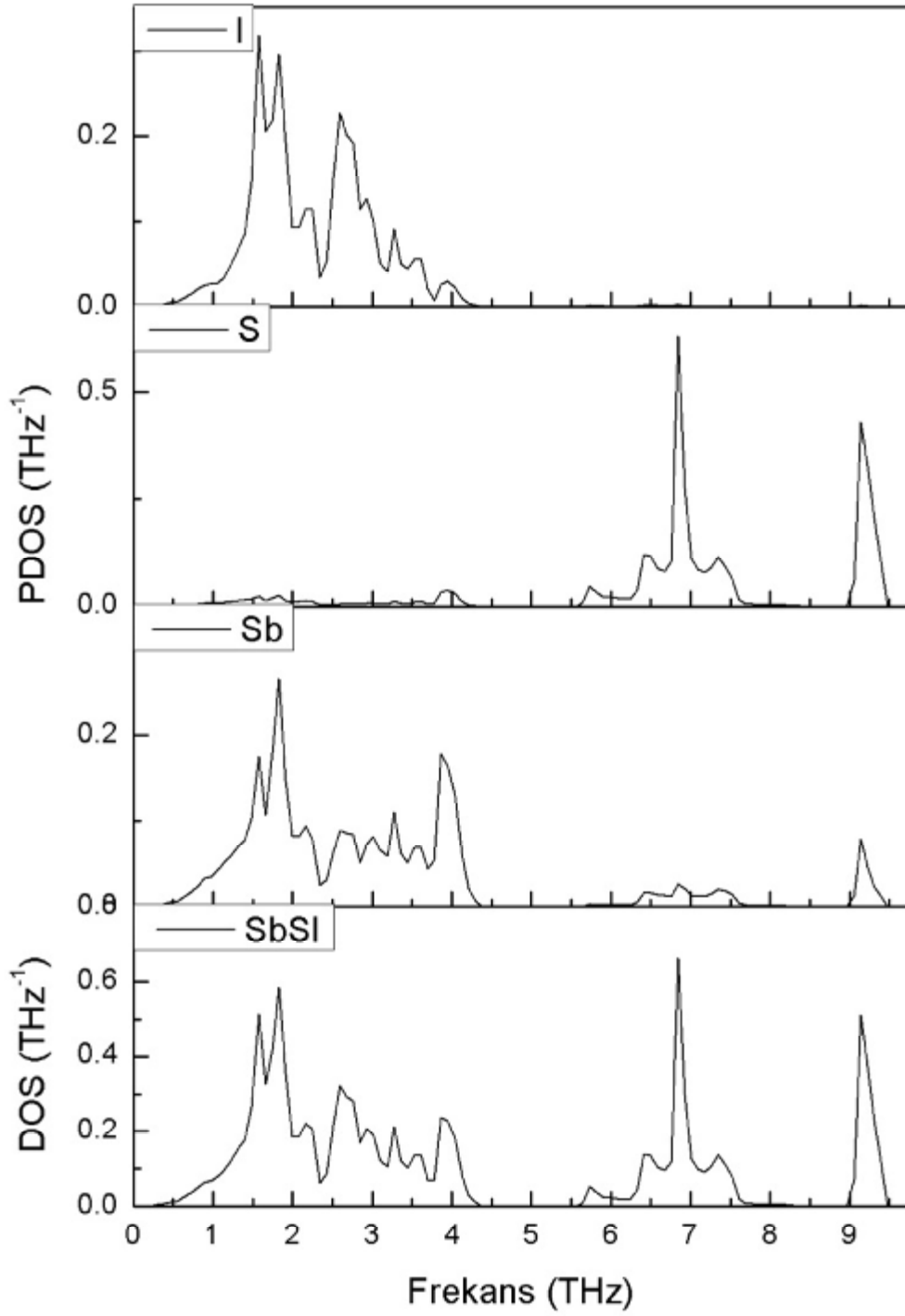
Şekil 4.18. SbTeI kristalinin fonon dağılım eğrisi



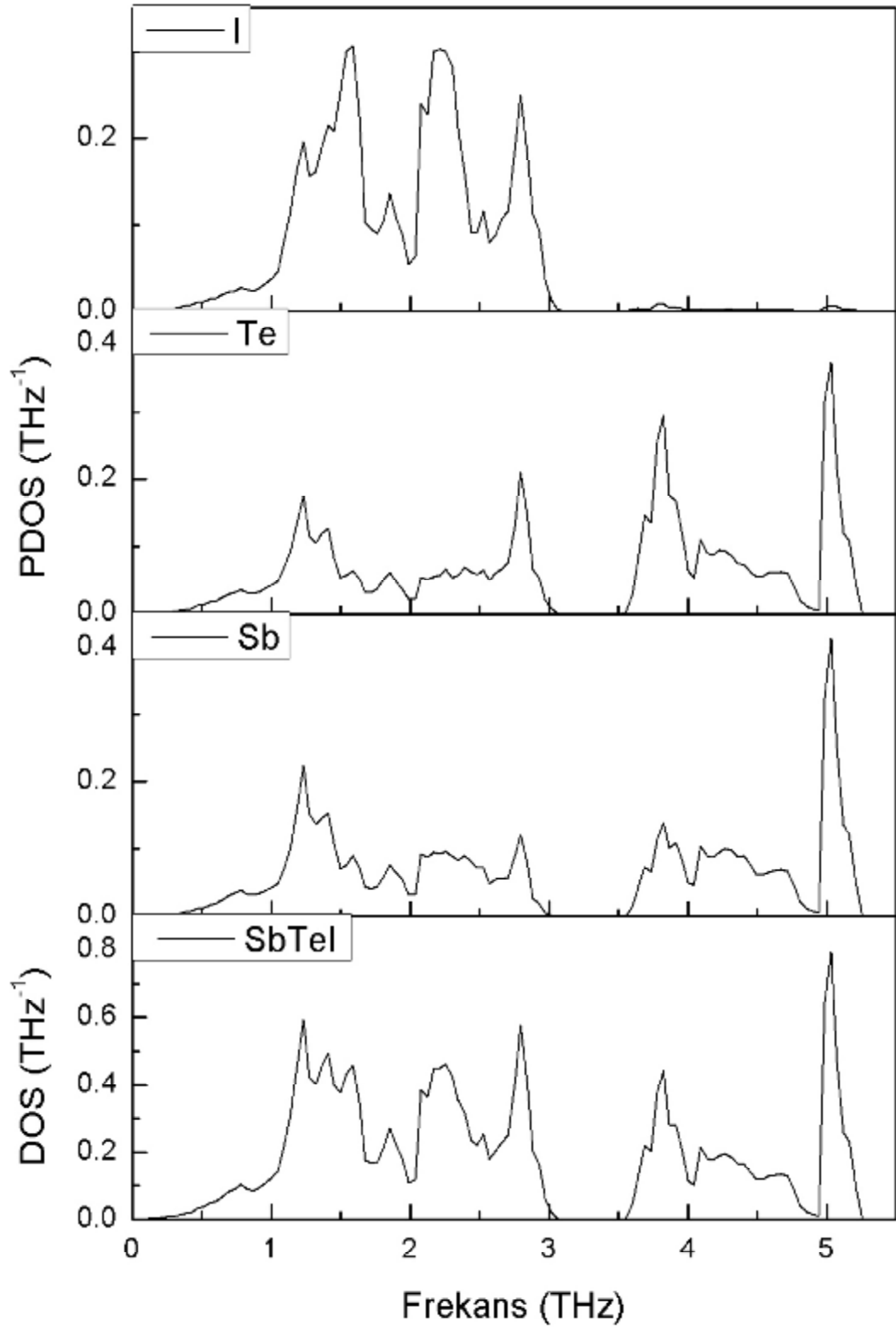
Şekil 4.19. SbSeI kristalinin fonon dağılım eğrisi

Paraelektrik SbXI yapısının dispersiyon eğrilerine karşılık gelen fonon DOS ve PDOS'ları Şekil 4.20., 4.21. ve 4.22.'de verilmiştir. Fonon DOS eğrilerinden görüleceği gibi SbSI kristalinde iki, buna karşın SbTeI ve SbSeI kristalinde bir tane bant aralığı görülmektedir. SbXI yapısının dispersiyon eğrilerinin yozlaştığı yerlerde fonon DOS eğrisinde keskin pikler oluşmaktadır. Fonon DOS 'un genliği $0,60 \text{ THz}^{-1}$ (SbSI), $0,80 \text{ THz}^{-1}$ (SbTeI) ve $0,72 \text{ THz}^{-1}$ (SbSeI) mertebesindedir. Fonon PDOS eğrisinden görünmektedir ki yaklaşık olarak 0 - 4 THz (SbSI) I ve Sb, 0 – 3 THz (SbTeI) aralığında Sb, Te ve I ve 0 – 3,6 THz (SbSeI) aralığında Sb, Se ve I, yüksek frekanslarda S (SbSI) atomları, SbTeI yapısında Te ve Sb atomları ve SbSeI yapısında ise Se ve Sb atomlarının fonon durumu baskın olmaktadır. SbSI'nın her iki fazında, yüksek frekanslarda I iyonlarının neredeyse durum yoğunluklarına katkısı yok gibidir.

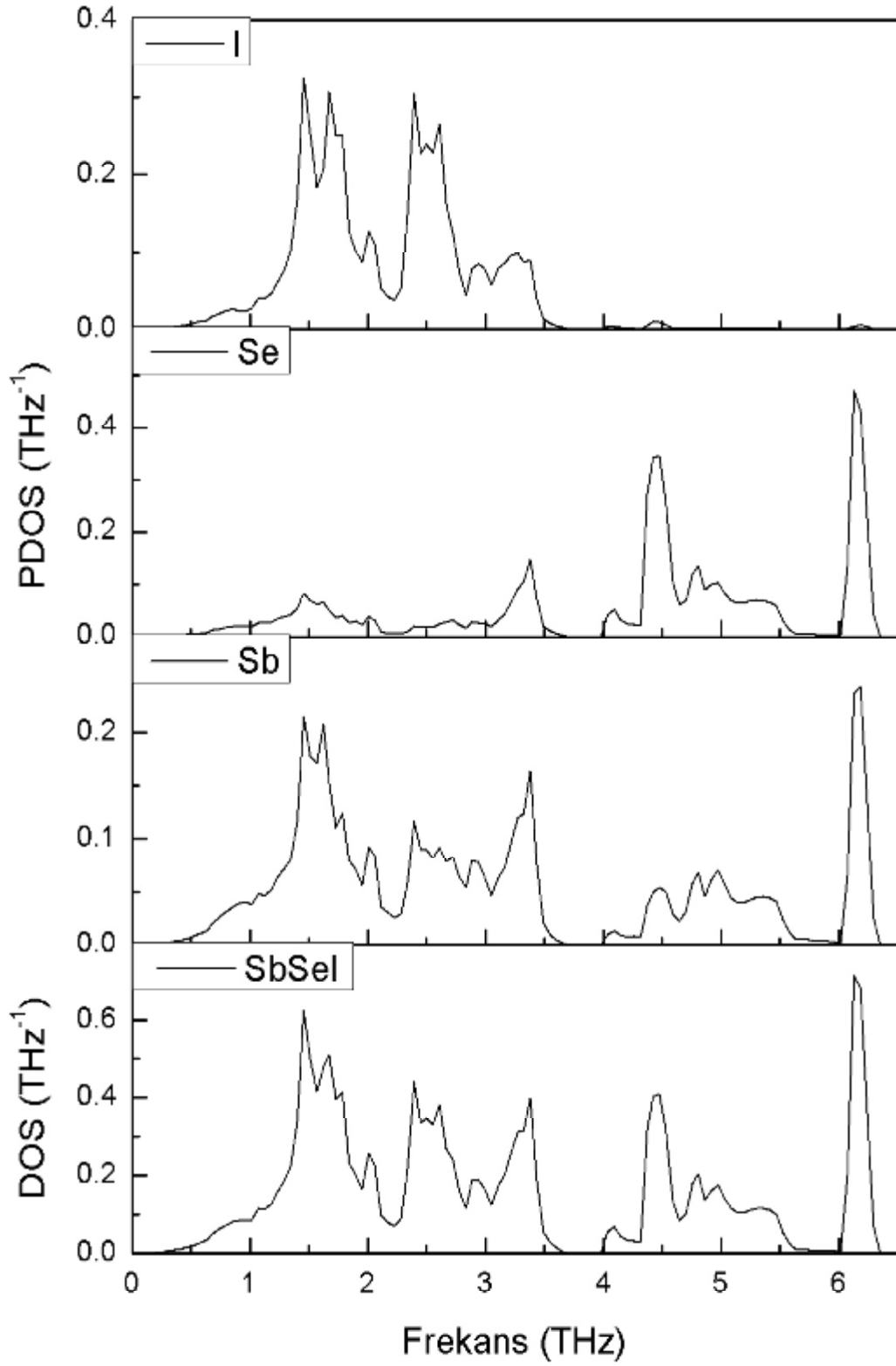
Sonuç olarak, SbXI yapısındaki X (=S, Se, Te) atomunun yoğunluğunun azalmasıyla bazı optik dalların titreşim frekans değerleri yükselmektedir. Fonon PDOS grafikleri göstermektedir ki SbXI yapısındaki düşük frekanslarda I atomunun titreşimi baskınken, yüksek frekans titreşim bölgesinde SbSI yapısında S atomu, SbSeI yapısında Sb ve Se atomları, SbTeI yapısında ise Sb ve Te atomlarının titreşimi baskındır. SbXI bileşiğinde titreşim genliği en yüksek değeri S atomuna aittir.



Şekil 4.20. SbSI kristalinin fonon DOS ve PDOS eğrileri



Şekil 4.21. SbTeI kristalinin fonon DOS ve PDOS eğrileri



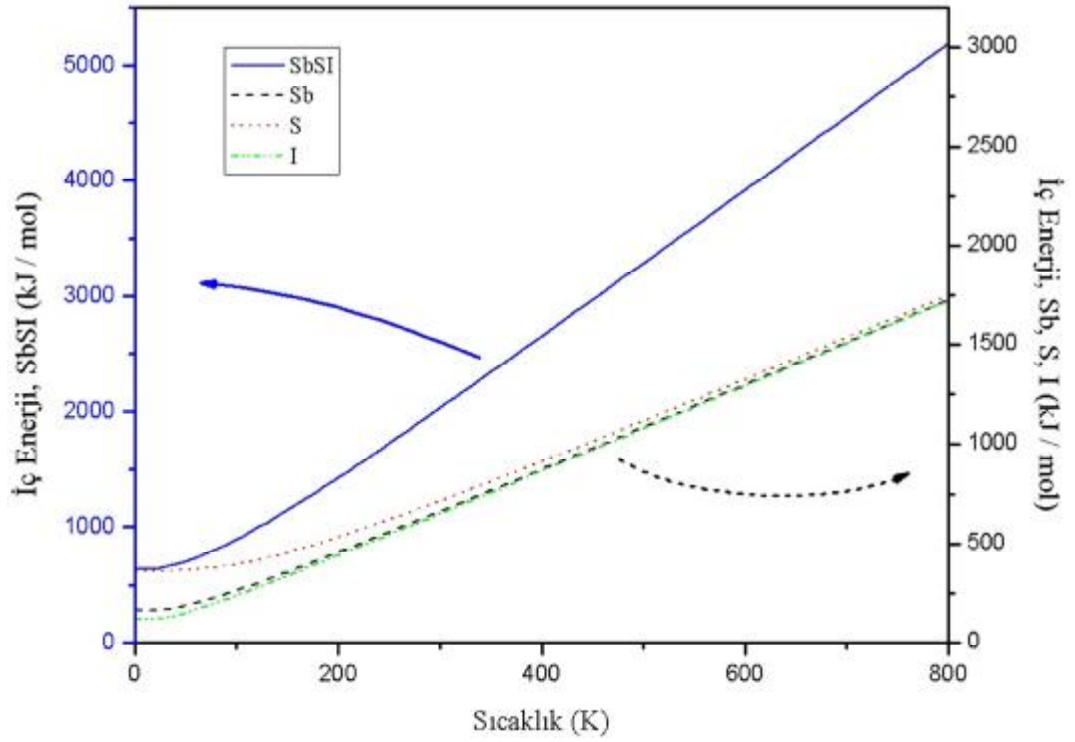
Şekil 4.22. SbSeI kristalinin fonon DOS ve PDOS eğrileri

4.8. Termodinamik Özellikler

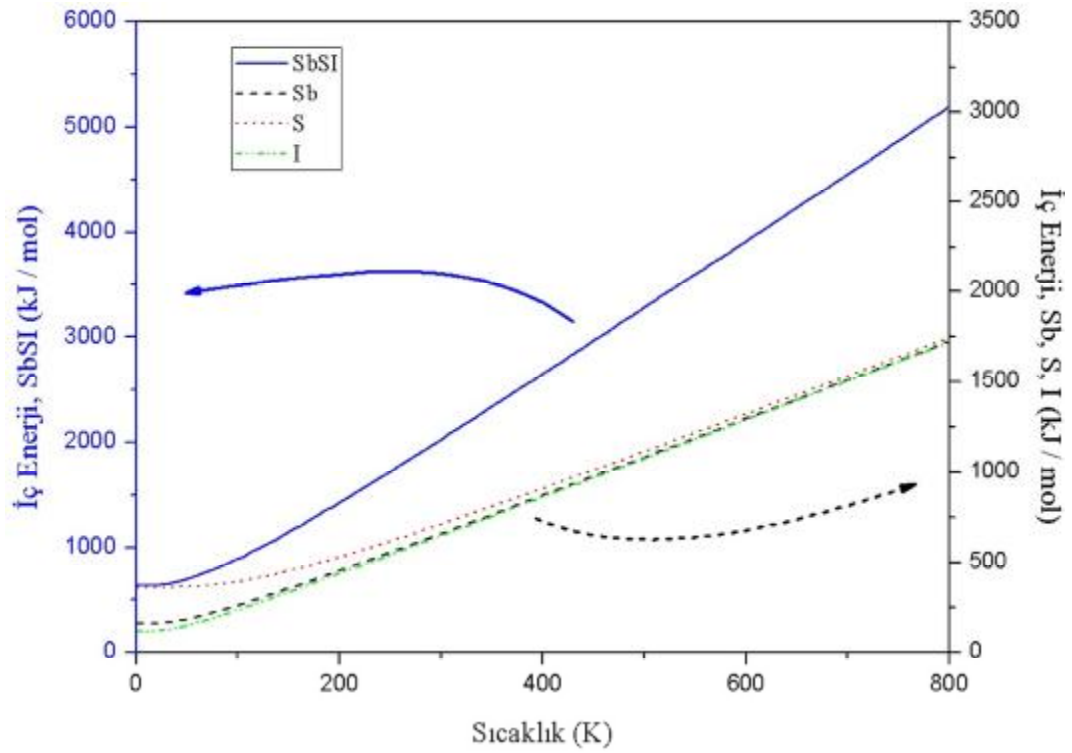
Sabit hacimde süper hücredeki örgü titreşiminin termodinamik fonksiyonları standart model (Parlinski, 2007) kullanarak fonon DOS'larından hesaplanabilir. SbXI kristallerin termodinamik özellikleri harmonik yaklaşımla PHONON yazılımı kullanılarak elde edildi. Bu kristal yapılar için 0 – 800 K sıcaklık aralığında iç enerji, serbest enerji, ısı kapasitesi ve entropisi hesaplandı. SbXI kristallerinin atom ve kristal yapılarının iç enerjisinin sıcaklıkla değişimleri Şekil 4.23., 4.24., 4.25. ve 4.26. de gösterilmektedir.

Şekil 4.23. ve 4.24. görüldüğü gibi FE-SbSI ve SbSI nin iç enerji değişimleri birbirlerine çok benzemekte olup, toplam iç enerjisi yaklaşık 60 K 'den itibaren artan sıcaklıkla lineer olarak artmaktadır. İç enerji 0-800 K sıcaklık aralığında en fazla katkı S atomlarından gelmektedir. 0-300 K sıcaklık aralığında Sb atomlarının iç enerjiye katkısı I atomundan fazla olup, artan sıcaklıkla toplam iç enerjiye katkıları yaklaşık aynıdır.

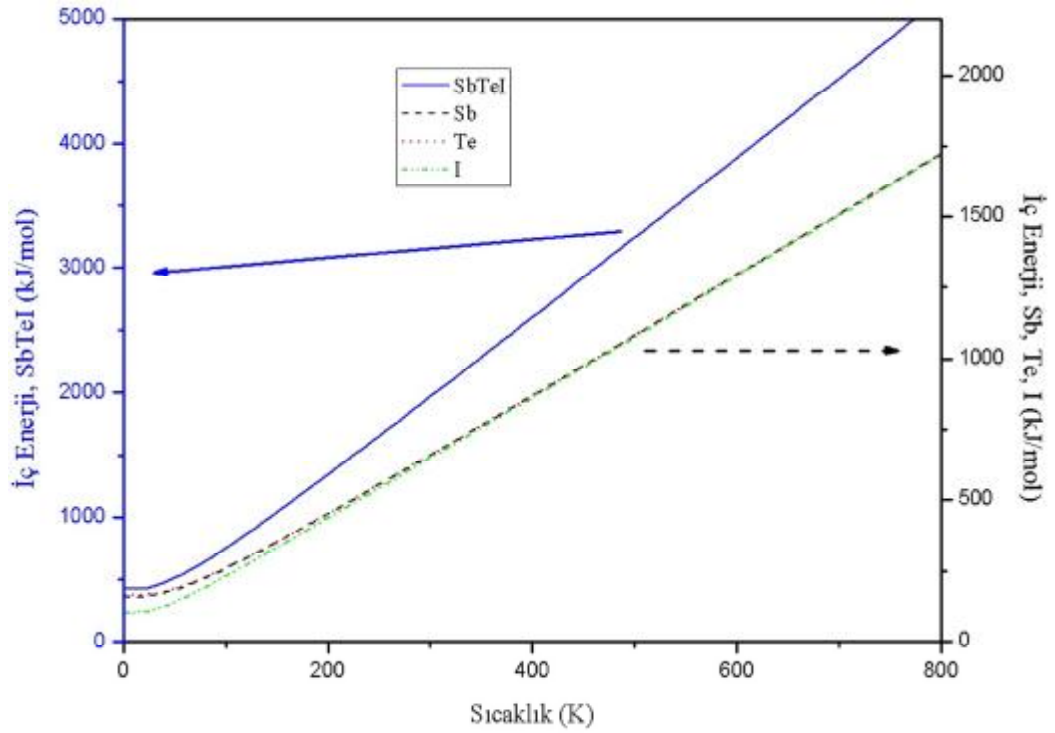
Şekil 4.25. ve 4.26. den görüldüğü gibi SbTeI ve SbSeI yapısının iç enerjisi yaklaşık olarak 50 – 800 K sıcaklığı aralığında doğrusal olarak artmaktadır. 200 K sıcaklığa kadar iç enerjiye Sb, Te (SbTeI) ve Sb, Se (SbSeI) atomlarının katkısı I atomlarının katkısından fazladır. 0 K deki yapıların iç enerjisi 638,52 kJ/mol (FE-SbSI), 638,55 kJ/mol (SbSI), 421,24 kJ/mol (SbTeI) ve 491,10 kJ/mol (SbSeI)'dir. Atomik kütle artıçça paraelektrik fazda (S→Se→Te) iç enerji azalmaktadır. 0 K de paraelektrik SbSI nin hesaplana iç enerji değeri 31,5 kJ/mol (Doğan ve ark., 2013) dir. Bu teorik değer bizim değerden çok küçüktür.



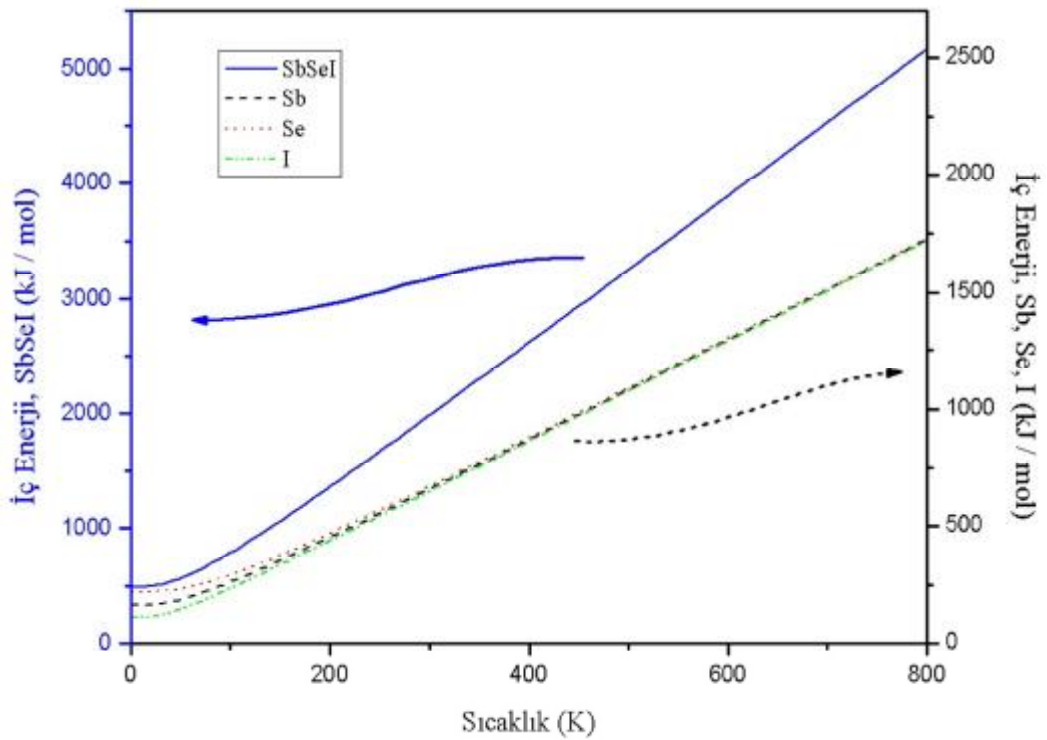
Şekil 4.23. FE-SbSI kristalinin iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.24. SbSI kristalinin iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi

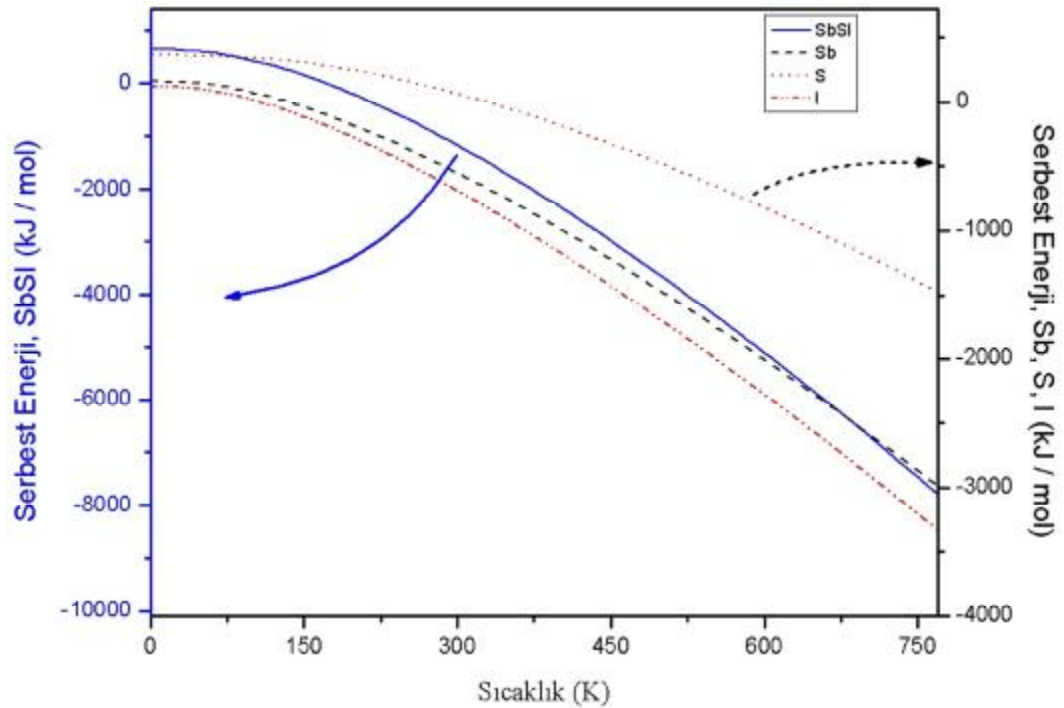


Şekil 4.25. SbTeI kristalinin iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi

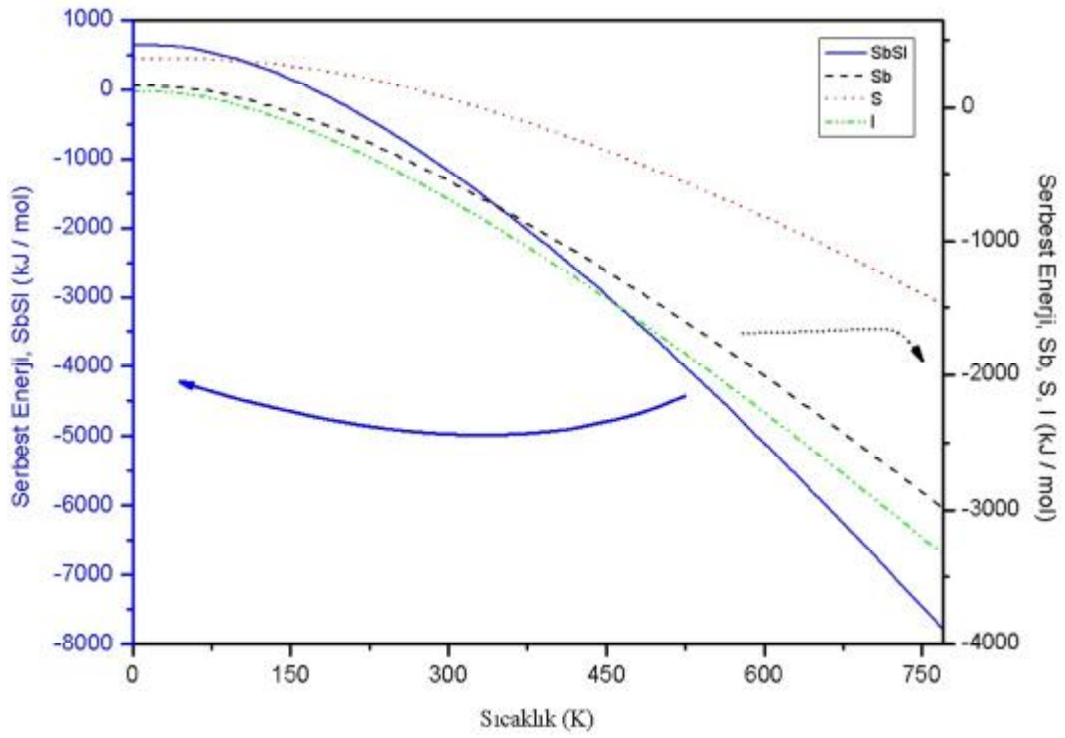


Şekil 4.26. SbSeI kristalinin iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi

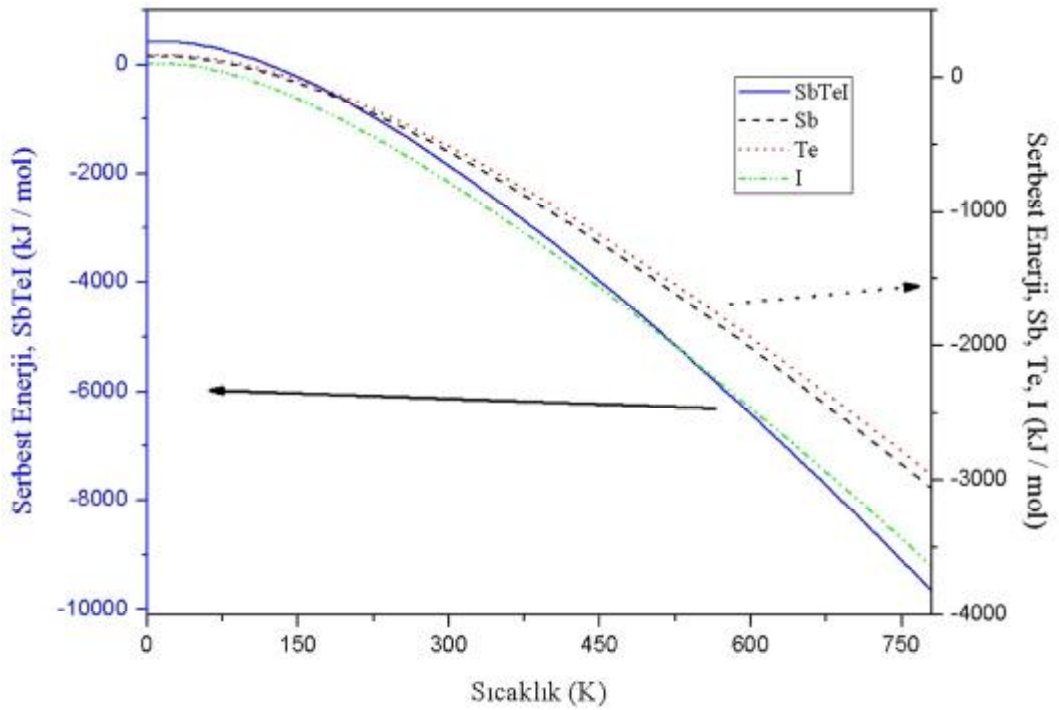
Şekil 4.27. - 4.30. SbXI kristallerinin serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi gösterilmektedir. Sıcaklıkla artıka yapıların serbest enerjisi azalmaktadır. 0 K de SbXI kristallerinin serbest enerjileri iç enerjiye eşittir. Paraelektrik fazdaki SbSI, FE-SbSI'nın serbest enerjisinden bir miktar fazladır. Bu durum, 0 K de FE-SbSI fazının paraelektrik SbSI'den daha kararlı olmasını işaret eder. Paraelektrik fazdaki SbXI kristal yapıların 0 K deki enerji değeri atomik kütle artışıyla (S→Se→Te) azalmaktadır. SbXI kristallerinin serbest enerjideki artışa en fazla katkı S, Te ve Se atomlarından gelmektedir. SbXI yapısında, Sb atomlarının serbest enerjiye katkısı I atomlarından biraz daha fazladır.



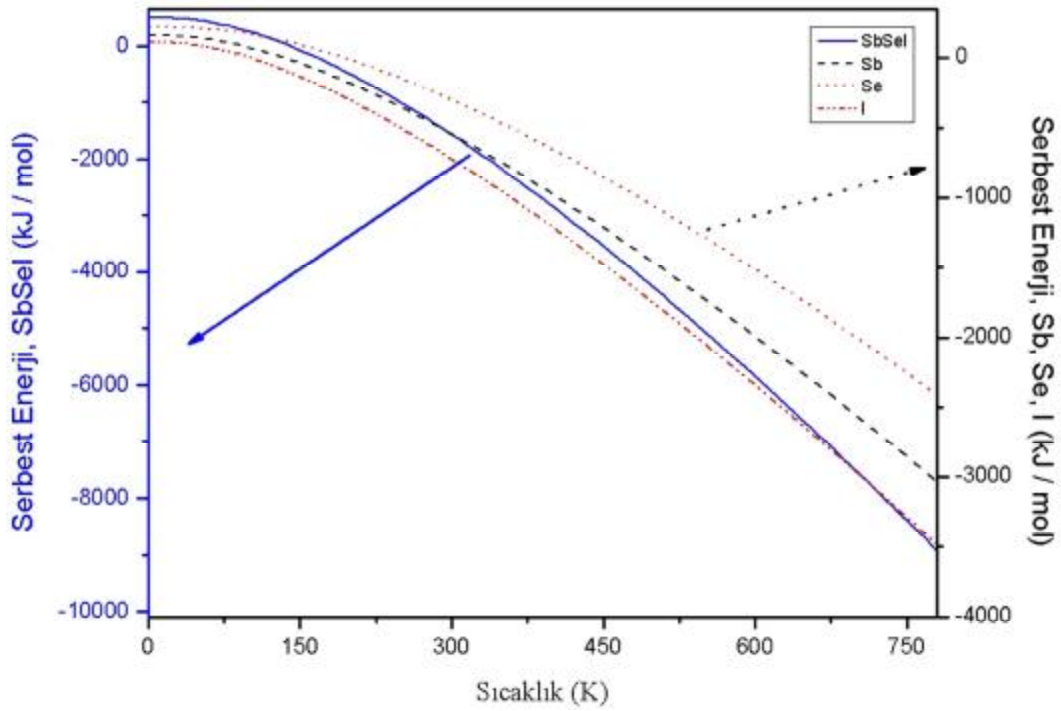
Şekil 4.27. FE-SbSI kristalinin serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.28. SbSI kristalinin serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi

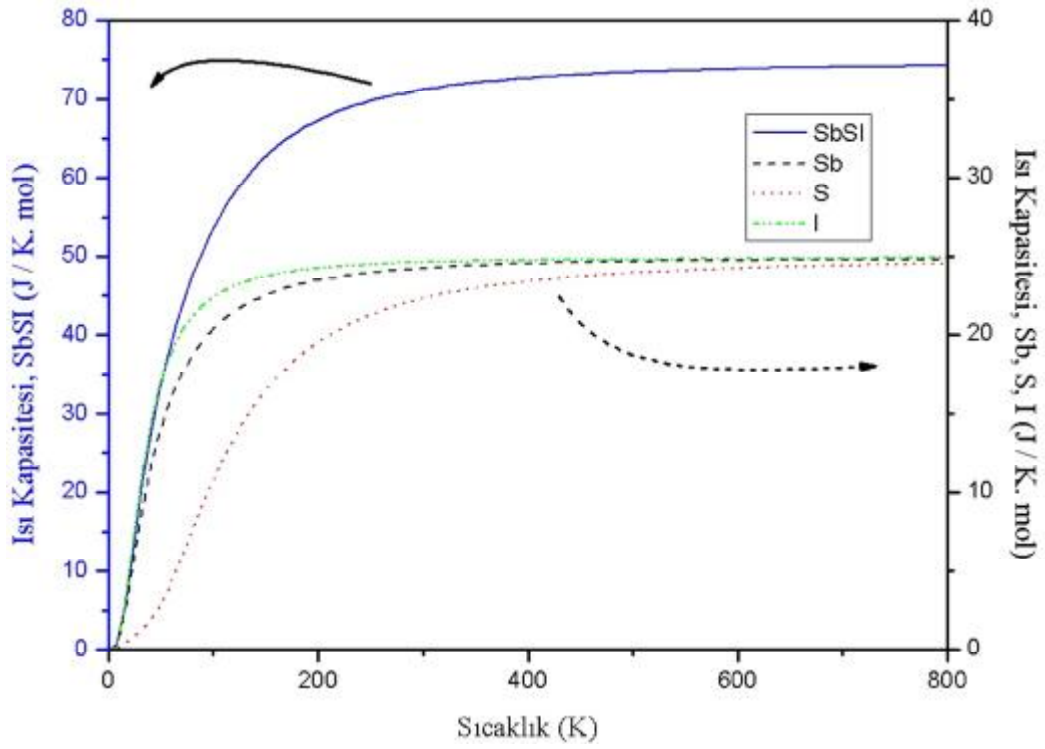


Şekil 4.29. SbTeI kristalinin serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi

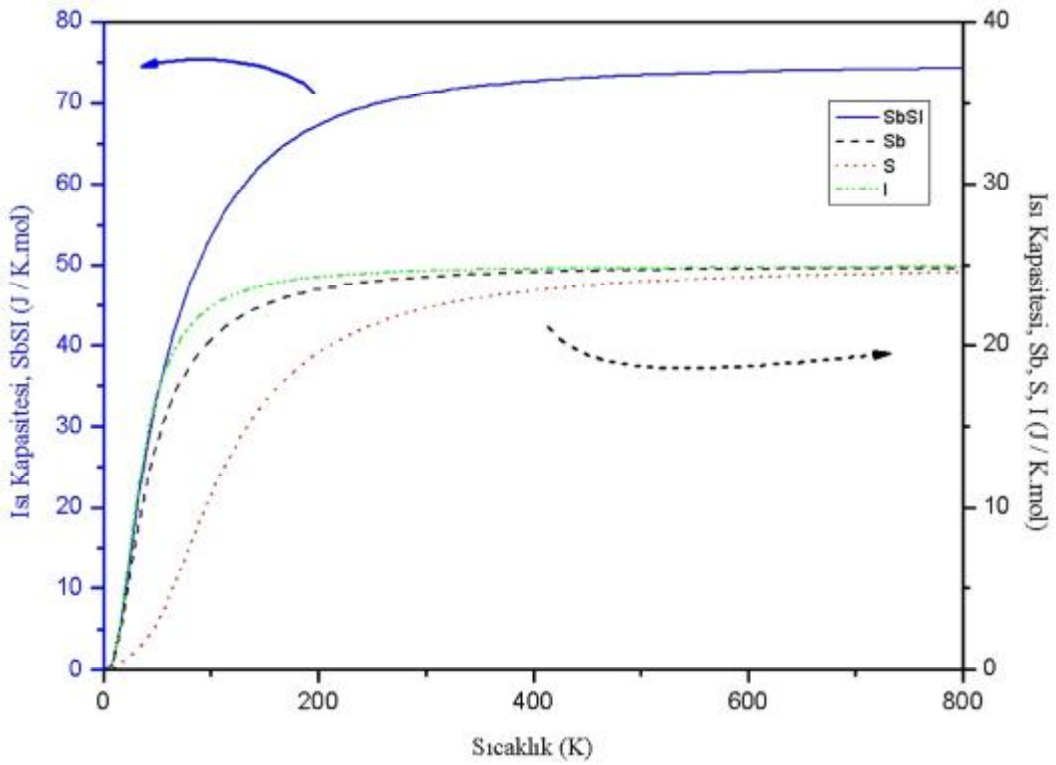


Şekil 4.30. SbSeI kristalinin serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi

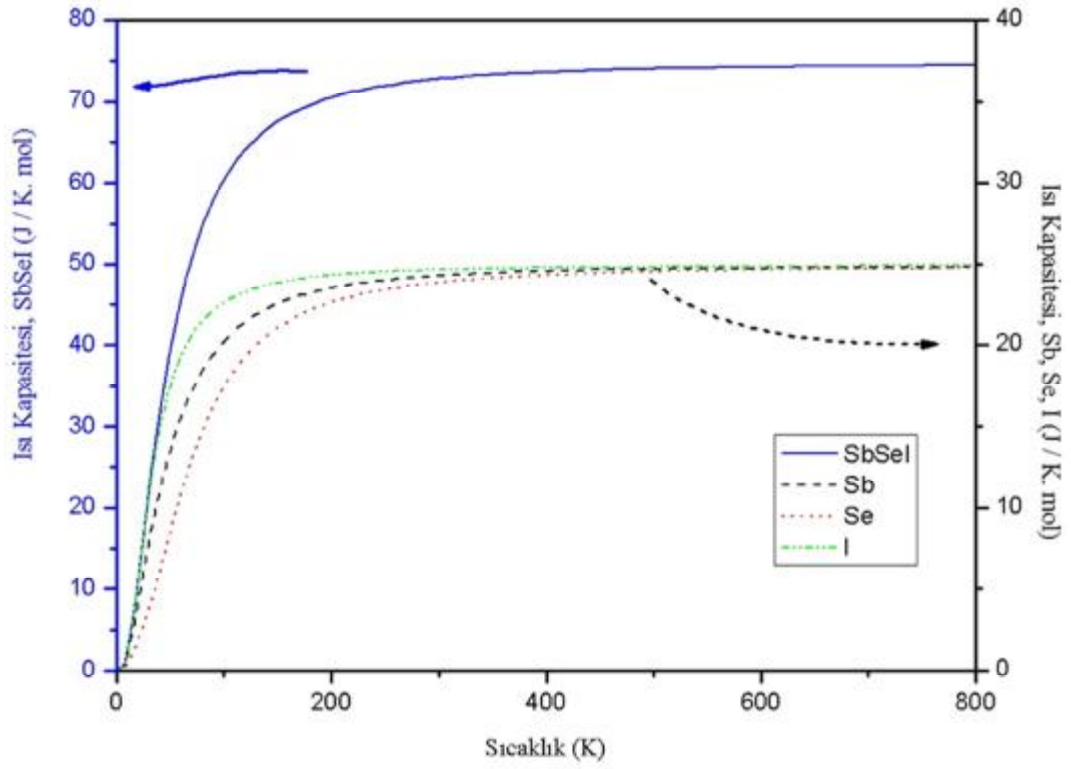
Ferrolektrik ve paraelektrik fazdaki SbSI kristalinin ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi birbirlerine çok benzemektedir (Audzjonisa ve Sereika, 2014). SbSI'nin her iki fazında yaklaşık 74,2 J/(K mol), buna karşın SbSeI 74,5 J/(K mol) ve SbTeI ise 74,6 J/(K mol) değerinde doyuma ulaşmaktadır. Buna karşın paraelektrik SbSI'nın teorik olarak hesaplanan doyum değeri 296,5 J/(K mol) (Doğan ve ark., 2013) değeri bizim sonuçlara göre çok büyüktür. SbXI kristalinin ısı kapasitesine Sb ve I atomlarının katkısı S, Se ve Te atomlarından fazladır. Şekillerden görüleceği gibi ısı kapasitesine I atomlarının katkısı en fazladır. SbXI yapılarının 0 K deki ısı sığası 0 dır. Isı kapasite eğrilerinden düşük sıcaklıklarda ısı kapasitesi $\sim T^3$ davranışı sergilediği görünmektedir. Daha sonra, artan sıcaklıkla ısı kapasitesi yavaşça artarak klasik limit olan Dulong-Petit sınırına yaklaşmaktadır. Şekillerden görüleceği gibi oda sıcaklığında (300 K) sabit hacimde ısı sığası değerleri SbSI'nın her iki fazı için 74,2 J/(K mol), SbTeI için ise 73,3 J/(K mol) ve SbTeI için ise 72,8 J/(K mol) dır. Hesapladığımız FE-SbSI'nın ısı sığası teorik olarak [Audzjonis ve ark., 2014] hesaplanan ve deneysel (Pikka ve ark. 1969 ve Stokkave ark., 1981) verilere oldukça uyumludur.



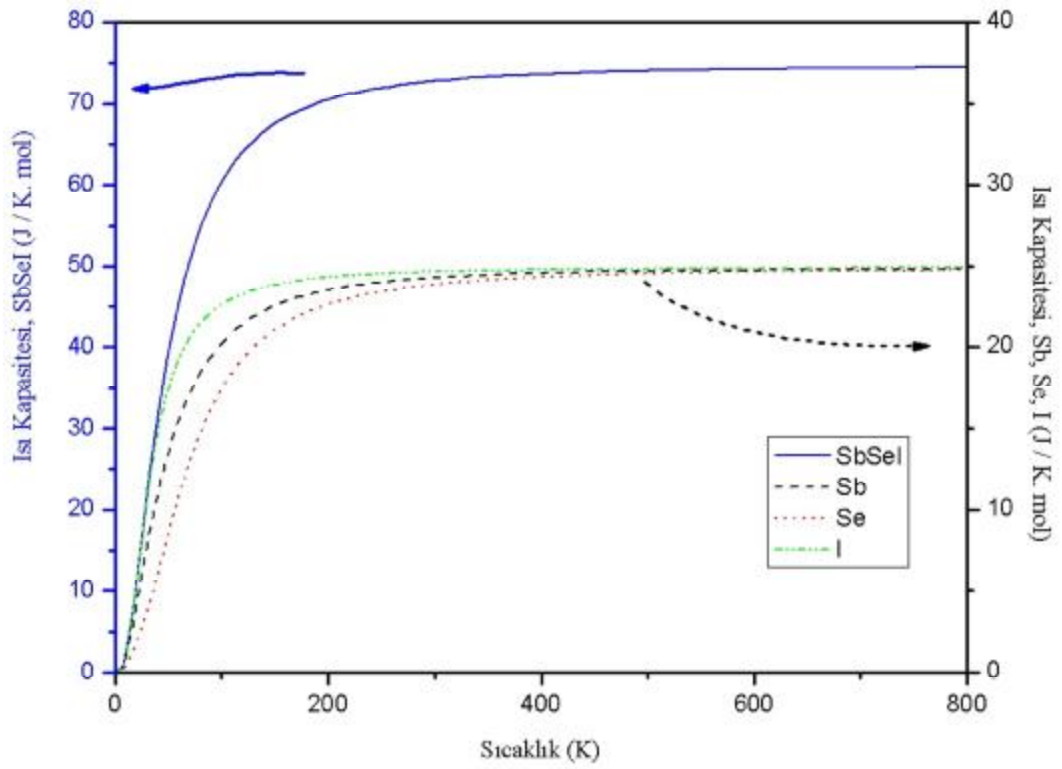
Şekil 4.31. FE-SbSI kristalinin ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.32. SbSI kristalinin ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi

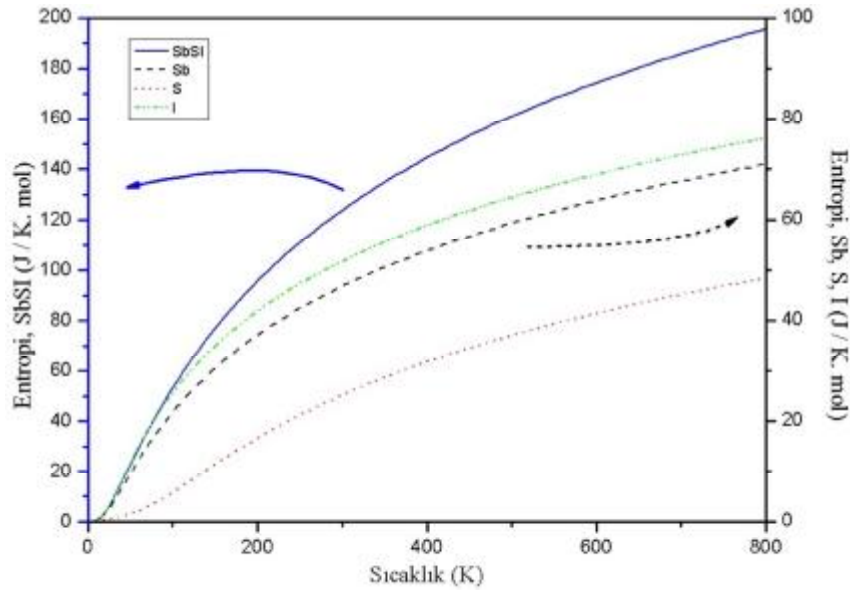


Şekil 4.33. SbTeI kristalinin ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi

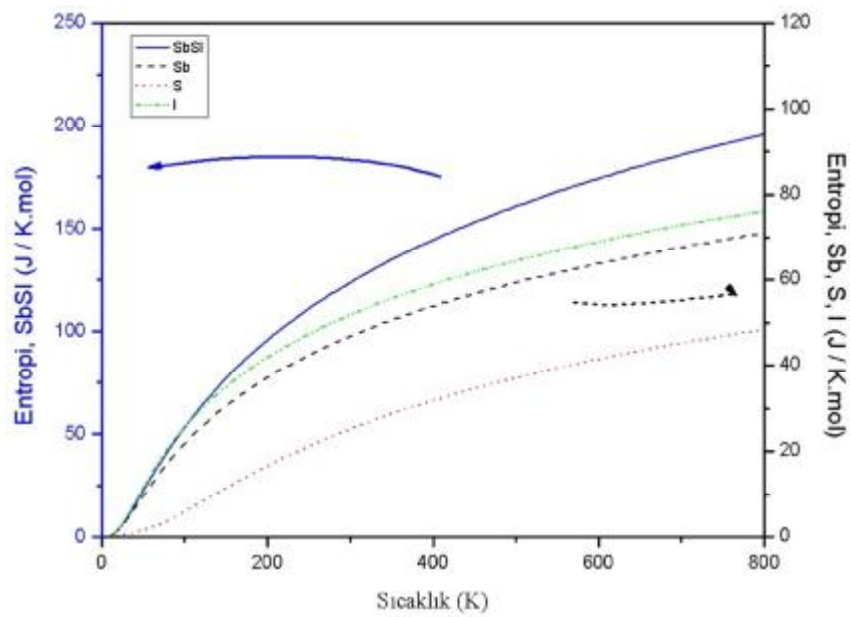


Şekil 4.34. SbSeI kristalinin ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi

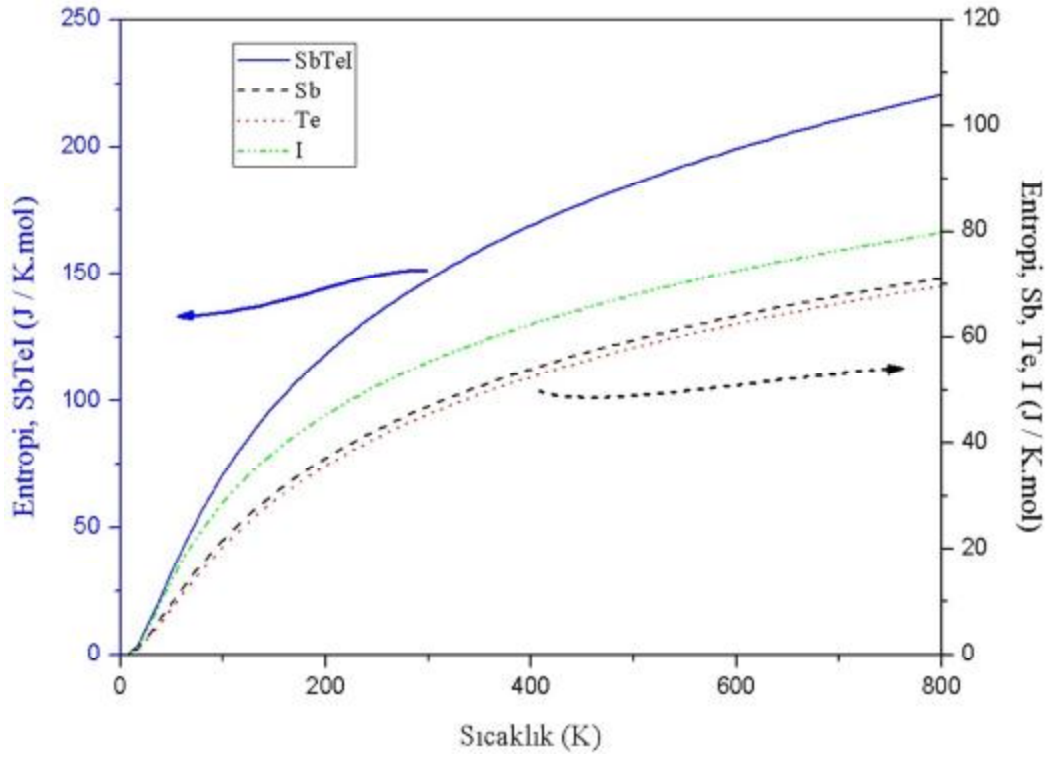
Şekil 4.34.'den Şekil 4.37. de kadar SbXI yapılarının entropisinin sıcaklıkla değişimi gösterilmektedir. Yapıların entropisinin sıcaklıkla değişimi benzer davranış sergilemektedir. Düşük sıcaklıkta entropi artışı hızlı iken sıcaklığın artışı ile entropi artışı yavaşlamaktadır. Şekillerden görülebileceği gibi entropi artışı ağırlıklı olarak sırasıyla I, Sb ve S atomlarından gelmektedir. SbXI bileşiklerinin 800 K'deki entropi değerlerinin büyüklük sırası $SbTeI > SbSeI > SbSI$ şeklinde olmaktadır.



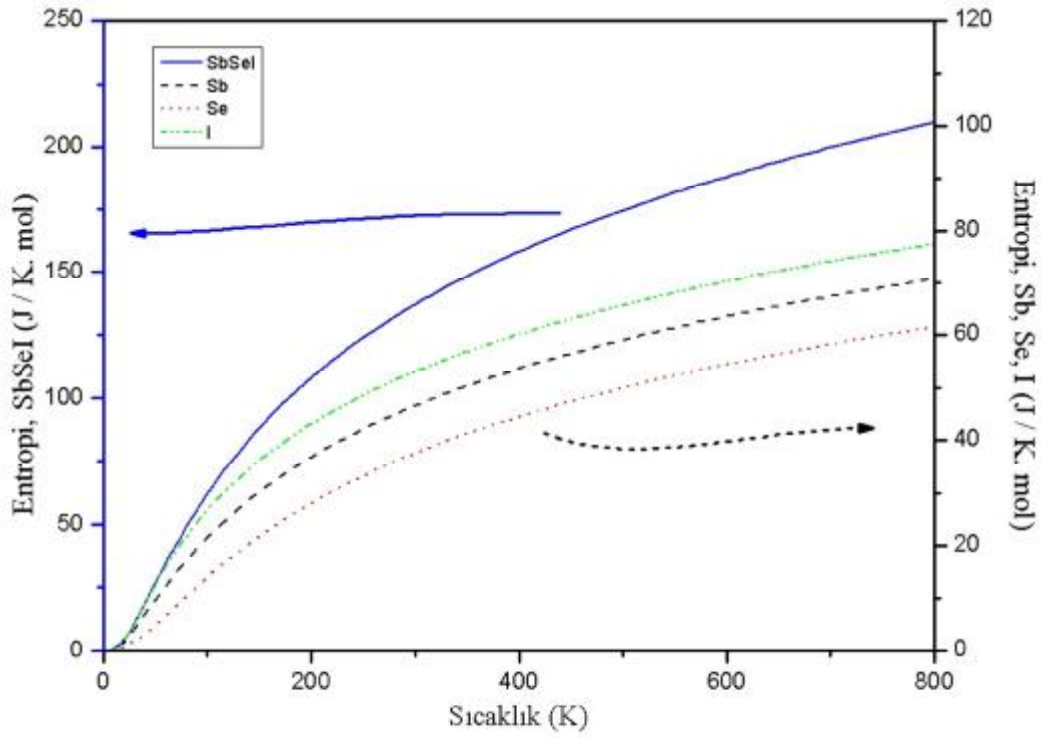
Şekil 4.35. FE-SbSI kristalinin entropisinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.36. SbSI kristalinin entropisinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.37. SbTeI kristalinin entropisinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.38. SbSeI kristalinin entropisinin sıcaklıkla değişimi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında ab initio metotlar kullanılarak SbXI kristallerinin SIESTA, ABINIT ve VASP yazılımları kullanılarak yapısal, elektronik, mekanik özelliklerini ve bunlara ek olarak PHONON yazılım programıyla ise dinamik ve termodinamik özellikleri araştırıldı. Elde edilen sonuçlar mevcut literatür değerleri ile karşılaştırılmış olup, sonuçlar genel olarak literatürle uyumludur. Bu çalışma ile;

- Farklı yazılım ve yaklaşıklarda hesaplanan örgü parametre değerleri mevcut literatürdeki deneysel değerler ile karşılaştırıldığında ortalama FE-SbSI %2,9, SbSI %3, SbSeI %2,2 ve SbTeI %2,1 farklı olarak elde edilmiştir.
- Yasak enerji aralığı FE-SbSI [1,43 - 1,63 eV], paraelektrik SbSI [1,42 - 1,67 eV], SbSeI [1,28 - 1,45 eV] ve SbTeI [0,90 - 1,17 eV] dolaylı bant aralığına sahip oldukları görülmüştür. Bant aralık değerleri deneysel sonuçlara yakın olup, teorik yapılan araştırma sonuçlarıyla uyumludur.
- SbXI tipi yarıiletken kristallerin Fermi seviyesinin hemen altındaki valans bandında *p* orbitalleri arasında hibritleşme oluşmaktadır. İletim bandın en altında Sb atomlarının *p* orbiti ve valans bandının en üstünde ise I atomlarının *p* orbitalleri baskındır.
- Hesaplanan elektron yük yoğunluk dağılımı, ortorombik yapıdaki SbXI kristallerinin atomları arasında az veya çok iyonik faktörlü kovalent tipli kimyasal bağlar olduğunu göstermiştir.
- SbXI kristallerinin ortorombik yapıda Born etkin yük tensörü hesaplandı. SbXI kristallerinin iyonlarının efektif yük değeri *z* yönünde en büyük değerleri almaktadır. Bu durum, *z* yönünde kovalent bağın *x* ve *y* yönlere göre daha güçlü olduğunu gösterir.
- Ortorombik yapıdaki SbXI kristallerinin yüksek frekanstaki optik dielektrik sabiti hesaplandı.
- SbXI kristalinin dokuz bağımsız elastik sabitleri VASP (PAW-LDA), ABINIT (LDA) ve SIESTA (GGA) kodlarıyla hesaplandı. Hesaplanan elastik sabitler

kullanılarak bulk, Young, kayma modülleri ve Poisson oranı bulundu. SbXI kristallerinin elastik sabitleri ortorombik yapının mekanik denge koşullarını sağlamaktadır.

- SbXI kristalinin bulk modülü değerleri göstermektedir ki $FE-SbSI > SbSI > SbSeI > SbTeI$ olmaktadır. Bu sonuçlar göz önüne alındığında SbXI kristalleri içinde en sert olanı FE-SbSI kristalidir. SbXI kristallerinin bulk modülleri yaklaşık 22 GPa olması bu malzemelerin yumuşak olduğunu gösterir.
- SbXI kristallerin B/G oranı bu malzemelerin sünek özelliğe sahip olduğunu gösterir.
- Hesaplanan elastik sabitleri kullanılarak Debye sıcaklıkları Voigt, Reuss ve Hill yaklaşımı ile hesaplanmış olup, enine, boyuna ve ortalama ses hızı belirlendi.
- VASP yazılımı kullanılarak süper hücre için Hellman – Feynman kuvvet sabitleri hesaplanarak, PHONON kodu ile SbXI kristallerinin fonon dağıtım eğrileri, fonon DOS ve fonon PDOS'ları incelendi.
- SbXI kristallerinin Gamma noktasındaki optik fononların titreşim kipleri hesaplandı ve hangi kiplerin RM ve/veya IR de aktif oldukları belirlendi.
- SbXI kristallerinin fonon dağıtım eğrileri 0 – 9,5 THz arasında olup, eğriler yumuşak (negatif) fonon kipleri içermemektedir. Bu yüzden, SbXI kristalleri dinamik olarak kararlıdır.
- FE-SbSI ve paraelektrik SbSI kristallerinin fonon PDOS spektrumlarından yaklaşık 0-4,2 THz aralığında Sb ve I atomlarının titreşimi baskınken 5,5-9,5 THz arasında ise S atomları baskındır. SbTeI kristalinde 0-3 THz aralığında Sb, Te ve I atomların durum yoğunluğuna katkı sunarken 3,5-5,5 aralığında Sb ve Te atomları durum yoğunluğuna katkı verirler. SbSeI yapısında ise 0-3,6 THz aralığında Sb, Se ve I atomların fonon DOS katkı sunarken 4,0-6,5 THz aralığında Sb ve Se atomları fonon DOS'na katkı verirler.
- Sabit hacimde kristallerin örgü titreşimlerinin iç enerjisi, ısı kapasitesi, serbest enerji ve entropisi 0-800 K aralığında sıcaklık bağımlılığı incelendi.
- SbXI kristalinin ısı kapasite eğrilerinden düşük sıcaklıklarda ısı kapasitesi $\sim$

T^3 davranışı ve yüksek sıcaklıklarda ise klasik limit olan Dulong-Petit sınırına yaklaşmaktadır.

- SbXI kristallerinin 0 K deki serbest enerji değeri iç enerji değerine eşittir. 0 K de FE-SbSI'nın serbest enerjisi paraelektrik fazdaki SbSI' den bir miktar küçük olup, bu durum 0 K 'de FE-SbSI'nın termodinamik olarak paraelektrik SbSI'dan daha kararlı olduğunu gösterir.
- Elde edilen sonuçlar mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla kıyaslanmıştır.

Bu çalışmanın literatüre çeşitli katkılarının yanında, asıl olarak SbSeI ve SbTeI kristallerinin elektronik, mekanik, dinamik ve termodinamik özellikleri ile olmuştur. SbSeI ve SbTeI kristallerinin bu çalışmada sözü edilen özellikleri teorik veya deneysel olarak daha önce araştırılmamış olup ilk kez bu çalışma ile rapor edilmiştir. Yine paraelektirik ve ferroelektrik fazda SbSI kristalinin ayrıntılı olarak fonon spektrumu, mekanik ve termodinamik özelliklerin (yoğunluk, ses hızı, Debye sıcaklığı) araştırılması bu çalışma ile yapılmıştır.

Bu tez çalışmasında SbXI kristalleri üzerine yapılan araştırmalardan bir kısmı aşağıdaki toplantılarda sunulmuştur.

- ÖZER, T., ÇABUK, S., 2013. Ferroelektrik SbSI kristalinin yapısal, elektronik ve dinamik özelliklerinin incelenmesi: ab initio hesabı. Türk Fizik Derneği 30.Uluslararası Fizik Kongresi, İstanbul, 177.
- ÖZER, T., ÇABUK, S., 2013. SbSeI kristalinin yapısal, elektronik ve elastik özelliklerinin incelenmesi. Türk Fizik Derneği 30.Uluslararası Fizik Kongresi, İstanbul, 176.
- ÖZER, T., ÇABUK, S., 2013. Paraelektrik SbSI kristalinin yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özellikleri incelenmesi. Türk Fizik Derneği 30.Uluslararası Fizik Kongresi, İstanbul 175.
- ÖZER, T., ÇABUK, S., KARATAŞLI, M., 2014. First-principles calculations of electronic and optical properties of SbTeI. Türk Fizik Derneği 31.Uluslararası Fizik Kongresi, Bodrum (Muğla), 140.
- ÖZER, T., ÇABUK, S., KARATAŞLI, M., 2014. Ab initio study of elastic

properties and anisotropy of SbTeI. Türk Fizik Derneği 31.Uluslararası Fizik Kongresi, Bodrum (Muğla), 141.

- ÖZER, T., ÇABUK S., KARATAŞLI, M., 2015. Investigation of Mechanical Properties of SbX(S, Se, Te)I Crystals in Paraelectric Phase. 9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union – BPU9, Istanbul, 445.
- ÖZER, T., ÇABUK S., KARATAŞLI, M., 2015. Lattice Dynamics of SbTeI Crystal. 9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union – BPU9, Istanbul, 446.

KAYNAKLAR

- AKKUS, H., KAZEMPOUR, A., AKBARZADEH, H., MAMEDOV, A.M., 2007. Bant structure and optical properties of SbSeI: density-functional calculation. *phys. stat. sol. (b)* 244, 10, 3673–3683.
- AKKUS, H., MAMEDOV, A. M., 2007. Ab initio calculations of the electronic structure and linear optical properties, including self-energy effects, for paraelectric SbSI. *J. Phys.: Condens. Matter*, 19, 116207.
- AKKUS, H., MAMEDOV, A. M., 2007. Ab-initio calculation of band structure and linear optical properties of SbSI in para- and ferroelectric phases. *Central European Journal of Physics*, 5, 1, 25-34.
- AKKUS, H., MAMEDOV, A.M., 2007. Linear and Nonlinear Optical Properties of SbSI: First-Principle Calculation. *Taylor & Francis Ferroelectrics*, 352:148–152.
- AKKUŞ, H., 2007. SbSI kristalinin elektronik ve optik özellikleri: yoğunluk fonksiyoneli teorisinin uygulaması. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü – Doktora Tezi 113 sayfa.
- ALİEV, Z.S., MUSAEVA, S.S., BABANLY, D.M., SHEVELKOV, A.V., BABANLY, M.B., 2010. Phase diagram of the Sb–Se–I system and thermodynamic properties of SbSeI. *Journal of Alloys and Compounds* 505, 450–455.
- ALWARD, J. F., FONG, C. Y., EL-BATANOUNY, M., WOOTEN, F., 1978. *Solid State Commun.* 25, 307.
- ARTACHO, E., GALE, J.D., GARCÍA, A., JUNQUERA, J., ORDEJON, P., SANCHEZ-PORTAL, D., SOLER, J.M., 2009. S I E S T A trunk-301. <http://www.uam.es/siesta>
- AUDZIJONIS, A., SEREIKA, R., 2014. On the Heat Capacities of SbSI and SbSBr. *Taylor & Francis Ferroelectrics Letters Section*, 41:51–55.
- AUDZIJONIS, A., ZIGAS, L., NARUSIS, J., ZALTAUSKAS, R., AUDZIJONIEN, L., 2002. Electronic Potentials of Normal Vibrational Modes in SbSI Crystals. *Ferroelectrics*, 274, 1–15.

- AUDZIJONIS, A., ZALTAUSKAS, R., ŽIGAS, L., VĪNOKUROVA, I.V., FARBEROVICH, O.V., PAULIUKAS, A., KVEDARAVICIUS, A., 2006. Variation of the energy gap of the SbSI crystals at ferroelectric phase transition. *Physica B* 371, 68–73.
- AUDZIJONIS, A., GAIGALAS, G., ŽIGAS, L., PAULIUKAS, A., ZALTAUSKAS, R., CERSKUS, A., NARUSIS, J., 2005. Theoretical investigation of the electronic structure of a ferroelectric SbSI cluster at a phase transition. *Central European Journal of Physics* 3, 3, 382–394.
- AUDZIJONIS, A., SEREIKA, R., ŽALTAUSKAS, R., 2008. Antiferroelectric phase transition in SbSI and SbSeI crystals. *Solid State Communications* 147, 88–89
- AUDZIJONIS, A., ZALTAUSKAS, R., AUDZIJONIENE, L., VĪNOKUROVA I V., FARBEROVICH, O. V., SADŽIUS, R., 1998. *Ferroelectrics* 211 111.
- AUDZIJONIS, A., ŽIGAS, L., SIROIC, J., PAULIUKAS, A., ŽALTAUSKAS, R., ČERŠKUS, A., NARUŠIS, J., 2006. Investigation of the electronic structure of the SbSeI cluster. *phys. stat. sol. (b)* 243, No. 3, 610–617.
- AYDOĞAN, Ş., 2011. Katıhal Fiziği. Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 616 sayfa.
- BAYRAKÇI, M., 2006. Kalsiyum çalkojenlerin yapısal, termodinamik, elastik ve elektronik özelliklerinin ab initio yöntemle incelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü – Yüksek Lisans Tezi 84 sayfa.
- BECKSTEIN, O., KLEPEIS, J.E., HART, G. L. W., PANKRATOV, O., 2001. First-principles elastic constants and electronic structure of a-Pt₂Si and PtSi. *PHYSICAL REVIEW B*, VOLUME 63, 134112.
- BERCHA, D. M., RUSHCHANSKIĬ, K. Z., SZNAJDER, M., MATKOVSKIĬ, A., POTERA, P., 2002. *Phys. Rev. B* 66 195203
- BLAHA P, SCHWARZ K, LUİTZ J. WIEN2k, Vienna University of Technology, 2000, improved and updated version of the original copyrighted WIEN code, published by Blaha P, Schwarz K, Sorantin P, Trickey SB. *Comput Phys Commun* 1990;59:399.
- BLÖCHL, P.E. 1994. "Projector augmented-wave method", *Phys. Rev. B* 50, 17953

- BORN, M., OPPENHEIMER, R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. Ann. Phys., 84: 457-460.
- CALLISTER, W. D. Jr., RETHWISCH, D.G., Materials Science and Engineering, Eighth Edition, John Wiley & Sons, 2011, s.26-36.
- CEPERLEY D. M., ALDER M. J., 1980. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. Phys. Rev. Lett., 45: 566-569
- CHEPUR, D.V., BERCHA, D.M., TURANYİTSA, I.D., SLIVKA, V.YU., 1968. Peculiarities of the Energy Spectrum and Edge Absorption in the Chain Compounds $A^5B^6C^7$, Phys. Status Solidi, 30, 2, 461–468.
- CHRİSTMAN R. J., (1998). “Fundamentals of Solid State Physics”, John Wiley and Sons, New York, 78, 217-218.
- COHEN, M.L., HEİNE, V., EHENREİCH, H., 1970. Academic Press, New York, 1970, p. 37.
- CONNÉTABLE, D., THOMAS, O., 2009. First-principles study of the structural, electronic, vibrational, and elastic properties of orthorhombic NiSi. PHYSICAL REVIEW B 79, 094101.
- DELİGÖZ, E., 2007. Bazı İkili Bileşiklerin Yapısal, Elektronik, Elastik, Termodinamik ve Titreşimsel Özelliklerinin ab initio Yöntemle İncelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü - Doktora Tezi 155sayfa.
- DİKİCİ, M., 1993. Kristallerin esneklik özellikleri, SAMSUN, 198 s.
- DOGAN, E.K., AYCİBİN, M., GULEBAGLAN, S.E., SECUK, M. N., ERDİNC, B., AKKUS, H., 2013. Structural, Thermodynamic and Phonon Properties of SbSI and SbSBr Single Crystals. Journal of the Korean Physical Society, 63, 11, 2133-2137.
- DOUSSİER, C., MOËLO, Y., LÉONE, P., 2006. Synthesis and crystal structures of four new bromo-chalcogenides: MnSbS₂Br, MnBiSe₂Br and two allotropic forms of MnSbSe₂Br. Crystal chemistry of the MnPnQ₂X family (Pn = Sb, Bi; Q= S, Se; X = Cl, Br, I). Solid State Sciences 8, 652–659.
- DÖNGES, E. Z., 1950. Anorg. Chem. 263 112

- DUBEY, H.K., DESHMUKH, L.P., KSHIRSAGAR, D.E., SHARON, M., SHARON, M., 2013. A study of the electrical properties of SbSI synthesized using CVD techniques. QScience Connect 2013:40
- DURLU, T. N., 1992. Katıhal Fizikine Giriş. Candan Yayın, Ankara, 311sayfa.
- ERDİNÇ, B., 2006. Perovskit yapıdaki bazı kristallerde izotop yerleştirmenin faz geçiş sıcaklığı üzerine etkilerinin incelenmesi Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü – Doktora Tezi 143 sayfa.
- ERDOĞAN, M., 1998. Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri. Nobel Yayın dağıtım, Ankara, 1:364 sayfa.
- FATTUZO, E., HARBEKE, G., MERZ, W. J., NİTSCHKE, R., ROETSCHİ, H., RUPPEL, W., 1962. Phys. Rev. 127 2036
- FATUZZO, E., HARKE, G., MERZ, W.J., NİTSCHKE, R., ROETSCHİ, H., RUPPEL, W., 1961. Phys. Rev. 127, 2036.
- FONG, C.Y., PETROFF, Y., KOHN, S., 1974. Solid State Commun. 14 (N8) 681.
- FRIDKIN, V.M., 1980. Ferroelectrics semiconductors. Consultant Bureau, New-York and London, 306s.
- FURMAN, E., BRAFMAN, O., MAKOVSKY, J., 1976. Approximation to long-wavelength lattice dynamics of SbSI-type crystals. PHYSICAL REVIEW B, 13, 4, 1703-1710.
- GARBARZ-GLOS, B., 2003 Dielectric properties of SbSI-Modified in phase transition region. Ferroelectrics, 292 (1): 137-143.
- GONZE, X., BEUKEN, M., CARACAS, R., DETRAUX, F., FUCHS, M., RIGNANESE, G. M., SINDIC, L., VERSTRATE, M., ZERAH, G., JOLLET, F., TORRENT, M., ROY, A., MIKAMI, M., GHOSZ, P., RATY, J. Y., ALLAN, D.C., 2002. First-principles computation of material properties: the ABINIT software Project. Computational Materials Science, 25: 478–492. URL <http://www.abinit.org>
- HARTREE D. R., 1928. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. Proc. Cambridge Philos. Soc., 24: 89-110.

- HOHENBERG, P., KOHN, W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev., 136: B864-B871.
- IBANEZ, A.; JUMAS, J.; FOURCADE, J.; PHILIPPOT, E.; MAURIN, M.; 1983. Sur les chalcogeno-iodures d'antimoine $SbXI(X = S, Se, Te)$: Structures et spectroscopie Mo'ssbauer de ^{121}Sb . Journal of Solid State Chemistry, 48, 2, 272-283.
- JESIÖNEK, M.; NOWAK, M.; SZPERLICH, P.; STRÓZ, D.; SZALA, J.; JESIÖNEK, K.; RZYCHON, T.; 2012. Sonochemical growth of antimony seleniodide in multiwalled carbon nanotube. Ultrasonics Sonochemistry, 19, 179–185.
- KAPLAN, S., 2010. ZrX ($X=Zn, Os, Ru, Pt$) Bileşiklerinin sezyum klorür yapıda yapısal, elektronik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü – Yüksek Lisans Tezi 74 sayfa.
- KİCHAMBARE, P., SHARON, M., 1997. Preparation, characterization and physical properties of mixed $Sb_{1-x}Bi_xTeI$. Solid State Ionics 101-103, 155-159
- KİKUCHİ, A.; OKA, Y.; SAWAGUCHİ, E.; 1967. Crystal Structure Determination of $SbSI$. Journal of the Physical Society of Japan, 23, 2, 337–354
- KOÇ, H., 2010. Sb_2S_3 ve SbI_3 Kristallerin enerji bant yapısı ve optik özellikleri: ab initio (temel prensip) hesaplamaları. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü – Doktora Tezi 137 sayfa.
- KOHN S., SHAM, L. J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Phys. Rev., 140: A1133-A1138.
- KRESSE, G., FURTHMULLER, J., 1996 Comput. Mater. Sci. 6 15–50
- KRESSE, G., FURTHMULLER, J., 1996 Phys. Rev. B 54 11169–86
- KRESSE, G., JOUBERT, J., 1999. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method. Phys. Rev. B 59, 1758.
- KROUMOVA E., AROYO M. I, PEREZ MATO J. M., KİROV A., CAPİLLAS C., IVANTCHEV S. VE WONDRATSCHEK H., 2003. Bilbao Crystallographic Server: useful databases and tools for phase transitions studies. Phase Transitions, 76:155-170.

- LAZAUSKAS, V., , NELKĖNAS, V., GRIGAS, J., TALIK, E., GAVRYUSHIN, V., 2006. Electronic structure of valence band of Ferroelectric SbSI crystals. Lithuanian Journal of Physics, 46, 2, 205-210.
- LEFEBVRE, I.; LANNOO, M.; ALLAN, G.; 1987. Electronic properties of antimony chalcogenides. Physical review letters, 59, 21, 2471-2474.
- LIU, Q., LIU Z., FENG L., TIAN H., 2011. First principles study of structural, elastic, electronic, and optical properties of orthorhombic NaAlF₄. Computational Materials Science, 50, 2822-2827.
- LUKASZEWICZ, K., PIETRASZKO, A., STEPIEN-DAMM, J., KAJOKAS, A., 1997. Crystal structure and phase transitions of the ferroelectric antimony sulfoiodide SbSI. Part II. Crystal structure of SbSI in phases I, II and III. Polish J. Chem., 71, 1852–1857.
- LUPEIKO, T. G., MEDVEDEVA, E. S., CHIRKOVA, D. V., 2014. Process of SbSI Synthesis and Its Cation Doping in Aqueous Solution. Taylor & Francis Ferroelectrics, 467:110–114.
- MADLUNG, O., 2004. Semiconductors: Data handbook. Springer.
- MARADUDIN, A. A., In Elements of the Theory of Lattice Dynamics, Dynamics Properties of Solids, edited by Horton G.K. and Maradudin A. A. (North-Holland, Amsterdam) 1974, vol. 1, s.3.
- MARTIN, R. M., 2004. Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press, Cambridge, 120 s, 152-160 s.
- MEHL, M.J., SINGH, D.J., Papaconstantopoulos, D.A., 1993. Properties of ordered intermetallic alloys: first-principles and approximate methods. Materials Science and Engineering: A, 170: 49-57.
- MONKHORST, H., Pack, J., 1976. Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B, 13: 5188-5192.
- NAKO, K., BALKANSKI, M., 1973. Electronic Band Structures of SbSI in the Para- and Ferroelectric Phases. Phys. Rev. B, 8: 5759-5780.
- NIELSEN, O. H., MARTIN, R. C., 1983. First-Principles Calculation of Stress. Phys. Rev. Lett., 50: 697–700.
- NITSCHKE, R., MERZ, W.J., 1960. J. Phys. Chem. Solids 13, 154.

- NOWAK, M., JESIŃONEK, M., SZPERLIŃCH, P., SZALA, J., RZYCHON, T., STROZ, D., 2009. Sonochemical growth of antimony sulfoiodide in multiwalled carbon nanotube. *Ultrasonics Sonochemistry* 16, 800–804.
- NOWAK, M.; SZPERLIŃCH, P.; BOBER, L.; SZALA, J.; MOSKAL, G.; STROZ, D.; 2008. Sonochemical preparation of SbSI gel. . *Ultrasonics Sonochemistry* 15, 709–716
- NOWAK, M.; KAUCH, B.; SZPERLIŃCH, P.; JESIŃONEK, M.; KEPIŃSKA, M.; BOBER, L.; SZALA, J.; MOSKAL, G.; RZYCHON, T.; STRÓZ, D.; 2009. Sonochemical preparation of SbSeI gel. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 546-551.
- ORDEJON, P., ARTACHO, E., and SOLER, J. M., 1996. Self-Consistent Order-N Density Functional Calculations for Very Large Systems. *Phys. Rev. B (Rapid Comm.)*, 223: 411-415.
- ÖZİŞİK, H., 2011. GeI_2 , Re_2C , La-Bi ve Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{Sc}$, Y, La-Lu) bileşiklerinin yapısal, elektronik, mekanik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü – Doktora Tezi 127 sayfa.
- PAGE, Y. L., SAXE, P., 2001. Symmetry-general least-squares extraction of elastic coefficients from ab initio total energy calculations. *Phys. Rev. B*, 63: 174103.
- PAGE, Y. L., SAXE, P., 2002. Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress. *Phys. Rev. B*, 65: 104104.
- PARLINSKI, K., 2007. First-principle lattice dynamics and thermodynamics of crystals, *Journal of Physics: Conference Series* 92, 012009.
- PARLINSKI, K., LI, Z. Q., ZAWAZONE, Y., 2000. Ab initio Calculations of Phonon in LiNbO_3 , *Phys. Rev. B* 61 , 272.
- PARLIŃSKI, K., 2007. Phonon software “Phonon Manual” <http://wolf.ifj.edu.pl/phonon/>

- PEACOCK, P.W. and ROBERTSON, J., 2002. Band offsets and Schottky barrierheights of high dielectric constant oxides, J. Appl. Phys., 92: 4712-4718.
- PERRY, C. H., 1970. Annual Report on The Study of Optical Properties and Collective Oscillations in New Solid State Materials as a Function of Temperature Using Infrared and Raman Techniques. Northeastern University, Boston.117 s.
- PIKKA, T. A. ve Fridkin V. M., 1969. Phase transitions in $A^V B^{VI} C^{VII}$ type ferroelectrics-semiconductors, Sov. Phys. Solid State 10, 2668.
- POUGET, J. P., SHAPIRO, S. M., NASSAU, K., BNL-24446 (unpublished)
- SAFTEN, Y., 2007. Kuantum noktalarının sonlu farklar yöntemi ile çözümü. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi 96 sayfa.
- SANDERCOCK, J. R., 1970. Brillouin scattering study of SbSI using a double-passed, stabilised scanning interferometer. Optics Communications 2(2),73-76.
- SAVYTSKIĬ, D., KNORR, B., DIEROLF, V., JAIN, H., 2013. Formation of laser-induced SbSI single crystal architecturein Sb–S–I glasses. Journal of Non-Crystalline Solids 377, 245–249.
- SEGALL, M.D., LINDAN, P.J.D., PROBERT, M.J., PICKARD, C.J., HASNIP, P.J., CLARK, S.J., PAYNE, M.C., 2002. J. Phys.: Condens. Matter. 14, 2717.
- SERWAY, R.A., RAYMOND A. S., ROBERT J. B., JOHN, W. J., 2008 (K. ÇOLAKOĞLU çeviri editör). Fen ve Mühendislik için Fizik-1. Palme Yayıncılık, ANKARA, 705 s.
- SHAM, L.J., SCHLÜTER, M., 1983. Density-functional theory of the energy gap.Phys. Rev. Lett., 51: 1888-1891.
- SHIOZAKI, Y., NAKAMURA, E., MITSU, T.(eds), 2002. Ferroelektrics and related substances, Londalt-Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology, 36, II data: 14 SbSI family.
- SOBOLEV, V. Val., PESTEREV, E. V., SOBOLEV, V. V., 2004. Absorption Spectra of SbSeI and BiSeI Crystals. Inorganic Materials, 40, 1,16–19.

- SOLER, J. M., ARTACHO, E., GALE, J. D., GARCIA, A., JUNQUERA, J., ORDEJON, P., and PORTAL D. S., 2002. The SIESTA Method for ab initio Order-N Materials Simulation. *J. Phys. Condens. Matter*, 14: 2745-2779.
- STARCZEWSKA, A., WRZALÍK, R., NOWAK, M., SZPERLÍCH, P., JESIÖNEK, M., MOSKAL, G., RZYCHON, T., SZALA, J., STRÓZ, D., MASLANKA, P., 2009. Influence of the solvent on ultrasonically produced SbSI nanowires. *Ultrasonics Sonochemistry* 16, 537–545.
- STOKKA, S., Fossheim, K. ve Zoilkiewicz, S., 1981. Specific heat at a first-order phase transition: SbSI, *Phys. Rev. B* 24, 2807-2811
- SURTHÍ, S.; KOTRU, S.; PANDEY, R.K. ;2003. Characterization of integrated heterostructures of SbSI–La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃. *Materials letters*, 57, 3455-3460.
- SÜRÜCÜ, G., 2009. Bazı A3B (L12) tipi alaşımların yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü – Yüksek Lisans Tezi 125 sayfa.
- SZPERLÍCH, P., NOWAK, M., BOBER, L., SZALA, J., STROZ, D., 2009. *Ultrason.Sonochem.*16, 398.
- ŞİMŞEK, Ş., 2011. ABO₃ (A=Ag, Na; B=Nb, Ta) tipi kristallerin dinamik özelliklerinin ab initio yöntemiyle incelenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü – Doktora Tezi 119 sayfa.
- TORON, B., NOWAK, M., KĘPIŃSKA, M., GRABOWSKI, A., SZALA, A., SZPERLÍCH, P., MALKA, I., RZYCHON, T., 2014. A new heterostructures fabrication technique and properties of produced SbSI/Sb₂S₃ heterostructures. *Optics and Lasers in Engineering*, 55, 232-236.
- TURTON, R. J., RICHARD, T., 2007 (Y. K. YOĞURTÇU çeviri). *Katıların fiziği*. Aktif Yayınevi, ERZURUM, 436 s.
- ÜNLÜ, Y., 2008. TiX (X = C, N, O) Bileşiklerinin yapısal, elektronik ve elastik özelliklerinin ab-initio yöntemle incelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü – Yüksek Lisans Tezi 121 sayfa.
- VOUTSAS, G. P., RENTZEPERÍS, P. J., 1982. The crystal structure of antimony seleniodide, SbSeI. *Crystalline Materials*, 161, 1-2, 111-118.

- WIBOWO, A.C., MALLIAKAS, C.D., LIU, Z., PETERS, J.A., SEBASTIAN, M., CHUNG, D.C., WESSELS, B.W., KANATZIDIS, M.G., 2013. Photoconductivity in the Chalcogenide Semiconductor, SbSeI: a New Candidate for Hard Radiation Detection. American Chemical Society Inorg. Chem. 52, 7045–7050.
- WYCKOFF, R. W. G., 1980. Crystal Structures, Vol. 1 (Interscience, New York, 1980), p. 385.
- YANG, Q.; TANG, K.; WANG, C.; HAI, B.; SHEN, G.; AN, C.; ZHANG, C.; QIAN, Y.; 2001. The synthesis of SbSI rodlike crystals with studded pyramids. Journal of Crystal Growth 233, 774–778.
- YILMAZ, S., 2012. Zirkonyum dioksit kristalinin yapısal ve mekaniksel özelliklerinin incelenmesi. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü – Yüksek Lisans Tezi 52 sayfa.
- ZICKUS, K., AUDZIJONIS, A., 1984. The Absorption Edge of SbSeI and BiSeI, Phys. Status Solidi B, 121, 1, 51–53.
- <http://www.wikipedia.org> (erişim zamanı 10.06.2013).

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Kozan/Adana’da doğdu. İlkokul Kozan, ortaokul Ceyhan ve lise eğitimini Adana’da tamamladıktan sonra 1991 yılında Uludağ Üniversitesi Balıkesir Necatibey Eğitim Fakültesi Fizik öğretmenliği lisans eğitimine başladı ve 1995 yılında mezun oldu. Aynı yıl Bayburt Lisesi’ne fizik öğretmeni olarak atandı. Daha sonra Bayburt Demirözü Lisesi, K.Maraş İÖÖ, K.Maraş 5 Nisan İÖÖ ve K.Maraş Fatih Lisesi’nde görev yaptı. 2000 Yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi İslahiye Meslek Yüksekokuluna öğretim görevlisi olarak atandı. Halen Osmaniye Korkutata Üniversitesi Bahçe Meslek Yüksekokulunda öğretim görevlisi olarak görev yapmaktadır. 2002 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı ve 2004 yılında mezun oldu. 2009 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında başladığı doktora eğitimine devam etmektedir.

EKLER

EK 1: Elastik Kat Sayılar Matrisi

Monoklinik kristal sistemi için bağımsız elastik katsayılarının sayısı 13 olup elastik sabitleri matrisi,

$$(C_{ij}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & C_{15} & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & C_{25} & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & C_{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{46} & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{EK-1.1})$$

şeklinde verilir.

Ortorombik kristal sisteminde üç eksenin her biri etrafında, 180° dönme altında elastik enerji değişmez kalır. Ortorombik kristal sisteminin elastik davranışı 9 tane elastik sabit ile karakterize edilir. Ortorombik bütün kristal sınıfları için elastik katsayıları matrisi,

$$(C_{ij}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{EK-1.2})$$

şeklinde verilir.

Tetragonal kristal sisteminde $4mm$, $\bar{4}2m$, 422 ve $4/mmm$ simetrisine sahip kristal sınıfları için bağımsız elastik katsayılarının sayısı 6 olup elastik katsayıları matrisi,

$$(C_{ij}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{EK-1.3})$$

şeklinde verilir.

Tetragonal kristal sisteminde $4, \bar{4}$ ve $4/m$ simetrisine sahip kristal sınıfları için bağımsız elastik katsayılarının sayısı 7 olup elastik katsayıları matrisi,

$$(C_{ij}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & -C_{16} \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ C_{16} & -C_{16} & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{EK-1.4})$$

şeklinde verilir.

Kübik kristal sisteminde bağımsız elastik katsayılarının sayısı 3 olup elastik katsayıları matrisi,

$$(C_{ij}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{EK-1.5})$$

şeklinde verilir.

Trigonal kristal sisteminde 3 ve $\bar{3}$ simetrilerine sahip kristal sınıfları için, bağımsız elastik katsayılarının sayısı 7 olup elastik katsayıları matrisi,

$$(C_{ij}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & -C_{25} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & C_{25} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & C_{25} & 0 \\ -C_{25} & C_{25} & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{25} & C_{14} & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{EK-1.6})$$

şeklinde verilir.

Trigonal kristal sisteminde 32 , $\bar{3}m$ ve $3m$ simetrilerine sahip kristal sınıfları için bağımsız elastik katsayılarının sayısı 6 olup elastik katsayıları matrisi,

$$(C_{ij}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{EK-1.7})$$

şeklinde verilir.

Hegzagonal kristal sistemindeki bütün kristal sınıfları için bağımsız elastik katsayılarının sayısı 5 olup elastik katsayıları matrisi,

$$(C_{ij}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{EK-1.8})$$

şeklinde verilir (Şimşek, 2011).

EK 2: Kristal Sistemleri ve Yumuşaklık Kat Sayıları

Bağımsız S_{ij} kat sayılarının sayısı, her bir kristal sistemi için verilen bağımsız C_{ij} ' lerin sayıları ile aynıdır. S_{ij} yani yumuşaklık kat sayıları matrisi, C_{ij} yani sertlik kat sayıları matrisleri ile yapı olarak aynıdır. Her iki matriste de aynı elamanlar sıfırdır. Bu iki matris arasındaki tek fark matris elamanlarının önüne gelen çarpanlarda olabilir (Dikici, 1993). Örnek olarak hegzagonal ve kübik kristal sistemleri için yumuşaklık kat sayıları matrisleri aşağıda verilecektir.

Hegzagonal kristal sistemleri için; bütün kristal sınıfları için bağımsız katsayılarının sayısı 5 olup matrisi,

$$S_{ij} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{13} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(S_{11} - S_{12}) \end{pmatrix} \quad (\text{EK-2.1})$$

şeklinde verilir.

Kübik kristal sisteminde bağımsız katsayılarının sayısı 3 olup katsayıları matrisi,

$$S_{ij} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{EK-2.2})$$

şeklinde verilir.

EK 3: Elastik Sabitleri Hesaplamak İçin Kullanılan Strainler

Çizelge EK-3.1. Kübik yapı için kullanılan zorlanma tensör bileşenleri (Beckstein ve arkadaşları, 2001)

Strain	Parametreler ($e_i = 0$ listelenmedi)	$\Delta E / V$ karşı γ^2
1	$e_1 = e_2 = g, e_3 = (1+g)^{-2} - 1$	$3(c_{11} - c_{12})g^2$
2	$e_1 = e_2 = e_3 = g$	$\frac{3}{2}(c_{11} + 2c_{12})g^2$
3	$e_6 = g, e_3 = g^2(4 - g^2)^{-1}$	$\frac{1}{2}c_{44}g^2$

Çizelge EK-3.2. Kübik sistemlerin zorlanma tensör bileşenleri $[u = (1 - \gamma^2)^{-1/3}]$. (Connétable ve Thomas, 2009)

Kübik Sistemler						
e_1	e_2	e_3	e_4	e_5	e_6	$E(g)$
g	g	g	0	0	0	$9B_0V_0g^2/2$
g	0	0	0	0	0	$V_0C_{11}g^2/2$
0	0	0	$2g$	$2g$	$2g$	$6V_0C_{44}g^2$

Çizelge EK-3.3. Tetragonal yapı için kullanılan zorlanma tensör bileşenleri (Beckstein ve arkadaşları, 2001)

Strain	Parametreler ($e_i = 0$ listelenmedi)	$\Delta E / V$ karşı γ^2
1	$e_1 = 2g, e_2 = e_3 = -g$	$\frac{1}{2}(5c_{11} - 4c_{12} - 2c_{13} + c_{33})g^2$
2	$e_1 = e_2 = -g, e_3 = 2g$	$(c_{11} + c_{12} - 4c_{13} + 2c_{33})g^2$
3	$e_1 = e_2 = g, e_3 = -2g, e_6 = 2g$	$(c_{11} + c_{12} - 4c_{13} + 2c_{33} + 2c_{66})g^2$
4	$e_1 = g$	$\frac{1}{2}c_{11}g^2$
5	$e_3 = g$	$\frac{1}{2}c_{33}g^2$
6	$e_4 = g$	$2c_{44}g^2$

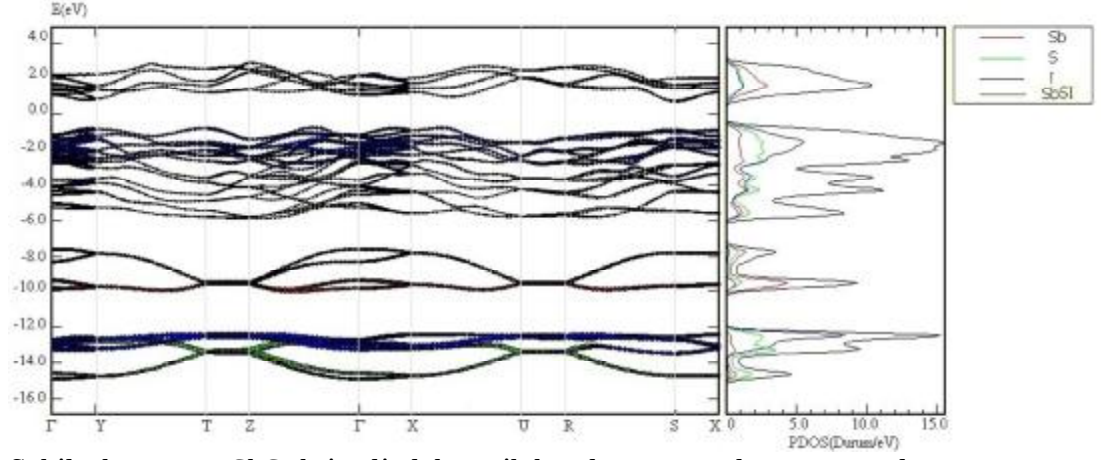
EK 4: Deformasyona Uğramamış Bravis Örgü Matrisleri

Tanımlama	Giriş	Hacim	İlkel(Primitive) Vektör
Rastgele bir örgü	Tüm örgü parametreleri	Hacim	$a_1 = (a_{1x}, a_{1y}, a_{1z})$ $a_2 = (a_{2x}, a_{2y}, a_{2z})$ $a_3 = (a_{3x}, a_{3y}, a_{3z})$
Yüz- merkezli kübik (<i>fcc</i>) örgü	Kübik Örgü Sabiti a	$V = \frac{1}{4} a^3$	$a_1 = (0, \frac{1}{2} a, \frac{1}{2} a)$ $a_2 = (\frac{1}{2} a, 0, \frac{1}{2} a)$ $a_3 = (\frac{1}{2} a, \frac{1}{2} a, 0)$
Cisim-merkezli kübik (<i>bcc</i>) örgü	Kübik Örgü Sabiti a	$V = \frac{1}{2} a^3$	$a_1 = (-\frac{1}{2} a, \frac{1}{2} a, \frac{1}{2} a)$ $a_2 = (\frac{1}{2} a, -\frac{1}{2} a, \frac{1}{2} a)$ $a_3 = (\frac{1}{2} a, \frac{1}{2} a, -\frac{1}{2} a)$
Hexagonal örgü	a, c	$V = \frac{1}{2} 3^{\frac{1}{2}} a^2 c$	$a_1 = (\frac{1}{2} a, -\frac{1}{2} 3^{\frac{1}{2}} a, 0)$ $a_2 = (\frac{1}{2} a, +\frac{1}{2} 3^{\frac{1}{2}} a, 0)$ $a_3 = (0, 0, c)$
Basit kübik (<i>sc</i>) örgü	Kübik Örgü Sabiti a	$V = a^3$	$a_1 = (a, 0, 0)$ $a_2 = (0, a, 0)$ $a_3 = (0, 0, a)$
Basit tetragonal örgü	a, c	$V = a^2 c$	$a_1 = (a, 0, 0)$ $a_2 = (0, a, 0)$ $a_3 = (0, 0, c)$
Cisim-merkezli tetragonal örgü (<i>bct</i>)	a, c	$V = \frac{1}{2} a^2 c$	$a_1 = (a, 0, 0)$ $a_2 = (0, a, 0)$ $a_3 = (\frac{1}{2} a, \frac{1}{2} a, \frac{1}{2} c)$
Basit ortorhombik örgü	a, b, c	$V = a b c$	$a_1 = (a, 0, 0)$ $a_2 = (0, b, 0)$ $a_3 = (0, 0, c)$

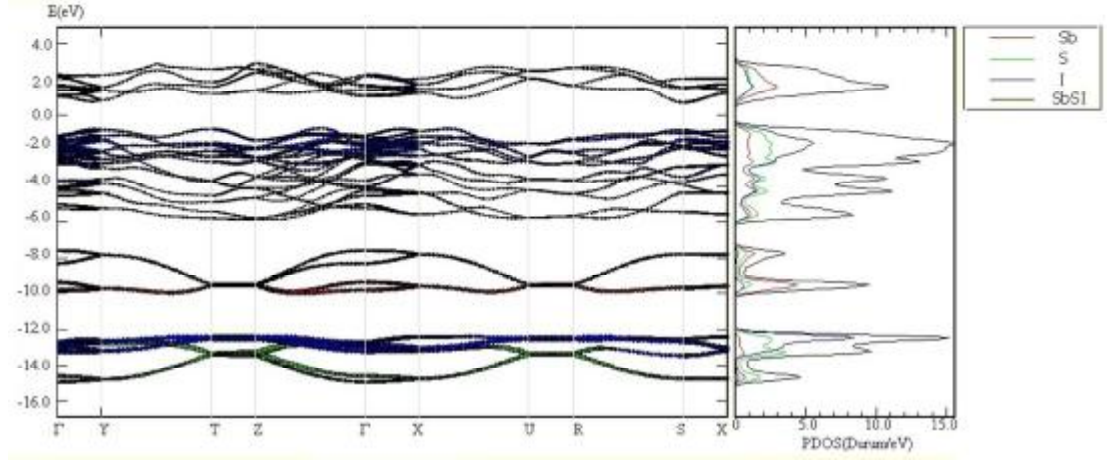
EK 4: Deformasyona uğramamış Bravais örgü matrisleri (Devam)

Tanımlama	Giriş	Hacim	İlkel (Primitive) Vektör
Yüz-merkezli ortorombik örgü (bco)	a, b, c	$V = \frac{1}{2} a b c$	$a_1 = (\frac{1}{2} a , - \frac{1}{2} b , 0)$ $a_2 = (\frac{1}{2} a , + \frac{1}{2} b , 0)$ $a_3 = (0 , 0 , c)$
Basit tetragonal örgü	a, c	$V = \frac{1}{2} a^2 c$	$a_1 = (\frac{1}{2} a , - \frac{1}{2} a , 0)$ $a_2 = (\frac{1}{2} a , + \frac{1}{2} a , 0)$ $a_3 = (0 , 0 , c)$
yüz-merkezli tetragonal örgü (fct)	a, c	$V = \frac{1}{4} a^2 c$	$a_1 = (\frac{1}{2} a , - \frac{1}{2} a , 0)$ $a_2 = (\frac{1}{2} a , + \frac{1}{2} a , 0)$ $a_3 = (\frac{1}{2} a , 0 , \frac{1}{2} c)$
Rombohedral örgü	a, b	$V = a^3 + 2b^3 - 3ab^2$ $\theta = \arccos [b(2a+b) / (a^2 + 2b^2)]$	$a_1 = (a , b , b)$ $a_2 = (b , a , b)$ $a_3 = (b , b , a)$
Cisim-merkezli tetragonal örgü (bct)	a, c	$V = \frac{1}{2} a^2 c$	$a_1 = (-\frac{1}{2} a , \frac{1}{2} a , \frac{1}{2} c)$ $a_2 = (\frac{1}{2} a , -\frac{1}{2} a , \frac{1}{2} c)$ $a_3 = (\frac{1}{2} a , \frac{1}{2} a , -\frac{1}{2} c)$

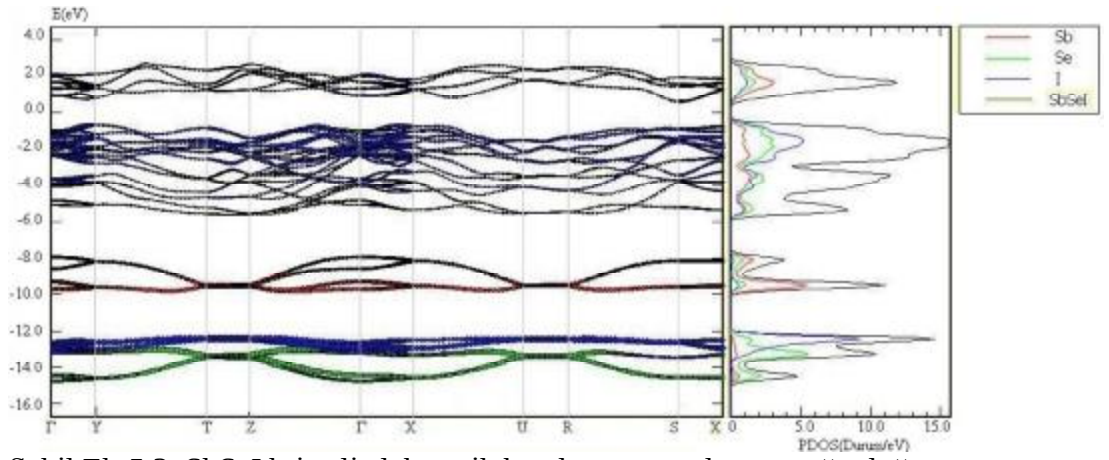
EK 5: Eelektronik band yapısı ve durum yoğunluğu



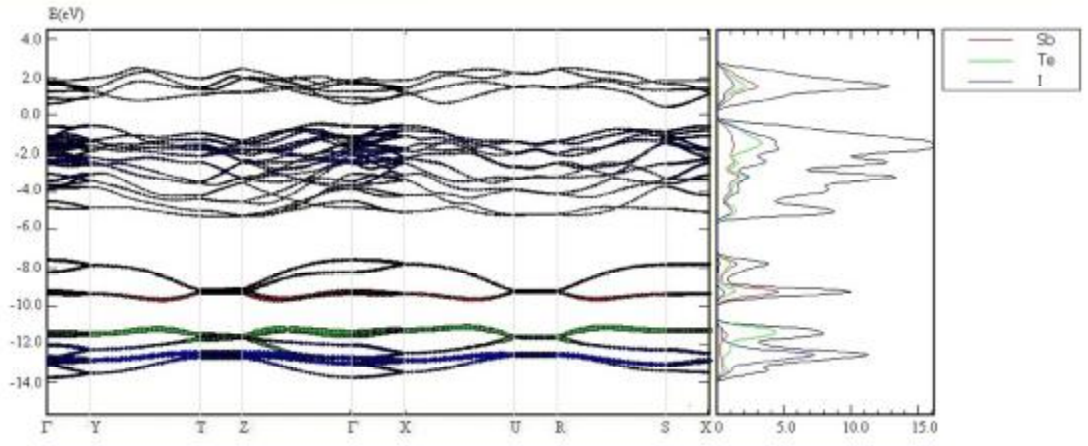
Şekil Ek-5.1. FE SbSI kristali elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu



Şekil Ek-5.2. SbSI kristali elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu



Şekil Ek-5.3. SbSeI kristali elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu



Şekil Ek-5.4. SbTeI kristali elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu