



**KÜBİK SPİNEL YAPIDAKİ BAZI ÜÇLÜ BİLEŞİKLERİN YAPISAL,
ELEKTRONİK, ELASTİK, TİTREŞİM VE TERMODİNAMİK
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

Abdullah CANDAN

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2016

Abdullah CANDAN tarafından hazırlanan “KÜBİK SPİNEL YAPIDAKİ BAZI ÜÇLÜ BİLEŞİKLERİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK, TİTREŞİMSSEL VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Fizik Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Gökay UĞUR

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Başkan : Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV

Fizik Anabilim Dalı, Bilkent Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Prof. Dr. Hüseyin ÜNVER

Fizik Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Prof. Dr. Nezihe ÇALIŞKAN

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Prof. Dr. Selim ACAR

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 15/01/2016

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

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

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

Abdullah CANDAN

(15.01.2016)

KÜBİK SPİNEL YAPIDAKİ BAZI ÜÇLÜ BİLEŞİKLERİN YAPISAL, ELEKTRONİK,
ELASTİK, TİTREŞİM VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK
İNCELENMESİ
(Doktora Tezi)

Abdullah CANDAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ocak 2016

ÖZET

Bu tezde, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) içerisinde genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) metodu kullanılarak kübik spinel yapıdaki AB_2O_4 ($A = \text{Ge, Si, Sn}$; $B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özellikleri incelendi. Yapısal sabitlerin (a_0 ve u), Bulk modüllerinin (B), elastik sabitlerin (C_{ij}), Shear modüllerinin (G) ve B/G oranlarının hesaplanan değerleri, mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla iyi bir uyum içerisinde. Bu materyallerin elektronik bant yapıları, toplam ve kısmi durum yoğunlukları verildi. Elektronik hesaplamalar tüm bileşiklerin doğrudan (Γ - Γ) bir band aralığına sahip olduğunu ortaya koymaktadır. AB_2O_4 ($A = \text{Ge, Si}$; $B = \text{Zn, Cd}$) bileşiklerinin fonon dispersiyon eğrileri direkt metot kullanılarak ilk defa hesaplandı. SiCd_2O_4 ve SnZn_2O_4 hariç tüm bileşiklerin kübik spinel yapıda dinamik olarak kararlı olduğu görüldü. Ayrıca yapısal sabitlerin, enerji bant aralığının ve elastik modüllerinin basınç ile değişimi incelendi.

Bilim Kodu : 202.1.147
Anahtar Kelimeler : Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, elektronik bant yapısı, elastik özellikler, fonon frekansları, spinel oksit bileşikler
Sayfa Adedi : 132
Danışman : Prof. Dr. Gökay UĞUR

THEORETICAL INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL, ELECTRONIC,
ELASTIC, VIBRATIONAL AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOME
TERNARY COMPOUNDS IN CUBIC SPINEL STRUCTURE

(Ph. D. Thesis)

Abdullah CANDAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2016

ABSTRACT

In this thesis, the structural, electronic, elastic, thermodynamic and vibrational properties of the AB_2O_4 (A= Ge, Si, Sn; B= Mg, Zn, Cd) compounds in cubic spinel structure have been investigated using density functional theory (DFT) within the Generalized Gradient Approximation (GGA) method. The calculated values of the structural parameters (a_0 and u), Bulk modulus (B), elastic constants (C_{ij}), Shear modulus G and B/G ratios are in good agreement with the available experimental and theoretical results. The electronic band structures, total and partial density of states of these materials are given. The electronic calculations reveal that all compounds have a direct (Γ - Γ) band gap. The phonon dispersion curves of the AB_2O_4 (A= Ge, Si; B= Zn, Cd) compounds are calculated for the first time using the direct method. It is observed that except for the $SiCd_2O_4$ and $SnZn_2O_4$, all compounds are dynamically stable in cubic spinel structure. Furthermore the pressure-dependence of structural parameters, energy band gaps and elastic modulus are investigated.

Science Code : 202.1.147

Key Words : Density Functional Theory, electronic band structure, elastic properties, phonon frequencies, spinel oxide compounds

Page Number : 132

Supervisor : Prof. Dr. Gökay UĞUR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, karşılaştığım tüm zorlukların çözümlenmesinde yakın ilgisini esirgemeyen değerli hocam ve danışmanım Sayın Prof. Dr. Gökay UĞUR'a teşekkürü borç bilirim. Ayrıca tez çalışmam süresince her türlü fedakârlığı gösteren, yüksek bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Şule UĞUR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında benden desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen Uzman Ahmet İYİGÖR'e, Doç. Dr. Nihat ARIKAN'a, Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN'a ve en ufak katkısı olan herkese teşekkür ederim.

Ayrıca bugüne kadar bana maddi ve manevi her konuda destek vererek sabırlarını esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

Bu çalışma Gazi Üniversitesi Araştırma Projesi Birimi tarafından 05/2012-63 nolu proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	7
2.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi.....	7
2.2. Çok Cisim Problemi	7
2.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	9
2.4. Hartree ve Hartree - Fock (H-F) Metodları	9
2.5. Hohenberg - Kohn Teoremi	11
2.6. Kohn - Sham Eşitlikleri.....	13
2.7. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA).....	16
2.8. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA).....	17
2.9. LDA ve GGA Yaklaşımlarının Limitleri	18
3. MATERYAL ve METOT	21
3.1. Kübik Spinel Bileşiklerin Kristal Yapısı.....	21
3.2. Yüzey Merkezli Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi ve Yüksek Simetri Noktaları.....	22
3.3. Elektronik Özellikler	23

	Sayfa
3.3.1. Yarıiletkenlerin bant yapısı	23
3.3.2. Elektronik durum yoğunluğu	23
3.3.3. Doğrudan ve dolaylı geçişli yarıiletkenler	24
3.4. MT Modülü ve Elastik Özellikler	25
3.4.1. Elastik sabitlerin tanımı.....	25
3.4.2. Polikristal malzemeler: Voigt-Reuss-Hill yöntemi.....	28
3.4.3. Bulk modülü.....	29
3.4.4. Shear modülü (Trigonal shear modülü, G)	29
3.4.5. Poisson oranı (ν).....	29
3.4.6. Young modülü (E)	30
3.4.7. Anizotropi faktörü (A).....	30
3.4.8. Debye sıcaklığı (θ_D).....	30
3.5. Titreşimsel Özelliklerin Hesaplanması	31
3.5.1. Hellmann-Feynman teoremi.....	32
3.5.2. Phonon programı ve Direkt metot.....	33
3.6. Termodinamik Özelliklerin Hesaplanması	36
3.7. MedeA (Material Design) Programı	38
3.8. VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) Programı	40
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	41
4.1. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik, Elastik, Titreşim ve Termodinamik Özellikleri.....	44
4.1.1. Yapısal özellikler	44
4.1.2. Elektronik özellikler.....	45
4.1.3. Elastik özellikler.....	50
4.1.4. Titreşim özellikleri.....	53

	Sayfa
4.1.5. Termodinamik özellikler.....	56
4.2. SiB ₂ O ₄ (B= Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik, Elastik, Titreşim ve Termodinamik Özellikleri.....	65
4.2.1. Yapısal özellikler	65
4.2.2. Elektronik özellikler.....	67
4.2.3. Elastik özellikler.....	72
4.2.4. Titreşim özellikleri.....	76
4.2.5. Termodinamik özellikler.....	80
4.3. SnB ₂ O ₄ (B= Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik, Elastik, Titreşim ve Termodinamik Özellikleri.....	89
4.3.1. Yapısal özellikler	89
4.3.2. Elektronik özellikler.....	90
4.3.3. Elastik özellikler.....	96
4.3.4. Titreşim özellikleri.....	99
4.3.5. Termodinamik özellikler.....	101
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	111
KAYNAKLAR	117
ÖZGEÇMİŞ	129

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. AB_2O_4 (A= Ge, Si, Sn ve B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplamalarda kullanılan E_{cut} ve k -noktalarının değerleri	42
Çizelge 4.2. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan örgü a_0 (Å) ve içyapı (u) sabitleri, Bulk modülleri (B).....	45
Çizelge 4.3. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan doğrudan (Γ - Γ , L-L, X-X, K-K ve W-W) ve dolaylı (Γ -L, Γ -X, Γ -K ve Γ -W) bant aralıkları.	47
Çizelge 4.4. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan Bulk modülleri (B), Shear modülleri (G), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) polikristal elastik modülleri (GPa), Bulk modüllerinin Shear modüllerine oranı (B/G).....	52
Çizelge 4.5. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}) (GPa), Young modülleri (E), elastik anizotropi faktörleri (A) ve Poisson oranları (ν).....	52
Çizelge 4.6. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için Γ noktasında hesaplanan titreşim modlarının frekansları (THz).....	55
Çizelge 4.7. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin içyapı (u) sabitleri için hesaplanan lineer ve kuadratik basınç katsayıları.....	57
Çizelge 4.8. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan yoğunluklar (ρ), boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları ve Debye sıcaklıkları (θ_D).....	59
Çizelge 4.9. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin (Γ - Γ , L-L, X-X, Γ -L ve Γ -X) bant aralıkları için hesaplanan birinci ve ikinci dereceden basınç katsayıları.....	60
Çizelge 4.10. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin elastik modülleri için hesaplanan basınç türevleri	62
Çizelge 4.11. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan örgü a_0 (Å) ve içyapı (u) sabitleri, Bulk modülleri (B).....	66
Çizelge 4.12. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan doğrudan (Γ - Γ , L-L, X-X, K-K ve W-W) ve dolaylı (Γ -L, Γ -X, Γ -K ve Γ -W) bant aralıkları	69

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.13. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan Bulk modülleri (B), Shear modülleri (G), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) polikristal elastik modülleri (GPa), Bulk modüllerinin Shear modüllerine oranı (B/G).....	75
Çizelge 4.14. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}) (GPa), Young modülleri (E), elastik anizotropi faktörleri (A) ve Poisson oranları (ν).....	76
Çizelge 4.15. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için Γ noktasında hesaplanan titreşim modlarının frekansları (THz).....	80
Çizelge 4.16. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin içyapı (u) sabitleri için hesaplanan lineer ve kuadratik basınç katsayıları.....	81
Çizelge 4.17. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan yoğunluklar (ρ), boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları ve Debye sıcaklıkları (θ_D).....	84
Çizelge 4.18. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin (Γ - Γ , L-L, X-X, Γ -L ve Γ -X) bant aralıkları için hesaplanan birinci ve ikinci dereceden basınç katsayıları.....	85
Çizelge 4.19. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin elastik modülleri için hesaplanan basınç türevleri.....	86
Çizelge 4.20. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan örgü a_0 (Å) ve içyapı (u) sabitleri, Bulk modülleri (B).....	90
Çizelge 4.21. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan doğrudan (Γ - Γ , L-L, X-X, K-K ve W-W) ve dolaylı (Γ -L, Γ -X, Γ -K ve Γ -W) bant aralıkları.....	93
Çizelge 4.22. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan Bulk modülleri (B), Shear modülleri (G), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) polikristal elastik modülleri (GPa), Bulk modüllerinin Shear modüllerine oranı (B/G).....	98
Çizelge 4.23. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}) (GPa), Young modülleri (E), elastik anizotropi faktörleri (A) ve Poisson oranları (ν).....	98
Çizelge 4.24. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için Γ noktasında hesaplanan titreşim modlarının frekansları (THz).....	101
Çizelge 4.25. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin içyapı (u) sabitleri için hesaplanan lineer ve kuadratik basınç katsayıları.....	102

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.26. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan yoğunluklar (ρ), boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları ve Debye sıcaklıkları (θ_D).....	105
Çizelge 4.27. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin (Γ - Γ , L-L, X-X, Γ -L ve Γ -X) bant aralıkları için hesaplanan birinci ve ikinci dereceden basınç katsayıları.....	106
Çizelge 4.28. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin elastik modülleri için hesaplanan basınç türevleri	108

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Kübik spinel AB_2O_4 bileşiğinin kristal yapısı	21
Şekil 3.2. Yüzey merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları.	22
Şekil 3.3. Bir yarıiletken için doğrudan ve dolaylı bant geçişleri.....	25
Şekil 4.1. Kübik spinel AB_2O_4 bileşiğinin kristal yapısı	41
Şekil 4.2. $GeMg_2O_4$ bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı	47
Şekil 4.3. $GeMg_2O_4$ bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.....	48
Şekil 4.4. $GeZn_2O_4$ bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı	48
Şekil 4.5. $GeZn_2O_4$ bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.....	49
Şekil 4.6. $GeCd_2O_4$ bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı	49
Şekil 4.7. $GeCd_2O_4$ bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.....	50
Şekil 4.8. $GeMg_2O_4$ bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri	54
Şekil 4.9. $GeZn_2O_4$ bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri	54
Şekil 4.10. $GeCd_2O_4$ bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri	55
Şekil 4.11. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için örgü sabitlerinin basınç altındaki değişimi.....	57
Şekil 4.12. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için içyapı sabitlerinin basınç altındaki değişimi.....	57
Şekil 4.13. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hacmin basınçla değişimi	58
Şekil 4.14. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için doğrudan (Γ - Γ , L-L, X-X, K-K ve W-W) ve bazı dolaylı (Γ -L ve Γ -X) bant aralıklarının basınç altındaki değişimi	61

Şekil	Sayfa
Şekil 4.15. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için elastik modüllerinin (C_{11} , C_{12} , C_{44} ve B) basınç altındaki değişimi.....	63
Şekil 4.16. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için entropinin sıcaklık ile değişimi...	64
Şekil 4.17. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için ısı sığasının sıcaklık ile değişimi.....	64
Şekil 4.18. SiMg_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı	70
Şekil 4.19. SiMg_2O_4 bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	70
Şekil 4.20. SiZn_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı	71
Şekil 4.21. SiZn_2O_4 bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	71
Şekil 4.22. SiCd_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı	72
Şekil 4.23. SiCd_2O_4 bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	72
Şekil 4.24. SiMg_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri	78
Şekil 4.25. SiZn_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri	79
Şekil 4.26. SiCd_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri	79
Şekil 4.27. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için örgü sabitlerinin basınç altındaki değişimi.....	82
Şekil 4.28. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için içyapı sabitlerinin basınç altındaki değişimi.....	82
Şekil 4.29. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hacmin basınçla değişimi.....	83
Şekil 4.30. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için doğrudan (Γ - Γ , L-L, X-X, K-K ve W-W) ve bazı dolaylı (Γ -L ve Γ -X) bant aralıklarının basınç altındaki değişimi	85
Şekil 4.31. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için elastik modüllerinin (C_{11} , C_{12} , C_{44} ve B) basınç altındaki değişimi.....	87
Şekil 4.32. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için entropinin sıcaklık ile değişimi....	88

Şekil	Sayfa
Şekil 4.33. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için ısı sığasının sıcaklık ile değişimi.....	88
Şekil 4.34. SnMg_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı	94
Şekil 4.35. SnMg_2O_4 bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	94
Şekil 4.36. SnZn_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı	95
Şekil 4.37. SnZn_2O_4 bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	95
Şekil 4.38. SnCd_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı	96
Şekil 4.39. SnCd_2O_4 bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	96
Şekil 4.40. SnMg_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri	100
Şekil 4.41. SnZn_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri	100
Şekil 4.42. SnCd_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri	101
Şekil 4.43. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için örgü sabitlerinin basınç altındaki değişimi.....	103
Şekil 4.44. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için içyapı sabitlerinin basınç altındaki değişimi.....	103
Şekil 4.45. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hacmin basınçla değişimi	104
Şekil 4.46. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için doğrudan (Γ - Γ , L-L, X-X, K-K ve W-W) ve bazı dolaylı (Γ -L ve Γ -X) bant aralıklarının basınç altındaki değişimi	107
Şekil 4.47. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için elastik modüllerinin (C_{11} , C_{12} , C_{44} ve B) basınç altındaki değişimi.....	109
Şekil 4.48. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için entropinin sıcaklık ile değişimi...	110
Şekil 4.49. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için ısı sığasının sıcaklık ile değişimi.....	110

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
a_0	Örgü sabiti
u	İçyapı sabiti
B	Bulk modülü
Fcc	Yüzey merkezli kübik örgü
C_{ij}	Elastik sabitleri
E_{cut}	Kesilim enerjisi
E_F	Fermi enerjisi
V	Hacim
E_g	Bant aralığı
E	Young modülü
G	Shear modülü
A	Elastik anizotropi faktörü
ν	Poisson oranı
S	Entropi
C_v	Isı sığası
θ_D	Debye sıcaklığı
ϵ_{xc}	Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
Ψ	Dalga fonksiyonu
H	Hamiltonyen operatörü
$n(\vec{r})$	Elektron yoğunluğu
$\nu(\vec{r})$	Dış potansiyeli
μ	Elektrokimyasal potansiyeli
N_A	Avogadro sayısı
v_m	Ortalama ses hızı
γ_G	Grüneisen sabiti
$\hbar$	Planck sabiti

Kısaltmalar**Açıklama**

BLYP	Becke-Lee-Yang-Parr
CASTEP	Cambridge Sequential Total Energy Package
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
DFPT	Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi
DOS	Durum yoğunluğu
EV	Engel-Vosko
FP-LAPW	Doğrusallığı artırılmış tam potansiyel düzlem dalga
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
GW	Green Fonksiyonu
H-F	Hartree-Fock
HF	Hellmann-Feynman
K-S	Kohn-Sham
LCD	Sıvı kristal gösterge
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
LO	Boyuna optik mod
medeA	Materials design
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PW	Düzlem dalga
TB-mBJ	Tran-Blaha düzeltmeli Becke-Johnson
TCO	Saydam iletken oksit
TF	Thomas-Fermi
TO	Enine optik mod
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package
XRD	X-ışını difraktometrisi

1. GİRİŞ

Katılar, pek çok özelliklerinden dolayı günlük yaşantımızda önemli bir yere sahiptir. Uzun yıllar hayatın içinde olan metaller özellikle iyi iletken olmaları, kolay şekil alabilmeleri ve fiziksel olarak dayanıklı olmalarıyla bilinir. Katıların en ilginç ve önemli sınıfını oluşturan yarıiletkenler ise ancak 1947 yılında yarıiletken transistörlerin elde edilmesiyle önem kazanmıştır.

Günümüzde teknolojik gelişmelerin temel ve belirleyici unsurlarından birisini hala yarıiletken teknolojisi oluşturmaktadır. Bundan dolayı yarıiletkenlerden oluşmuş elektronik malzemeler, kişisel bilgisayar ve donanımlardan haberleşme sistemlerine kadar birçok elektronik cihazın içinde bulunmaktadır. Değişik amaçlara hizmet eden yarıiletken malzemeler günden güne hızla gelişmektedir.

Son yıllarda, gelişmiş elektro-optik özellikleri nedeni ile Transparent Conducting Oxide (TCO-saydam iletken oksit)'lar teknolojik kullanımı yaygınlaşan yarıiletken malzemeler arasına girmişlerdir. TCO' lar opto-elektronik aygıtların fabrikasyonundaki önemleri nedeni ile yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Çoğu spinel oksit bileşikler doğrudan ve geniş bant aralığına ($>3,3$ eV) sahip yarıiletken olmasından dolayı saydam iletken oksit (TCO) olarak kullanılabilir malzeme grubudur. Bu bileşikler yüksek elektron taşıma kapasitesine sahip olmaları ve yüksek geçirgenliklerinden dolayı araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Ayrıca yüksek erime noktası, yüksek dayanıklılık ve kimyasal işlemlerde yüksek direnç gibi özellikleri yüzünden geniş bir araştırma alanına sahiptirler [1, 2]. Bu alanlarının başında güneş pili aygıtları, sıvı kristal gösterge (LCD) içinde saydam pencereler [3, 4], gaz sensörleri [5] ve uçak endüstrisinde ön camlarda buzlanmayı önlemek amacı ile şeffaf elektriksel ısıtıcılar gibi optoelektronik cihazlardaki kullanımı gelmektedir. Spinel oksitler yüksek frekanslı elektronik cihazlar [6], manyetik çekirdekler [7] ve süper iletkenler [8, 9] için umut verici malzemelerdir. Bu malzemeler deneysel olarak kimyasal buhar depolama [10], sol-gel tekniği [11], manyetik saçırma [12], kimyasal püskürtme tekniği [13, 14] gibi pek çok teknik ile üretilmektedir. Bu teknikler arasında bulunan kimyasal püskürtme tekniği, ekonomik ve güvenilir olması, tekrarlanabilmesi, oda sıcaklığında vakum gerektirmemesi gibi özelliklerinden dolayı ön plana çıkmaktadır.

Kimyasal formülü AB_2O_4 ile verilen spinel oksitler yaklaşık 120 bileşiği içeren bir ailedir. Bu kimyasal gösterimde A ve B iki veya üç değerlikli ise ($A^{II}B_2^{III}O_4$; $A^{II} = \text{Cd, Mg, Mn, Zn, ...}$ ve $B^{III} = \text{Al, Ga, In, ...}$) ya da dört veya iki değerlikli ise ($A^{IV}B_2^{II}O_4$; $A^{IV} = \text{Si, Ge, Sn, ...}$ ve $B^{II} = \text{Cd, Mg, Mn, Zn, ...}$) şeklinde formülize edilirler. Bu tez çalışmasına konu olan AB_2O_4 ($A = \text{Ge, Si, Sn}$; $B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşikler, spinel oksitler olarak bilinen inorganik maddeler ailesine aittir. Uzay grubu Fd-3m (#227) olan AB_2O_4 spinel oksitleri, sıkı örgülü yüzey merkezli kübik yapıda (fcc) kristalize olurlar [15].

AB_2O_4 ($A = \text{Ge, Si, Sn}$; $B = \text{Mg, Zn, Cd}$) spinel bileşiklerinin temel özelliklerinin araştırılması pek çok teorik ve deneysel çalışmaya konu olmuştur [16, 17, 26, 31-36, 39-93]. SiX_2O_4 ($X = \text{Mg, Zn, Cd}$) ve GeX_2O_4 ($X = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşiklerinin yapısal, elastik ve elektronik özellikleri ilk prensipler tekniği ile teorik olarak Bouhemadou tarafından iki ayrı çalışma olarak rapor edilmiştir [16,17]. Bu çalışmaları Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) [18] ve Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) [19, 20] içerisinde Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) [21, 22] kullanarak incelemiştir. Ayrıca yapısal ve mekanik özelliklerinin basınca göre değişimi de bu inceleme içerisinde verilmiştir. Son zamanlarda yapılan bir çalışma olan SiB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn ve Cd}$) spinelleri elektronik ve optik özellikleri açısından sistematik olarak Allali ve arkadaşları Tran-Blaha düzeltmeli Becke-Johnson (TB-mBJ) [23-25] yoğunluk fonksiyoneli vasıtasıyla hesaplamıştır [26]. Onlar bu bileşiklerin (Γ - Γ) doğrudan bant aralığına sahip olduğunu ve B elementinin atomik büyüklüğü arttıkça bu bant aralığının sürekli olarak azaldığını belirtmişlerdir. Doğrusallığı artırılmış tam potansiyel düzlem dalga ve yerel orbital (FP-LAPW + lo) [27-29] metoduna dayanan Wien2k [30] yazılım paketi kullanılarak Semari ve arkadaşları tarafından yapılan bir incelemede ise kübik XMg_2O_4 ($X = \text{Si, Ge}$) spinel bileşiklerinin yapısal, optoelektronik, ısısal ve bağlanma özellikleri ayrıntılı olarak verilmiştir [31]. Yoğunluk fonksiyonel teorisi ile SiB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn ve Cd}$) kübik spinellerinin elastik ve termodinamik özellikleri Bouhemadou ve diğerleri tarafından yakın zamanda teorik olarak hesaplanmıştır [32]. Bu incelemede yapısal, elastik, Bulk modülü ve türevi gibi temel özellikler hem GGA hem de LDA yaklaşımı kullanılarak incelenmiş ve ayrıca bu malzemelerin 0-30 GPa aralığındaki basınç etkisi altında bile mekanik olarak kararlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Manzar ve diğerleri FP-LAPW+ lo tekniğini kullanarak $GeMg_2O_4$ ve $GeCd_2O_4$ bileşiklerinin elektronik ve optik özelliklerini çalışmıştır [41]. Bu çalışmada (Γ - Γ) doğrudan band aralığı değerleri $GeMg_2O_4$ için 5,8 eV ve $GeCd_2O_4$ için 1,8 eV olarak bulunmuştur. SnB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn ve Cd}$) bileşiklerinin yapısal, elektronik ve optik özellikleri açısından incelenmesi Allali ve arkadaşları tarafından

gerçekleştirilmiştir [36]. Hesaplamalarda Wien2k paket programı içerisinde hem GGA-PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [18] hem de GGA-EV (Engel-Vosko) [37] pseudo-potansiyel yaklaşımı kullanılmıştır. Üç bileşik için elde edilen enerji band yapısı eğrilerinden valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumunun Brillouin bölgesindeki Γ noktasında olduğunu ve bu yüzden (Γ - Γ) doğrudan bir bant aralığının varlığını göstermişlerdir. Ab initio hesaplama yöntemiyle SnMg_2O_4 spinelinin yapısal, elastik, elektronik ve optik özellikleri CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) [38] kodu kullanılarak Reffas ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [39]. Bu çalışmada SnMg_2O_4 için (Γ - Γ) doğrudan bant aralığı değerleri, LDA yaklaşımı ile 2,47 eV, GGA yaklaşımı ile 1,85 eV olarak bulunmuştur. Ayrıca elektronik katkının daha iyi analizi için toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri de hesaplanmıştır. Allali ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise değiş-tokuş enerji fonksiyonu olarak LDA yaklaşımı ve Wien2k yazılım paketi kullanılarak SnMg_2O_4 , SnZn_2O_4 ve SnCd_2O_4 spinel oksitlerinin elastik ve termodinamik özellikleri araştırılmıştır [40]. İncelenen SnMg_2O_4 , SnZn_2O_4 ve SnCd_2O_4 bileşiklerinin örgü sabiti değerleri sırasıyla 8,5181 Å, 8,5517 Å ve 9,0841 Å olarak bulunmuştur. Bu yapılan teorik çalışmaların yanı sıra spinel bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik ve mekanik özellikleri için birçok deneysel çalışmaya literatürde rastlanmıştır [53-68]. Akaogi ve arkadaşları tarafından 2007 yılında yapılan deneysel çalışmada X-ışını difraktometrisi (XRD) cihazında Cr ve standart olarak yüksek saflıkta Si ile K_α radyasyonu kullanılarak spinel fazdaki Mg_2SiO_4 bileşiğinin örgü sabiti $a_0=8,0670$ Å olarak bulunmuştur [56]. Ayrıca bu çalışmada Mg_2SiO_4 bileşiğinin spinel fazı için potasyum bromür (KBr) yardımı ile Infrared (kızılötesi) absorpsiyon spektrumları ölçülmüştür. Spinel Mg_2SiO_4 bileşiğinin hem örgü sabiti hem de elastik sabitleri Inoue ve diğerleri tarafından yapılan deneysel bir çalışmada XRD ve Brillouin saçılma spektroskopisi yöntemleri ile tek kristalden belirlenmiştir [58].

AB_2O_4 (A= Ge, Si, Sn; B= Mg, Zn, Cd) kübik spinel bileşikleri üzerine pek çok sayıda araştırma yapılmasına rağmen, bu bileşiklerin fiziksel özelliklerinden bazıları yeterli sayıda çalışılmamıştır. Örneğin; bu malzemelerin dinamik özellikleri diğerlerine oranla daha az çalışılmıştır. Temelde fonon-dispersiyon eğrileri, örgü dinamiklerinin mikroskopik olarak anlaşılması için gereklidir. Fonon spektrumunun bilinmesi elektron-fonon etkileşimleri, faz geçişi, termodinamik kararlılık, iletim ve termal özellikleri gibi birçok malzeme özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. GeMg_2O_4 ve SiMg_2O_4

bileşiklerinin fonon, termodinamik ve faz-geçiş özellikleri farklı teorik ve deneysel yöntemlerle birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır [40, 69-93]. Mg_2SiO_4 bileşiğinin fonon frekansları Yu. ve arkadaşları tarafından yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi (DFPT) kullanılarak hesaplanmıştır [76]. Spinel fazdaki Mg_2SiO_4 için fonon özellikleri $1 \times 1 \times 1$ 'lik kübik süper hücre kurularak ve VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) paketi kullanılarak Łażewski ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [77]. Mg_2SiO_4 spinelinin farklı iki fazı için Raman spektrum değerleri Mc Millan ve Akaogi tarafından deneysel bir çalışma olarak sunulmuştur [81]. Akaogi ve arkadaşları ise Mg_2SiO_4 bileşiğinin üç değişik fazdaki Infrared ve Raman spektrumlarını termodinamik ve titreşim özellikleri başlıklı deneysel çalışmada vermiştir [90]. Yüksek basınç altında spinel Mg_2SiO_4 bileşiğinin titreşim modları deneysel olarak Chopelas ve arkadaşları tarafından ölçülmüştür [92]. $SnMg_2O_4$, $SnZn_2O_4$ ve $SnCd_2O_4$ spinel oksitlerinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri, Allali ve arkadaşları tarafından CASTEP programı kullanılarak hesaplanmıştır [40].

AB_2O_4 (A= Si, Ge, Sn ve B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için fonon özelliklerinin tamamı literatürde yer almadığından, bu tez çalışmasının temel amacı; AB_2O_4 (A= Si, Ge ve B= Zn, Cd) bileşiklerinin I. Brillouin bölgesinde tüm simetri yönleri boyunca fonon frekanslarını hesaplamak ve dispersiyon eğrilerini elde etmektir. Bunun yanı sıra deneysel ve teorik araştırmalarda daha iyi bir temel sağlamak için; AB_2O_4 (A= Si, Ge, Sn ve B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özellikleri de çalışılmıştır.

Bu çalışmalar, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) üzerine kurulu lisanslı bir program olan MedeA (materials design) paketi ile VASP kodları kullanılarak yapıldı [94, 95]. Pseudopotansiyeller AB_2O_4 (A= Si, Ge, Sn ve B= Mg, Zn, Cd) kübik spinel bileşikleri için Perdew-Burke-Ernzerhof [18] tarafından önerilen form içinde Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) uygulanarak kullanılmıştır.

Elastik özellikleri MedeA-MT modülünde, en küçük kareler yöntemi [96] kullanılarak hesaplanmıştır. Dikkate alınan malzemelerin fonon frekansları direkt metot aracılığıyla ve kuvvetler ise Hellmann-Feynman (HF) teoremi ile hesaplanmıştır [97]. Dinamik matrisler pozitif ve negatif yer değiştirmeler göz önüne alınarak hesaplandı ($u \approx \pm 0,02 \text{ Å}$).

Bu tez çalışmasının 2. Bölümünde, çalışmanın temelini oluşturan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorinin tarihçesi ve dayandığı temel ilkeler açıklandı. 3. Bölümde kullanılan materyal, metot ve hesaplamalar tanıtıldı. Bunun yanı sıra simülasyonların yapıldığı MedeA ve VASP programları hakkında bilgi verildi. 4. Bölümde ise elde edilen sonuçlar verilerek yorumlandı.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT)'nin temelini, 1927 yıllarında Thomas ve Fermi [98, 99] tarafından yapılan çalışmalar oluşturur. Bu teoriden yola çıkılarak 1964 yılında Hohenberg ve Kohn [21] teoremleri ve 1965 yılında ise bunun devamı niteliğinde olan Kohn-Sham [22] teoremleri geliştirildi. Birinci Hohenberg-Kohn teoremine göre, değiş-tokuş ve korelasyon etkisini içeren elektron gazının toplam enerjisi elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak ifade edilebilir.

$$E = E[n(\vec{r})] \quad (2.1)$$

Diğer taraftan ikinci Hohenberg-Kohn teoremine göre ise sistemin taban durum enerjisi, toplam enerji fonksiyonelinin minimum olduğu değerdir. DFT'nin en yaygın şekilde kullanımı, Kohn-Sham (K-S) teoremine dayanan uygulamalardır. Kohn-Sham teoremi, çok elektronlu bir sistemin yerine tek elektronlu denklem setlerinin nasıl kullanılabilir hale getirildiğini göstermiştir. Bu teorem elektron yük yoğunluğu $n(\vec{r})$ 'yi temel değişken kabul ederek çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirler.

Atom, molekül ve katıların elektronik yapılarını hesaplayabilen yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT); hem katıhal fiziği ve malzeme biliminde yaygın bir şekilde kullanılan hem de deneysel sonuçlar ile uyumlu olan başarılı bir teoridir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin bu başarısı, metotların ilk prensiplere dayalı olması ve temel kuantum mekanik yasalarından yararlanarak malzemelerin özelliklerini açıklamayı amaç edinmesidir [100].

2.2. Çok Cisim Problemi

Bir materyal için kristal yapı inşa edilirken hem elektronlar ile çekirdek arasındaki etkileşim hem de elektronların kendi aralarındaki güçlü etkileşimden dolayı çekirdeğin hareketi ile elektronların hareketinin uyumlu olmadığı görülür. Fakat yapılan çalışmalar göstermiştir ki, bir kristalin elektronik yapısını iyi biçimde açıklayan yöntemin, iki cisim probleminin tek cisim problemine indirgeyerek açıklayan yöntemdir. Aşağıda iki cisim problemi kısaca

özetlenmiştir. Bir sistemin toplam enerjisini hesaplamak için Schrödinger denklemi kullanılır. Kristaller elektronlar ve çekirdekten oluşan bir sistemdir. Böyle bir sistemin zamana bağlı Schrödinger denklemi

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada Ψ seçilen bir Hamiltonyen için elektronik dalga fonksiyonu, E ise göz önüne alınan sistemin toplam enerjisidir. H ise Hamiltonyen operatördür ve

$$H = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{e^2 Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J>1}^{N_i} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.3)$$

ile ifade edilir. Burada M_I ve m_e sırasıyla çekirdeğin ve elektronun kütlesi, Z_I atom sayısı, $\vec{r}_i$ ve $\vec{R}_I$ ise elektron ve çekirdeğin bulundukları konumların koordinatlarıdır. Eş. 2.3'de verilen birinci terim elektronun kinetik enerjisi, ikinci terim ise çekirdeğin kinetik enerjisidir. Üçüncü terim elektronlar ve çekirdek arasındaki Coulomb etkileşmelerini gösterir. Dördüncü ve beşinci terim ise sırasıyla elektron ve çekirdek çiftleri arasındaki Coulomb etkileşmeleridir. Zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilen sonuçlar bir sistemin taban durum özelliklerini belirler [101]. Bu denklem,

$$H\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$, çok elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonu ve E sistemin enerjisidir. Eş. 2.3 karmaşıktır ve çözümü bir hayli zordur. Bunu kolaylaştırmak için bazı yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bu yaklaşımlardan birisi fiziğin çeşitli alanlarında sıklıkla tercih edilen Born- Oppenheimer yaklaşımıdır.

2.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Elektronun ve çekirdeğin hareketi birbirinden bağımsız olduğu durumlar için bu yaklaşım geçerlidir. Bu yaklaşıma göre; elektronun kütlesi çekirdeğin kütlesinden yaklaşık olarak 1836 kat küçük olduğundan çekirdeğin hareketinin elektronun hareketinden çok daha yavaş olduğunu ifade eder ve çekirdekleri hareketsiz olarak kabul eder [102]. Bu yüzden Eş. 2.3 ile verilen denklemdeki çekirdeğin kinetik enerjisini ifade eden 2.terim ihmal edilebilir. Diğer taraftan çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşmesi sabit olarak düşünülüp son terimde ihmal edilerek sistemin Hamiltonyen ifadesi,

$$H_e = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{e^2 Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.5)$$

haline dönüşür. Eş. 2.5 ile verilen Hamiltonyen ifadesi N_e tane elektronun, N_i tane çekirdeğin var olduğu bir sistemin hareketini tanımlar. Elektronların hareketi ve enerjisi,

$$\Psi_e = \Psi_e(r, R); \quad \varepsilon_e = \varepsilon_e(R) \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilebilir. Sonuç olarak toplam enerji çekirdekler arasındaki nükleer etkileşim de göz önüne alınarak,

$$\varepsilon_{top}(R) = \varepsilon_e(R) + \sum_{\alpha=1}^{N_i} \sum_{\beta>\alpha}^{N_i} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (2.7)$$

ile verilir.

2.4. Hartree ve Hartree-Fock (H-F) Metodları

1920'li yıllarda kuantum mekaniğinin ilk günlerinde maddenin kuantum mekanik teorisinde temel değişken olarak elektron yoğunluğunu kullanma fikri özellikle Thomas ve Fermi [98, 99] tarafından yapılan çalışmalarda ortaya atılmıştır. Daha sonraki yıllarda çözülmesi imkansız gibi görülen Schrödinger denkleminin çözümü Hartree [103] tarafından daha basite indirgenmiş bir yöntem olan çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonunu, tek elektron dalga

fonksiyonlarının çarpımı olarak ifade edildi. Bu yaklaşıma göre, elektronların birbirinden bağımsız olarak hareket ettiğini fakat her elektronun diğer elektronların ortalama alanı ile etkileştiğini söylemektedir. Coulomb etkileşiminden dolayı elektronların hareketi birbirine bağlı olduğundan bu yaklaşım tam olarak doğru değildir. Antisimetrik dalga fonksiyonu kullanan değiş-tokuş potansiyeli doğrudan Pauli dışarlama ilkesiyle ilgilidir ve bu potansiyel yüksüz bir homojen sistemdeki elektronların bağlanma enerjilerine katkıda bulunur. Hartree dalga fonksiyonları ise antisimetrik olmanın tersine simetrik bir özellik göstermektedir. Sonuç olarak Hartree yaklaşımı, Pauli dışarlama ilkesini ihmal ettiğinden dolayı sadece tek elektrona sahip atomlarda daha kullanışlıdır.

Sonraki yıllarda Hartree ve Fock [104, 105] çalışmaları daha da geliştirerek küçük moleküler sistemlere uyguladılar. Gerçeğe yakın katıhal sistemleri üzerine hesaplamalar yapmak o zamanlarda zordu. 1951 yılında Slater [106], H-F teorisini basitleştirmek için elektron gazından yola çıkma fikrini kullandı ve böylece katıların elektronik yapı hesaplamaları mümkün hale geldi. Slater'in X_α olarak adlandırılan metodu elektronik yapı hesaplamalarının gelişmesine olağanüstü katkıda bulunmuştur.

H-F yaklaşımı antisimetrik dalga fonksiyonlarını kullanarak tek-elektron dalga fonksiyonlarından, çok-elektron dalga fonksiyonunu Hartree teorisinden daha iyi ifade etti. Bu yaklaşımda elektronik dalga fonksiyonu, elektronik orbitallerin antisimetrik çarpımı olarak yazılır [107].

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} [\Psi_1(\vec{r}_1 s_1) \Psi_2(\vec{r}_2 s_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N s_N) - \Psi_1(\vec{r}_2 s_2) \Psi_2(\vec{r}_1 s_1) \dots \Psi_N(\vec{r}_N s_N) + \dots] \quad (2.8)$$

Bu yaklaşımda dalga fonksiyonu, Hartree dalga fonksiyonundan daha karmaşıktır. Fakat bu fonksiyon Slater determinantı ile tanımlanabilir.

$$\Psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2, \dots, \vec{r}_N s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1 s_1) & \Psi_1(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N s_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1 s_1) & \Psi_2(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N s_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1 s_1) & \Psi_N(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N s_N) \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

Buradaki dalga fonksiyonu ve Eş. 2.5 ile verilen hamiltonyen kullanılarak toplam enerjinin beklenen değeri,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_i(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) + \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) - \sum_j \delta_{s_i s_j} \int d\vec{r}' \frac{\psi_j(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r})$$

$$= \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilir. Böylece Hartree-Fock denklemleri elde edilir. Buradaki son terim değiş-tokuş terimidir. Bu yaklaşımın avantajı tek elektron dalga fonksiyonunu içeren bir Slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanmasıdır. Fakat Hartree-Fock metodu elektronlar arasındaki korelasyonu göz önüne almaması ve değiş-tokuş terimi yerel olmadığından Hartree Fock denkleminin çözümü oldukça zordur ve hesaplanması da yoğunluk fonksiyoneli teorisine göre oldukça uzundur. Bundan dolayı elektron sistemlerini ifade ederken, dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğu kullanılmalıdır.

2.5. Hohenberg-Kohn Teoremleri

Thomas-Fermi modelini araştırırken $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun değişken fonksiyon olduğu varyasyonel bir yöntem geliştiren Hohenberg ve Kohn [21] böylelikle iki önemli teoremin ispatını verdiler. Bu yönetime göre, dış potansiyel ne olursa olsun temel durumdaki tüm elektronik sistemlere uygulanan bir $F[n(\vec{r})]$ evrensel fonksiyoneli vardı ve temel amaç bu fonksiyoneli ifade edebilmektir. Bu fonksiyonel bilindiğinde verilen bir dış potansiyelde temel durum enerjisini belirlemek daha basit bir biçime indirgenir.

1. Teorem

Bir $V(\vec{r})$ dış potansiyelindeki elektronlar sistemi göz önüne alındığında $V(\vec{r})$ dış potansiyeli, bir sabit ve $n(\vec{r})$ temel durum elektron yoğunluğu ile belirlenir.

1. Teoremin sonucu

Bu sistemin Hamiltoniyeni, enerjiye çok küçük etkisi olan bir sabit dışında tamamen belirlenmiş olacağından, sistemin çok-elektron dalga fonksiyonu ve diğer özellikleri tam olarak ifade edilebilir.

2. Teorem

$n(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olan bir $E[n(\vec{r})]$ evrensel fonksiyoneli bütün elektron sistemleri için belirlenebilir. Bir $V(\vec{r})$ dış potansiyeli için temel durum enerjisi minimumdur. Ayrıca enerji fonksiyoneli minimize eden $n(\vec{r})$ yoğunluğu temel durum yoğunluğudur.

2. Teoremin sonucu

Temel durum enerjisini ve yoğunluğunu belirlemek için $E[n(\vec{r})]$ fonksiyoneli bilmek yeterlidir. Uyarılmış elektron durumları ise diğer yollar ile tanımlanabilir.

Büyük bir kapalı kutu içinde, bir $V(\vec{r})$ dış potansiyelinin ve karşılıklı Coulomb etkileşmelerinin etkisi altında olan elektronların var olduğu bir sistem ve temel durumun dejenere olmadığını varsayalım. O halde sistemin hamiltoniyeni aşağıdaki gibi olacaktır:

$$H_e = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{e^2 Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = T + V + V_{ee} \quad (2.11)$$

$$T \equiv \frac{1}{2} \int \vec{\nabla} \Psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \Psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.12)$$

$$V \equiv \int V(\vec{r}) \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.13)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi^*(\vec{r}) \Psi^*(\vec{r}') \Psi(\vec{r}) \Psi(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.14)$$

şeklindedir. Elektron yoğunluğu Ψ temel durumu için,

$$n(\vec{r}) = [\Psi, \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) \Psi] \quad (2.15)$$

ile ifade edilir. Buradan hareketle elektron yoğunluğunun $V(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyoneli olduğu açıkça görülmektedir.

Sonuç olarak Ψ dalga fonksiyonu $n(\vec{r})$ 'nin fonksiyoneli olduğundan kinetik ve etkileşme enerjileri de $n(\vec{r})$ 'nin fonksiyoneli olarak ifade edilebilir.

$$F[n(\vec{r})] = [\Psi, (T + V_{ee})\Psi] \quad (2.16)$$

Herhangi bir dış potansiyel ve keyfi sayıdaki parçacık için geçerli olan evrensel fonksiyonel olan $F[n(\vec{r})]$ ifadesi kullanılarak $V(\vec{r})$ potansiyeli için enerji fonksiyoneli,

$$E[n(\vec{r})] = \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + F[n(\vec{r})] \quad (2.17)$$

şeklinde ifade edilir. Bu ifadeden doğruluğu kesin olan $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğu için $E[n(\vec{r})]$ temel durumun enerjisi E' 'ye eşit olmalıdır sonucuna varılır. Bir dış potansiyelde temel durum enerjisini ve yoğunluğunu basitçe belirlemek için hem $F[n(\vec{r})]$ bilinmeli hem de $F[n(\vec{r})]$, n 'nin bir fonksiyonu olmalıdır. Sonuç olarak yoğunluk fonksiyoneli yöntemlerinde çok elektron problemlerinin karmaşıklığının büyük bir kısmı evrensel fonksiyonelin ifade edilebilmesine bağlıdır.

2.6. Kohn-Sham Eşitlikleri

Kohn-Sham eşitliklerinin çözümünden elde edilen enerji ifadesi, birbiriyle etkileşmeyen parçacıklar için tam kinetik enerjiyi verdiğinden, göz önüne alınan sistemin Hamiltonyen ifadesi,

$$H = T + V_{dış} = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{dış}(\vec{r}_i) \right) \quad (2.18)$$

eşitliği ile verilir [22]. Buradaki Ψ elektronik dalga fonksiyonudur ve N tane elektronun düşünüldüğü bir sistem için her biri uzaysal koordinatların bir fonksiyonu olarak tanımlıdır. Elektronik dalga fonksiyonu N -tane elektronun hepsi için koordinatların her birinin fonksiyonu olmasına rağmen Ψ her bir elektron için dalga fonksiyonlarının çarpımı,

$$\Psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \Psi_3(\vec{r}_3) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (2.19)$$

şeklinde yazılabilir. Tek parçacıklı bir sistem için Schrödinger denklemi ise,

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_{dış}(\vec{r}_i) \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.20)$$

şeklinde ifade edilir. Göz önüne alınan sistemde fermiyonlar için dalga fonksiyonlarının simetrik olma özelliğinden yola çıkılarak, tek parçacık denkleminde elde edilen $\Psi_i(\vec{r})$ tek elektron dalga fonksiyonlarının Slater determinantı [106] ile sonuçlar elde edilir. Böylece elektron yoğunluğu,

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.21)$$

eşitliği ile ifade edilebilir. Burada N en düşük enerji seviyesi üzerinden toplamdır. Kohn-Sham denklemlerini elde etmek için,

$$T_s[n] = \langle \Psi_s | T | \Psi_s \rangle \quad (2.22)$$

gösterimi kullanılabilir. Burada $T_s[n]$ etkileşen parçacıkların dikkate alınmadığı sistemin kinetik enerjisidir ve bu fonksiyondan bir sistemin toplam enerjisini tanımlamak için yararlanılır. Bu durumda enerji,

$$E[n] = T_s[n] + \int V_{dış}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.23)$$

eşitliği ile verilir. Bu denklem Euler denklemi kullanılarak yeniden yazılırsa,

$$\mu = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + V_{dış}(\vec{r}) \quad (2.24)$$

eşitliği elde edilir. Burada maddenin elektrokimyasal potansiyeli μ sembolü ile verilmiştir. Eğer bu eşitlik taban durum yoğunluğu hesabı için kullanılırsa, tüm taban durum özellikleri elde edilebilir. Bahsedilen sistem için Schrödinger denklemi,

$$H = T + U + V_{dış} \quad (2.25)$$

$$E = E[n] = T_s[n] + V[n] \quad (2.26)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada $V[n]$ zamana bağlı bilinmeyen bir fonksiyon, $T_s[n]$ fonksiyonu ise etkileşmeyen sistem için kinetik enerjiyi tanımlar. Etkin potansiyel için notasyon kullanıldığında,

$$V_{etkin}(\vec{r}) = \frac{\delta V[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.27)$$

eşitliği elde edilir. Euler denklemi yardımıyla,

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + V_{etkin}(\vec{r}) = \mu \quad (2.28)$$

eşitliği yazılır. Eş. 2.26 ve 2.28 birlikte düşünüldüğünde çözümler, Eş. 2.21 gibi olur. Buradaki $\Psi_i(\vec{r})$ dalga fonksiyonu matematiksel olarak diferansiyel denklemi sağlamalıdır. Bu durumda,

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_{etkin}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.29)$$

denklemi yazılır. Sonuç olarak Eş. 2.21, 2.27 ve 2.29 Kohn-Sham eşitlikleri olarak bilinirler. Bu eşitliklerden yararlanılarak çok cisim sistemi için taban durum yoğunluğu çözülebilir. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi (ε_{xc}) cinsinden etkin potansiyel,

$$V_{etkin}(\vec{r}) = e\phi(\vec{r}) + \frac{\delta \varepsilon_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.30)$$

ile ifade edilir. Burada ε_{xc} ;

$$\varepsilon_{xc}[n] = E[n] - T_s[n] - V_{dış}[n] - H[n] \quad (2.31)$$

şeklindedir. Eşitlikte sadece $V_{dış}[n]$ fonksiyonu bilinmez. Genellikle Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) veya Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) kullanılarak değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi hesaplanır.

2.7. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Kohn-Sham eşitliklerinin sonucu olarak, değiş-tokuş korelasyon enerjisi sadece elektron yoğunluğuna bağlıdır [20]. Kolay bir biçimde üretilen ve şaşırtıcı derece iyi bir yaklaşım ile sistemdeki her bir noktanın aynı elektron yoğunluğuna sahip olduğu ve her noktadaki elektronun etrafındaki diğer elektronlarla aynı çok cisim etkileşmesine sahip olduğu varsayılır. Buna yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) denir [108]. Bu yaklaşıma göre değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^0[n(\vec{r})] \quad (2.32)$$

eşitliği ile ifade edilir. Buradaki $\varepsilon_{xc}^0[n(\vec{r})]$, $n(\vec{r})$ yoğunluğundaki bir homojen elektron gazının parçacık başına değiş-tokuş korelasyon enerjisidir.

LDA'in temelinde; kristal, yüzey veya molekül gibi herhangi bir atomik düzende uzayda her bir r noktasında belirli bir $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğu vardır. O halde LDA iki temel varsayıma dayanır.

- i) Değiş-tokuş korelasyon etkileri ağırlıklı olarak r noktasının yakın çevresinden gelir.
- ii) Bu değiş-tokuş korelasyon etkileri r noktasının yakınındaki elektron yoğunluğu varyasyonlarına kuvvetlice bağlı değildir.

Sabit bir yoğunluğa sahip etkileşen elektronların olduğu sistem homojen elektron gazı olarak tanımlanır. Özellikle homojen elektron gazının elektron başına değiş-tokuş korelasyon enerjisi $\varepsilon_{xc}^0[n(\vec{r})]$, Hedin ve Lundqvist [109, 110] tarafından çok parçacık pertürbasyon teorisi, Ceperley ve Alder tarafından ise kuantum Monte-Carlo metot [19] gibi çeşitli yaklaşımlar kullanılarak hesaplanmıştır. ε_{xc} 'yi hesaplamak için kullanılan yaklaşımlardan en doğru sonuç veren Ceperley ve Alder [19] tarafından önerilen yaklaşımdır. ε_{xc} ; değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi olmak üzere,

$$\varepsilon_{xc} = E_x + E_c \quad (2.33)$$

iki kısma ayrılır. Burada E_x ve E_c Hartree birimi cinsinden,

$$\varepsilon_{xc} = -\frac{0,4582}{\tau_s} \quad (2.34)$$

$$E_c = \begin{cases} -0,0480 + 0,031 \ln \tau_s & , \tau_s \geq 1 \\ -0,0116 \tau_s + 0,0020 \tau_s \ln \tau_s & , \tau_s < 1 \end{cases} \quad (2.35)$$

ile verilir. Eşitliklerde yer alan τ_s yoğunlukla ilişkili olup, bu ilişki

$$\rho^{-1} = \frac{4\pi}{3} \tau_s^3 \quad (2.36)$$

şeklindedir. Sonuç olarak LDA, hızlı bir biçimde değişen elektron yoğunlukları için sistemde kayda değer bir basitleştirme sunduğundan, metalik sistemler için mükemmel bir yaklaşımdır.

2.8. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)

LDA'den sonra değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli iyi biçimde ifade eden yaklaşım, yerel elektron yoğunluğu ve elektron yoğunluğundaki yerel gradyent hakkındaki bilgileri kullanır. Bu yaklaşım Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımları (GGA) olarak bilinir. Yerel yaklaşımlar yoğunluk gradyentinin büyük değerlere sahip olması durumunda yetersiz kalır ve bu durumda GGA kullanılır. Fakat gradyent çok küçük olmasa bile LDA çoğu zaman iyi sonuçlar vermektedir. GGA, her tür sistemlerde LDA'dan daha iyi sonuçlar üretmez, fakat pek çok sistem için özellikle bağ uzunlukları ve toplam enerji değerleri için daha iyi sonuçlar vermektedir.

GGA'da spin polarizesiz sistemler için değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3\vec{r} f[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] \quad (2.37)$$

eşitliği ile verilir. LDA'da ε_{xc}^0 çıktısı tek olmasına rağmen, GGA'da f fonksiyonu tek değildir ve araştırmacılar tarafından çok sayıda farklı GGA fonksiyoneli öne sürülmüştür. Katıları içeren hesaplamalarda yaygın bir şekilde kullanılan Perdew-Wang (PW91) [111] ve Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [18, 112]'nin yanısıra Becke [113], Perdew [114],

Lee-Yang-Parr [115], Perdew ve Vosko [116] fonksiyonelleri örnek olarak gösterilebilir. Farklı fonksiyoneller, herhangi bir atomik konfigürasyon için farklı sonuçlar vereceğinden dolayı hesaplamada hangi fonksiyonelin kullanıldığının belirtilmesi gerekir.

Günümüzde GGA ile ilgili yeni fonksiyoneller oluşturmak için çalışmalar hala devam etmektedir. “meta-GGA” adı verilen fonksiyoneller bunlardan birisidir. meta-GGA fonksiyonelleri,

$$\tau(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} |\nabla \varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.38)$$

ile ifade edilir. Meta-GGA fonksiyoneli yoğunluk ve birinci mertebeden gradyente bağlı olmasının yanı sıra Kohn-Sham orbitallerinin kinetik enerji yoğunluklarına da bağlıdır. Bu durumda meta-GGA fonksiyoneli,

$$E_{XC}^{M-GGA}[n] = \int d^3\vec{r} g[n(\vec{r}), \tau(\vec{r})] \quad (2.39)$$

eşitliği ile ifade edilir. Bu fonksiyonelin tanımlanması ile birlikte doğal olarak yeni özelliklerde elde edilebilir. Bu GGA’nın doğruluk payının artmasına olanak sağlamıştır.

2.9. LDA ve GGA Yaklaşımlarının Limitleri

Örgü sabiti, bulk modülü gibi temel durum özelliklerini deneysel değerlere yakın bir şekilde hesaplayabilen LDA hesaplamalarda fazlaca tercih edilmektedir. LDA’de örgü sabiti değerleri deneysel değerlerden küçük olarak sonuç verirken bağ enerji değerleri ise deneysel değerlerden büyük çıkmaktadır. LDA yaklaşımı; yüzey, ara yüzey ve dinamik hesaplamaların fonon dispersiyon bağıntılarını belirlemede doğru sonuçlar vermektedir [117, 118]. Ancak optik özelliklerin yanı sıra Hidrojen bağı gibi zayıf bağların hesaplanmasında iyi sonuçlar vermemektedir [119]. Hem LDA hem de GGA yaklaşımı basit metallerin bant yapılarını deneylere çok yakın tahmin etmektedir. Diğer taraftan bu iki yaklaşım kullanılarak yapılan yarıiletken malzemelerin bant aralığı hesaplamalarından elde edilen sonuçlar genellikle deneysel değerlerden küçük sonuçlar vermektedir. Bu durumun DFT yaklaşımından kaynaklandığı tahmin edilmektedir ve DFT’nin eksiksiz olarak

Çözümünün yapılp yapılamayacağı günümüzde de tartışılmaktadır. Daha net sonuçlar vermesi için tam çözümün yapılması gereklidir. Bant aralığı hesaplamalarında tam değışim ve zamana bağı DFT ile Green Fonksiyonu (GW) gibi metotlar iyi sonuçlar vermektedir. Söz konusu metotlarla yapılacak olan hesaplamalar yüksek maliyetli ve üstün donanımlı bilgisayarlar gerektirmektedir.

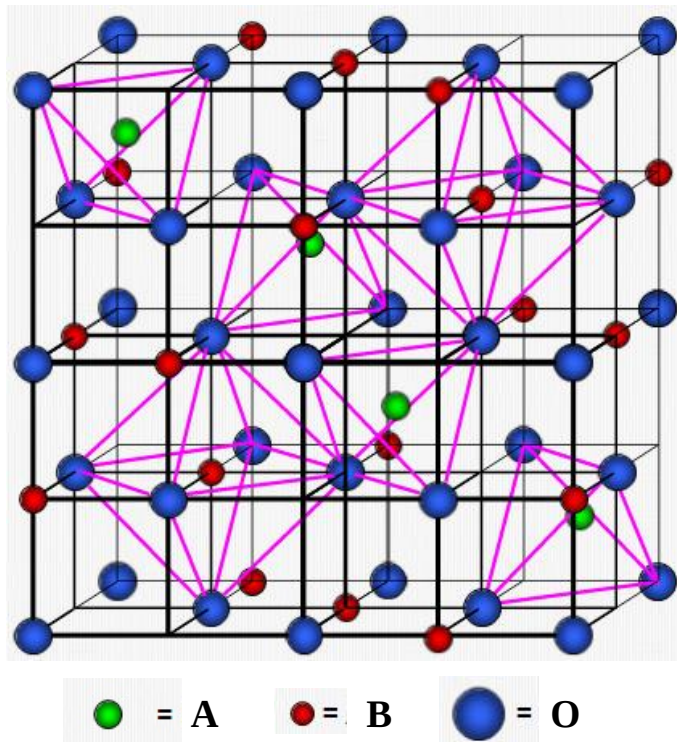
GGA yaklaşımı ile yapılan hesaplamalar göstermiştir ki; moleküllerin bağ uzunlukları deneysel değerlerden büyük, bulk modülleri ise deneysel değerlerden küçüktür. Yüzey enerji hesaplamalarında GGA; LDA'dan daha küçük değerli sonuçlar vermektedir. Bunun gerekçesi GGA yaklaşımının zayıf bağları göz önüne alması ile açıklanabilir. Günümüzde gradyent-düzeltilmeli fonksiyonellerin kullanılmaya başlanması ile zayıf hidrojen bağlarının tanımlanmasında Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP) [19, 120] daha iyi sonuçlar verir [121].

3. MATERYAL ve METOT

Tezin bu bölümünde, incelenen bileşiklerin kristal yapısı, hesaplamalarda kullandığımız MedeA paket programı ve izlenen yöntemlerle ilgili kısa bilgiler verilmiştir.

3.1. Kübik Spinel Bileşiklerin Kristal Yapısı

Kübik spinel bileşikler, stokiyometrik kompozisyonu AB_2O_4 türünde olup ve uzay grubu $Fd-3m$ (#227) şeklindedir. Kübik spinel yapıların birim hücresi; 32 tane oksijen iyonu, 16 tane oktohedral boşluklara yerleşen katyon ve 8 tane tetrahedral katyonu içermektedir [122]. Spinel yapılar geniş bir bileşik aralığına sahiptir. Bunlar arasında $CdAl_2O_4$, $CdGa_2O_4$, $CdIn_2O_4$, $SnMg_2O_4$, $SnZn_2O_4$, $SnCd_2O_4$, $SiMg_2O_4$, $SiZn_2O_4$, $SiCd_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, Na_2WO_4 , Ni_2GeO_4 , Fe_2VO_4 , Zn_2SnO_4 , Co_2TiO_4 , Fe_3O_4 , Al_3O_3N , $LiAl_5O_8$, $LiMgVO_4$, $LiCrGeO_4$ v.b. sayılabilir. Şekil 3.1’de kübik spinel bileşiklerin kristal yapıları gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Kübik spinel AB_2O_4 bileşiğinin kristal yapısı

3.2. Yüzey Merkezli Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi ve Yüksek Simetri Noktaları

Birinci Brillouin bölgesi, ters örgünün orijinininden çizilen ve ters örgü vektörlerini ortadan kesen düzlemlerin oluşturduğu en küçük hacimdir. Birinci Brillouin bölgesi, ters örgüde Wigner ilkel hücresi olarak da tanımlanır. Wigner-Seitz ilkel hücresi, bir örgü noktası ile en yakın komşularını birleştiren çizgileri dik olarak ortalarından kesen çizgilerin oluşturduğu ve yalnızca merkezinde bir örgü noktası içeren yapıdır [123].

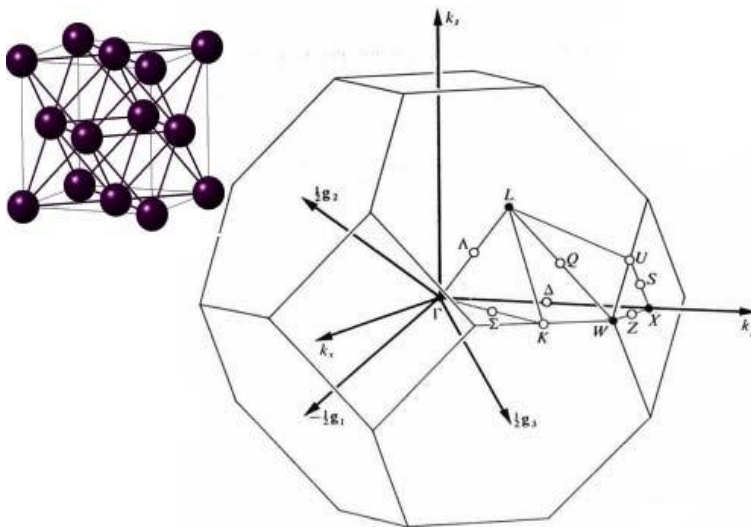
Yüzey merkezli kübik örgü için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Yüksek simetri noktaları aynı zamanda gerçek uzayda cisim merkezli kübik örgünün Wigner-Seitz hücresidir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde;

$$\Gamma (0, 0, 0); L (1/2, 1/2, 1/2); X (1/2, 0, 1/2); W (1/2, 1/4, 3/4); K (3/8, 3/8, 3/4) \quad (3.1)$$

şeklindedir [100]. İndirgenmiş Brillouin bölgesindeki temel simetri yönleri ise,

$$\Delta = \Gamma - X \quad \Lambda = \Gamma - L \quad \Sigma = \Gamma - K \quad (3.2)$$

doğrultusundadır.



Şekil 3.2. Yüzey merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları.

3.3. Elektronik Özellikler

3.3.1. Yarıiletkenlerin bant yapısı

Katı maddeler elektriksel iletkenliği bakımından iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üçe ayrılır. Katıların bant teorisi, yarıiletkenlerin elektriksel iletkenlik özelliklerini başarılı bir şekilde açıklamaktadır [124]. Elektriksel iletkenliği bakımından yalıtkanlar ile iletkenler arasında bulunan ve mutlak sıfırda elektronlar tarafından tamamen doldurulan bir valans (değerlik) bandına sahip olan ve bu değerlik bandı mutlak sıfırda boş bir banttan küçük bir enerji aralığı ile ayrılmış olan kristal halindeki bir metal bir yarıiletken olarak bilinir. Yarıiletkenlere örnek olarak Si, Ge, Se, GaAs, InP, PbS verilebilir [125].

Elektronlar en düşük enerji seviyesinden yukarıya doğru enerji seviyelerini doldururlar; fakat bir katıda atomların dalga özelliklerinden dolayı bazı enerji seviyeleri yasaklanmıştır. Burada izin verilen enerji seviyeleriyle bantlar şekillenir. $T=0$ K'de tam doldurulan seviyeye değerlik bandı denir. Değerlik bandındaki elektronlar iletme katılmazlar. Değerlik bandının üstündeki ilk boş seviyeye ise iletim bandı denir. İletkenlerden farklı olarak yarıiletkenler ve yalıtkanlarda iletim ve değerlik elektronlarının arasında yasak enerji aralığı bulunmaktadır. Bir yarıiletkenin bant yapısı yalıtkanın bant yapısıyla aynı olmasına rağmen yasak enerji aralığı (0,15-4,7 eV) daha küçüktür. Bu yüzden valans bandından iletkenlik bandına elektron geçişi olabilir. Böylece elektron iletkenlik bandında birçok izinli enerji seviyesine sahip olduğunda yarıiletken elektriksel olarak iletken olur. Yasak enerji aralığı, yarıiletkenlerin kimyasal bağ türü ve yapıyı oluşturan atomların türü ile belirlenir [126].

Bir kristalin bant yapısının bilinmesi o malzemenin; elektronik iletkenlik, optik özellikler, elektronik özelliklerden kaynaklanan yapısal bozulmalar, mekanik ve manyetik özellikler gibi elektronik, optik ve diğer birçok özelliğinin belirlenmesinde önemli rol oynar.

3.3.2. Elektronik durum yoğunluğu

Bir materyalin elektronik durumunu tanımlamak için kullanılan temel niceliklerden biri elektronik durum yoğunluğudur (DOS). Bir enerji bandındaki elektronlar için durum yoğunluğu, belirli bir enerji aralığında elektronlar tarafından işgal edilebilecek durumların sayısını verir.

$\rho(E)dE = (E, E + dE)$ aralığında enerjilere sahip elektron durumlarının sayısını gösterir. Düzlem dalga DFT hesabının amacı elektron yoğunluğunu $\exp(ik.r)$ formuna sahip fonksiyonlar cinsinden ifade etmektir. Bu forma sahip düzlem dalgalarla ilişkili olan elektronlar,

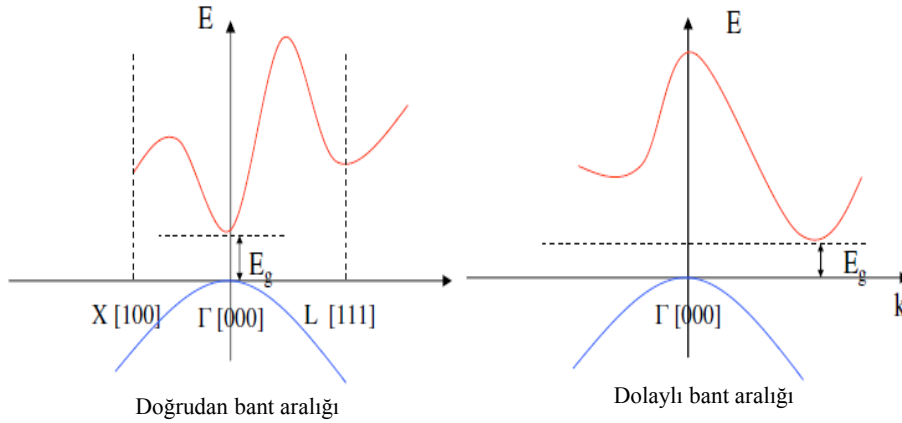
$$E = \frac{(\hbar k)^2}{2m} \quad (3.3)$$

enerjisine sahiptir. Sonuç olarak, elektronik DOS, k uzayında elektron yoğunluğunun integrali alınarak tanımlanır [124].

3.3.3. Doğrudan ve dolaylı geçişli yarıiletkenler

Bir yarıiletkenin doğrudan ve dolaylı bant aralığına sahip olması, malzemenin optik özelliklerinin belirlenmesi ve optoelektronik uygulamalar için kullanılıp kullanılmayacağı için en önemli kriteri oluşturur. Bir yarıiletken için doğrudan ve dolaylı bant geçişleri Şekil 3.3'de gösterilmiştir. İletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu aynı $\vec{k}$ dalga vektörü değerinde ise böyle malzemeler doğrudan bant aralıklı malzemelerdir (örneğin GaAs, InP). Doğrudan band geçişinde valans bandında bulunan bir elektron, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya bu değerden daha büyük enerjili bir fotonu soğurarak iletim bandına geçer. Bu sebepten optik geçişler verimlidir ve bu tür yarıiletken malzemeler ışık üretiminde kullanılırlar [127].

İletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu farklı $\vec{k}$ dalga vektörü değerinde ise böyle malzemeler dolaylı band aralıklı malzemelerdir (Si, Ge gibi). Optik geçişlerde enerji ve momentum aynı anda korunmalıdır. Dolaylı bant aralığından dolayı iletim ve valans bandına geçiş yapan elektronlar geçiş sonrası farklı $\vec{k}$ değerine sahip olduklarından momentumun korunması için üçüncü parçacığa (fonon) ihtiyaç duyulur. Bu sebepten bu tür yarıiletkenlerde optik geçişler verimli olmayıp bu nedenle de bu malzemeler ışık üretiminde kullanılmazlar [127].



Şekil 3.3. Bir yarıiletken için doğrudan ve dolaylı bant geçişleri

3.4. MT Modülü ve Elastik Özellikler

MedeA paket programında opsiyonel olarak MT-Elastik özellikleri modülü VASP arayüzüne entegre edilmiştir [100]. Bu modül hem elastik sabitleri ve diğer mekanik özellikleri hem de termodinamik özellikleri Debye modeline göre hesaplar. Elastik özelliklerinin hesaplanması üç adımda gerçekleşir:

- MT örgü simetrisini analiz eder ve elastik sabitleri elde etmek için zorlanmanın istenilen yönlerini belirler.
- İş sunucusu zorlanmanın uygulandığı örgülerin her biri için bir VASP hesabı oluşturur.
- MT modülü sonuçları analiz eder ve elastik sabitleri (uyumlu matrisleri özdeğer ve özvektörleri ile birlikte) hesaplar.

Bunlara ek olarak, elastik modülleri ve ses hızları, aynı zamanda Debye model çerçevesinde türetilen termodinamik özelliklerde rapor edilmektedir. Doğru ve kesin sonuçlar için, MT-Elastik özellikler modülü çalıştırılmadan stresleri (zor) en aza indirmek için hücre ilk başlangıçta optimize edilmelidir. Elastik sabitleri, sistemin örgü sabitlerine önemli ölçüde bağlı olduğundan dolayı ve varsayılan değer olarak kabul edilen 0,02 eV/Å'den çok daha küçük bir yakınsamanın uygulanması gerekir [100].

3.4.1. Elastik sabitlerin tanımı

Esneklik uygulanan bir dış zorlanmaya karşı kristalin gösterdiği tepkinin ölçüsü elastik sabitleri tanımlar ve malzemenin sertliğini, mekaniksel kararlılığını, yapıyı oluşturan

atomların en yakın komşu atomlar ile arasında oluşan bağ şiddetleri incelenmek istenildiğinde çok önemli rol oynar.

Bir kristalin elastik sabitlerini belirlemek için, birim hücrenin deformasyonu bir e zorlanma (strain) matrisi kullanılarak ve deforme olmamış birim hücrenin $R = (a, b, c)$ Bravais örgü vektörlerinin $R' = (a', b', c')$ 'ye dönüştürülmesiyle oluşturulur [100].

$$R' = R \begin{pmatrix} 1 + e_{xx} & \frac{1}{2}e_{xy} & \frac{1}{2}e_{xz} \\ \frac{1}{2}e_{yx} & 1 + e_{yy} & \frac{1}{2}e_{yz} \\ \frac{1}{2}e_{zx} & \frac{1}{2}e_{zy} & 1 + e_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

Bu çalışmada elastik sabitlerinin hesaplanmasında kristalin birim hücresinin hacmini koruyacak şekilde belirli ve küçük bir deformasyon uygulanmıştır. Deformasyon kristalin toplam enerjisinde değişikliğe neden olur ve bu enerjideki değişimden faydalanılarak elastik sabitler belirlenmiştir. Bir zorlanma uygulanan kristalin toplam enerjisi;

$$U = E_{\text{top}} - E_0 = \frac{V_0}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (3.5)$$

ile ifade edilir [128, 129]. Burada U , hem i hem de j 1, 2, ...6 değerlerini aldığından zorlanmadan kaynaklanan enerjideki değişim, V_0 birim hücrenin deformasyona uğramamış durumdaki hacmi ve C_{ij} notasyonu ile gösterim ise elastik sabitlerinin matris elemanlarıdır.

Esneklik tensörü 36 elemanlıdır ve elastik deformasyon sırasında yapılan iş, yalnızca zorlanmanın fonksiyonu ve alınan mesafeden bağımsız olduğundan, bunların maksimum 21 tanesi bağımsızdır. Birim hücrenin simetrisine bağlı olarak bağımsız elastik sabitlerinin sayısı azalabilir. Kübik bir kristal sistem için 3, hekzagonal için 5, tetragonal için 7, ortorombik için 9, monoklinik için 13 ve triklinik için 21 tane bağımsız elastik sabiti mevcuttur [100].

En basit durum olan kübik bir sistem için sadece C_{11} , C_{12} ve C_{44} olmak üzere üç tane bağımsız sabit vardır. Bu durum, sertlik matris elemanlarının Eş. 3.4'ün zorlanma

alanlarından tespit edilebilir olduğunu açıklamak için kullanılır. Eğer uygulanan zorlanma $e_{xx} = e$ ile birlikte diğer tüm gerilme bileşenleri sıfıra eşit ise, enerjideki değişim;

$$U = C_{11} \frac{e^2}{2} \quad (3.6)$$

şeklinde olur ve bu sadece C_{11} in belirlenmesini sağlar. Eğer $e_{yz} = e_{zy} = \frac{e}{2}$ ile birlikte diğer tüm gerilme bileşenleri sıfır ise o zaman,

$$U = C_{44} \frac{e^2}{2} \quad (3.7)$$

olur ve bir diğer bağımsız sabit C_{44} elde edilir. Bulk modülü düzgün bir sıkıştırmaya karşılık gelir ve böylece $e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = e$ zorlanma alanı uygulayarak,

$$U = B \frac{e^2}{2} \quad (3.8)$$

bağıntısı ise B nin hesaplanmasına izin verir. Benzer şekilde, C' Shear (kayma) modülü $e_{zz}=e$; $e_{xx}=e_{yy}=-\frac{e}{2}$ zorlanma alanı kullanılarak,

$$U = 3C' \frac{e^2}{2} \quad (3.9)$$

üzerinden hesaplanabilir. Son olarak, köşegen dışı sertlik matris elemanı C_{11} ve C_{12}

$$C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (3.10)$$

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (3.11)$$

eşitlikleri kullanılarak hesaplanır. Bu eşitliklerin her ikisi de kullanılarak hesaplama doğruluğu açısından yararlı bir bağımsız kontrol sağlanmış olur. Toplam enerjiesaplamalarından elastik sabitlerin hesaplanması için genel bir simetri formülasyonu Le Page ve Saxe [130] tarafından verilir.

Bir kristalin mekaniksel olarak kararlı olabilmesi için ikinci mertebeden elastik sabitlerinin pozitif olması gerekir. Born kararlılık kriteri olarak bilinen bu tanıma göre,

Kübik yapılar için;

$$C_{11} > 0, C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}| \text{ ve } (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (3.12)$$

olmalıdır [131].

3.4.2. Polikristal malzemeler: Voigt-Reuss-Hill yöntemi

Bir polikristal malzeme için elastik sabitleri tek kristal elastik sabitlerinden hesaplanabilir. Bunun için Reuss-Voigt-Hill [132-134] yaklaşımları sık kullanılan yöntemlerdendir. Adyabatik Bulk modülü ve Shear modülü mekanik olarak kararlı bir bileşik için aşağıda verilen eşitlikler yardımı ile hesaplandı. Burada, G_V , G değerlerinin üst sınırına karşılık gelen Voigt Shear modülleri, G_R ise G değerlerinin alt sınırına karşılık gelen Reuss Shear modülleridir.

Kübik yapılar için;

$$B_H = B_V = B_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (3.13)$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (3.14)$$

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (3.15)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (3.16)$$

şeklinde ifade edilir [135]. Polikristal elastik modüllerinin tahmininde Voigt ve Reuss sınır değerlerinin aritmetik ortalaması yaygın olarak kullanılmaktadır [134]. Reuss-Voigt-Hill yaklaşımlarından elde edilen sonuçlar kullanılarak bir kristalin ortamdaki ses hızları ve

Debye sıcaklığı (θ_D) gibi nicelikleri hesaplanabilir.

3.4.3. Bulk modülü (B)

Bir malzemenin (özellikle kübik kristallerin) teorik ve deneysel açıdan sertliğini temsil eden önemli bir özelliktir. Bir malzemenin hidrostatik basınç altında sıkıştırılmasıyla malzemenin hacminde meydana gelecek değişime karşı gösterdiği dirence veya bir deformasyon oluşturmak için gerekli olan enerjinin bir ölçüsü olarak tanımlanır [135, 136]:

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (3.17)$$

3.4.4. Shear modülü (Trigonal shear modülü, G)

Sertlik ölçüsünü belirleyen en önemli parametre olup, bir malzemenin sertliği, onun yüzeyi üzerine başka bir malzemenin gerginliğine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. [135].

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (3.18)$$

3.4.5. Poisson oranı (ν)

Kovalent bağlanmanın derecesinin bir göstergesidir ve kristalin yanal deformasyonunun eksensel deformasyonuna oranı ile hesaplanır [137].

Poisson oranı'nın değeri kovalent malzemeler için 0,1'e yakın, iyonik malzemeler için ise 0,25'e yakındır. B Bulk modülü, E ise Young modülü olmak üzere Poisson oranı,

$$\nu = \left(\frac{3B - E}{6B} \right) \quad (3.19)$$

şeklinde ifade edilir [138].

3.4.6. Young modülü (E)

Bulk modülü ve Poisson oranının hesaplanan değerlerinden malzemeye bir gerilme veya sıkışma kuvveti uygulanması halinde oluşan zor/zorlanma (stres/strain) oranı Young modülü olarak tanımlanır. B Bulk modülü, G ise trigonal shear modülü olmak üzere Young modülü,

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)} \quad (3.20)$$

şeklinde ifade edilir [138]. Ayrıca B Bulk modülü ve ν Poisson oranı bilinirse,

$$E = 3B(1 - 2\nu) \quad (3.21)$$

ifadesi ile de Young modülü hesaplanabilir. Young modülünün değeri ne kadar yüksek ise malzeme o kadar serttir.

3.4.7. Anizotropi faktörü (A)

Elastik anizotropluk derecesinin bir ölçüsüdür. Madde elastik olarak izotrop ise anizotropi faktörünün değeri 1, değilse birden farklı olur [139]. Kübik bir yapı için elastik sabitleri cinsinden

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (3.22)$$

şeklinde ifade edilir [17].

3.4.8. Debye sıcaklığı (θ_D)

Debye sıcaklığı (θ_D) temel bir fiziksel özelliktir. Katıların yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerini ayırmak için kullanılır. Eğer $T > \theta_D$ ise bütün modların $k_B T$ enerjisine sahip olduğu, $\theta_D < \theta$ ise yüksek frekans modlarının donmuş olduğu söylenir [140]. Buradan hareketle Debye sıcaklığının üzerinde fonon titreşimlerinin dalga boylarının küçük, Debye sıcaklığının altında ise dalga boylarının büyük olduğu sonucuna ulaşılır. Akustik

titreşimlerden dolayı düşük sıcaklıklarda titreşimsel uyarılma olur ve bu sayede düşük sıcaklıklarda Debye sıcaklığı elastik sabitlerden elde edilebilir. Yani düşük sıcaklıklarda fonon eğrisinde akustik titreşimlerin eğimi ses hızını verir buradan da elastik sabitler elde edilerek Debye sıcaklığı hesaplanır. Bu bağlantı ile Debye sıcaklığı [141]

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (3.23)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada h Planc sabiti, k Boltzmann sabiti, N_A Avogadro sayısı, M molekül ağırlık, ρ yoğunluk, n moleküldeki atom sayısı, v_m ortalama ses hızıdır ve yaklaşık olarak;

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (3.24)$$

ile verilir. v_l ve v_t boyuna ve enine ses hızlarıdır ve Bulk (B) ve Shear (G) modüllerinin aşağıdaki ifadelerinden bulunur:

$$v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \text{ ve } v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (3.25)$$

3.5. Titreşimsel Özelliklerin Hesaplanması

Katı içerisindeki atomların hareketleri örgü dinamiği temel alınarak incelenir. Bundan dolayı ısı kapasitesi, ısı genleşme, ısı iletkenliği, erime ve faz geçişi gibi birçok termodinamik özelliğin elde edilmesinde kullanılır. Kristaldeki kuantize olmuş esnek dalgalara fonon denir. Fononlar, enerji ve momentumları arasında bir dağınım bağıntısına sahiptir. Nötron, x-ışınları ve ışığın inelastik saçılması gibi farklı yöntemlerle fononlar ölçülebilir [142].

Fonon dispersiyon eğrilerini elde etmek için malzemenin tek kristal olması gereklidir. Eğer dispersiyon birkaç farklı simetri yönleri boyunca ölçülür ise, dispersiyon eğrisi uygun bir model kullanılarak fit edilir ve atomlar arası kuvvet sabitleri hesaplanır. Katı malzemelerde ortaya çıkan ilginç davranışların sebebi, bir fonon dalının herhangi bir noktasında sıcaklık,

basınç gibi değişimlerdir. Meydana gelen değişiklikler katılarda birçok olayın kaynağı olarak görüldüğü için bir katının en belirgin ayırt edici özelliklerinden birisi fonon dispersiyon eğrileridir sonucuna varılabilir [142].

Fonon dispersiyon bağıntıları kuantum mekaniksel yaklaşım ve yarı-klasik yaklaşım olmak üzere iki yolla hesaplanır [143]. Kuantum mekaniksel yaklaşımda doğrusal tepki (linear response) [144], küçük yer değiştirme (small displacement) [144] ve direkt metot (frozen-zone) [145] yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada fonon dispersiyon eğrilerinin frekansları, Phonon [97, 146] programının kullandığı direkt metot [145] ile hesaplandı.

3.5.1. Hellmann-Feynman teoremi

Toplam enerjinin birinci türevinden üretilen kuvvet ifadesi Hellman-Feynman kuvvetlerini tanımlar. Başka bir ifadeyle toplam enerji ifadesinin iyonik pozisyonlara göre birinci türevi, seçilen pozisyonlardaki iyonlar üzerine etki eden kuvveti verir.

$$F_i = \frac{\partial E_{\text{top.}}}{\partial R_i} \quad (3.26)$$

eşitliliği ile verilen kuvvet ifadesi, R_i konumunda i. iyonla uygulanan kuvveti tanımlar. Hamiltonyen ifadesi düşünüldüğünde Eş. 3.26,

$$F_i = \frac{\partial}{\partial R_i} \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \frac{\partial E_{\text{iyon}}}{\partial R_i} \quad (3.27)$$

ile ifade edilebilir. Burada iyonlar arasındaki etkileşim enerjisi E_{iyon} ile verilmiş olup, Ψ ise etkileşmeyen elektronların normalize edilmiş dalga fonksiyonlarıdır. Ψ , H 'nin bir öz fonksiyonu ise,

$$\frac{\partial}{\partial R_i} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial R_i} \right| \Psi \right\rangle \quad (3.28)$$

şeklinde ifade edilen denklem Hellmann-Feynman teoremi olarak adlandırılır. Bu Eş. 3.26'da yerine konularak,

$$F_i = \frac{\partial}{\partial R_i} \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \frac{\partial E_{\text{iyon}}}{\partial R_i} = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial R_i} \right| \Psi \right\rangle + \frac{\partial E_{\text{iyon}}}{\partial R_i} \quad (3.29)$$

eşitliği elde edilir.

3.5.2. Phonon programı ve Direkt metot

PHONON, hem kuvvet sabitleri yolu ile hem de ab initio yöntemleri ile hesaplanan kuvvetlerden faydalanılarak fonon dispersiyon eğrilerini ve kristallerin fonon durum yoğunluğu eğrilerini elde etmemize yarayan bir programdır [146]. Kristal yapıyı kurmak için bu yazılım var olan 230 adet kristalografik uzay grubundan birisini seçer. Ayrıca komşuluk listesini ve kuvvet sabitlerinin matrisini bularak dinamik matrisi oluşturur. Komşu listesi bir parçacığın süper hücre denilen bir paralelkenar etrafındaki alanı kapatılarak seçilebilir.

Toplam enerjinin birinci türevinden türetilen Hellman-Feynman kuvvetlerinden faydalanarak atomların denge konumlarından ayrıldıklarında oluşan kuvvet sabitleri elde edilir. Fonon frekanslarından bazılarını “linear response” hesaplamalarından veya deneysel verilerden elde edilen değerlere fit ederek elde edilen kuvvet sabitleri daha iyi hale getirebilir.

Kutuplu kristaller için optik dielektrik sabiti ve etkin iyonik yükler bilindiği takdirde optik mod yarılmalarını (LO/TO) da hesaplayabilir. Bunun yanı sıra program bulk kristallerin, yüzeylerin, ince filmlerin, boşluklara sahip kristallerin ve ara yer safsızlıklarının fonon spektrumlarını süper hücre metodu veya ab initio programlarından birisini kullanarak hesaplayabilir. Harmonik yaklaşım kullanılarak her bir ilkel birim hücre için fononlardan, sıcaklığa bağlı iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı sığası gibi termodinamik özellikleri de hesaplayabilir [100].

Kuvvet sabitleri ve fonon modları, belirli bir enerji modeli ve belirli bir metot kullanılarak hesaplanır. Fonon hesaplamaları için yaygın olarak kullanılan metotlardan birisi direkt metot yani diğer bir ifadeyle süper hücre metodudur. Bu metot’da Hellmann–Feynman kuvvetleri, süper hücredeki atomlar arasında oluşan süper hücrenin kuvvet sabitlerini hesaplamak amacı ile kullanılır. Süper hücre kuvvet sabitleri, süper hücrenin periyodik sınır şartlarını göz önüne aldığından dolayı bilinen klasik kuvvet sabitlerinden farklıdır. Ab-initio hesabı yapan

VASP, SIESTA, CASTEP, WIEN2k ve ABINIT gibi programlar periyodik sınır şartlarını kullandığı için Hellman-Feynman kuvvetlerini belirlemede kullanılabilir. Direkt metot aşağıda özetle verilmiştir [146].

Temel enerji düzeyi E ; atomik yer değiştirmelerin $R(n, \mu)$ bir fonksiyonudur. Burada n indislenen birim hücreyi, μ ise indislenen atomu göstermektedir. $R(n, \mu)$ tüm küçük yer değiştirmeler cinsinden,

$$E[. . R(n, \mu), \dots R(m, \nu), \dots] = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{n, \mu, m, \nu} \Phi(n, \mu; m, \nu) U(n, \mu) U(m, \nu) + O(U^3) \quad (3.30)$$

ile ifade edilir [100]. $\Phi(n, \mu; m, \nu)$ kuvvet sabinin matris elemanlarını göstermekte olup,

$$\Phi_{i,j}(n, \mu; m, \nu) = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial R_i(n, \mu) \partial R_j(m, \nu)} \right]_0 \quad (3.31)$$

şeklindedir. Buradaki 0 indisi, türevlerin denge konumundaki atomlar için hesaplandığını gösterir. Dinamik matris ise,

$$D(k; \mu, \nu) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_\nu}} \sum_m \Phi(0, \mu; m, \nu) \exp\{-2\pi i k [R(0, \mu) - R(m, \nu)]\} \quad (3.32)$$

şeklinde ifade edilir. Burada m , kristalde yer alan tüm atomlar üzerinden toplam olup, atomların kütleleri M_μ ve M_ν ; k ise dalga vektörüdür. Dinamik matrisin öz değeri,

$$\omega^2(k, j) e(k, j) = D(k) e(k, j) \quad (3.33)$$

şeklinde olup fonon frekanslarını $\omega^2(k, j)$ ve polarizasyon vektörü $e(k, j)$ 'yi verir. Atomik yer değiştirmeler $U(m, \nu)$ bütün atomlar için,

$$F(n, \mu) = - \frac{\partial E}{\partial R(n, \mu)} \quad (3.34)$$

şeklindeki Hellmann–Feynman kuvvetlerini oluşturur.

Eş. 3.30 ile verilen denklem kullanılarak,

$$F_i(n, \mu) = - \sum_{m, \nu, j} \Phi_{i,j}(n, \mu; m, \nu) U_j(m, \nu) \quad (3.35)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik atomik yer değiştirmeler ve atomik kuvvet sabitleri matrisi tarafından oluşturulan kuvvetler ile ilgilidir. İlk olarak atomik pozisyonlar girilir ve örgü sabitleri kullanılarak kristalin toplam enerjisinin minimize edilmesi ile titreşimsel özelliklerin hesaplanması başlar. Minimize uygulandığı durumda Hellmann–Feynman kuvvetlerinin tamamı yok olmalı ve denge konumundaki tek bir atomun yer değiştirmesi sonucunda oluşan yapılandırma ile hesaplanmalıdır. Sonuçta süper hücrenin periyodik sınır şartlarını göz önüne alınarak Hellmann–Feynman kuvvetleri elde edilir.

Bir atom ve bir süper hücre olduğunu ve atomların yer değiştirdiğini varsayalım. Süper hücredeki atomların hepsi; periyodik sınır şartlarındaki bu yer değiştirme neticesinde $(m + L, \nu)$ kadarlık bir yer değiştirmeye maruz kalır. Süper hücredeki örgü sabitleri $L = (L_a, L_b, L_c)$ şeklindedir. Dolayısıyla, Eş. 3.35 ile uyumlu olarak süper hücredeki tek bir atomun yer değiştirmesi net bir kuvvet üretir ve

$$F_i(n, \mu) = - \sum_L \Phi_{i,j}(n, \mu, m + L, \nu) U_j(m, \nu) \quad (3.36)$$

şeklinde ifade edilir. Atomik kuvvet sabitleri yeniden tanımlanırsa,

$$\Phi_{i,j}(n, \mu, m, \nu) = \sum_L \Phi_{i,j}(n, \mu, m + L, \nu) \quad (3.37)$$

eşitliği elde edilir. Burada L süper hücrede yer alan tüm atomlar üzerinden toplamdır. Eş. 3.36'nın çözümü direkt metodun [147, 148] temelini oluşturur ve PHONON programı Eş. 3.36'yı kuvvet sabitlerine göre çözer. Dalga vektörleri için süper hücre ile orantılı olan Eş. 3.32, kristaldeki tüm atomlar üzerinden toplam şeklinde bir dinamik matris oluşturur. Oluşturulan dinamik matris ise fonon frekanslarını ve polarizasyon vektörlerini belirler. Dalga vektörleri ile orantılı olmayan fonon frekansları bazı belirsizlikler ortaya çıkarır. Eğer süper hücre çok büyükse o zaman tüm dalga vektörlerinin fononları düzgündür.

Phonon programı, kuvvet sabitlerinin kristalin uzay grubunun gerektirdiği doğru simetriye sahip olmasını sağlar [100, 149].

Bilindiği üzere ilk ilkeler yöntemiyle fonon hesaplamaları $T=0$ K ile sınırlıdır ve fonon özellikleri kullanılarak kristallerinin termodinamik özellikleri ayrıntılı olarak incelenebilir. Phonon programı [146] hesaplanan fononların durum yoğunluklarını kullanarak termodinamik fonksiyonlar yardımı ile iç enerji, serbest enerji, entropi, ısı sığası ve termal genleşme gibi termodinamik özellikleri de hesaplar [100].

Phonon programının kullandığı harmonik yaklaşımda, her bir ilkel birim hücre için fononlardan yola çıkılarak sıcaklığa bağlı iç enerji (Eş. 3.38), serbest enerji (Eş. 3.39), entropi (Eş. 3.40) ifadeleri aşağıdaki eşitlikler yoluyla hesaplanabilir [100, 146].

$$E = \frac{1}{2} r \int_0^\infty g(w) (\hbar w) \coth \left(\frac{\hbar w}{2k_B T} \right) dw \quad (3.38)$$

$$F = r k_B T \int_0^\infty g(w) \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar w}{2k_B T} \right) \right] dw \quad (3.39)$$

$$S = r k_B \int_0^\infty g(w) \left\{ \left(\frac{\hbar w}{2k_B T} \right) \left[\coth \left(\frac{\hbar w}{2k_B T} \right) - 1 \right] - \ln \left[1 - \exp \left(\frac{-\hbar w}{2k_B T} \right) \right] \right\} dw \quad (3.40)$$

Burada eşitliklerde kullanılan r birim hücrenin serbestlik derecesi, $\hbar$ Planck sabiti, k_B Boltzmann sabiti ve T ise sıcaklıktır.

3.6. Termodinamik Özelliklerin Hesaplanması

Bir harmonik örgü için ortalama örgü sabitleri ve elastik sabitler sıcaklıktan bağımsızdır [100]. Bu niceliklerin gözlenen sıcaklığa bağımlılığı için enerjinin anharmonik davranışlarına geçilmesi gerekir. Bundan dolayı termal genleşme katsayısının hesaplanması sıfır sıcaklıkta elastik sabitlerin hesabından bir derece daha zordur. Termal düzeltmelerin hesaplanması için temel 1928 yılında Grünesien tarafından ortaya atıldı [150]. Bunun kuantum mekaniğinin yaygın kabulünden önce olması dikkat çekicidir. Günümüzde Grünesien'in çalışmalarını uygulamak mümkündür.

DFT kullanılarak hem enerji hem de kuvvetlerin üretkenliği hakkında elde edilen sonuçlar şaşırtıcı bilgiler verebilir. Grüneisen teorisinin tam olarak uygulanması, malzemenin fonon spektrumu ve hücre parametreleri ile ilgili olarak tek tek fonon frekanslarının türevlerini değerlendirmeyi gerektirir. Ancak, teorisinin daha düşük bir düzeyi vardır, Grüneisen-Debye yaklaşımı esas olarak elastik sabitlerden daha fazla uğraş ile termal genleşme katsayısının hesaplanmasına izin verir. Aslında, kübik bir malzeme için gerekli olan elastik sabitlere sadece ilave bilgi, γ_G ortalama Grüneisen sabitidir. Birinci adım olarak, Grüneisen sabiti 2 olarak uygulanır. Hedeflenen bir sonraki adım ise durumların basınç-hacim ya da iç enerji-hacim eşitliklerinden γ_G 'nin belirlenmesidir. Uygun bir yaklaşım olan Mayer ve ark. [151] parametre olarak γ_G 'yi dahil eder.

$$E(V) = \frac{BV_0}{\frac{5}{6} - \gamma_G} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{5}{6} - \gamma_G} \left(\ln \frac{V}{V_0} - \frac{1}{\frac{5}{6} - \gamma_G} \right) + E_\infty \quad (3.41)$$

V_0 denge durumundaki hacimdir. γ_G esas olarak $E(V)$ 'nin üçüncü dereceden türevi olduğu için bu fonksiyonun hesaplanması yüksek doğruluk içerir ve bu yüzden hesaplamalar büyük bir titizlikle yapılmalıdır. Grüneisen sabiti (γ_G) elde edilir edilmez, termal genleşme katsayısını hesaplamak için gerekli olan tek parametre Debye sıcaklığıdır ki bu ses hızı ile olan ilişkisinden yararlanılarak belirlenir.

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[\frac{6\pi^2 q}{V_0} \right]^{1/3} v_m \quad (3.42)$$

q birim hücre içindeki atom sayısıdır, V_0 hacim, $\hbar$ ve k_B sırasıyla Planck ve Boltzmann sabitleridir.

Özgül ısı sığası (C_V), sıcaklığın bir fonksiyonu olarak yazılabilir ve böylelikle sonrasında T yoluyla hesaplanabilir.

$$C_{V(T)} = 9qk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{x_D}{\theta_D}} x^4 \frac{\exp x}{(\exp x - 1)^2} dx \quad (3.43)$$

Burada

$$X_D = \frac{\theta_D}{T} \quad (3.44)$$

ve lineer genleşme katsayısı α_L ise

$$\alpha_L(T) = \frac{1}{3} \gamma_G \frac{C_V(T)}{BV_0} \quad (3.45)$$

şeklinde verilir [107].

3.7. MedeA (Material Design) Programı

Bundan önceki kısımda bahsedilen tüm teorileri kullanan Materials Design (MedeA) programı, grafik kullanıcı ara yüzü, iş sunucusu ve görev sunucusu olmak üzere üç aşamadan oluşur [100]. MedeA GUI ve görev sunucuları arasında doğrudan bir iletişim yoktur bunun yerine tüm veri akışları iş sunucusu üzerinden gerçekleştirilir. MedeA programının iş sunucusu ve görev sunucuları hem Windows hem de Linux işletim sistemleri üzerinde çalışabilen VASP, LAMMPS ve GIBBS gibi hesaplama kodlarını çalıştırmak için bir yükleme görüntüsü kurmaya izin verir [100].

MedeA ortamı; deneysel verileri nadiren veya sadece kısmen kullanarak, hem deneysel verilerden yola çıkarak hem de çeşitli teorik özellikleri hesaplayarak malzeme özelliği verilerine hızlı erişim sağlamak için tasarlanmıştır. Bunun yanı sıra yapı oluşturma, hesaplamaların kurulması, veri görselleştirme ve analiz gerçekleştirmek için grafik kullanıcı ara yüzleri içeren bir programdır.

Malzemelerin artan karmaşıklığı ve endüstriyel cihazlarda kullanılan sistemlerin azalma durumları göz önüne alındığında, kesin bir sonuca ulaştıran deneyler genelde zaman alıcı ve oldukça pahalıdır. Bu yüzden hesaplamalar; hazırlamak, tasarlamak ve deney yorumlamak için yardımcı olabilir. Ama yine de, karmaşık bir deneyi gerçekleştirmenin zorluğu gibi, hesaplamaların kurulması da bilimsel ve teknik açıdan titizlik, hassasiyet ve dikkatli bir analiz gerektirir [100].

MedeA aşağıdaki nitelikleri elde etmede yardımcı olur.

- Hesaplamalar için başlangıç noktası olacak şekilde deneysel veriler sağlayarak,
- Yapı analizi ve yapı oluşturmak için endüstriyel açıdan nitelikli alışkanlıklara erişim imkanı sağlayarak,
- Ön değerlerin komple bir seti ve yakınsama testleri ile üst düzey hesaplama kodları kullanarak,
- Karmaşık çok adımlı hesaplamaları aşama aşama çözümleyerek,
- Güçlü bir iş yönetimi ve veri işleme paradigması kullanarak hesaplamaların binlercesini çalıştırmak için olanak sağlayarak,

Diğer yandan aşağıdaki önemli özellikler ve ilişkili modüller programa kısa bir bakış sağlar.

- Deneysel yapı, toz örnek, nötron saçılma olayı,
- Yapısal analiz ve yapı oluşturma; geometrik analiz ve simetri analizi,
- Yapı tahmini, elastik sabitler, elastik modüller,
- Yer değiştirme ve doku kusurları, kusur ekleme enerjileri,
- Raman/IR verileri,
- Termodinamik fonksiyonlar ve faz kararlılığı,
- Ayırma ve difüzyon bariyerleri,
- Akışkanların tek faz özellikleri,
- Faz dengeleri,

Modüller ise;

- VASP; DFT çözücü, formasyon enerjisi, elektronik yapı, gerilme tensör ve kuvvetleri.
- PHONON; Titreşimsel özellikler, termodinamik fonksiyonlar, IR /Raman verileri.
- MT; elastik sabitler ve elastik modüller, ısı genleşme ve termodinamik fonksiyonlar (Debye Grüneisen teorisi).
- GIBBS; Tek faz ve faz dengeleri, karışık fazlı sistemler, adsorpsiyon izotermi.
- FERMI; Brillouin bölgesi görüntüleme ve elektronik eş enerji yüzeyleri, fermi yüzeyleri, etkin kütleler.
- VASP5; hibrid fonksiyoneller, lineer tepki, optik özellikler.
- JOB CONTROL; Platformlar arası aşamalı sayısal iş kontrolü, html ara yüzü.
- AUTOMATED CONVERGENCE; Enerji ve gerilme tensörü için VASP parametrelerini yakınsar: k-noktaları, düzlem dalga kesme enerjileri, smearing parametresi.

- LAMMPS; Akış şemaları saklama ve değiştirme, birleşik yakınsama ve analiz.
- VISCOSITY; Akış şemaları, birleşik analiz.
- FORCEFIELD; Doğrulama ve test; organik, inorganik ve yarı iletkenler gibi bazı özelliklerin araştırılmasında kullanılır [100].

3.8. VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) Programı

VASP paket programı malzemelerin özelliklerini ilk ilkeler yöntemiyle hiçbir deneysel parametreye ihtiyaç duymadan hesaplama yapan bir programdır [94, 152]. Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan hızlı ve son derece güvenilir bir hesaplama yöntemi olan VASP, Khon-Sham denklemlerini çözen, pseudopotansiyelleri düzlem dalga metodunu kullanarak farklı yaklaşıklarda hesaplayan ve malzemelerin özelliklerini geniş bir yelpazede inceleyen bir yazılım programıdır [22, 153]. Bunun yanı sıra bulk katılar, yüzeyler, ara yüzler, moleküller ve yüzeyler üzerindeki moleküller için geçerlidir. [95, 154]

Çeşitli kristal yapılarıdaki malzemelerin yapısal özellikleri (örgü parametreleri, bulk modülleri, faz geçişleri), elastik özellikleri (poisson oranları, young ve shear modülleri), bant yapılarının (metal, yalıtkan, yarıiletken) karakterizasyonu, termodinamik özellikleri (özısı, termal genleşme, entropi), manyetik özellikleri ve optik özellikleri gibi daha pek çok özellik bu paket program yardımıyla hesaplanabilir.

Kısaca VASP programının çalışmasını özetleyecek olursak, sistemimizde hesap yapmak için INCAR, POSCAR, POTCAR ve KPOINTS olmak üzere dört adet giriş dosyasının olması gerekmektedir. INCAR; hesaplama türünü ve gerekli parametreleri içerir. POSCAR; örgü geometrisini ve atomik koordinatları içerir. POTCAR; hesaplamalarda kullanılan her bir element için farklı yaklaşıklıklar (GGA, LDA, potpaw_GGA) altındaki pseudo potansiyellerin tutulduğu dosyadır. KPOINTS dosyasında ise Brillouin bölgesinde kaç tane *k*-noktasının olacağını belirler [152]. Son zamanlarda deneysel veriye ihtiyaç duymadan ilk ilkeler yöntemiyle malzemelerin birçok özelliğini hesaplama olanağı sunan bu programın kullanıcı ve geliştirici sayısı her geçen gün hızla artmaktadır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

AB_2O_4 (A= Ge, Si, Sn ve B= Mg, Zn, Cd) spinel oksitleri Fd-3m (#227) uzay grubundadır ve normal spinel yapı olarak kabul edilirler. Spinel bileşikler, a_0 örgü sabiti ve u içyapı sabiti olmak üzere iki tane yapısal sabit ile karakterize edilirler. A atomları Wyckoff pozisyonlarında $8a$ (0.125, 0.125, 0.125) tetrahedral sitelere yerleştirilmiş, diğer taraftan B atomları $16d$ (0.5, 0.5, 0.5) oktahedral sitelere yerleşmiş olup ve O atomları ise $32e$ (u, u, u) noktalarında olan bir fcc örgü yapısındadır [15]. Şekil 4.1’de kübik spinel AB_2O_4 bileşiğinin kristal yapısı verilmiştir.

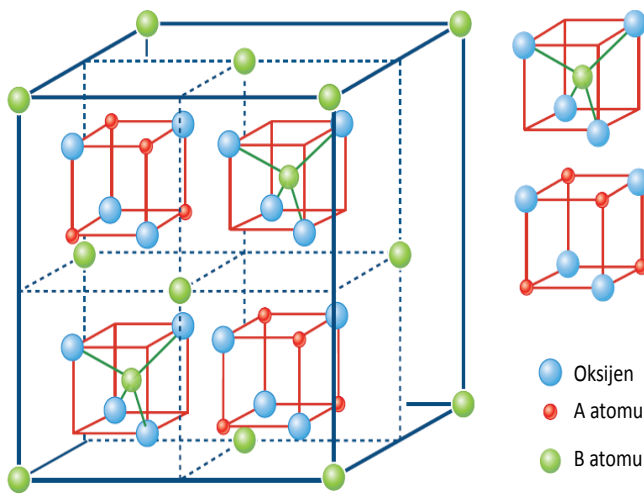
Bu çalışmada incelenen kübik spinel AB_2O_4 (A= Ge, Si, Sn ve B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin Herman Mauguin Notasyonuna [155] göre kristal simetrisi Fd-3m şeklindedir. Bu simetriye göre;

F: Bravais örgüyü tanımlar. Yüzey merkezli örgüdür. Örgünün köşeleri ve yüzey merkezleri doludur.

d: Bu sembol elmas kayma düzlemini gösterir.

-3: Temel simetri elemanı 3’lü ters dönüş. Ayrıca ikinci simetri elemanının 3 olması yapının kübik olduğunu gösterir.

m: Y eksenine dik bir ayna düzlemini gösterir.



Şekil 4.1. Kübik spinel AB_2O_4 bileşiğinin kristal yapısı [122]

İlk olarak spinel AB_2O_4 ($A = \text{Ge, Si, Sn}$ ve $B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşikleri için, MedeA paket programı içerisinde yer alan InfoMaticA Database kullanılarak kristal yapılar oluşturuldu. Daha sonra düzlem dalganın kesilim enerjisi (E_{cut}) ve k noktaları için toplam enerjinin yakınsama değerleri bulundu ve bu değerler AB_2O_4 ($A = \text{Ge, Si, Sn}$ ve $B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşikleri için Çizelge 4.1’de verildi. Bu işlem gerçekleştirilirken lineer tetrahedron metod [156] kullanıldı. Lineer tetrahedron metodu kısaca açıklayacak olursak; bir metalde Brillouin bölgesi elektronlar tarafından işgal edilen ve işgal edilmeyen bölgelere ayrılır. k uzayında bu iki bölgeyi ayıran yüzeye Fermi yüzeyi denir. k uzayındaki integrallerin hesabı göz önüne alındığında, integre edilen fonksiyonlar süreksiz bir şekilde sıfıra düştüğü için hesap oldukça zordur. Bu yüzden iyi yakınsama sonuçları elde etmek için çok büyük sayıda k -noktası gereklidir. Bunun için ters uzayı dolduran bir tetrahedron seti tanımlanmalı ve interpolasyon kullanarak bir tetrahedrondaki her bir noktada integre edilecek fonksiyonu belirlemek için kesikli bir k -nokta seti kullanılmalıdır. En temel seviyede her bir tetrahedron içinde lineer interpolasyon kullanılabilir. Bu interpolasyon tamamlandığında, integre edilecek fonksiyon k -uzayındaki bütün konumlarda basit bir forma sahip olur ve sadece esas noktalarda değil aynı zamanda istenen belirli bir uzay kullanılarak integrali hesaplayan yaklaşım lineer tetrahedron metottur [156]. k noktalarının entegrasyonu $4 \times 4 \times 4$ örgüsü ile başlayarak $8 \times 8 \times 8$ e kadar yürütülmüştür. Atomlar arası kuvvetler $0,02 \text{ eV/\AA}$ den daha az olana kadar yapısal sabitlerin optimizasyonu yapıldı.

Çizelge 4.1. AB_2O_4 ($A = \text{Ge, Si, Sn}$ ve $B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşikleri için hesaplamalarda kullanılan E_{cut} ve k -noktalarının değerleri

Bileşikler	E_{cut} (eV)	k -noktaları
GeMg_2O_4	510	$5 \times 5 \times 5$
GeZn_2O_4	532	$6 \times 6 \times 6$
GeCd_2O_4	510	$6 \times 6 \times 6$
SiMg_2O_4	510	$6 \times 6 \times 6$
SiZn_2O_4	532	$6 \times 6 \times 6$
SiCd_2O_4	510	$5 \times 5 \times 5$
SnMg_2O_4	510	$6 \times 6 \times 6$
SnZn_2O_4	510	$6 \times 6 \times 6$
SnCd_2O_4	510	$6 \times 6 \times 6$

AB_2O_4 ($A = \text{Ge, Si, Sn}$ ve $B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşiklerinin elastik sabitleri MedeA-MT modülünde en küçük kareler yöntemi kullanılarak hesaplandı [96]. İncelenen bütün bileşiklerin ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}), Bulk modülleri (B), Shear

modülleri (G), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) polikristal elastik modülleri, Young modülleri (E), elastik anizotropi faktörleri (A) ve Poisson oranları (ν) Bölüm 3.4’de anlatılan yöntem ve Bkz. Eş. 3.5, Eş. 3.13, Eş. 3.14, Eş. 3.15, Eş. 3.16, Eş. 3.19, Eş. 3.20, Eş. 3.22 kullanılarak elde edildi.

Dikkate alınan malzemelerin fonon dispersiyon eğrileri direkt metot aracılığı ile incelendi. Hesaplamalarda MedeA-PHONON [146] modülü kullanıldı. İncelenen bileşiklerin ait olduğu uzay grupları, optimize edilmiş yapısal sabitleri, Çizelge 4.1’de verilen E_{cut} enerjileri ve k nokta değerleri bu programda giriş değerleri olarak kaydedildi. Born etkin yükler; $Z^*(Ge)/\sqrt{\epsilon_\infty} = 2,15828$, $Z^*(Si)/\sqrt{\epsilon_\infty} = 2,02371$, $Z^*(Sn)/\sqrt{\epsilon_\infty} = 2,55692$, $Z^*(Mg)/\sqrt{\epsilon_\infty} = 1,2954$, $Z^*(Zn)/\sqrt{\epsilon_\infty} = 1,05809$, $Z^*(Cd)/\sqrt{\epsilon_\infty} = 1,63061$ ve $Z^*(O)/\sqrt{\epsilon_\infty} = -1,0085$ olarak hesaplandı ve hesaplanan değerler her bir bileşik için PHONON programına girildi. MedeA-VASP programında Hellman-Feynman kuvvetlerini hesaplamak için atomların 0,02 Å’luk yer değiştirmelere izin verildi. Ayrıca x, y ve z yönlerinde pozitif ve negatif yer değiştirmeler dikkate alındı. Bu bileşikler için ilgili PHONON programında 1x1x1’lik kübik süper hücreler (56 atom) oluşturuldu. Direkt metot da Hellmann–Feynman kuvvetleri, süper hücredeki atomlar arasında oluşan süper hücrenin kuvvet sabitlerini hesaplamak amacı ile kullanılır. Süper hücre kuvvet sabitleri, klasik kuvvet sabitlerinden çok farklıdır. Çünkü bunlar süper hücrenin periyodik sınır şartlarını hesaba katar. AB_2O_4 (A= Ge, Si, Sn ve B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için Hellman-Feynman kuvvetleri PBE [18] tarafından önerilen form içinde Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) uygulanarak hesaplandı.

Bu tez çalışmasında, kübik spinel yapıdaki AB_2O_4 (A= Ge, Si, Sn ve B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) üzerine kurulu MedeA (materials design) paket programı ile VASP kodları kullanılarak yapıldı [94, 95]. Pseudo-potansiyeller tüm bileşikler için Perdew-Burke-Ernzerhof [18] tarafından önerilen form içinde Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) uygulanarak kullanıldı. Program kütüphanesinde yer alan pseudopotansiyellerin elektron dağılımı Ge ($3d^{10}4s^24p^2$), Si ($2p^63s^23p^2$), Sn ($4p^64d^{10}5s^25p^2$), Mg ($2p^63s^2$), Zn ($3p^63d^{10}4s^2$), Cd ($4p^64d^{10}5s^2$) ve O ($2s^22p^4$) şeklinde alındı.

4.1. GeB₂O₄ (B= Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik, Elastik, Titreşim ve Termodinamik Özellikleri

4.1.1. Yapısal özellikler

Çizelge 4.1’de verilen E_{cut} enerjileri GeMg₂O₄, GeCd₂O₄ bileşikleri için 510 eV, GeZn₂O₄ bileşiği için 532 eV ve ayrıca k -noktalarının değerleri ise GeMg₂O₄ bileşiği için $5 \times 5 \times 5$, GeCd₂O₄ ve GeZn₂O₄ bileşikleri için $6 \times 6 \times 6$ olarak alındı. Daha sonra kristal simetrisi sabit tutularak atomlar arası kuvvet 1×10^{-6} eV olana kadar geometrik optimizasyon yapıldı ve minimum enerjide örgü sabiti değerleri elde edildi. GeB₂O₄ (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan örgü sabitleri (a_0), içyapı sabitleri (u), Bulk modülleri (B) Çizelge 4.2’de verildi ve literatürde mevcut olan teorik ve deneysel verilerle karşılaştırıldı. Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar ve daha önce sunulan çalışmalar arasında iyi bir uyum vardır.

GeB₂O₄ (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin örgü sabiti değerleri sırasıyla 8,3275; 8,4547 ve 9,0142 olarak bulunurken; içyapı sabitleri ise sırasıyla 0,25014; 0,24847 ve 0,24076 olarak hesaplandı. İçyapı sabiti u ; teorik olarak 0,24 ile 0,275 arasında değer alır. Hesaplanan u değerleri bu sınırlar içerisinde ve literatürdeki diğer çalışmalarla oldukça uyumludur. GeB₂O₄ (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan örgü sabiti değerleri 2008 yılında Bouhemadou tarafından yapılan teorik bir çalışmada rapor edilen verilerden sırasıyla yaklaşık % 1,62; % 3,06 ve % 2,63’lük sapma gösterirken; içyapı sabitleri ise sırasıyla yaklaşık % 0,66; % 0,03 ve % 0,19’luk sapma gösterir [17]. GeMg₂O₄ bileşiği için Hill ve arkadaşları tarafından yapılan deneysel çalışmada bulunan örgü sabiti değerinden % 0,94’lük; içyapı sabiti değerinden ise % 0,26’lık bir sapma ile hesaplandı [15]. GeMg₂O₄ bileşiği için yapılmış bir diğer deneysel çalışmadan ise örgü sabiti değeri % 0,95’lik hata ile bu değerden yüksek olarak elde edildi [68]. Literatürdeki mevcut olan diğer teorik çalışmalardan ise B=Mg için % 0,22-% 0,94 arasında [31, 41, 44, 50], B=Zn için % 1,56’lık [44] ve B=Cd için ise % 0,20 [41], % 1,84 [44] hata ile örgü sabitleri elde edildi. GeMg₂O₄, GeZn₂O₄ ve GeCd₂O₄ bileşiklerinin örgü sabiti değerleri B atomunun iyonik yarıçapının artması ile artmaktadır. Diğer taraftan GeMg₂O₄, GeZn₂O₄ ve GeCd₂O₄ bileşiklerinin içyapı sabitleri ve Bulk modülleri sırasıyla kıyaslandığında $u_{B=Mg} > u_{B=Zn} > u_{B=Cd}$ ve $B_{B=Mg} > B_{B=Zn} > B_{B=Cd}$ şeklinde sıralanmaktadır yani B atomunun iyonik yarıçapının artması ile içyapı sabitleri ve Bulk modüllerinin azaldığı Çizelge 4.2’den açıkça görülmektedir.

Çizelge 4.2. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan örgü a_0 (Å) ve içyapı (u) sabitleri, Bulk modülleri (B)

Bileşikler	Referanslar	a_0 (Å)	u	B (GPa)
GeMg_2O_4	Bu çalışma	8,3275	0,25014	169,91
	[15-Deneysel]	8,2496	0,2508	-
	[68-Deneysel]	8,249	-	-
	[17-LDA]	8,195	0,2485	183
	[31-GGA]	8,365	0,24725	182,53
	[41-mBJ]	8,3460	0,25069	165,0093
	[44-LDA]	8,266	0,3762	-
	[50]	8,250	-	-
GeZn_2O_4	Bu çalışma	8,4547	0,24847	165,31
	[17-LDA]	8,204	0,2484	179
	[44-LDA]	8,325	0,3756	-
GeCd_2O_4	Bu çalışma	9,0142	0,24076	143,17
	[17-LDA]	8,783	0,2403	-
	[41-mBJ]	8,9964	0,24185	142,4702
	[44-LDA]	8,851	0,3682	-

4.1.2. Elektronik özellikler

Kübik yapıdaki GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) spinel bileşikleri için elde edilen Çizelge 4.1'deki E_{cut} enerjileri, k noktalarının değerleri ve bunun yanı sıra Çizelge 4.2'deki a_0 ve u sabitleri kullanılarak yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapıları elde edildi. Elde edilen elektronik bant yapı grafikleri GeMg_2O_4 için Şekil 4.2, GeZn_2O_4 için Şekil 4.4 ve GeCd_2O_4 için Şekil 4.6'da verildi. Ayrıca elektronik katkının daha iyi anlaşılması için bu bileşiklerin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri de çizdirildi ve sırasıyla Şekil 4.3, GeZn_2O_4 için Şekil 4.5 ve GeCd_2O_4 için Şekil 4.7'de sunuldu. Fermi enerji değerleri, GeMg_2O_4 için 2,9240 eV, GeZn_2O_4 için 2,6583 eV, GeCd_2O_4 için 1,8833 eV olarak hesaplandı. Fermi enerjileri tüm simetri yönleri boyunca hesaplanan bant enerjilerinden çıkarıldı ve $E_F = 0$ olarak alındı.

Elektronik bant yapı grafiklerine bakıldığında, GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için valans bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumu olduğu yer Γ noktasındadır ve bu bant aralığı değerleri GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 , GeCd_2O_4 bileşikleri için sırasıyla 3,13 eV; 1,28 eV ve 0,47 eV olarak bulundu. Bunun yanı sıra dolaylı bant aralıkları ise (Γ -L, Γ -X,

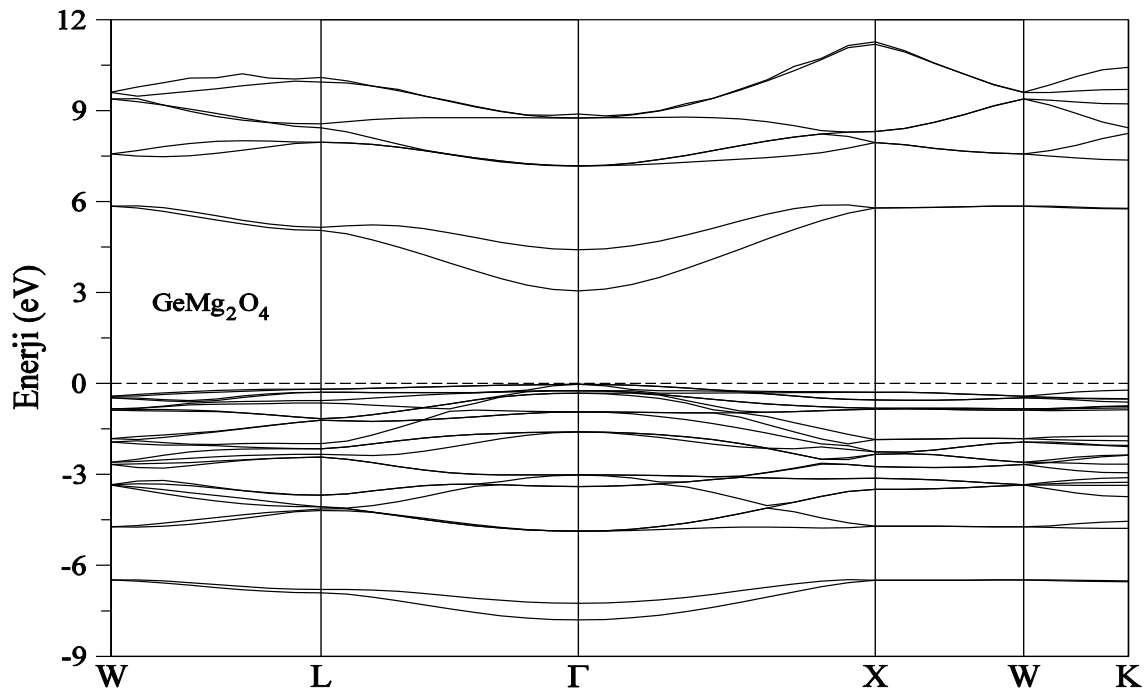
Γ -K ve Γ -W) GeMg_2O_4 için 5,08 eV ile 5,98 eV arasında, GeZn_2O_4 için 3,72 eV ile 5,12 eV arasında ve GeCd_2O_4 için 2,89 eV ile 4,00 eV arasında hesaplandı. GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 , GeCd_2O_4 bileşikleri için doğrudan (Γ - Γ , L-L, X-X, K-K ve W-W) ve dolaylı (Γ -L, Γ -X, Γ -K ve Γ -W) bant aralıkları mevcut olan diğer teorik sonuçlarla birlikte Çizelge 4.3'de verildi. Şekil 4.2, Şekil 4.4, Şekil 4.6 ve Çizelge 4.3'den açıkça görüldüğü üzere GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri (Γ - Γ) doğrudan bant aralığına sahip yarıiletken malzemelerdir. GeMg_2O_4 için hesaplanan doğrudan (Γ - Γ , L-L, X-X, K-K) ve dolaylı (Γ -L, Γ -X, Γ -K) bant aralığı değerleri, GGA metot kullanılarak Semari ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada bulunan değerler ile oldukça uyum içerisinde [31-GGA]. 2013 yılında Manzar ve diğerleri [41] FP-LAPW+ lo tekniğini kullanarak GeMg_2O_4 ve GeCd_2O_4 bileşikleri için (Γ - Γ) doğrudan bant aralığı değerlerini 5,8 eV, GeCd_2O_4 için 1,8 eV olarak bulmuş iken bizim yaptığımız çalışmada ise bu değerler GeMg_2O_4 için 3,13 eV, GeCd_2O_4 için 0,47 eV olarak ölçüldü. Bu farklar değişik ilk prensipler metotların kullanılması ile açıklanabilir. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan doğrudan (Γ - Γ , L-L, X-X, K-K ve W-W) bant aralığı değerleri, teorik bir çalışma olan Ref. 17 ile karşılaştırıldığında sırasıyla Γ - Γ için % 17,85; % 32,98 ve % 42,68'lik, L-L için % 13,79; % 14,88 ve % 12,07'lik, X-X için % 12,02; % 11,52 ve % 5,96'lık, K-K için % 12,92; % 12,92 ve % 7,13'lük, W-W için ise % 13,12; % 13,69 ve % 6,32'lik hata ile düşük olarak hesaplandı. Hesaplanan (Γ - Γ) doğrudan bant aralığı değerleri B=Mg'den B=Cd'ye doğru gittikçe azalmaktadır. Bu durum GeZn_2O_4 ve GeCd_2O_4 bileşiklerinin kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden görüldüğü üzere üst valans bantlarındaki *p-d* bantlarının hibritleşmesine dayandırılabilir. Diğer taraftan GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan ve diğer teorik çalışmadan [17] elde edilen hem doğrudan hem de dolaylı bant aralığı değerleri incelendiğinde, bu değerlerin B atomunun yer değiştirmesine bağlı olarak $E_g(\text{B}=\text{Mg}) > E_g(\text{B}=\text{Zn}) > E_g(\text{B}=\text{Cd})$ şeklinde sıralandığı Çizelge 4.3'den açıkça görülmektedir.

GeMg_2O_4 bileşiği için Şekil 4.3'deki kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrilerinden Fermi seviyesinin altındaki -7,78 eV ile -6,51 eV aralığındaki yapıyı ağırlıklı olarak Ge-s ve O-p durumu sağlarken küçüğe olsa Ge-p ve Mg-p orbitallerine ait elektronlardan da katkı geldiği görülmektedir. GeMg_2O_4 bileşiği için üst valans bantları (-4,85 eV ile 0 eV arasında) genelde O-p durumlarından oluşmaktadır. B=Mg yerine Zn ve Cd atomlarının yerleştiği durumlarda ise üst valans bantlarına Zn-3d ve Cd-4d elektronlarının katkıları ortaya çıkmaktadır. Bunun sonucu olarak GeMg_2O_4 için valans bant genişliği -4,85 eV iken GeZn_2O_4 ve GeCd_2O_4 için sırasıyla -6,35 eV ile -8,51 eV'a kadar genişlemektedir. GeMg_2O_4 için Fermi enerjisinin

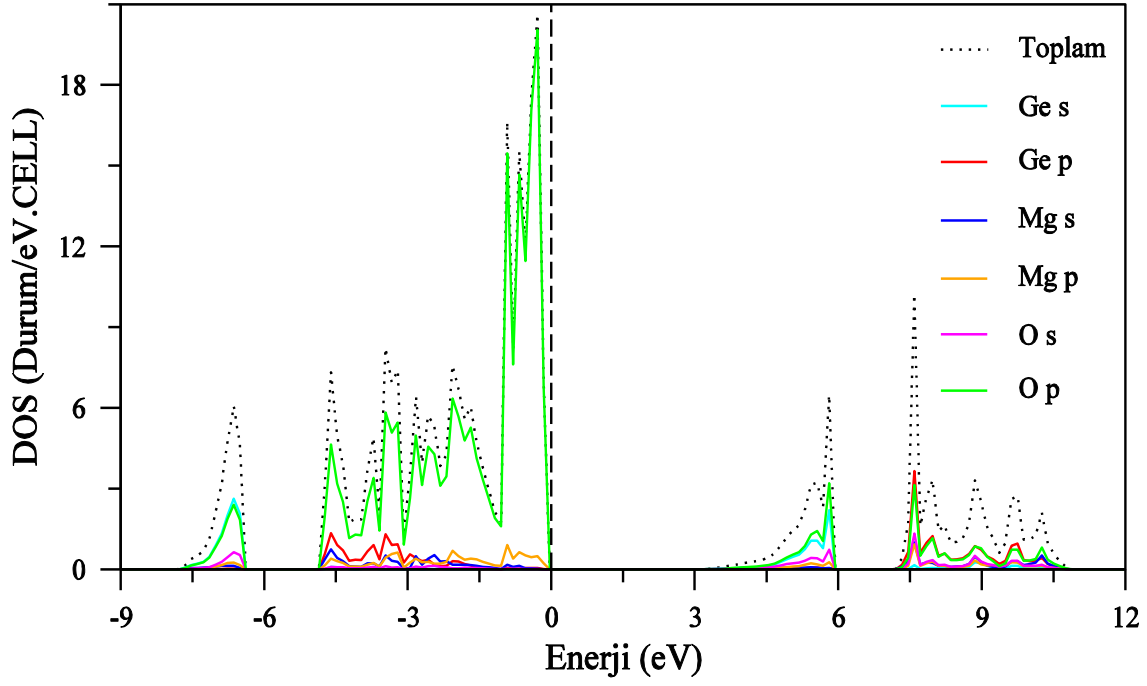
üzerinde yaklaşık 3,14 ile 5,81 eV arasındaki tepeyi ağırlıklı olarak Ge-s ve O-p durumu sağlarken küçükte olsa O-s ve Mg-p orbitallerine ait elektronlardan da katkı geldiği görülmektedir. Ayrıca yaklaşık 7,2 eV civarındaki tepeye en büyük katkı Ge-p, O-s ve O-p orbitallerine ait elektronlardan kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.3. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan doğrudan (Γ - Γ , L-L, X-X, K-K ve W-W) ve dolaylı (Γ -L, Γ -X, Γ -K ve Γ -W) bant aralıkları. Bütün enerjiler eV cinsindendir.

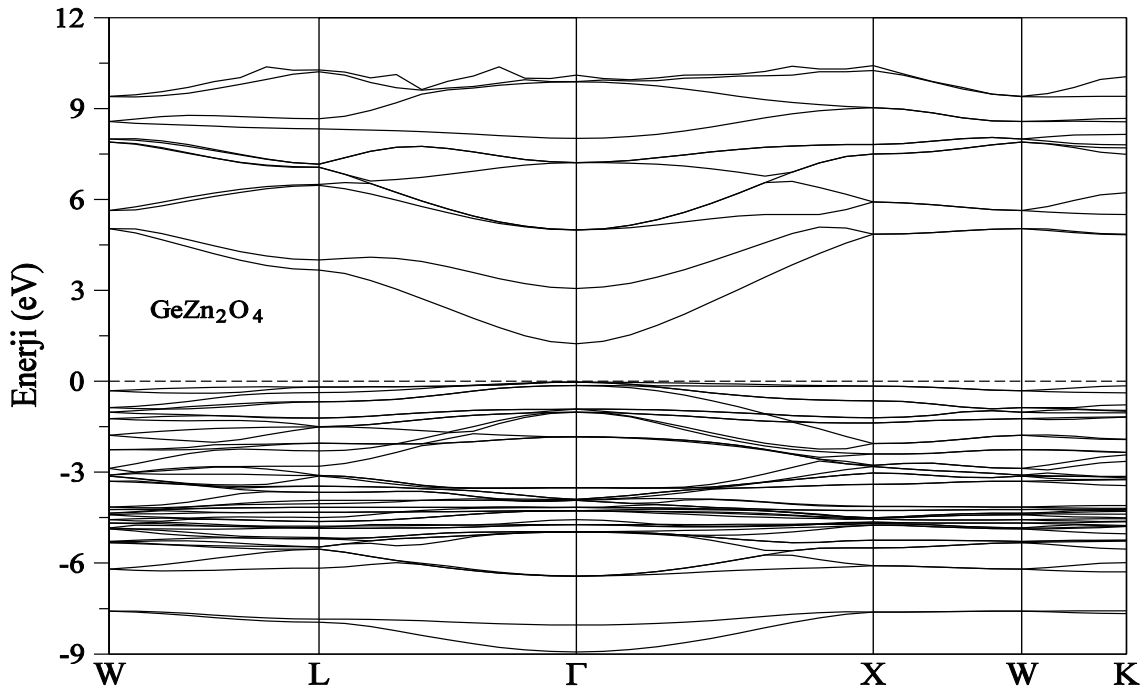
Bileşikler	Referanslar	$\Gamma - \Gamma$	L-L	X-X	K-K	W-W	$\Gamma - L$	$\Gamma - X$	$\Gamma - K$	$\Gamma - W$
GeMg_2O_4	Bu çalışma	3,13	5,19	6,15	6,00	6,29	5,08	5,89	5,82	5,98
	[17-LDA]	3,81	6,02	6,99	6,89	7,24	5,91	6,75	6,72	6,87
	[31-GGA]	3,17	6,38	5,38	6,30	-	5,26	6,18	6,15	-
	[31-mBJ]	6,17	9,46	8,38	9,42	-	8,32	9,31	9,32	-
	[41-mBJ]	5,8	-	-	-	-	-	-	-	-
GeZn_2O_4	Bu çalışma	1,28	3,89	5,07	4,99	5,36	3,72	4,89	4,92	5,12
	[17-LDA]	1,91	4,57	5,73	5,73	6,21	4,33	5,52	5,54	5,84
	[34-mBJ]	3,9	-	-	-	-	-	-	-	-
GeCd_2O_4	Bu çalışma	0,47	3,06	4,10	4,04	4,30	2,89	3,91	3,91	4,00
	[17-LDA]	0,82	3,48	4,36	4,35	4,59	3,14	4,11	4,09	4,19
	[41-mBJ]	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-



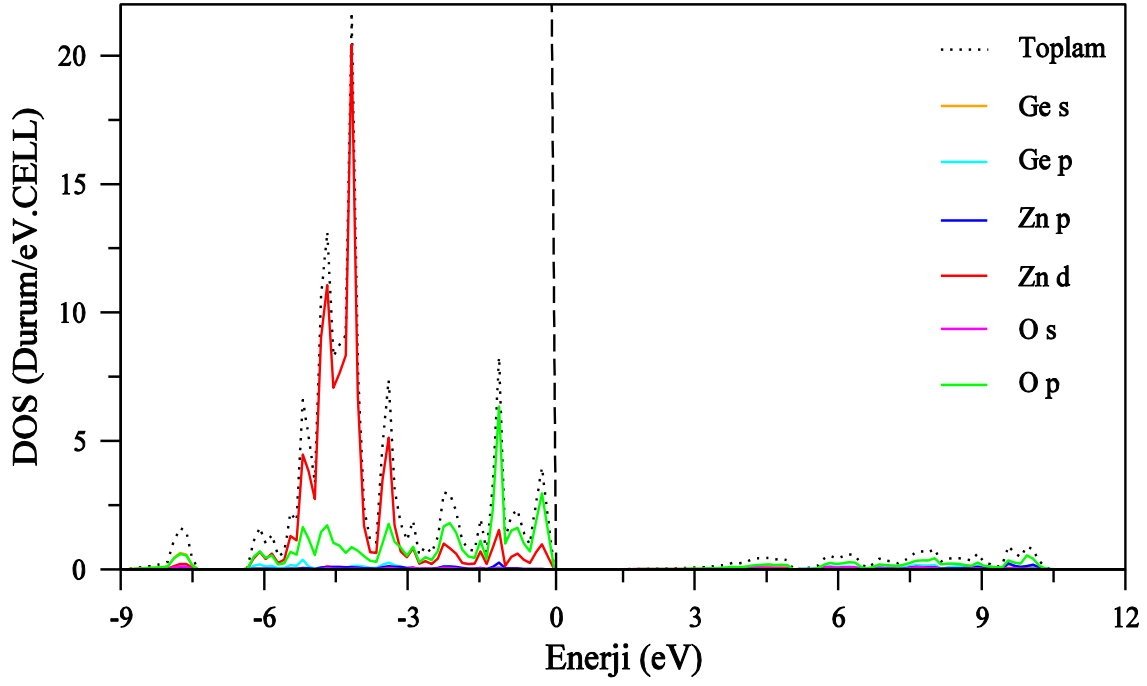
Şekil 4.2. GeMg_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı



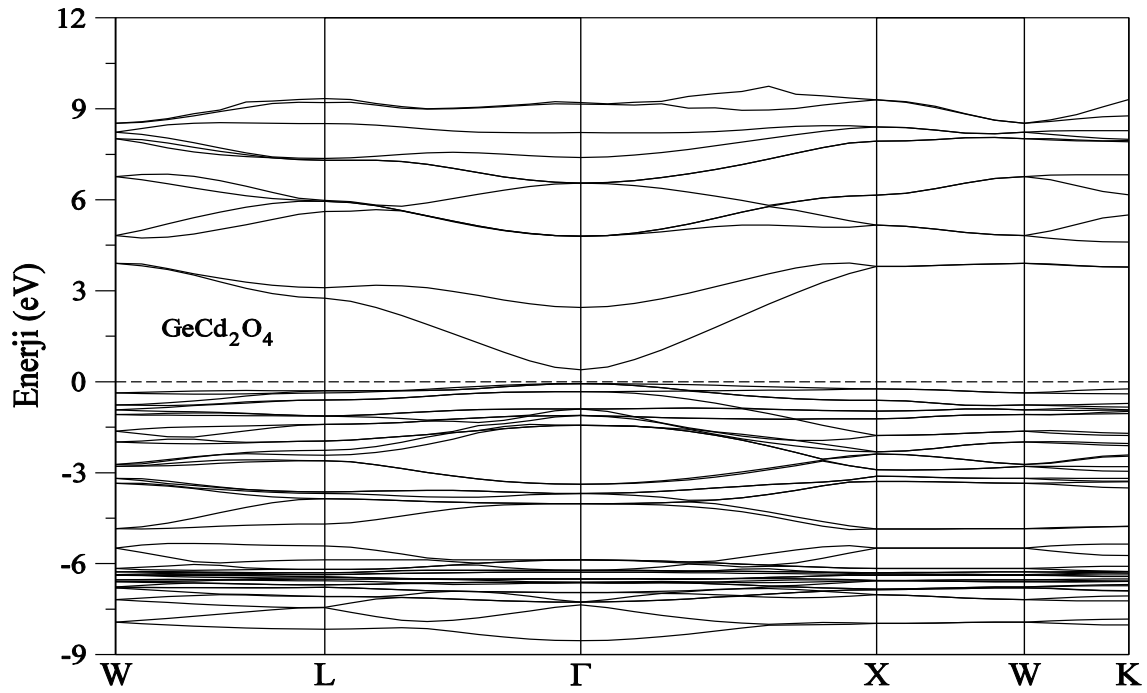
Şekil 4.3. GeMg_2O_4 bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri



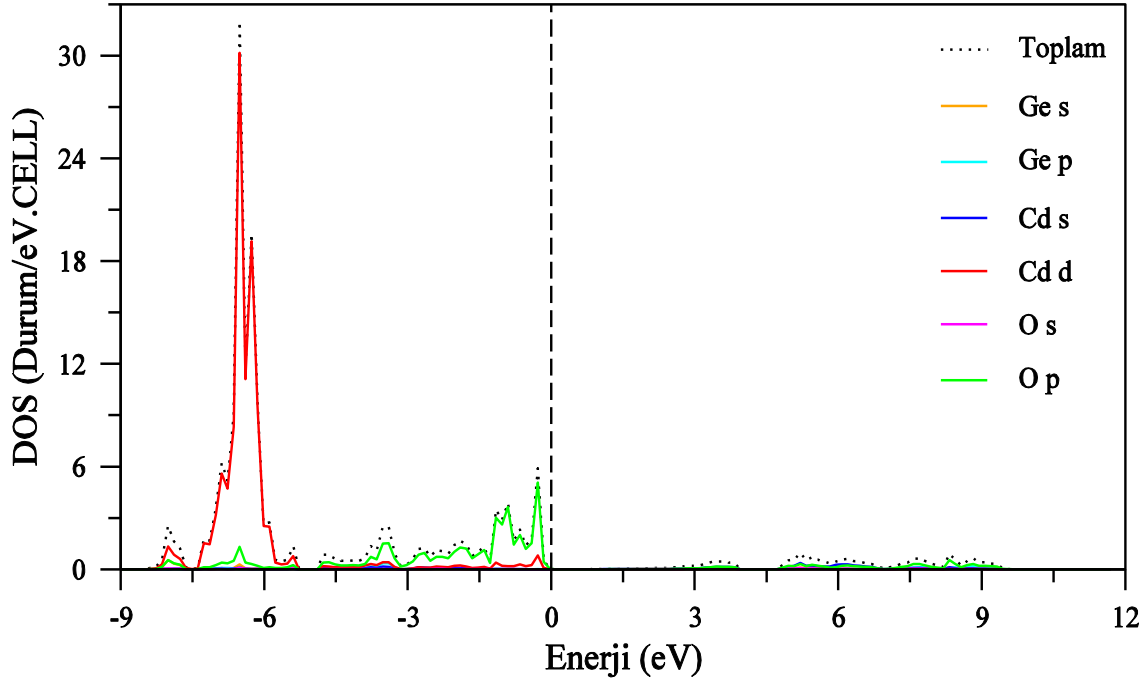
Şekil 4.4. GeZn_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı



Şekil 4.5. GeZn_2O_4 bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.6. GeCd_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı



Şekil 4.7. GeCd_2O_4 bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri

4.1.3. Elastik özellikler

Katıların elastik sabitleri, bir kristalin mekaniksel ve dinamiksel davranışları arasında bağlantı kurar ve katıdaki doğal kuvvetler hakkında önemli bilgiler verir. Ayrıca malzemenin sertlik ve kararlılığı hakkında da bilgi verir ve elastik sabitlerin teorik ve deneysel değerlerinin karşılaştırılması kullandığımız potansiyelin güvenilirliğinin testi için önemlidir. Bu yüzden hesaplanan elastik sabitlerinin doğruluğu mevcut metodun kalitesi için de bir kriterdir. Bir kübik sistemin üç bağımsız elastik sabiti vardır (C_{11} , C_{12} ve C_{44}).

GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan Bulk modülleri (B), Shear modülleri (G), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) polikristal elastik modülleri Çizelge 4.4; ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}), Young modülleri (E), elastik anizotropi faktörleri (A) ve Poisson oranları (ν) Çizelge 4.5’de verildi ve daha önce yapılan teorik ve deneysel çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırıldı. Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar ile daha önce yapılan çalışmalar arasında iyi bir uyum vardır.

GeMg_2O_4 bileşiği için hesaplanan Bulk modülleri (B) ve Shear modülleri (G) literatürde var olan deneysel çalışma ile karşılaştırıldığında sırasıyla % 5,08 ve % 10,65 hata ile elde edildi [68]. Diğer taraftan GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan Bulk modülleri (B),

Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) polikristal elastik modülleri ve Shear modülleri (G); Bouhemadou tarafından yapılan teorik bir çalışmada rapor edilen verilerden sırasıyla GeMg_2O_4 için yaklaşık % 5,61; % 16,78; % 11,39 ve % 14,11'lik, GeZn_2O_4 için yaklaşık % 21,65; % 12,1; % 5,03 ve % 3,67'lik, GeCd_2O_4 için yaklaşık % 19,57; % 23,25; % 11,58 ve % 17,42'lik sapma gösterdi [17-LDA].

Ayrıca Pugh [137] tarafından önerilen ve en yaygın olarak kullanılan ampirik kriter olan Bulk modüllerinin (B) Shear modüllerine (G) oranları (B/G) GeB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşikleri için Çizelge 4.4'de verildi. Bu kritere göre malzemenin B/G oranı 1,75'ten büyükse malzeme sünek davranış gösterir iken, B/G oranı 1,75'ten küçükse malzeme kırılğan davranış gösterir. Çizelge 4.4 göz önüne alındığında şu sonuçlar çıkarılır; GeMg_2O_4 bileşiğinin B/G oranları kritik değer olan 1,75'ten küçüktür ki bu malzemenin kırılğan olduğunu belirtir. Diğer taraftan GeZn_2O_4 ve GeCd_2O_4 bileşiklerinin B/G oranları ise kritik değer olan 1,75'ten daha büyük olduğu için bu malzemelerin sünek olduğunu gösterir. Sonuç olarak elde edilen B/G oranları mevcut teorik ve deneysel sonuçlar ile oldukça uyumludur [17, 50, 68].

Kübik bir kristalin mekaniksel olarak kararlı olabilmesi için, ikinci dereceden elastik sabitlerinin Bölüm 3'de Eş. 3.12 ile verilen Born kararlılık kriterlerini sağlaması gerekir [131]. Bu kararlılık kriterleri göz önüne alındığında GeB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşiklerinin mekaniksel olarak kararlı olduğu sonucuna varıldı. GeMg_2O_4 bileşiği için hesaplanan ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}) sırasıyla % 3,79; % 6,71 ve % 17,45 hata ile deneysel değerden [68] sapma gösterirken, teorik bir çalışma olan Ref. 50 ile karşılaştırıldığında ise % 3,73; % 6,39 ve % 17,17 hata ile bulundu [50]. Öte yandan GeB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşikleri için elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}) ve Young modülü (E) değerleri LDA metot kullanılarak yapılan diğer teorik çalışma ile kıyaslandığında ise sırasıyla GeMg_2O_4 için % 4,68; % 7,18; % 27,27 ve % 10,27'lik, GeZn_2O_4 için % 22,17; % 20,75; % 27,83 ve % 0,03'lük ve GeCd_2O_4 için % 21,86; % 17,74; % 61,04 ve % 12,54'lük sapma ile hesaplandı [17-LDA].

Young modülü (E), sertliğin bir ölçüsüdür ve E değeri ne kadar büyükse, malzeme o kadar serttir. Bu malzemeler için hesaplanan Young modülü değerlerine göre, sertlik sıralaması $\text{GeMg}_2\text{O}_4 > \text{GeZn}_2\text{O}_4 > \text{GeCd}_2\text{O}_4$ şeklindedir. Poisson oranının (ν) değeri kovalent malzemeler için 0,1'e yakın, iyonik malzemeler için ise 0,25'e yakındır. Bu yüzden

GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin iyonik karakterde olduğu Çizelge 4.5’deki Poisson oranlarından (0,21-0,30) görülmektedir. Anizotropi faktörü (A) ise elastik anizotropi derecesinin bir ölçüsüdür. Madde elastik olarak izotropik ise anizotropi faktörünün değeri 1 (bir), değilse birden farklı olur. İncelenen bileşiklerin tümü anizotropiktir ve elastik anizotropi faktörü (A) göz önüne alındığında, $A(\text{GeZn}_2\text{O}_4) > A(\text{GeCd}_2\text{O}_4) > A(\text{GeMg}_2\text{O}_4)$ şeklinde sıralama gösterir. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan Young modülleri (E), Poisson oranları (ν) ve elastik anizotropi faktörlerinin (A) değerleri ile önceki teorik ve deneysel çalışmaların sonuçları uyumludur [17, 50, 68].

Çizelge 4.4. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan Bulk modülleri (B), Shear modülleri (G), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) polikristal elastik modülleri (GPa), Bulk modüllerinin Shear modüllerine oranı (B/G)

Bileşikler	Referanslar	B (GPa)	G_V (GPa)	G_R (GPa)	G (GPa)	B/G
GeMg_2O_4	Bu çalışma	169,91	124,25	116,96	120,61	1,41
	[17-LDA]	180	106,4	105	105,7	1,70
	[50]	179	-	-	110	1,63
	[68-Deneysel]	179	-	-	109	1,64
GeZn_2O_4	Bu çalışma	165,31	89,68	72,65	81,17	2,04
	[17-LDA]	211	80	76,5	78,3	2,70
GeCd_2O_4	Bu çalışma	143,17	67,54	60,92	64,23	2,23
	[17-LDA]	178	54,8	54,6	54,7	3,25

Çizelge 4.5. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}) (GPa), Young modülleri (E), elastik anizotropi faktörleri (A) ve Poisson oranları (ν)

Bileşikler	Referanslar	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	E (GPa)	A	ν
GeMg_2O_4	Bu çalışma	288,82	110,46	147,63	292,55	1,6554	0,213
	[17-LDA]	303	119	116	265,3	1,2609	0,255
	[50]	300	118	126	-	1,3846	-
	[68-Deneysel]	300,2	118,4	125,7	-	1,3828	-
GeZn_2O_4	Bu çalışma	226,49	134,72	118,88	208,97	2,5908	0,2893
	[17-LDA]	291	170	93	208,9	1,5372	0,3345
GeCd_2O_4	Bu çalışma	200,83	114,34	83,74	167,57	1,9364	0,3049
	[17-LDA]	257	139	52	148,9	0,8814	0,361

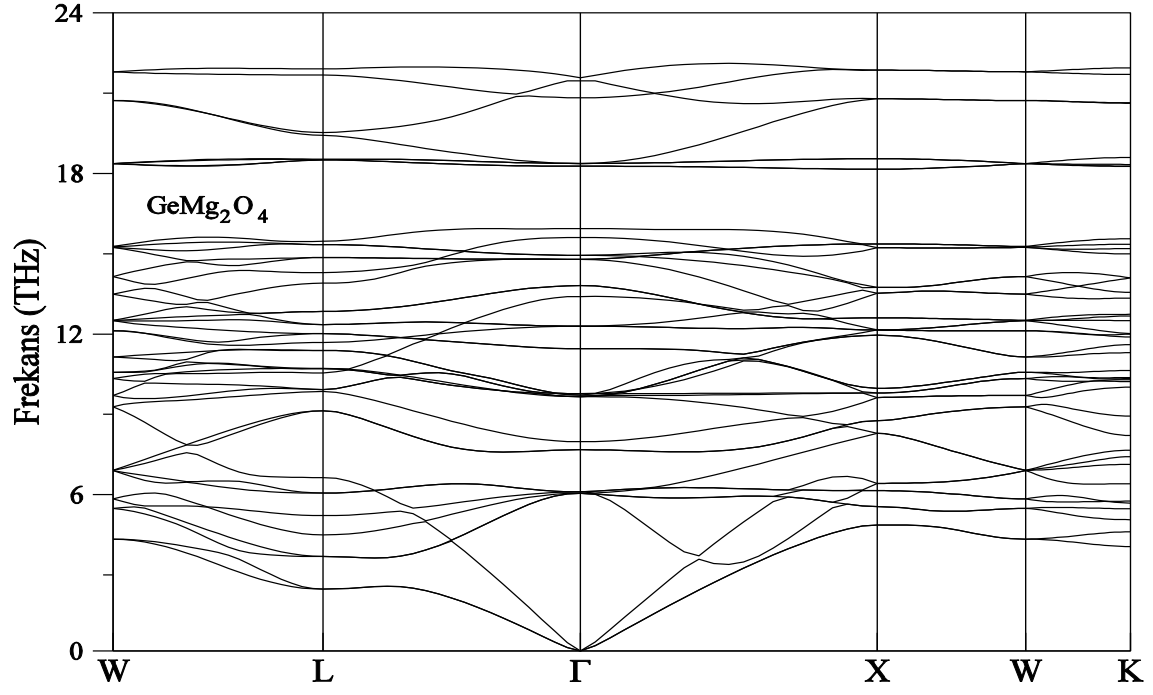
4.1.4. Titreşim özellikleri

GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin fonon frekansları hesaplarak fonon dispersiyon eğrileri elde edildi ve birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verildi. Simetri analizine göre GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri, 3 tanesi akustik 39 tanesi optik olmak üzere toplam 42 tane fonon moduna sahiptir. Fonon dispersiyon eğrilerinde negatif frekans değerleri olmaması bu bileşiklerin dinamik olarak kararlı olduğunu gösterir.

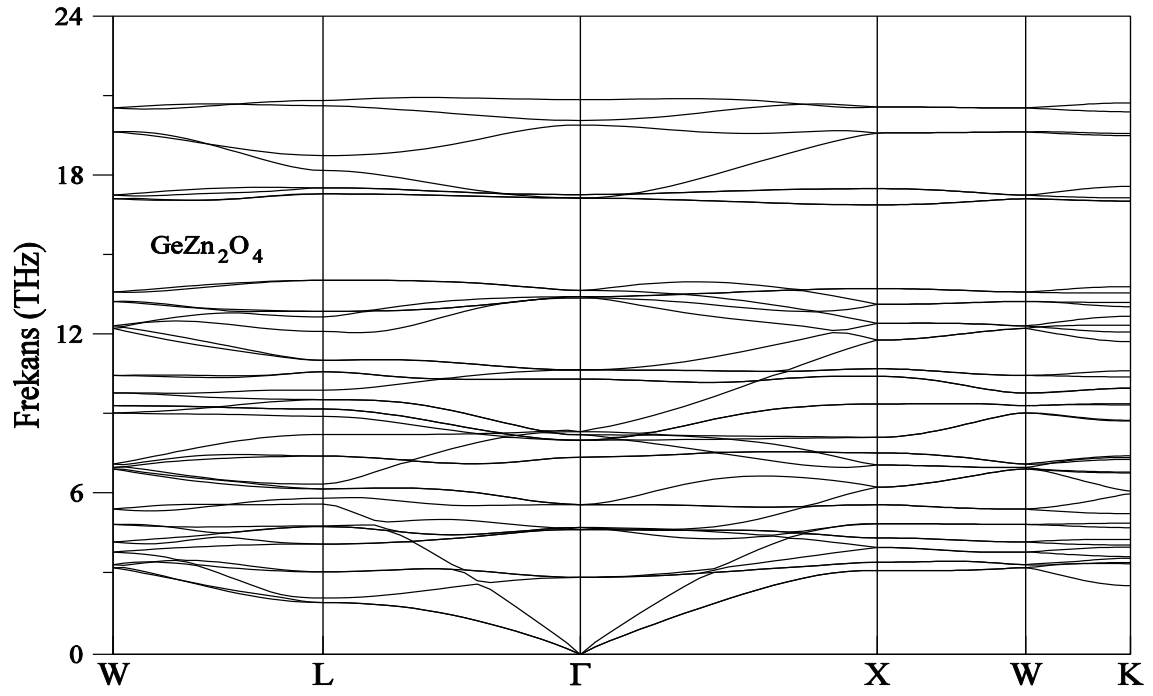
Metalik olmayan kristallerde, etkin iyonik yükler, infrared bölgede aktif olan modları boyuna optik (LO) ve enine optik (TO) bileşenlere ayırır. Brillouin bölgesinin merkezinde $k=0$ daki dalga vektörü Γ noktasında LO ve TO bileşenlerine ayrılmadan önce bütün indirgenemez gösterimler TO olarak bulunur [146]. Süper hücre kristalin simetrisini azaltmazsa, indirgenemez gösterim kristalin nokta grubunun terimiyle verilir. Bundan dolayı kübik spinel yapıdaki GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için $k=0$ da Γ noktasındaki fononların titreşim modları $Fd-3m$ (#227) nokta grubunun indirgenemez gösterimiyle sınıflandırılır. Grup teorisine göre bu nokta gruplarının modlarının simetrisi,

$$\Gamma = A_{1g} + 2A_{2u} + E_g + 2E_u + T_{1g} + 4T_{1u} + 2T_{2u} + 3T_{2g} \quad (4.1)$$

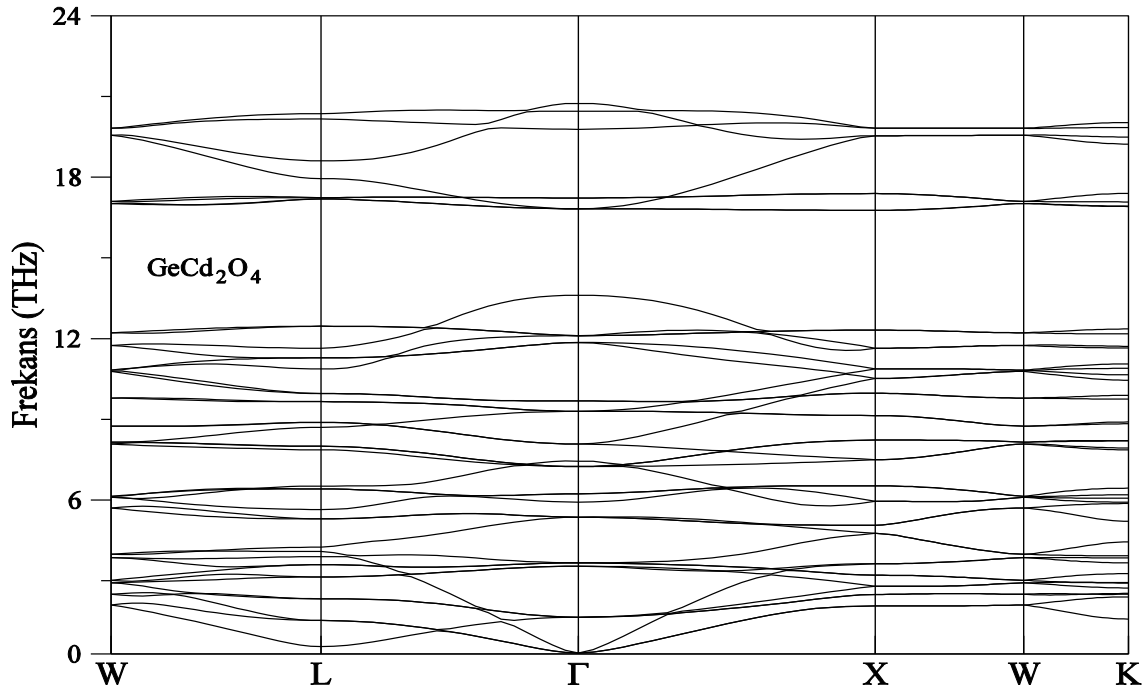
olarak verilmektedir [84]. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için Γ noktasında hesaplanan titreşim modlarının frekansları ve simetrisi Çizelge 4.6'da verildi ve daha önce yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırıldı. Γ noktasında T_{1u} modları infrared aktif, A_{1g} , E_g ve T_{2g} modları raman aktif ve A_{2u} , E_u , T_{2u} ve T_{1g} inaktif modlardır. GeMg_2O_4 için Γ noktasında optik fonon frekanslarının hesaplanan değerleri 1986 yılında Guyot ve diğerleri [85] tarafından Raman spektroskopisi kullanılarak yapılan deneysel çalışmada elde edilen sonuçlar ile karşılaştırıldığında, GeMg_2O_4 için T_{2g} ve A_{1g} modlarının değeri deneysel değerlerden sırasıyla % 8,46 ve % 7,44 ile sapma gösterir. Ayrıca GeMg_2O_4 için T_{1u} , T_{2g} , E_g ve A_{1g} modlarının hesaplanan değerleri bir diğer deneysel çalışmadan sırasıyla yaklaşık % 5,55-0,82-5,07-7,67; % 4,51-5,19-8,46; % 4,35 ve % 7,44 hata ile bulundu [75]. GeMg_2O_4 için hesapladığımız fonon frekansları deneysel değerlerle oldukça uyumlu iken, GeZn_2O_4 ve GeCd_2O_4 bileşiklerinin fonon frekansları ile ilgili literatürde herhangi bir çalışma olmadığı için karşılaştırma yapılamadı.



Şekil 4.8. GeMg_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri



Şekil 4.9. GeZn_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri



Şekil 4.10. GeCd_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri

Çizelge 4.6. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için Γ noktasında hesaplanan titreşim modlarının frekansları (THz)

Simetri	Aktiflik	GeMg_2O_4			GeZn_2O_4	GeCd_2O_4
		Bu çalışma	Deneyssel [75]	Deneyssel [85]		
T_{2u}	-	6,053	-	-	2,807	1,641
E_u	-	9,716	-	-	4,690	3,535
T_{1u}	Infrared	7,678	8,13	-	4,614	3,658
A_{2u}	-	15,944	-	-	8,310	5,919
T_{1u}	Infrared	11,455	11,55	-	7,348	6,228
T_{1g}	-	9,661	-	-	7,987	7,240
T_{2g}	Raman	6,102	6,39	-	5,557	5,360
E_g	Raman	9,775	10,22	-	8,190	8,074
T_{2u}	-	12,294	-	-	10,642	9,293
E_u	-	14,943	-	-	13,649	11,855
T_{1u}	Infrared	13,811	14,55	-	10,297	9,678
T_{2g}	Raman	14,790	15,60	-	13,409	12,106
T_{2g}	Raman	18,371	20,07	20,07	17,135	16,826
T_{1u}	Infrared	18,272	19,79	-	17,263	17,230
A_{2u}	-	20,826	-	-	20,064	19,783
A_{1g}	Raman	21,575	23,31	23,31	20,852	20,451

4.1.5. Termodinamik özellikler

Termodinamik özellikler kapsamında GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin hacim-basınç eğrisi, örgü ve içyapı sabitlerinin, enerji bant aralıklarının ve elastik modüllerinin basınç ile değişimi araştırıldı. Bunun yanı sıra Debye sıcaklıkları, yoğunluk ve ses hızlarının değerleri hesaplandı. Son olarak entropi ve ısı sığasının sıcaklıkla değişimi incelendi.

Örgü ve içyapı sabitlerinin basınçla değişimi

Basınç varlığında, GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin örgü ve içyapı sabitlerinin nasıl değiştiğini incelemek için, 0 ile 30 GPa aralığında 5 GPa artış ile birim hücrenin kararlı durumdaki geometrileri hesaplandı. İncelenen bileşiklerin çeşitli basınç değerlerine karşılık gelen örgü ve içyapı sabitlerindeki değişimler sırasıyla Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 ile verildi. a_0 - P grafiğinden görüldüğü üzere sabit sıcaklıkta basınç arttığında, tüm bileşikler için örgü sabitlerinin değeri azalmaktadır.

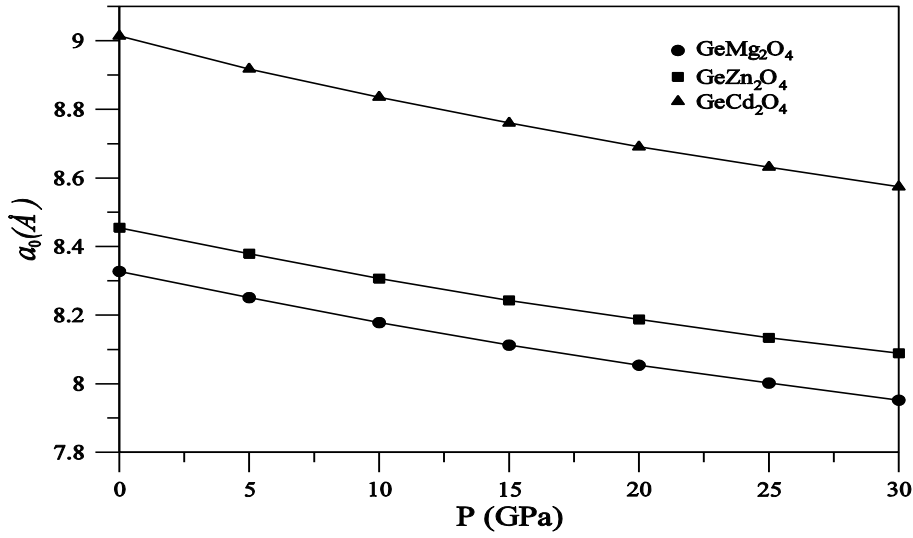
Diğer taraftan u - P eğrisinden açıkça görüldüğü üzere bu bileşiklerin tümü,

$$u(P) = u(0) + \alpha P + \beta P^2 \quad (4.2)$$

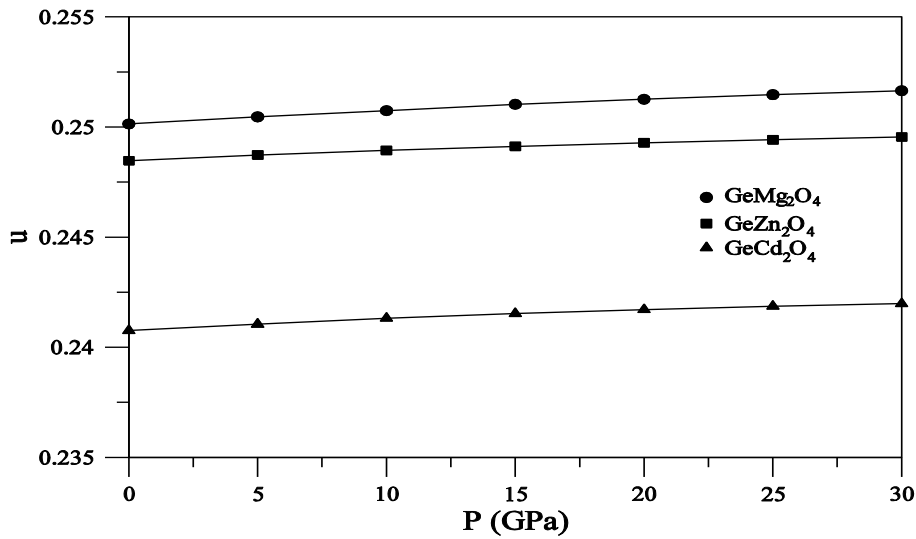
ile verilen kuadratik fonksiyona iyi bir biçimde uyum gösterir. Katı cisimler için bu eğri kuadratik en küçük kareler metodunu tanımlar. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin içyapı (u) sabitleri için hesaplanan lineer (α) ve kuadratik (β) basınç katsayılarının değerleri Çizelge 4.7’de verildi. Yapısal sabitlerin basınca karşı elde edilen eğrilerinden, tüm bileşiklerin basınç altında aynı şekilde davranış gösterdiği sonucuna varıldı. Ayrıca bu spinel bileşikler için u ’ya karşı P ’deki eğimin belirgin olması, incelenen bileşiklerin basınç altında $u=0.25$ ile karakterize edilen daha ideal bir yapıya yaklaşmaya çalıştığını gösterir. Yapısal sabitlerin basınç bağımlılığı için elde edilen sonuçlar Bouhemadou tarafından yapılan teorik çalışmada rapor edilen veriler ile uyumludur [17].

Çizelge 4.7. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin içyapı (u) sabitleri için hesaplanan lineer ve kuadratik basınç katsayıları: $u(P) = u(0) + \alpha P + \beta P^2$

Bileşikler	Referanslar	$u(0)$	α (10^{-5} GPa^{-1})	β (10^{-7} GPa^{-2})
GeMg_2O_4	Bu çalışma	0,25014	6,686	-5,482
GeZn_2O_4	Bu çalışma	0,24847	5,144	-5,25
GeCd_2O_4	Bu çalışma	0,24076	6,221	-7,227



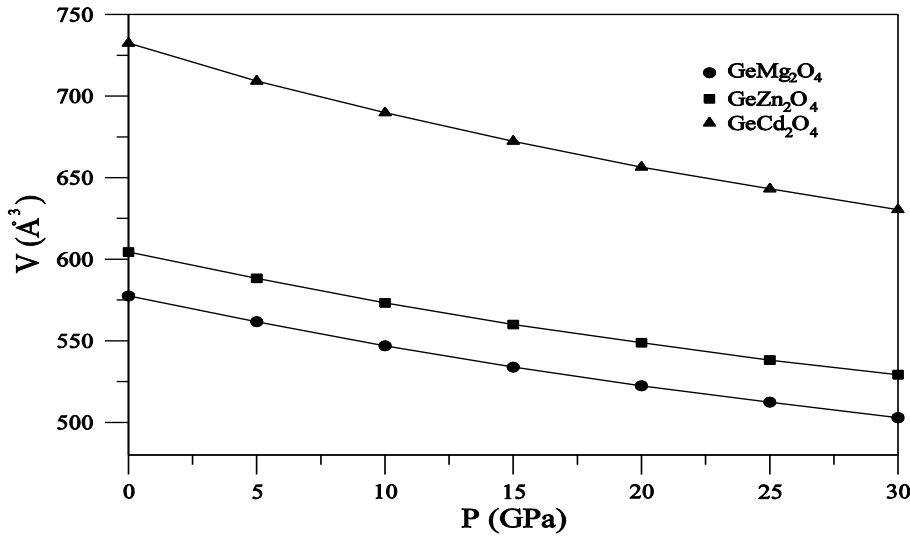
Şekil 4.11. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için örgü sabitlerinin basınç altındaki değişimi



Şekil 4.12. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için içyapı sabitlerinin basınç altındaki değişimi

Hacmin basınçla değişimi

GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için sabit sıcaklıkta uygulanan çeşitli basınç değerlerine karşılık gelen hacim değerlerindeki değişim Şekil 4.13’de verildi. Şekilden görüldüğü üzere sabit sıcaklıkta basınç arttırıldığında, tüm bileşikler için beklenildiği gibi hacimde azalma meydana gelmektedir. Elde edilen sonuçlar daha önceki teorik çalışma ile uyumludur [17].



Şekil 4.13. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hacmin basınçla değişimi

Ses hızları, yoğunluklar ve Debye sıcaklıklarının hesaplanması

GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan boyuna (v_l), enine (v_t) ve ortalama (v_m) ses hızları Çizelge 4.8’de verildi. Bu bileşikler için hesaplanan boyuna (v_l), enine (v_t) ve ortalama (v_m) ses hızları teorik değer [17] ile karşılaştırıldığında; GeMg_2O_4 için sırasıyla % 3,95, % 9,44 ve % 8,9’luk; GeZn_2O_4 için sırasıyla % 3,49, % 6,56 ve % 5,96’lık; GeCd_2O_4 için sırasıyla % 0,71, % 12,78 ve % 11,96’lık hata ile bulundu. Bu farklar hesaplamada kullanılan yaklaşım metodlarından kaynaklanır. Ayrıca GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan yoğunluk (ρ) ve Debye sıcaklığı (θ_D) değerleri Çizelge 4.8’de sunuldu ve bu değerler teorik değerlerle [17, 31] uyumlu olduğu görülmektedir. Debye sıcaklığı (θ_D) incelenen üç bileşik için $\theta_D(\text{GeMg}_2\text{O}_4) > \theta_D(\text{GeZn}_2\text{O}_4) > \theta_D(\text{GeCd}_2\text{O}_4)$ şeklinde sıralama gösterir.

Çizelge 4.8. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan yoğunluklar (ρ), boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları ve Debye sıcaklıkları (θ_D)

Bileşikler	Referanslar	ρ (g/cm ³)	v_l (m/s)	v_t (m/s)	v_m (m/s)	θ_D (K)
GeMg_2O_4	Bu çalışma	4,261	8812	5322	5883	804,6
	[17-LDA]	4,47	8477	4863	5402	623
	[31-GGA]	-	-	-	-	1015
GeZn_2O_4	Bu çalışma	5,877	6825	3718	4147	558,5
	[17-LDA]	6,43	6595	3489	3914	451
GeCd_2O_4	Bu çalışma	6,555	5913	3133	3502	442,2
	[17-LDA]	7,08	5955	2778	3128	337

Enerji bant aralığının basınçla değişimi

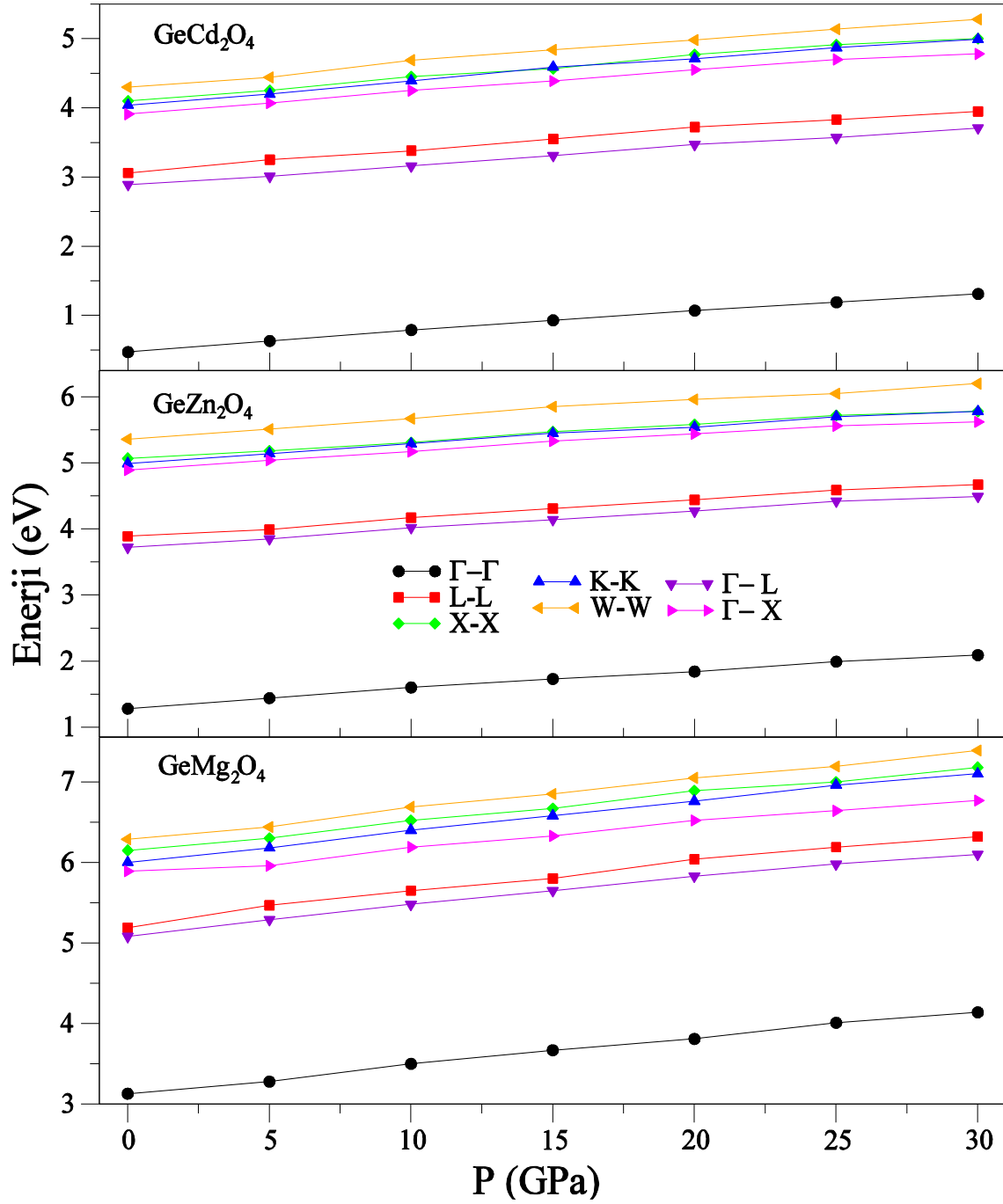
GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için doğrudan ve dolaylı enerji bant aralıklarının basınç altındaki değişimleri basınç değerleri, 0'dan başlatılarak 30 GPa'a kadar 5 GPa aralıklarla arttırılarak incelendi. Hem doğrudan (Γ - Γ , L-L, X-X, K-K ve W-W) hem de bazı dolaylı (Γ -L ve Γ -X) bant aralıklarının basınç altındaki değişimi Şekil 4.14 ile verildi. Basınç altında elde edilen elektronik bant yapı grafiklerinden valans bantlarının aşağıya doğru, iletkenlik bantlarının ise yukarı doğru kaydığı görüldü. Ancak bantların genel görünüşünde bir değişiklik gözlenmedi. Bir yarıiletkene basınç uygulandığı zaman genellikle enerji bant aralığında artma meydana gelmesi beklenir. Enerji bant aralığının büyüklüğü üzerine basıncın etkisini incelemek için seçilen simetri noktalarında bant enerjileri basıncın bir fonksiyonu olarak Eş. 4.3'deki gibi yazılabilir. Hesaplanan bütün bant aralıkları,

$$E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + \beta P^2 \quad (4.3)$$

şeklinde verilen kuadratik fonksiyon ile iyi bir biçimde uyumludur. Burada E_g eV cinsinden enerji bant aralığı değeri, P GPa cinsinden basınç, α ve β ise sırasıyla birinci ve ikinci dereceden basınç katsayılarıdır. Birinci ve ikinci dereceden basınç katsayıları, teknolojik aygıtların uygulama alanları ve temel araştırmalar için önemli bir niceliktir. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin (Γ - Γ , L-L, X-X, Γ -L ve Γ -X) bant aralıkları için hesaplanan birinci ve ikinci dereceden basınç katsayıları diğer teorik çalışmada bulunan değerler ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.9'da verildi. Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar ile daha önce yapılan teorik çalışma oldukça uyumludur [17].

Çizelge 4.9. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin (Γ - Γ , L-L, X-X, Γ -L ve Γ -X) bant aralıkları için hesaplanan birinci ve ikinci dereceden basınç katsayıları: $E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + \beta P^2$. (α ; $\text{meV} \cdot (\text{GPa})^{-1}$ ve β ise $\text{meV} \cdot (10 \text{ GPa})^{-2}$ cinsindendir).

Bileşikler	Referanslar	$\Gamma - \Gamma$		L-L		X-X		$\Gamma - L$		$\Gamma - X$	
		α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
GeMg_2O_4	Bu çalışma	38,52	-15,1	49,57	-39,4	39,91	-17,5	43,13	-29,8	32,89	-11,3
	[17]	42,84	-24,40	44,26	-35,57	40,07	-24,58	41,68	-35,02	35,39	-23,02
GeZn_2O_4	Bu çalışma	32,85	-19,5	30,39	-13,3	29,39	-18,4	30,76	-15,3	32,61	-26,1
	[17]	29,74	-16,57	29,92	-17,16	28,37	-18,98	29,24	-17,06	27,26	-18,69
GeCd_2O_4	Bu çalışma	33,60	-18,8	36,30	-21,7	37,11	-21,8	33,16	-19,4	36,03	-21,6
	[17]	31,40	-20,51	33,87	-22,33	36,76	-26,61	32,56	-22,19	34,80	-25,95



Şekil 4.14. GeB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşikleri için doğrudan (Γ - Γ , L - L , X - X , K - K ve W - W) ve bazı dolaylı (Γ - L ve Γ - X) bant aralıklarının basınç altındaki değişimi

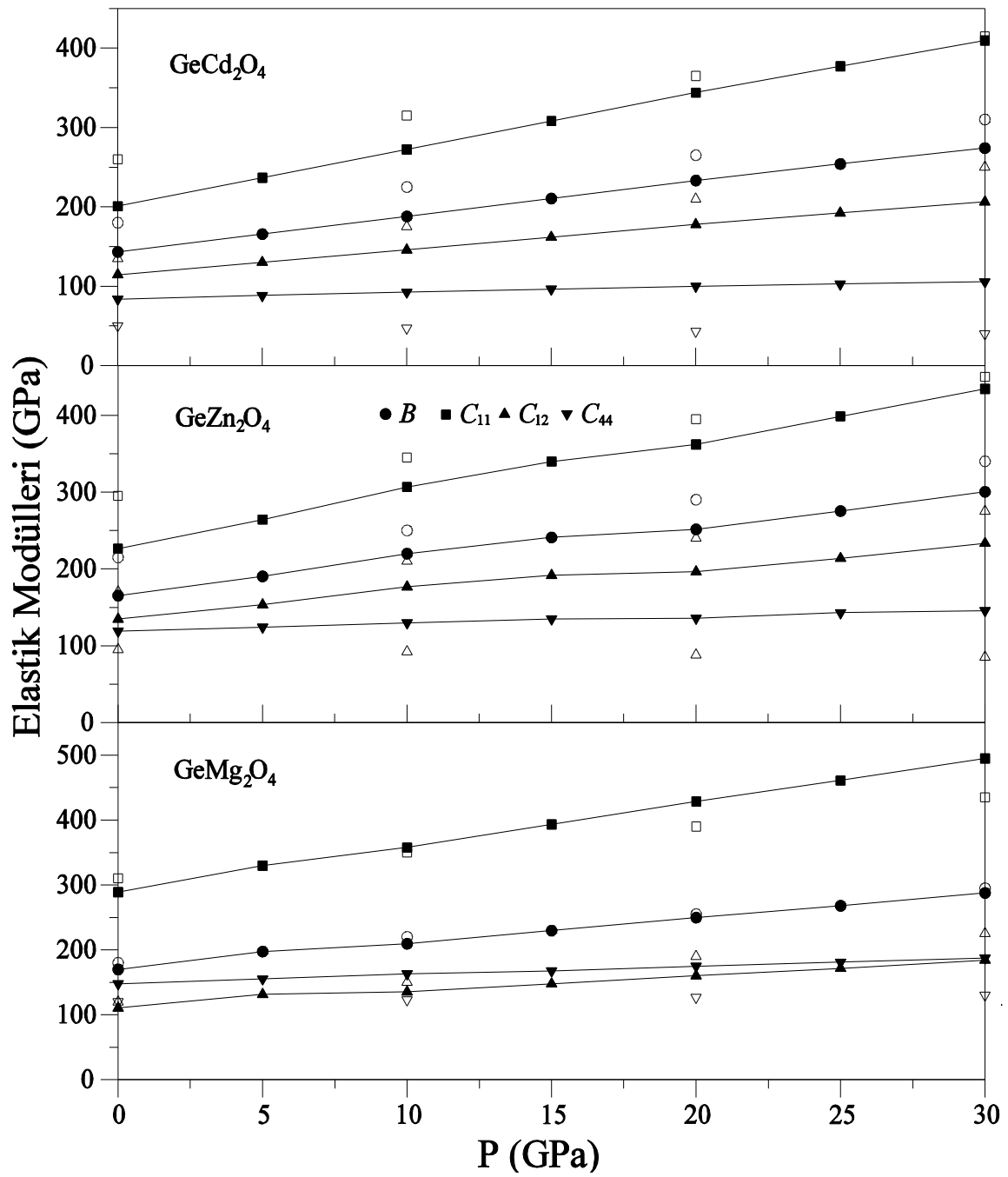
Elastik modüllerinin basınçla değişimi

GeB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşikleri için basınç 0'dan 30 GPa'a kadar 5 GPa aralıklarla artırılarak farklı basınç değerlerine karşılık gelen elastik modüllerinin (C_{11} , C_{12} , C_{44} ve B), değişimi incelendi. Elastik modüllerinin (C_{11} , C_{12} , C_{44} ve B) basınç altındaki değişimi Şekil 4.15'de teorik çalışmada bulunan değerler ile birlikte verildi [17]. Ayrıca incelenen bu

bileşiklerinin elastik modülleri (C_{11} , C_{12} , C_{44} ve B) için hesaplanan basınç türevleri de Çizelge 4.10'da rapor edildi. Çizelge 4.10'dan açıkça görüldüğü üzere C_{11} , C_{12} ve B 'nin basınç altındaki değişimi C_{44} göre daha fazladır. C_{11} boyuna oluşan bir esnekliği temsil eder. Boyuna bir zorlanma şekli değiştirmeksizin hacimde bir değişmeye neden olur. Hacim değişimi de basınç ve sıcaklık ile doğrudan ilişkilidir. Basınç altında hacim azalır, sıcaklık altında ise artar. Dolayısı ile C_{11} 'nin basınç ile değişimi diğerlerine göre daha fazla olur. Öte yandan kaymaları ifade eden C_{12} ve C_{44} şekil esnekliği ile ilgilidir. Enine bir zorlanma veya kayma, hacimde bir değişme yaratmaksızın bir deformasyona neden olur. Bu nedenle C_{12} ve C_{44} , C_{11} 'e göre sıcaklık ve basınca daha az duyarlıdır.

Çizelge 4.10. GeB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşiklerinin elastik modülleri için hesaplanan basınç türevleri

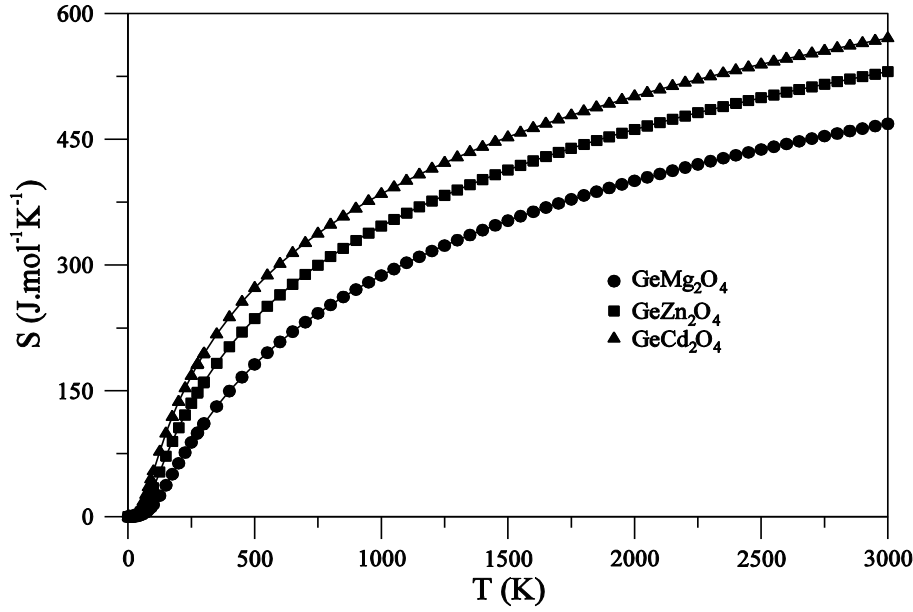
Bileşikler	Referanslar	$\partial B / \partial P$	$\partial C_{11} / \partial P$	$\partial C_{12} / \partial P$	$\partial C_{44} / \partial P$
GeMg_2O_4	Bu çalışma	3,93	6,87	2,46	1,23
GeZn_2O_4	Bu çalışma	4,50	6,93	3,29	0,89
GeCd_2O_4	Bu çalışma	4,37	6,97	3,07	0,73



Şekil 4.15. GeB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşikleri için elastik modüllerinin (C_{11} , C_{12} , C_{44} ve B) basınç altındaki değişimi

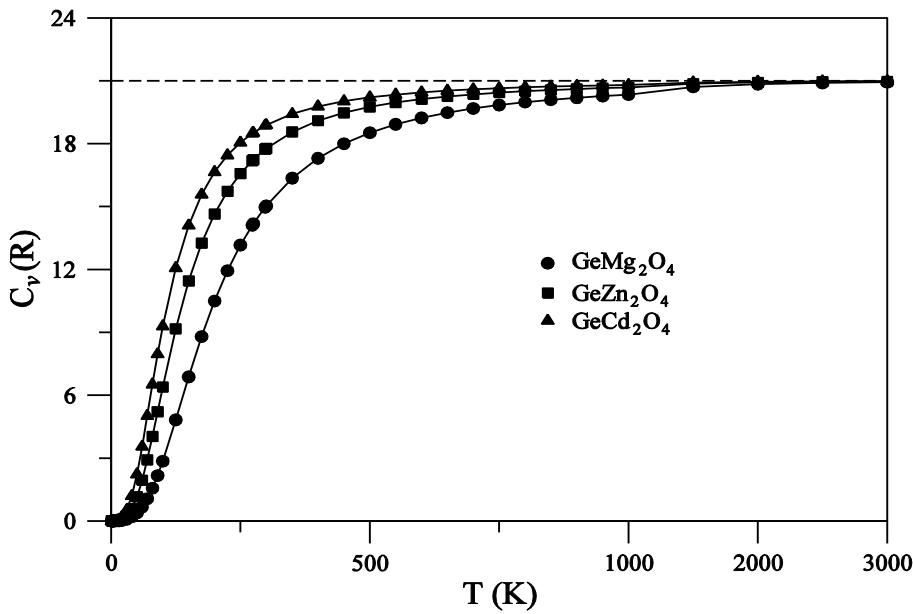
Sıcaklığa bağlı hesaplanan Entropi ve Isı sıgması eğrileri

GeB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşikleri için entropinin sıcaklık ile değişimi Şekil 4.16'da verildi. Grafikten görüleceği üzere GeMg_2O_4 'den GeCd_2O_4 'ye doğru giderken entropi sıcaklık ile artmaktadır ve bu ilişki B atomunun iyonik yarıçapının artması ile entropinin artış içerisinde olduğunu gösterir.



Şekil 4.16. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için entropinin sıcaklık ile değişimi

Isı sığasının sıcaklık ile değişim grafiği GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için Şekil 4.17’de verildi ve bu grafik incelendiğinde; düşük sıcaklıklarda ısı sığası sıcaklıkla doğru orantılı bir şekilde artmakta, yüksek sıcaklıklarda da sabit kalmaktadır. Yani ısı sığası, yüksek sıcaklıklarda Dulong-Petit [157] limiti ($\sim 3NR$) olarak bilinen sabite yaklaşmaktadır. Burada; N birim hücredeki atom sayısını, R ise ideal gaz sabitidir. GeMg_2O_4 bileşiği için çizdirilen C_v - T grafiği daha önce yapılan teorik çalışmadaki ile oldukça uyumludur [31].



Şekil 4.17. GeB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için ısı sığasının sıcaklık ile değişimi

4.2. SiB₂O₄ (B= Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik, Elastik, Titreşimsel ve Termodinamik Özellikleri

4.2.1. Yapısal özellikler

SiB₂O₄ (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için Çizelge 4.1’de verilen E_{cut} enerjileri; SiMg₂O₄, SiCd₂O₄ bileşikleri için 510 eV, SiZn₂O₄ bileşiği için ise 532 eV ve k -noktalarının değerleri ise SiMg₂O₄ ve SiZn₂O₄ bileşikleri için $6 \times 6 \times 6$, SiCd₂O₄ bileşiği için $5 \times 5 \times 5$ olarak alındı. Atomlar arasındaki kuvvetler 0,02 eV/Å den daha az olana kadar yapısal sabitlerin optimizasyonu yapıldı ve minimum enerjideki değer örgü sabiti değeri olarak alındı. SiB₂O₄ (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan örgü sabitleri (a_0), içyapı sabitleri (u), Bulk modülleri (B) Çizelge 4.11’de verildi ve literatürde mevcut olan diğer teorik ve deneysel verilerle karşılaştırıldı.

SiMg₂O₄, SiZn₂O₄ ve SiCd₂O₄ bileşiklerinin örgü sabiti değerleri sırasıyla 8,1309; 8,2556 ve 8,8155 olarak hesaplandı. Bu bileşikler için hesaplanan örgü sabiti değerleri Wei ve arkadaşları tarafından 2001 yılında yapılan teorik çalışmada rapor edilen verilerden sırasıyla yaklaşık % 1,13; % 2,14 ve % 2,30’luk bir sapma gösterir [44]. SiMg₂O₄ bileşiği için hesaplanan örgü sabiti değeri, deneysel çalışmalarda bulunan örgü sabiti değerinden % 0,68 ile % 0,81 arasında değişen yüzdelerde büyük olarak bulundu [15, 55-57, 60]. Literatürde mevcut olan diğer teorik çalışmalar ile karşılaştırıldığında, B=Mg için % 0,01-2,52 arasında [16, 26, 31, 48-50, 77, 82, 87], B=Zn için % 1,02-2,56 arasında [16, 26] ve B=Cd için % 0,74-2,35 arasında [16, 26] hata ile örgü sabitleri elde edildi. SiMg₂O₄, SiZn₂O₄ ve SiCd₂O₄ bileşiklerinin içyapı sabitleri sırasıyla 0,24437; 0,2423 ve 0,23489 olarak hesaplandı. SiMg₂O₄ bileşiği için hesaplanan içyapı sabitleri teorik çalışmalarda bulunan değerlerden % 0,07-% 33,81 arasında [16, 26, 31, 44, 48-50, 77, 82, 87], deneysel çalışmalarda bulunan değerlerden ise % 0,11 ve % 33,69’luk [57, 60] hata ile sapma gösterdi. Diğer taraftan SiZn₂O₄ ve SiCd₂O₄ bileşiklerinin içyapı sabitleri ise teorik verilerden sırasıyla % 0,17- 34,19 ve % 0,004-34,97 arasında değişen sapma ile elde edildi [16, 26]. SiMg₂O₄, SiZn₂O₄ ve SiCd₂O₄ bileşiklerinin Bulk modülleri sırasıyla 191,17; 190,64 ve 163,76 olarak hesaplandı. Bu bileşikler için hesaplanan Bulk modülü değerleri teorik çalışmalarda [16, 26, 31] bulunan değerlerden % 0,95-% 14,26 arasında değişen hata ile rapor edildi. Diğer taraftan SiB₂O₄ (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan örgü sabitleri ve Bulk modülleri sırası ile B atomunun yer değiştirmesine bağlı olarak kıyaslandığında

a_0 (B=Mg) < a_0 (B=Zn) < a_0 (B=Cd) ve $B_{B=Mg} > B_{B=Zn} > B_{B=Cd}$ şeklinde sıralanmaktadır. Bu sıralama, SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin örgü sabiti değerleri B atomunun iyonik yarıçapının artması ile artmakta iken; Bulk modüllerinin ise azalmakta olduğunu gösterir.

Çizelge 4.11. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan örgü a_0 (Å) ve içyapı (u) sabitleri, Bulk modülleri (B)

Bileşikler	Referanslar	a_0 (Å)	u	B (GPa)
SiMg_2O_4	Bu çalışma	8,1309	0,24437	191,17
	[15-Deneysel]	8,0760	-	-
	[55-Deneysel]	8,0687	-	-
	[56-Deneysel]	8,0670	-	-
	[57-Deneysel]	8,0649	0,3685	-
	[60-Deneysel]	8,0709	0,2441	-
	[16-LDA]	8,0351	0,24315	193
	[16-GGA]	8,1318	0,2419	169
	[26-LDA]	8,0006	0,2446	197,73
	[26-GGA-PBEsol]	8,0877	0,2442	183,68
	[31-GGA]	8,1638	0,24192	201,48
	[44-LDA]	8,039	0,3692	-
	[48-LDA]	7,931	-	-
	[49]	8,016	-	-
	[50]	8,066	-	-
	[77-GGA]	8,1385	0,2439	-
	[82]	8,1387	0,2439	-
	[87-GGA]	8,129	-	-
SiZn_2O_4	Bu çalışma	8,2556	0,2423	190,64
	[16-LDA]	8,0499	0,2427	206
	[16-GGA]	8,1718	0,2409	186
	[26-LDA]	8,0644	0,2435	221,61
	[26-GGA-PBEsol]	8,1526	0,2430	204,58
	[44-LDA]	8,083	0,3682	-
SiCd_2O_4	Bu çalışma	8,8155	0,23489	163,76
	[16-LDA]	8,6164	0,2349	191
	[16-GGA]	8,7504	0,2333	155
	[26-LDA]	8,6132	0,2359	190,24
	[26-GGA-PBEsol]	8,7048	0,2357	169,39
	[44-LDA]	8,617	0,3612	-

4.2.2. Elektronik özellikler

Kübik spinel yapıdaki SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için Çizelge 4.1’de verilen E_{cut} enerjileri, k noktalarının değerleri ve bunlara ek olarak Çizelge 4.2’deki örgü ve içyapı sabitleri kullanılarak Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapıları elde edildi. Elde edilen elektronik bant yapı grafikleri SiMg_2O_4 için Şekil 4.18, SiZn_2O_4 için Şekil 4.20 ve SiCd_2O_4 için Şekil 4.22’de verildi. Buna ilave olarak elektronik katkının daha iyi anlaşılması için bu bileşiklerin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri de çizdirildi ve sırasıyla SiMg_2O_4 için Şekil 4.19, SiZn_2O_4 için Şekil 4.21 ve SiCd_2O_4 için Şekil 4.23’de sunuldu. Elektronik bant yapıları, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri için sonuçlar literatürde yer alan veriler ile uyumludur. Bileşiklerin Fermi enerjileri hesaplanarak [E_F (SiMg_2O_4)= 3,5209 eV, E_F (SiZn_2O_4)= 3,2415 eV ve E_F (SiCd_2O_4)= 2,4832 eV] diğer tüm bant enerjilerinden çıkarıldı ve Fermi enerjisi sıfır olarak alındı.

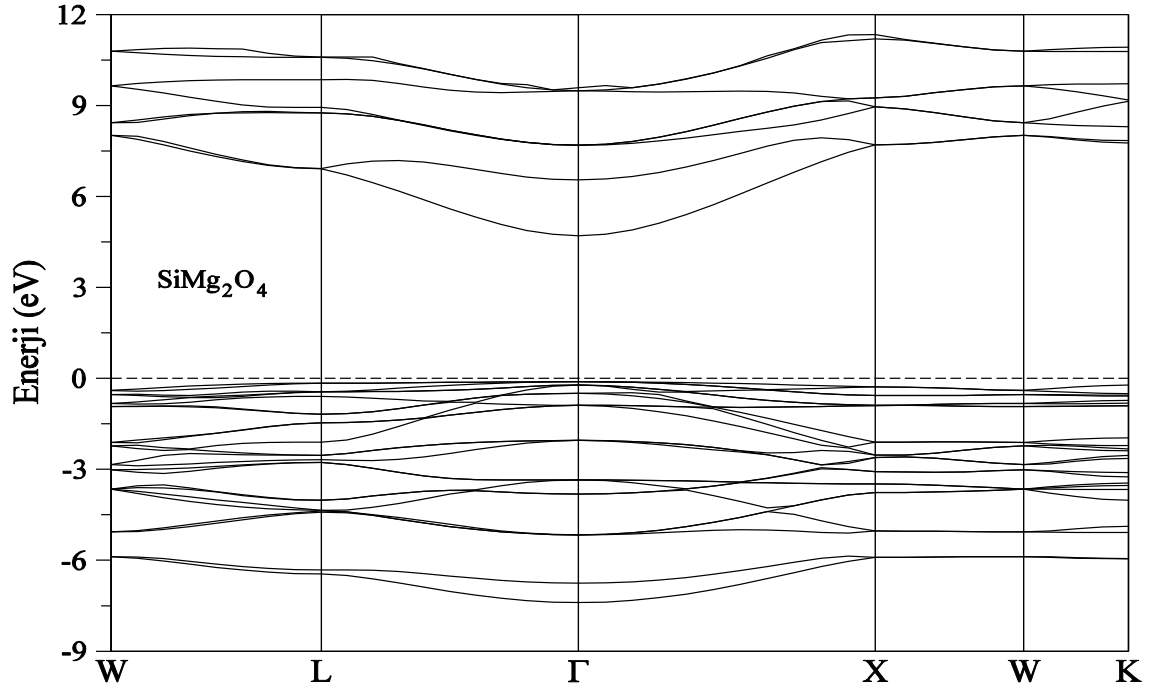
Valans bandının maksimum noktası ile iletim bandının minimum noktası arasındaki enerji farkı, yalıtkan veya yarı iletken malzemelerin yasak bant aralığını verir. Valans bandının maksimumu ve iletim bandının minimumu Γ noktasındadır ve bu bant aralığı değerleri SiMg_2O_4 , SiZn_2O_4 , SiCd_2O_4 bileşikleri için sırasıyla 4,82 eV; 2,34 eV ve 1,02 eV olarak ölçüldü. Hesaplanan (Γ - Γ) doğrudan bant aralığı değerlerinin B=Mg’den B=Cd’ye doğru gittikçe azalma eğilimi göstermesi, kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden açıkça görüldüğü üzere SiZn_2O_4 ve SiCd_2O_4 bileşiklerinin üst valans bantlarındaki p - d bantlarının hibritleşmesi ile açıklanabilir. Ayrıca (Γ - Γ) doğrudan bant aralığı değerlerinin B=Mg’den B=Cd’ye doğru gittikçe küçülmesi, iyonik özellik azalırken metalik özelliğin arttığını gösterir. II-VI grubu yarıiletkenler [158], çinko alüminat [159] ve AB_2O_4 (A= Ge, Si; B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin elektronik özelliklerini belirleme de d bantlarının rolü tartışılmış ve sonuç olarak Γ noktasında p - d hibritleşmesinden dolayı valans bandının maksimumu etkin olmayan iletim bandının minimumunu yukarıya doğru iter şekilde rapor edilmiştir. Dolaylı bant aralıkları ise (Γ -L, Γ -X, Γ -K ve Γ -W) SiMg_2O_4 için 6,91 ile 8,11 eV arasında, SiZn_2O_4 için 4,57 ile 5,46 eV arasında ve SiCd_2O_4 için 2,92 ile 3,54 eV arasında ölçüldü. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için doğrudan (Γ - Γ , L-L, X-X, K-K ve W-W) ve dolaylı (Γ -L, Γ -X, Γ -K ve Γ -W) bant aralıkları mevcut olan diğer teorik sonuçlarla birlikte Çizelge 4.12’de verildi.

SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan doğrudan ve dolaylı bant aralığı değerleri, GGA metot kullanılarak Bouhemadou ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada bulunan değerler ile iyi uyum içerisinde [16-GGA]. 2014 yılında Allali ve diğerleri [26] dört farklı metot kullanarak SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin (Γ - Γ) doğrudan bant aralığı değerlerini rapor etmişlerdir. Bu çalışmada hesaplanan (Γ - Γ) doğrudan bant aralığı değerleri, Allali ve diğerlerinin rapor ettiği değerler ile kıyaslandığında, SiMg_2O_4 için % 1,63 [26-GGA-PBEsol], % 8,37 [26-LDA], % 18,58 [26-GGA-EV] ve % 35,13 [26-TB-mBJ], SiZn_2O_4 için % 8,59 [26-GGA-PBEsol], % 17,61 [26-LDA], % 31,78 [26-GGA-EV] ve % 50,21 [26-TB-mBJ], SiCd_2O_4 için % 13,56 [26-GGA-PBEsol], % 25 [26-LDA], % 48,48 [26-GGA-EV] ve % 70,26 [26-TB-mBJ] hata ile düşük olarak bulundu. Bu sonuçlardan anlaşılacağı üzere değişik ilk prensipler metodların kullanılması farklı Γ - Γ değerleri elde edilmesine neden olmaktadır. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan doğrudan bant aralığı değerleri (Γ - Γ , L-L, X-X, K-K ve W-W), Bouhemadou ve diğeri tarafından 2007 yılında LDA metot kullanılarak yapılan çalışma ile karşılaştırıldığında sırasıyla Γ - Γ için % 7,13; % 19,31 ve % 23,88'lik, L-L için % 4,50; % 9,47 ve % 9,24'lük, X-X için % 2,94; % 8,46 ve % 7,66'lık, K-K için % 1,35; % 8,4 ve % 7,88'lik, W-W için ise % 1,29; % 8,46 ve % 7,78'lik hata ile düşük olarak hesaplandı [16-LDA]. Diğer taraftan dolaylı bant aralıkları (Γ -L, Γ -X, Γ -K ve Γ -W) ise yaklaşık % 9 sınırları içerisinde farklılık gösterir. Ayrıca SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan ve diğer teorik çalışmadan [16] elde edilen hem doğrudan hem de dolaylı bant aralığı değerleri incelendiğinde, bu değerlerin B atomunun yer değiştirmesine bağlı olarak E_g (B=Mg) > E_g (B=Zn) > E_g (B=Cd) şeklinde sıralandığı Çizelge 4.12'den açıkça görülmektedir.

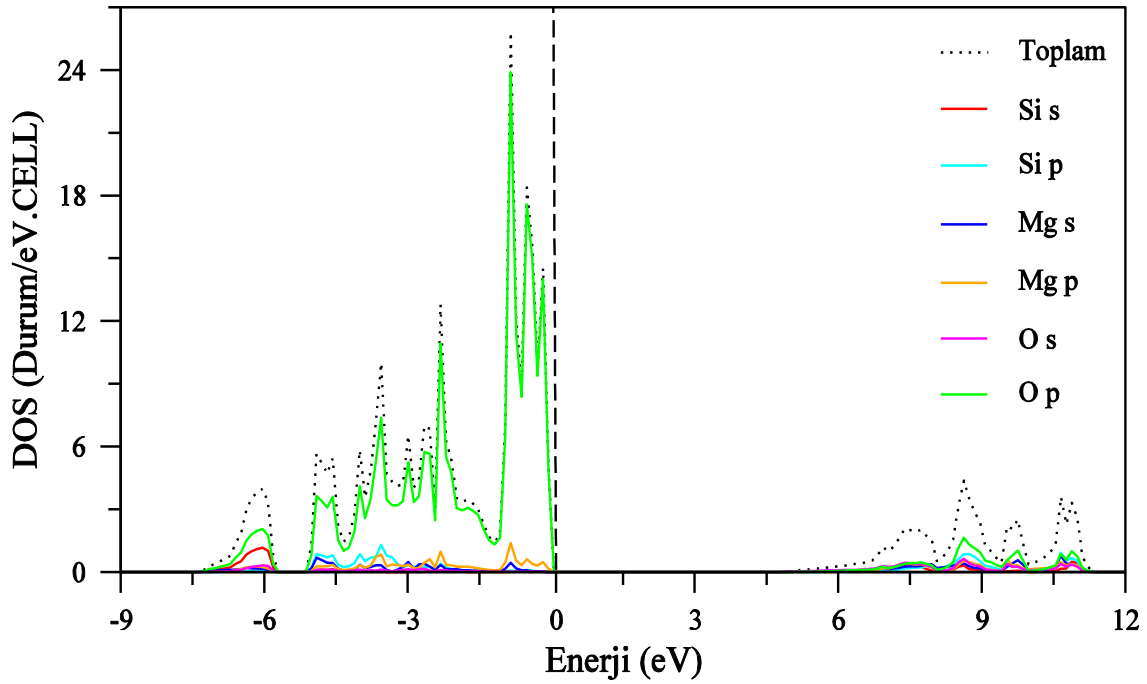
SiMg_2O_4 bileşiği için Şekil 4.19'daki kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrilerinden fermi seviyesinin altındaki -7,27 eV ile -5,81 eV aralığındaki yapıyı ağırlıklı olarak Si-s ve O-p orbitallerine ait elektronlardan katkı geldiği görülmektedir. SiMg_2O_4 bileşiği için üst valans bantlarında (-5,02 eV ile 0 eV arasında) O-p elektronları hakim olmasına rağmen SiZn_2O_4 ve SiCd_2O_4 bileşiklerinin üst valans bantlarında ise sırasıyla Zn-3d ve Cd-4d durumlarının etkin rol oynamasının sonucunda SiMg_2O_4 için valans bant genişliği -5,02 eV iken SiZn_2O_4 ve SiCd_2O_4 için sırasıyla -6,71 eV ile -8,56 eV'a kadar genişlemektedir. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için iletim bantlarına katkıyı birim hücredeki bütün atomların s ve p durumlarının sağladığı görülmektedir.

Çizelge 4.12. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan doğrudan (Γ - Γ , L-L, X-X, K-K ve W-W) ve dolaylı (Γ -L, Γ -X, Γ -K ve Γ -W) bant aralıkları. Bütün enerjiler eV cinsindendir.

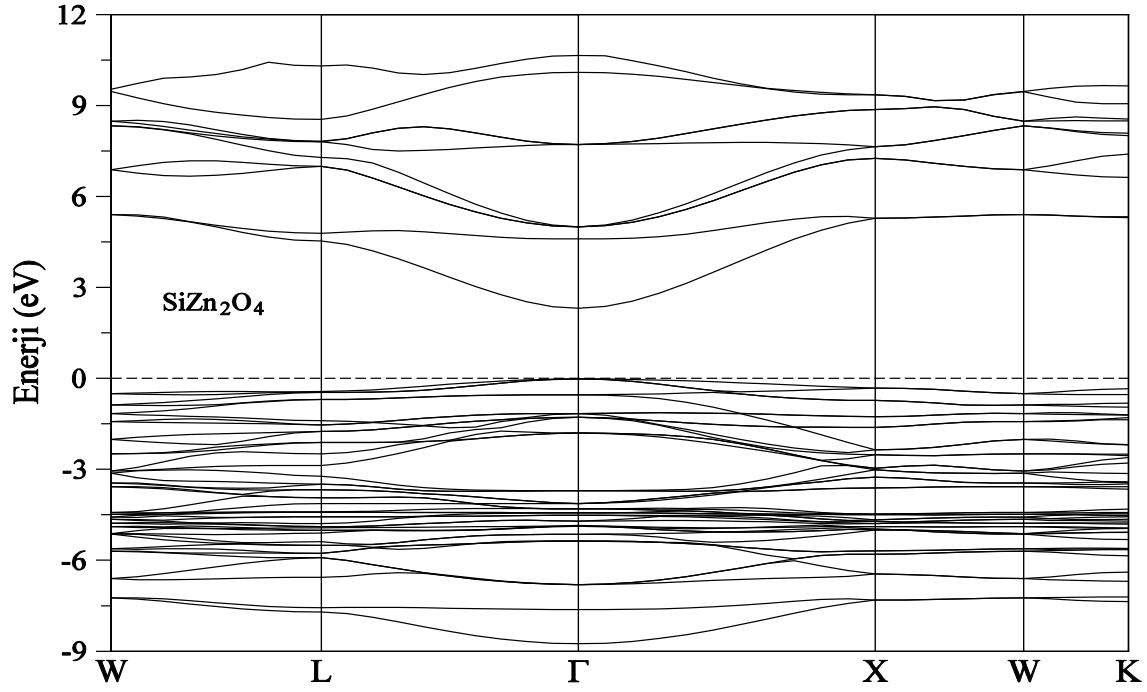
Bileşikler	Referanslar	$\Gamma - \Gamma$	L-L	X-X	K-K	W-W	$\Gamma - L$	$\Gamma - X$	$\Gamma - K$	$\Gamma - W$
SiMg_2O_4	Bu çalışma	4,82	7,00	7,93	8,07	8,40	6,91	7,80	7,91	8,11
	[16-LDA]	5,19	7,33	8,17	8,18	8,51	7,28	7,99	8,06	8,21
	[16-GGA]	5,01	7,11	7,81	7,87	8,17	7,04	7,72	7,74	7,87
	[26-GGA-PBEsol]	4,90	-	-	-	-	-	-	-	-
	[26-LDA]	5,26	-	-	-	-	-	-	-	-
	[26-GGA-EV]	5,92	-	-	-	-	-	-	-	-
	[26-TB-mBJ]	7,43	-	-	-	-	-	-	-	-
	[31-GGA]	4,6	7,60	6,79	7,57	-	6,72	7,42	7,45	-
	[31-mBJ]	7,24	10,24	9,40	10,27	-	9,36	10,09	10,16	-
SiZn_2O_4	Bu çalışma	2,34	4,97	5,63	5,67	5,95	4,57	5,36	5,40	5,46
	[16-LDA]	2,90	5,49	6,15	6,19	6,50	5,04	5,80	5,83	5,95
	[16-GGA]	2,77	5,22	5,79	5,82	6,08	4,49	5,45	5,46	5,50
	[26-GGA-PBEsol]	2,56	-	-	-	-	-	-	-	-
	[26-LDA]	2,84	-	-	-	-	-	-	-	-
	[26-GGA-EV]	3,43	-	-	-	-	-	-	-	-
	[26-TB-mBJ]	4,70	-	-	-	-	-	-	-	-
	[35-mBJ]	4,90	-	-	-	-	-	-	-	-
SiCd_2O_4	Bu çalışma	1,02	3,24	3,86	3,86	4,03	2,92	3,54	3,51	3,54
	[16-LDA]	1,34	3,57	4,18	4,19	4,37	3,17	3,78	3,76	3,80
	[16-GGA]	1,17	3,27	3,82	3,84	3,99	2,92	3,46	3,43	3,47
	[26-GGA-PBEsol]	1,18	-	-	-	-	-	-	-	-
	[26-LDA]	1,36	-	-	-	-	-	-	-	-
	[26-GGA-EV]	1,98	-	-	-	-	-	-	-	-
	[26-TB-mBJ]	3,43	-	-	-	-	-	-	-	-



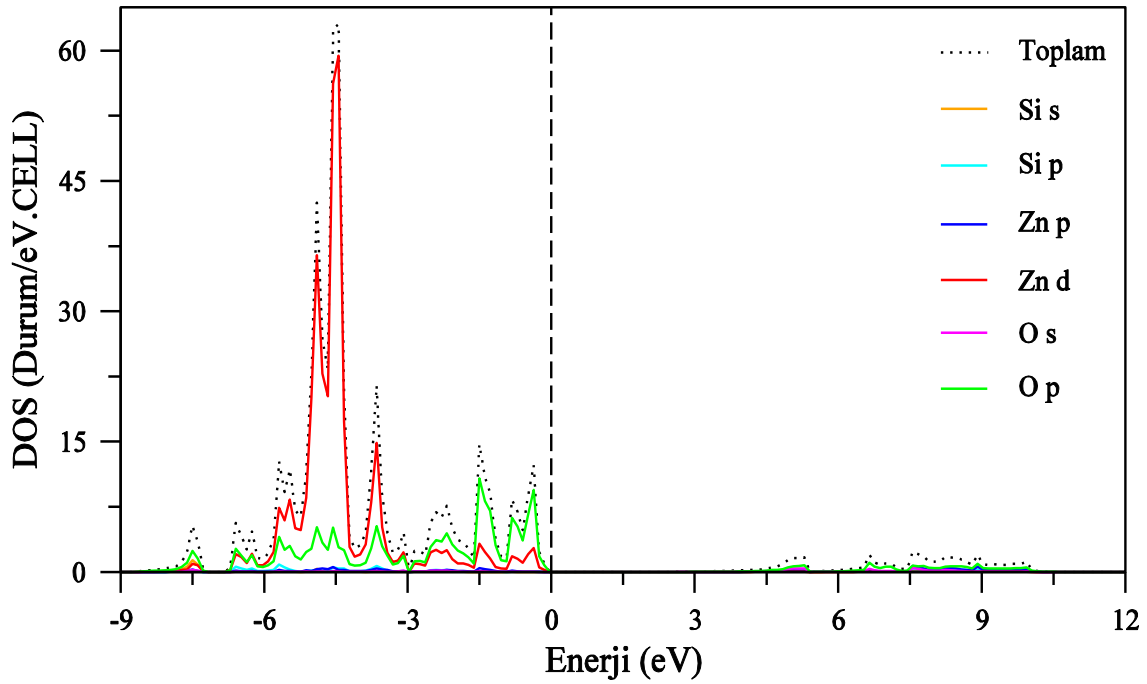
Şekil 4.18. SiMg_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı



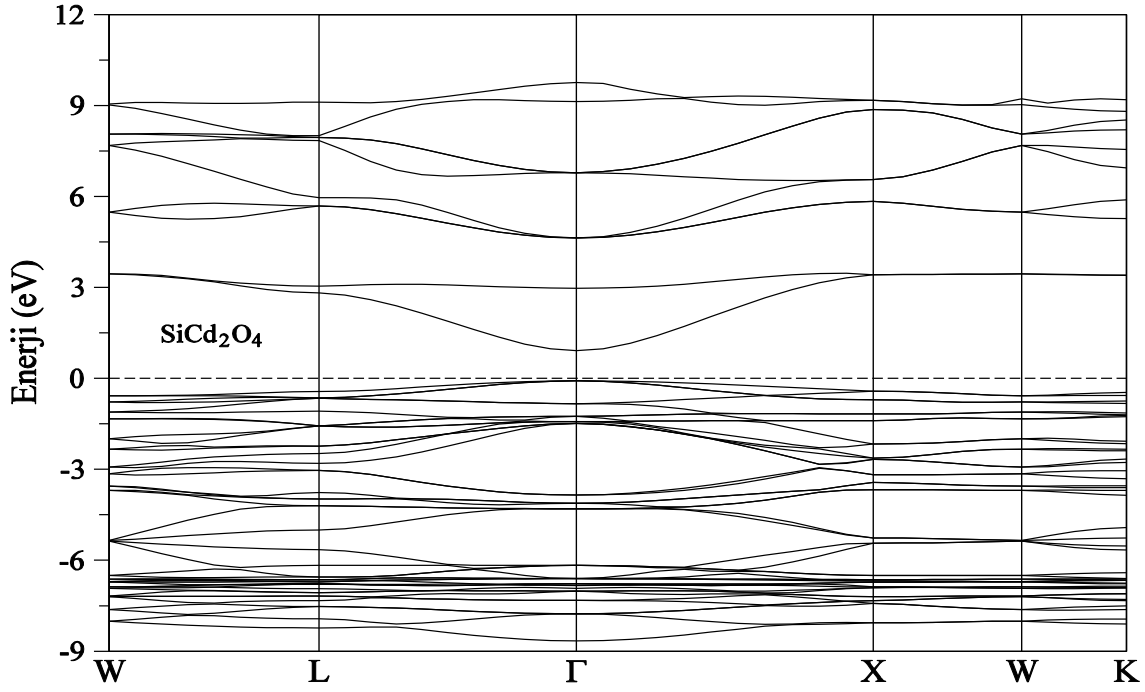
Şekil 4.19. SiMg_2O_4 bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri



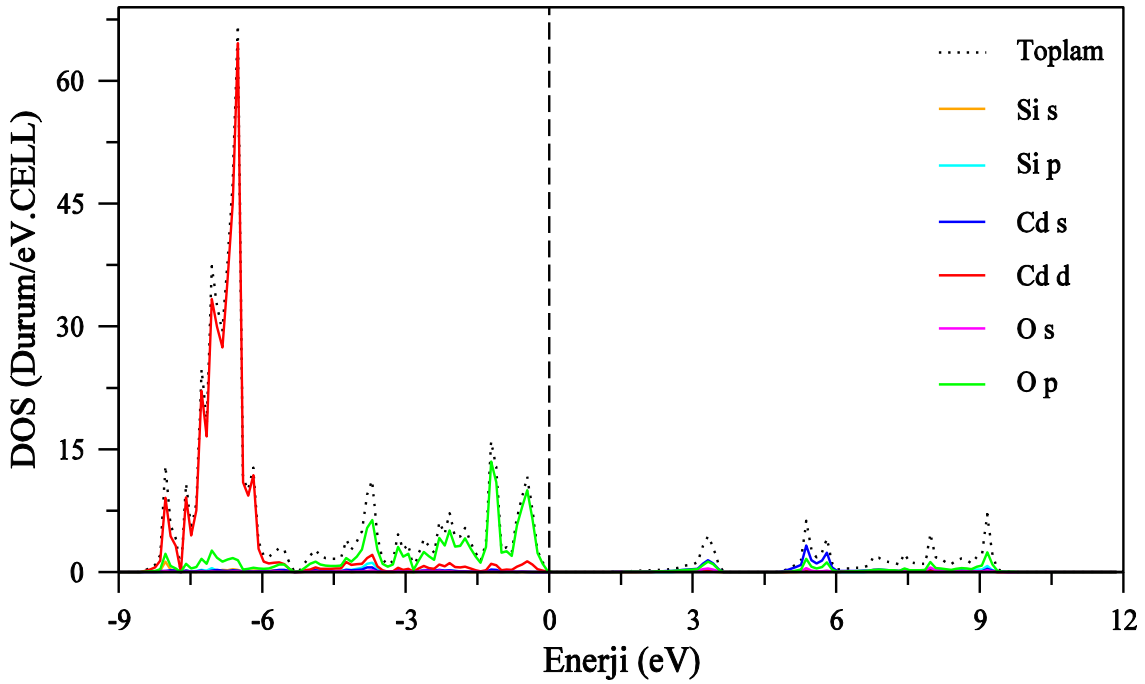
Şekil 4.20. SiZn_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı



Şekil 4.21. SiZn_2O_4 bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.22. SiCd₂O₄ bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı



Şekil 4.23. SiCd₂O₄ bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri

4.2.3. Elastik özellikler

En basit durum olan kübik bir sistem için sadece C_{11} , C_{12} ve C_{44} olmak üzere üç tane bağımsız sabit vardır. Çizelge 4.13 ile SiB₂O₄ (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan

Bulk modülleri (B), Shear modülleri (G), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) polikristal elastik modülleri, Çizelge 4.14 ile de hesaplanan ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}), Young modülleri (E), elastik anizotropi faktörleri (A) ve Poisson oranlarının (ν) değerleri verildi ve daha önce yapılan teorik ve deneysel çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırıldı. Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar ile daha önce yapılan çalışmalar arasında iyi bir uyum vardır.

SiMg_2O_4 bileşiği için hesaplanan Bulk modülleri (B) ve Shear modülleri (G) literatürde var olan deneysel çalışmalar ile karşılaştırıldığında Bulk modülleri % 3,9; % 1,69 ve % 3,34, Shear modülleri ise % 17,2; % 17,2 ve % 15,84 hata ile büyük olarak bulundu [53-55]. Diğer taraftan SiB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşikleri için hesaplanan Bulk modülleri (B), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) polikristal elastik modülleri ve Shear modülleri (G); teorik çalışmalarda rapor edilen verilerden sırasıyla SiMg_2O_4 için % 2,96-16,57; % 15,67-32,12; % 9,25-23,89 ve % 8,12-28,07, SiZn_2O_4 için % 6,55-13,74; % 28,02-46,76; % 3,72-30,68 ve % 15,98-39,07, SiCd_2O_4 için % 3,1-13,81; % 21,12-49,61; % 4,9-30,52 ve % 13-40,09 sınırları arasında sapma gösterdi [16, 32, 45, 47, 50, 52].

Ayrıca SiB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşikleri için Bulk modüllerinin (B) Shear modüllerine (G) oranları (B/G) Çizelge 4.13’de verildi. Pugh’a göre B/G oranı 1,75’ten büyükse malzeme sünek davranış gösterir iken, B/G oranı 1,75’ten küçükse malzeme kırılğan davranış gösterir [137]. Çizelge 4.13’e göre SiMg_2O_4 bileşiğinin B/G oranları kritik değer olan 1,75’ten küçük olduğu için kırılğan, diğer taraftan SiZn_2O_4 ve SiCd_2O_4 bileşiklerinin B/G oranları ise kritik değer olan 1,75’ten büyük olduğu için sünek malzemeler olduğunu gösterir. Sonuç olarak SiB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşikleri için elde edilen B/G oranları mevcut teorik ve deneysel sonuçlar ile oldukça uyumludur [16, 32, 45, 47, 50, 52-55].

Kübik bir kristalin mekaniksel olarak kararlı olabilmesi için, elastik sabitler üzerinde Eş. 4.1 ile verilen Born kararlılık kısıtlamalarına uyması gerekir [131]. SiB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitlerinin değerleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}) bu bileşiklerin mekaniksel olarak kararlı olduğunu gösterir.

SiMg_2O_4 bileşiği için ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}) sırasıyla 327,07; 123,22 ve 172,07 GPa olarak hesaplandı. Hesaplanan bu değerler, C_{11} için % 0,02-0,59; C_{12} için % 4,42-10,02 ve C_{44} için % 31,65-36,56 arasında değişen hata ile deneysel

değerlerden [53-55] sapma gösterirken, teorik çalışmalarda elde edilen veriler ile karşılaştırıldığında ise C_{11} için % 0,01-10,5; C_{12} için % 4,42-24,46 ve C_{44} için % 28,41-53,63 arasında hata ile bulundu [16, 32, 45, 47, 50, 52]. Öte yandan SiZn_2O_4 ve SiCd_2O_4 bileşikleri için hesaplanan C_{11} ve C_{12} değerleri ile daha önceki teorik çalışmaların sonuçları uyumludur, fakat C_{44} değerleri ise önceki çalışmaların sonuçlarından daha büyüktür [16, 32].

Young modülü (E), sertliğin bir ölçüsüdür ve E değeri ne kadar büyükse, malzeme o kadar serttir. Bu malzemeler için hesaplanan Young modülü değerleri için sertlik sıralaması $\text{SiMg}_2\text{O}_4 > \text{SiZn}_2\text{O}_4 > \text{SiCd}_2\text{O}_4$ şeklindedir ve bu sıralama önceki teorik çalışmalar ile uyum içerisindedir. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin iyonik karakterde olduğu Çizelge 4.14'deki Poisson oranlarından (0,20 - 0,29) görülmektedir. Büyüklüklerine göre Poisson oranları $\nu(\text{SiMg}_2\text{O}_4) < \nu(\text{SiZn}_2\text{O}_4) < \nu(\text{SiCd}_2\text{O}_4)$ şeklindedir. Çizelge 4.14'den görüldüğü üzere SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin elastik anizotropi faktörleri (A) sırasıyla 1,69; 2,69 ve 2,19 olarak bulundu. Madde elastik olarak izotropik ise anizotropi faktörünün değeri 1 (bir), değilse birden farklı olur. Buna göre incelenen bileşiklerin tümü anizotropiktir.

Çizelge 4.13. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan Bulk modülleri (B), Shear modülleri (G), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) polikristal elastik modülleri (GPa), Bulk modüllerinin Shear modüllerine oranı (B/G)

Bileşikler	Referanslar	B (GPa)	G_V (GPa)	G_R (GPa)	G (GPa)	B/G
SiMg_2O_4	Bu çalışma	191,17	144,01	134,92	139,47	1,37
	[16-LDA]	185	124,5	123,5	124	1,49
	[16-GGA]	164	116,8	114,8	115,8	1,42
	[32-LDA]	197	121,5	121,5	121,5	1,62
	[32-GGA-PBEsol]	183	109	108,9	108,9	1,68
	[32-GGA]	182	120,7	119,4	120,1	1,52
	[45]	175,4	-	-	119,5	1,47
	[47-LDA]	199	-	-	129	1,54
	[50]	183,1	-	-	118,3	1,55
	[52-GGA]	176	-	-	118	1,49
	[53-Deneysel]	184	-	-	119	1,55
	[54-Deneysel]	188	-	-	119	1,58
	[55-Deneysel]	185	-	-	120,4	1,54
SiZn_2O_4	Bu çalışma	190,64	108,31	86,38	97,35	1,96
	[16-LDA]	207	82	79,6	80,8	2,56
	[16-GGA]	175	73,80	66,1	70	2,5
	[32-LDA]	221	84,6	83,28	83,94	2,63
	[32-GGA-PBEsol]	204	77,8	75,65	76,72	2,66
	[32-GGA]	208	83,76	80,98	82,37	2,53
SiCd_2O_4	Bu çalışma	163,76	81,39	70,48	75,93	2,16
	[16-LDA]	182	63	63	63	2,88
	[16-GGA]	150	54,4	54,0	54,2	2,77
	[32-LDA]	190	67,2	67,19	67,19	2,82
	[32-GGA-PBEsol]	169	58,4	58,39	58,39	2,89
	[32-GGA]	169	56,8	56,8	56,8	2,98

Çizelge 4.14. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}) (GPa), Young modülleri (E), elastik anizotropi faktörleri (A) ve Poisson oranları (ν)

Bileşikler	Referanslar	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	E (GPa)	A	ν
SiMg_2O_4	Bu çalışma	327,07	123,22	172,07	336,50	1,6882	0,2066
	[16-LDA]	333	110	133	303	1,1928	0,2254
	[16-GGA]	296	99	129	281	1,3096	0,2152
	[32-LDA]	361	116	121	302,7	0,9877	0,245
	[32-GGA-PBEsol]	323	114	112	272,8	1,0718	0,242
	[32-GGA]	323	112	130	296,8	1,2322	0,229
	[45]	327	99,5	123,6	-	1,0866	-
	[47-LDA]	361	118	134	-	1,10	-
	[50]	327,1	111,1	126,3	-	1,1694	-
	[52-GGA]	315	106	127	-	1,21	-
	[53-Deneysel]	327	112	126	-	1,17	-
	[54-Deneysel]	329	118	130	-	1,2322	-
	[55-Deneysel]	327	114	130,7	-	1,2272	-
SiZn_2O_4	Bu çalışma	262,44	154,73	144,62	249,17	2,6854	0,2822
	[16-LDA]	294	163	95	214	1,4504	0,3270
	[16-GGA]	237	144	92	185	1,9785	0,3236
	[32-LDA]	317	173	93	223,5	1,2917	0,331
	[32-GGA-PBEsol]	288	163	88	204,6	1,408	0,333
	[32-GGA]	296	165	95	221,6	1,4504	0,323
SiCd_2O_4	Bu çalışma	227,12	132,08	103,96	197,19	2,1877	0,2993
	[16-LDA]	268	139	62	169	0,9612	0,3448
	[16-GGA]	215	117	58	145	1,1837	0,3384
	[32-LDA]	280	145	67	180,3	0,9926	0,341
	[32-GGA-PBEsol]	248	130	58	157,1	0,9831	0,345
	[32-GGA]	245	132	56	153,4	0,9912	0,349

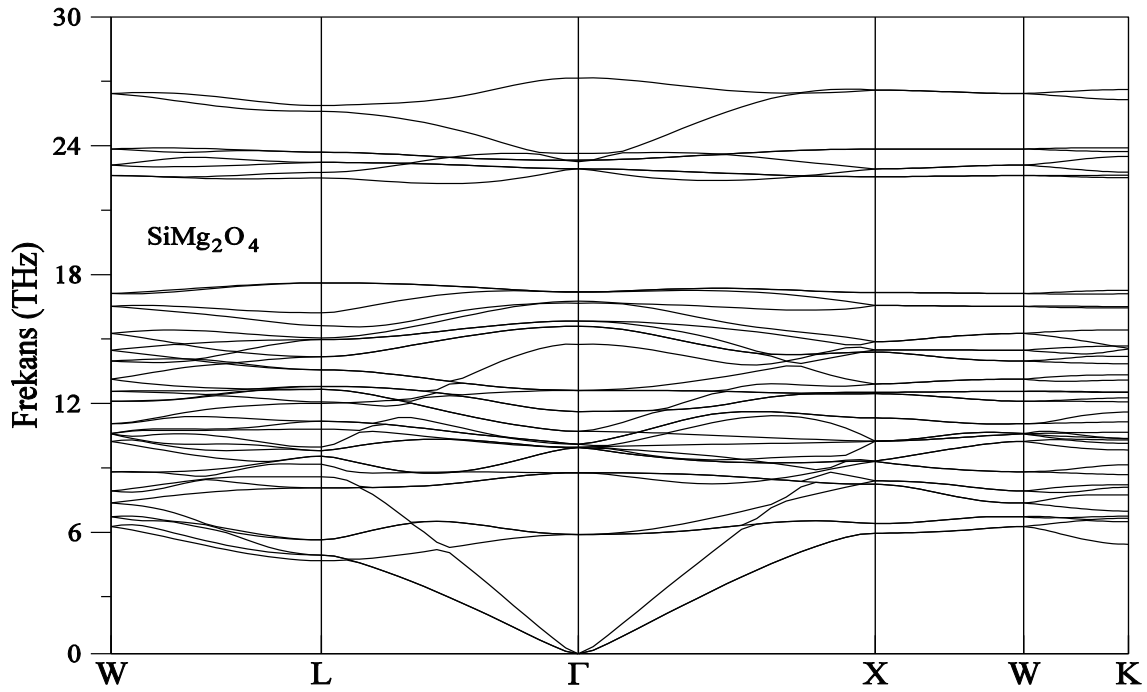
4.2.4. Titreşim özellikleri

SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için fonon frekansları hesaplanarak fonon dispersiyon eğrileri elde edildi ve elde edilen fonon dispersiyon eğrileri birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca Şekil 4.24, Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da gösterildi. 3 tane akustik mod ve Γ noktasında 39 tane optik mod olmak üzere toplam 42 tane fonon modu vardır. SiMg_2O_4 ve SiZn_2O_4 bileşiklerinin fonon dispersiyon eğrilerinde herhangi bir negatif

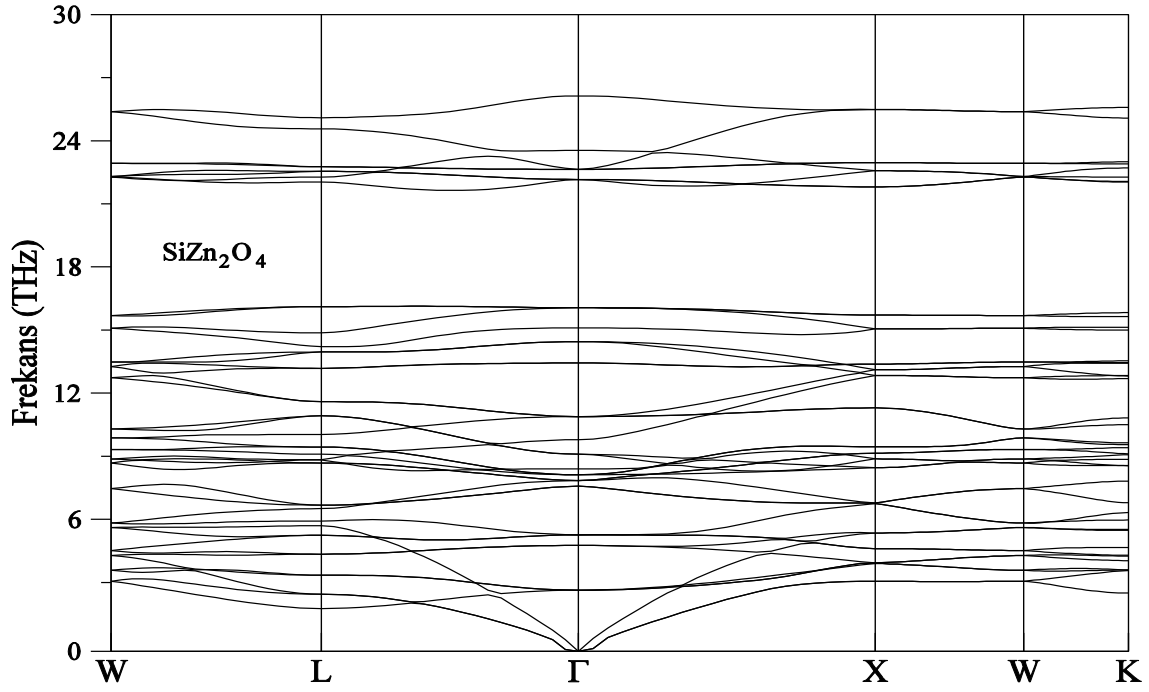
fonon frekansı görülmediği için kübik spinel yapıda bu bileşikler dinamik olarak kararlıdır. Diğer taraftan SiCd_2O_4 bileşiği kübik spinel yapıda negatif fonon modlarına sahip olduğundan dolayı dinamik olarak kararsız olduğu söylenebilir. MgSiO_3 ün perovskit fazında bazı kararsız fonon modlarının kaynağı örgü dinamiği simülasyon metodu [160] kullanılarak araştırılmıştır ve kararsız modların söz konusu bileşiğin faz geçişi ile ilgili olduğu bulunmuştur. Bunun yanı sıra Cd katyonunun farklı atomik yarıçapa sahip olması ve oktahedral sitedeki örgü bozukluğunun da kararsızlığa etkisinin olduğu sonucuna varıldı. Buradan yola çıkılarak SiCd_2O_4 bileşiğinin negatif fonon modlarına sahip olması, B katyonunun (Cd) yarıçapı ile alakalı olduğunu söyleyebiliriz. Düşük frekanslı titreşimlerden çoğunlukla ağırlıkça yüksek olan Mg, Zn ve Cd atomları sorumludur.

İndirgenemez gösterim kristalin nokta grubunun terimiyle ifade edilir çünkü süper hücre kristalin simetrisini azaltmaz [146]. Bundan dolayı kübik spinel yapıdaki SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için Γ noktasındaki fononların titreşim modları Fd-3m (#227) nokta grubunun indirgenemez gösterimiyle sınıflandırılır. Bu nokta grupları için modların simetrisi, Eş. 4.1 ile verilmektedir [84]. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için Γ noktasında hesaplanan titreşim modlarının frekansları ve simetrisi Çizelge 4.15’de verildi. Γ noktasında T_{1u} modları infrared aktif, A_{1g} , E_g ve T_{2g} modları raman aktif ve A_{2u} , E_u , T_{2u} ve T_{1g} inaktif modlardır. SiMg_2O_4 bileşiği için Γ noktasında hesaplanan optik fonon frekanslarının değerleri ile deneysel ve teorik sonuçlar karşılaştırıldı [69, 71, 76, 77, 81, 82, 84, 90, 92]. Millan ve Akaogi [69] tarafından Raman spektroskopisi kullanılarak yapılan deneysel çalışmada titreşim modlarının frekansları T_{2g} için 9,05-17,98-25,06 THz, E_g için 11,09 THz ve A_{1g} için 23,80 THz olarak ölçüldü. 1994 yılında Liu ve diğerleri [81] aynı yöntemi kullanarak deneysel çalışmayı tekrarlamış ve T_{2g} , E_g ve A_{1g} modları için aynı değerleri bulmuştur. SiMg_2O_4 için hesaplanan T_{2g} , E_g ve A_{1g} modlarının değeri, deneysel değerlerden % 0,63 ile % 8,52 sınırları içerisinde sapma gösterir [69, 81]. Ayrıca SiMg_2O_4 bileşiği için T_{1u} , T_{2g} , E_g ve A_{1g} modlarının hesaplanan değerleri, Akaogi ve Chopelas tarafından elde edilen deneysel değerlerden sırası ile yaklaşık % 3,75-12,88-4,54-6,25; % 3,09-4,46-8,3; % 4,04 ve % 0,88 hata ile bulundu [90, 92]. Bu çalışmada hesaplanan değerler, yakın zamanda Hernandez ve diğerleri tarafından PHON kodu [161] kullanılarak yapılan teorik çalışmada SiMg_2O_4 bileşiğinin Γ noktasında Raman aktif modları (T_{2g} , E_g ve A_{1g}) için bulunan değerler ile kıyaslandığında % 0,02 ile % 4,16 arasında sapma gösterdi [71]. Diğer taraftan SiMg_2O_4 bileşiği için Γ noktasındaki Raman ve Infrared aktif modların (T_{1u} , T_{2g} , E_g ve A_{1g}) hesaplanan değerleri ile diğer teorik sonuçlar [76, 77, 82, 84]

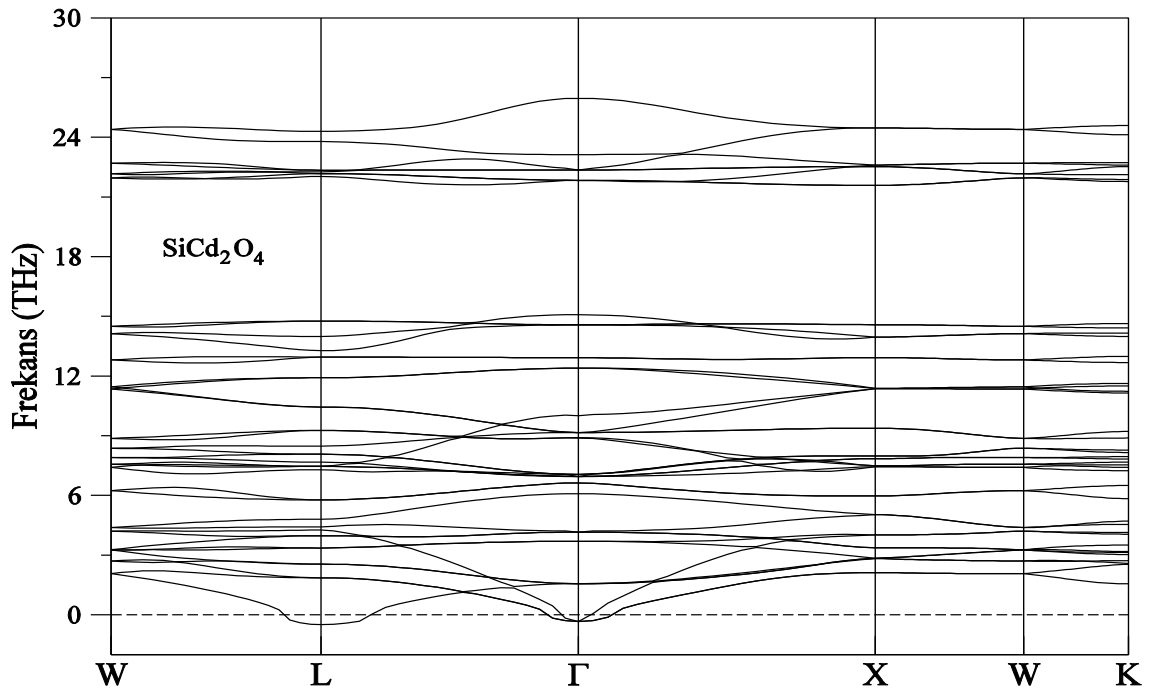
karşılaştırıldığında ise yaklaşık % 0,4 ile % 9,04 sınırları içerisinde hata ile elde edildi. Sonuç olarak SiMg_2O_4 bileşiği için hesaplanan Infrared aktif, Raman aktif ve inaktif modların frekans değerleri (T_{1u} , A_{1g} , E_g , T_{2g} ve T_{2u} , E_u , A_{2u} , T_{1g}) hem deneysel bulgular hem de teorik çalışmalar ile kayda değer biçimde uyumlu olduğu görüldü [69, 71, 76, 77, 81, 82, 84, 90, 92]. SiZn_2O_4 ve SiCd_2O_4 bileşiklerinin fonon frekansları ile ilgili literatürde herhangi bir çalışma olmadığı için karşılaştırma yapılamadı.



Şekil 4.24. SiMg_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri



Şekil 4.25. SiZn_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri



Şekil 4.26. SiCd_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri

Çizelge 4.15. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için Γ noktasında hesaplanan titreşim modlarının frekansları (THz)

Simetri	Aktiflik	SiMg_2O_4							SiZn_2O_4	SiCd_2O_4
		Bu çalışma	[71]	[76]	[77, 82]	[84]	Deneysel [90, 92]	Deneysel [69,81]		
T_{2u}	-	5,897	-	-	6,68	6,340	-	-	2,634	1,563
E_u	-	9,938	-	-	10,65	10,744	-	-	4,757	3,695
T_{1u}	Infrared	10,097	-	10,35	10,49/10,49	10,406	10,49	-	5,255	4,155
A_{2u}	-	16,761	-	-	16,87	17,569	-	-	8,404	6,088
T_{1u}	Infrared	11,622	-	12,69	13,41/11,86	12,777	13,34	-	7,576	6,624
T_{1g}	-	9,962	9,86	-	9,50	10,551	-	-	8,116	6,950
T_{2g}	Raman	8,770	8,42	9,27	8,44	9,581	9,05	9,05	7,840	7,059
E_g	Raman	10,700	10,70	11,25	10,27	11,277	11,15	11,09	9,094	8,902
T_{2u}	-	12,609	-	-	12,20	13,794	-	-	10,887	9,160
E_u	-	15,841	-	-	15,69	16,891	-	-	14,452	12,399
T_{1u}	Infrared	15,598	-	16,47	16,83/14,25	16,625	16,34	-	13,432	12,922
T_{2g}	Raman	17,188	17,21	17,58	17,12	17,883	17,99	17,98	16,058	14,571
T_{2g}	Raman	22,926	22,93	24,51	23,32	24,514	25,00	25,06	22,162	21,836
T_{1u}	Infrared	23,326	-	24,87	26,85/22,82	24,829	24,88	-	22,639	22,358
A_{2u}	-	23,251	-	-	23,67	24,732	-	-	22,649	22,424
A_{1g}	Raman	23,649	23,83	24,93	24,12	25,192	23,86	23,80	23,537	23,127

4.2.5. Termodinamik özellikler

Termodinamik özellikler kapsamında SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin hacim-basınç eğrisi, örgü ve içyapı sabitlerinin, enerji bant aralıklarının ve elastik modüllerin basınç ile değişimi, Debye sıcaklıkları, yoğunluklar ve ses hızlarının hesaplanması, entropi ve ısı sıgasının sıcaklıkla değişimi incelendi.

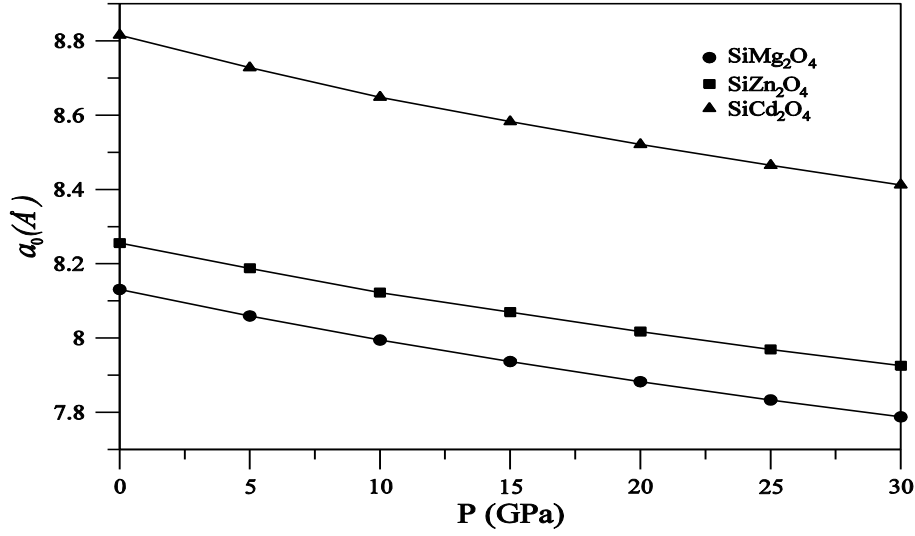
Örgü ve içyapı sabitlerinin basınçla değişimi

SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin örgü ve içyapı sabitlerinin basınç varlığında nasıl davranış sergilediğini göstermek için; basınç değerleri 0'dan 30 GPa'a kadar 5 GPa aralıklarla artırılarak birim hücrenin kararlı durumdaki geometrileri hesaplandı. Çeşitli basınç değerlerine karşılık gelen örgü ve içyapı sabitlerindeki değişimler GGA metot kullanılarak sırasıyla Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de verildi. a_0 - P grafiğinden açıkça görüldüğü üzere sabit sıcaklıkta basınç arttığında, tüm bileşikler için örgü sabitlerinin değeri azalmaktadır. Diğer taraftan u - P eğrisinden açıkça görüldüğü üzere incelenen bileşiklerin hepsi Eş. 4.2 ile verilen kuadratik fonksiyona birebir uyum gösterir. Burada $u(0)$; $P=0$ için bulunan değer, P ; GPa cinsinden basınç, α ve β ise sırasıyla lineer ve kuadratik basınç

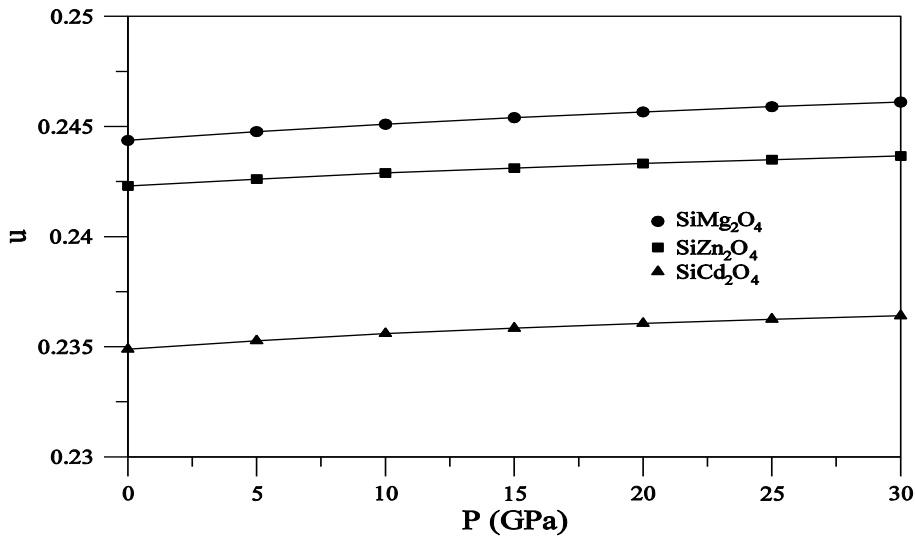
katsayılarıdır. Lineer ve kuadratik basınç katsayıları teknolojik aygıtların uygulama alanları ve temel araştırmalar için önemli bir kriterdir. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin içyapı (u) sabitleri için hesaplanan lineer (α) ve kuadratik (β) basınç katsayılarının değerleri, literatürdeki diğer teorik çalışmadan elde edilen veriler ile birlikte Çizelge 4.16’da verildi. Yapısal sabitlerin basınca karşı elde edilen eğrilerinden, tüm bileşiklerin basınç altında aynı şekilde davranış gösterdiği sonucuna varıldı. Ayrıca incelenen spinel bileşikler için u ’ya karşı P ’deki eğimin belirgin olması, bu bileşiklerin basınç altında $u=0.25$ ile karakterize edilen daha kararlı bir yapıya yaklaşmaya çalıştığını gösterir. Yapısal sabitlerin basınç bağımlılığı için elde edilen sonuçlar hem LDA hem de GGA metot kullanılarak Bouhemadou ve ark. tarafından yapılan teorik çalışmada rapor edilen veriler ile uyumludur [16]. Ayrıca SiMg_2O_4 bileşiği için çizdirilen a_0 – P grafiği literatürdeki diğer teorik çalışmalardan elde edilen ile iyi uyum gösterir [82, 84].

Çizelge 4.16. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin içyapı (u) sabitleri için hesaplanan lineer ve kuadratik basınç katsayıları: $u(P) = u(0) + \alpha P + \beta P^2$

Bileşikler	Referanslar	$u(0)$	α (10^{-5} GPa^{-1})	β (10^{-7} GPa^{-2})
SiMg_2O_4	Bu çalışma	0,24437	7,985	-7,375
	[16-LDA]	0,24315	7,0015	-5,175
	[16-GGA]	0,2419	8,119	-6,85
SiZn_2O_4	Bu çalışma	0,2423	6,377	-6,263
	[16-LDA]	0,2427	4,4855	-4,075
	[16-GGA]	0,2409	6,744	-7,2
SiCd_2O_4	Bu çalışma	0,23489	7,768	-9,156
	[16-LDA]	0,2349	4,3	-3,0
	[16-GGA]	0,2333	7,5455	-9,475



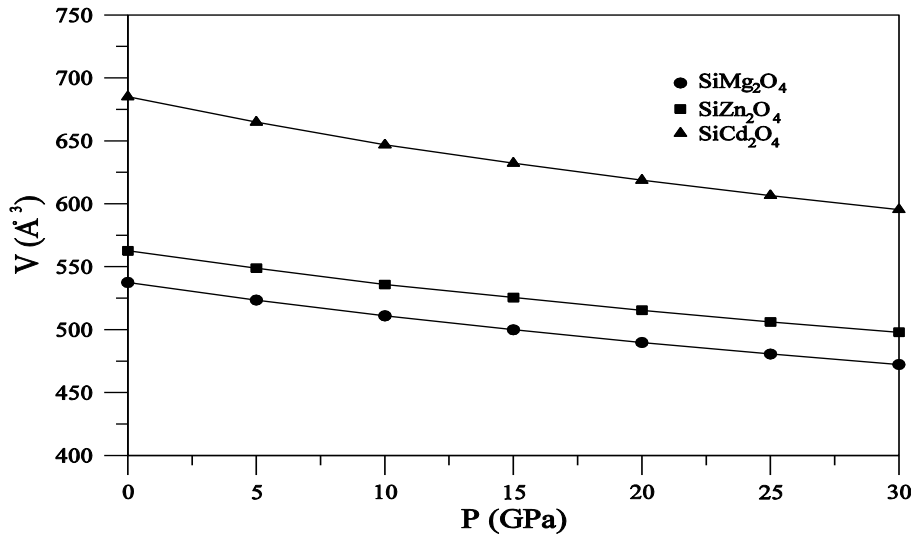
Şekil 4.27. SiB₂O₄ (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için örgü sabitlerinin basınç altındaki değişimi



Şekil 4.28. SiB₂O₄ (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için içyapı sabitlerinin basınç altındaki değişimi

Hacmin basınçla değişimi

SiB₂O₄ (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için sabit sıcaklıkta uygulanan çeşitli basınç değerlerine karşılık gelen hacim değerlerindeki değişim Şekil 4.29 ile verildi. Şekilden açıkça görüldüğü üzere sabit sıcaklıkta basınç arttırıldığında, tüm bileşikler için beklenildiği gibi hacimde azalma meydana gelmektedir. Elde edilen sonuçlar daha önceki teorik çalışmalar ile uyumludur [16, 76, 87].



Şekil 4.29. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hacmin basınçla değişimi

Ses hızları, yoğunluklar ve Debye sıcaklıklarının hesaplanması

SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları, yoğunluk (ρ) ve Debye sıcaklığı (θ_D) değerleri Çizelge 4.17’de verildi. Bu bileşikler için hesaplanan boyuna (v_l), enine (v_t) ve ortalama (v_m) ses hızları, Bouhemadou ve diğeri tarafından hem LDA hem de GGA metot kullanılarak yapılan teorik çalışmada rapor edilen verilerden, SiMg_2O_4 için sırasıyla % 5,74-7,98-7,76 [16-LDA] ve % 7,59-9,74-9,63 [16-GGA]; SiZn_2O_4 için sırasıyla % 4,89-14,02-13,36 [16-LDA] ve % 2,33-12,09-14,38 [16-GGA]; SiCd_2O_4 için sırasıyla % 3,93-9,84-8,96 [16-LDA] ve % 0,43-13,60-12,75 [16-GGA] hata ile bulundu. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları diğer teorik değerlerden % 0,78 ile % 17,83 sınırları içerisinde değişen sapma ile hesaplandı. Bu farklar hesaplamada kullanılan yaklaşım metotlarından kaynaklanır. Ayrıca SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan yoğunluk (ρ) değerleri, B atomunun yer değiştirmesine bağlı olarak $\rho(\text{SiMg}_2\text{O}_4) < \rho(\text{SiZn}_2\text{O}_4) < \rho(\text{SiCd}_2\text{O}_4)$ şeklinde dizilim gösterir. Bu dizilime göre yoğunluk (ρ), B atomunun iyonik yarıçapının artması ile azalmaktadır ki bu azalmada beklenen bir sonuçtur. Debye sıcaklığı (θ_D) ise bu üç bileşik için $\theta_D(\text{SiMg}_2\text{O}_4) > \theta_D(\text{SiZn}_2\text{O}_4) > \theta_D(\text{SiCd}_2\text{O}_4)$ şeklinde sıralama gösterir. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan yoğunluk (ρ) ve Debye sıcaklığı (θ_D) değerleri hem deneysel [57] hem de teorik değerlerle [16, 31, 32] uyum içersindedir.

Çizelge 4.17. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan yoğunluklar (ρ), boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları ve Debye sıcaklıkları (θ_D)

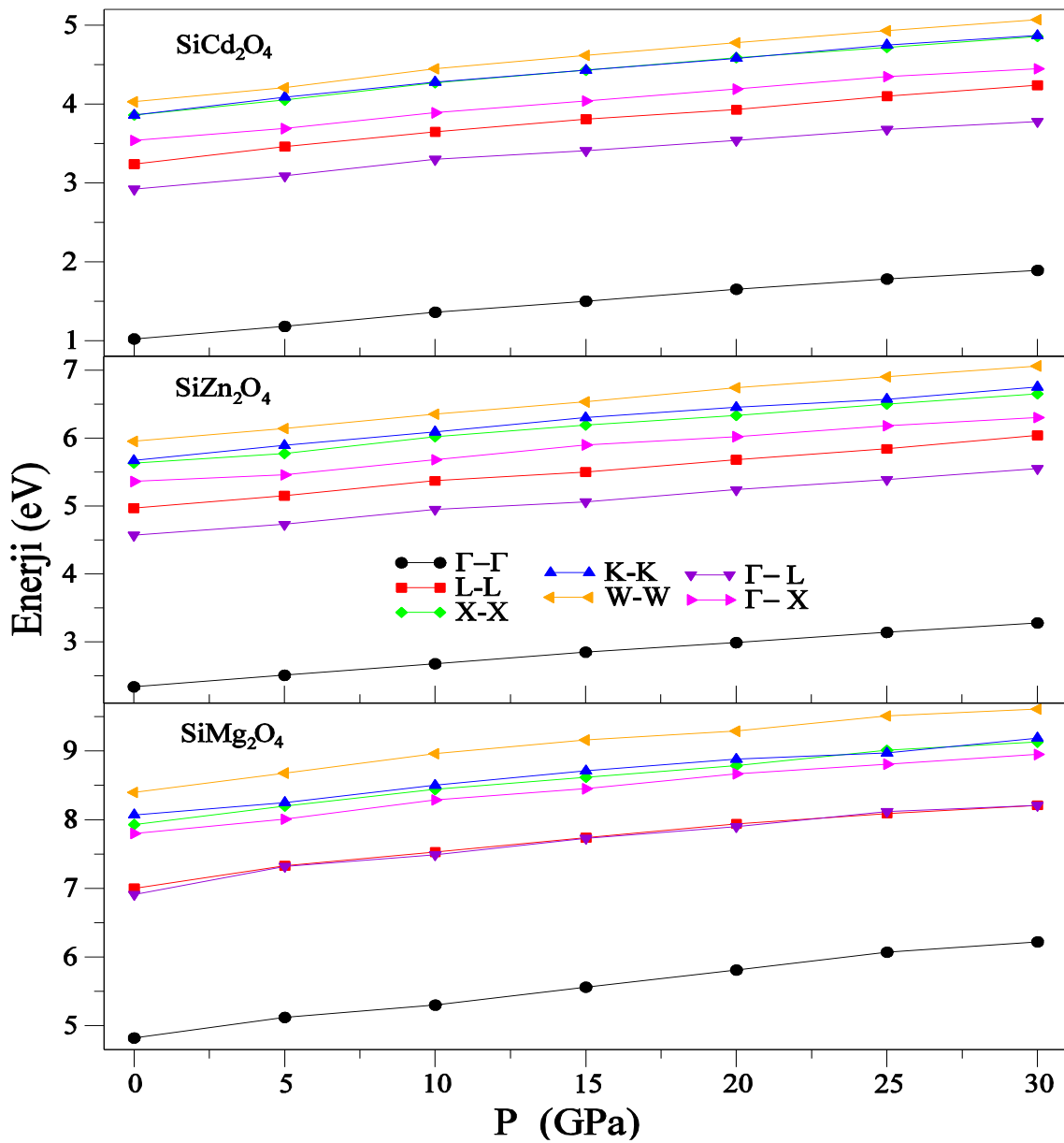
Bileşikler	Referanslar	ρ (g/cm ³)	v_l (m/s)	v_t (m/s)	v_m (m/s)	θ_D (K)
SiMg_2O_4	Bu çalışma	3,477	10416	6334	6998	980,2
	[16-LDA]	3,602	9851	5866	6494	764
	[16-GGA]	3,475	9681	5772	6383	742
	[31-GGA]	-	-	-	-	851,7
	[32-LDA]	-	9994	5810	6446	914
	[32-GGA-PBEsol]	-	9728	5599	6218	871
	[32-GGA]	-	9850	5830	6457	909
	[57-Deneyssel]	3,563	-	-	-	-
SiZn_2O_4	Bu çalışma	5,262	7807	4303	4795	661,4
	[16-LDA]	5,675	7443	3774	4230	497
	[16-GGA]	5,424	7629	3839	4305	506
	[32-LDA]	-	7659	3846	4313	611
	[32-GGA-PBEsol]	-	7523	3761	4219	588
	[32-GGA]	-	7637	3882	4351	607
SiCd_2O_4	Bu çalışma	6,145	6569	3516	3927	507,3
	[16-LDA]	6,58	6838	3201	3604	402
	[16-GGA]	6,282	6541	3095	3483	383
	[32-LDA]	-	6518	3195	3589	474
	[32-GGA-PBEsol]	-	6272	3048	3425	446
	[32-GGA]	-	6203	2984	3355	439

Enerji bant aralığının basınçla değişimi

Doğrudan ve dolaylı enerji bant aralıklarının basınç altındaki değişimleri 0'dan 30 GPa'a kadar 5 GPa aralıklarla değiştirilerek belirli basınç değerlerinde incelendi ve SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için doğrudan (Γ - Γ , L-L, X-X, K-K ve W-W) ve bazı dolaylı (Γ -L ve Γ -X) enerji bant aralıklarının basınç altındaki değişimi Şekil 4.30'da verildi. Basınç varlığında elektronik bant yapılarından valans bantlarının aşağıya doğru, iletkenlik bantlarının ise yukarı doğru kaydığı görüldü. Ancak bantların genel görünüşünde bir değişiklik gözlenmedi. Bir yarıiletken basınç uygulandığı zaman genellikle enerji bant aralığında artma meydana gelmesi beklenir. Enerji bant aralığının büyüklüğü üzerine basıncın etkisini incelemek için seçilen simetri noktalarında bant enerjileri basıncın bir fonksiyonu olarak yazılabilir (Eş. 4.3). SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için basınç varlığında hesaplanan (Γ - Γ , L-L, X-X, Γ -L ve Γ -X) bant aralıklarının değerleri, Eş. 4.3'de verilen kuadratik fonksiyon ile iyi uyum gösterir. Bu eşitlikteki α ve β sırasıyla birinci ve ikinci dereceden basınç katsayılarıdır. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin (Γ - Γ , L-L, X-X, Γ -L ve Γ -X) bant aralıkları için hesaplanan birinci ve ikinci dereceden basınç katsayıları diğer teorik çalışmada bulunan değerler ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.18'de verildi. Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar ve daha önce sunulan çalışmalar arasında iyi bir uyum vardır [16].

Çizelge 4.18. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin (Γ - Γ , L-L, X-X, Γ -L ve Γ -X) bant aralıkları için hesaplanan birinci ve ikinci dereceden basınç katsayıları: $E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + \beta P^2$. α ; meV.(GPa) $^{-1}$ ve β ise meV.(10 GPa) $^{-2}$ cinsindendir.

Bileşikler	Referanslar	$\Gamma - \Gamma$		L-L		X-X		$\Gamma - L$		$\Gamma - X$	
		α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
SiMg_2O_4	Bu çalışma	57,91	-35,8	59,78	-64,8	56,43	-54,3	67,97	-82,4	53,67	-51,6
	[16-LDA]	55,25	-27,73	50,6	-35,57	52,64	-39,21	51,87	-35,65	52,21	-39,01
	[16-GGA]	62,53	-39,07	60,18	-45,26	74,06	-74,27	61,91	-47,21	63,6	-50,80
SiZn_2O_4	Bu çalışma	35,58	-14,3	43,93	-29,1	40,50	-22,0	36,41	-13,2	36,21	-15,8
	[16-LDA]	36,32	-22,70	53,34	-67,51	38,42	-24,24	36,63	-23,98	37,52	-26,47
	[16-GGA]	42,04	-26,24	45,92	-32,36	46,73	-32,78	74,55	-104,0	44,97	-31,51
SiCd_2O_4	Bu çalışma	35,53	-21,3	42,39	-31,6	43,69	-35,5	38,09	-31,7	36,99	-21,2
	[16-LDA]	54,48	-71,84	33,47	-19,11	35,09	-19,76	31,04	-19,39	32,22	-19,23
	[16-GGA]	40,21	-29,58	24,82	-35,07	45,92	-39,45	39,19	-31,44	41,03	-32,90



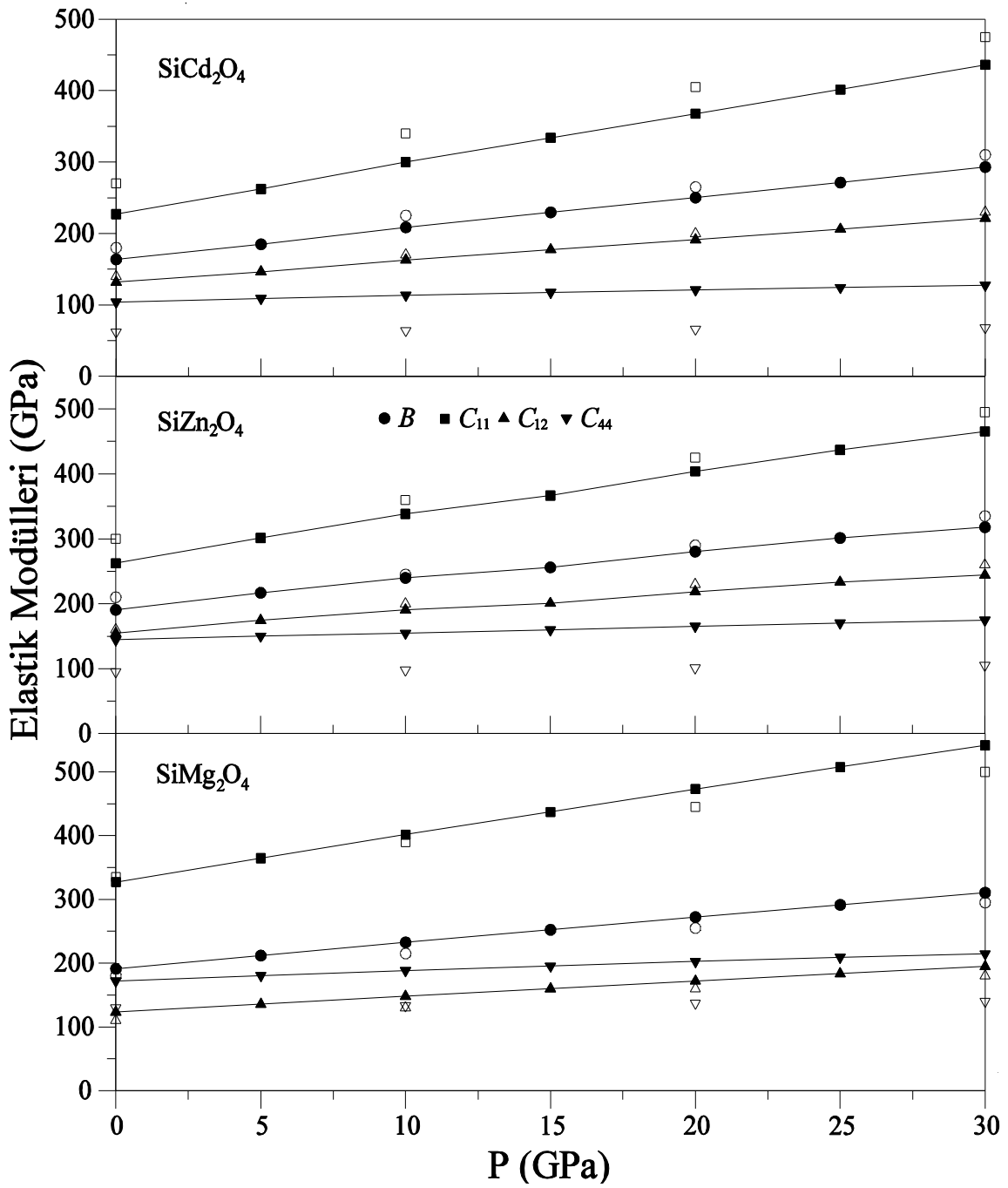
Şekil 4.30. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için doğrudan (Γ - Γ , L-L, X-X, K-K ve W-W) ve bazı dolaylı (Γ -L ve Γ -X) bant aralıklarının basınç altındaki değişimi

Elastik modüllerinin basınçla değişimi

SiB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşikleri için elastik modüllerinin (C_{11} , C_{12} , C_{44} ve B), 0'dan 30 GPa'a kadar 5 GPa aralıklarla arttırılarak belirli basınç değerlerindeki değişimi incelendi ve elastik modüllerinin (C_{11} , C_{12} , C_{44} ve B) basınç altındaki değişimi Şekil 4.31'de teorik çalışmada bulunan değerler ile birlikte karşılaştırmalı olarak verildi [16]. Ayrıca incelenen bileşikler için elastik modüllerinin (C_{11} , C_{12} , C_{44} ve B) hesaplanan basınç türevleri Çizelge 4.19'de rapor edildi ve literatürde mevcut olan diğer teorik veriler ile karşılaştırıldı [16, 32, 45, 47]. Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar ve daha önce sunulan çalışmalar arasında iyi bir uyum vardır. Çizelge 4.19'dan açıkça görüldüğü üzere C_{11} , C_{12} ve B 'nin basınç altındaki değişimi C_{44} göre daha fazladır. C_{11} , C_{12} ve Bulk modülünün (B) basınç altında değişimi C_{44} göre daha fazladır. C_{11} boyuna oluşan bir esnekliği temsil eder. Boyuna bir zorlanma şekli değiştirmeksizin hacimde bir değişmeye neden olur. Hacim değişimi de basınç ve sıcaklık ile doğrudan ilişkilidir. Basınç altında hacim azalır, sıcaklık altında ise artar. Dolayısı ile C_{11} 'nin basınç ile değişimi diğerlerine göre daha fazla olur. Öte yandan kaymaları ifade eden C_{12} ve C_{44} şekil esnekliği ile ilgilidir. Enine bir zorlanma veya kayma, hacimde bir değişme yaratmaksızın bir deformasyona neden olur. Bu nedenle C_{12} ve C_{44} , C_{11} 'e göre sıcaklık ve basınca daha az duyarlıdır.

Çizelge 4.19. SiB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşiklerinin elastik modülleri için hesaplanan basınç türevleri

Bileşikler	Referanslar	$\partial B / \partial P$	$\partial C_{11} / \partial P$	$\partial C_{12} / \partial P$	$\partial C_{44} / \partial P$
SiMg_2O_4	Bu çalışma	3,97	7,13	2,4	1,4
	[16-LDA]	3,65	5,68	2,67	0,32
	[16-GGA]	3,98	6,55	2,72	0,70
	[32-LDA]	4,06	7,38	2,37	2,48
	[32-GGA]	3,96	7,47	2,18	2,4
	[45]	-	4,08	1,40	0,22
	[47-LDA]	4,19	6,32	3,18	0,82
SiZn_2O_4	Bu çalışma	4,23	6,77	3	1
	[16-LDA]	4,39	6,63	3,29	0,46
	[16-GGA]	4,35	6,83	3,13	0,43
	[32-LDA]	4,5	7,17	3,14	1,2
	[32-GGA]	4,23	6,81	2,90	1,09
SiCd_2O_4	Bu çalışma	4,33	6,97	2,97	0,8
	[16-LDA]	4,38	6,74	3,16	0,15
	[16-GGA]	4,60	7,30	3,27	0,21
	[32-LDA]	4,60	7,84	2,99	2,31
	[32-GGA]	4,73	7,79	3,17	2,22

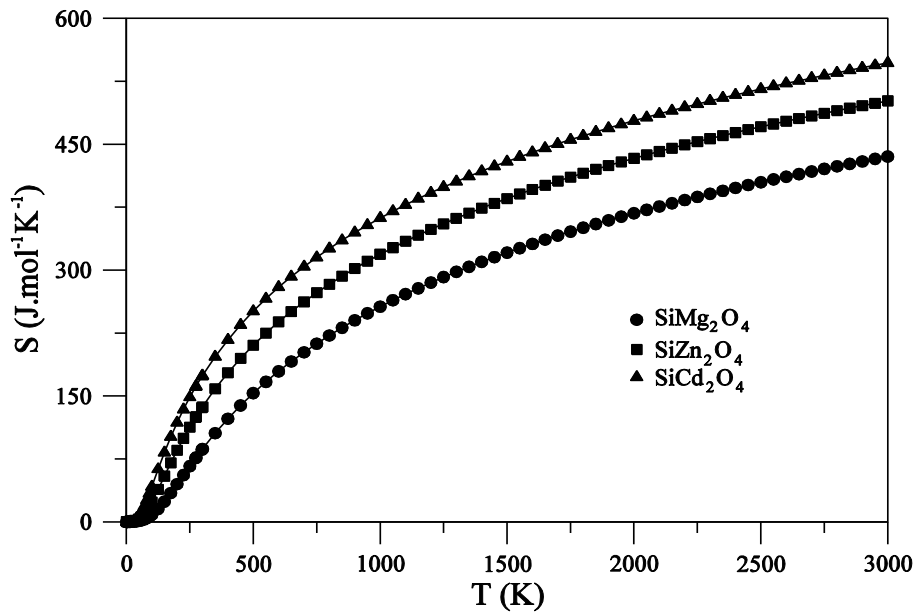


Şekil 4.31. SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için elastik modüllerinin (C_{11} , C_{12} , C_{44} ve B) basınç altındaki değişimi

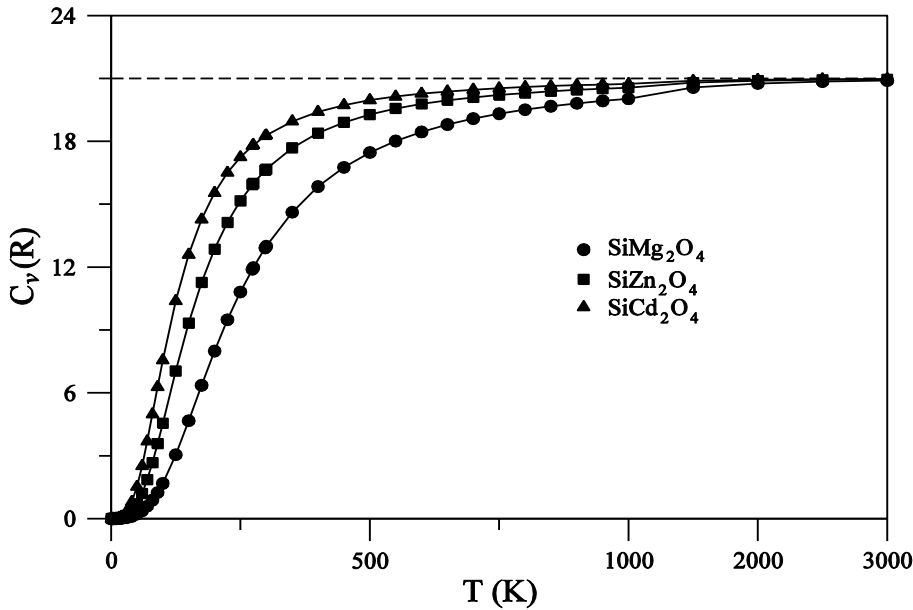
Sıcaklığa bağlı hesaplanan Entropi ve Isı sığması eğrileri

Entropinin (S) sıcaklığa (T) bağlı değişimi SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için Şekil 4.32’de verildi. Grafikten görüldüğü üzere düşük sıcaklıklarda entropideki değişim hızlı bir artış gösterirken, yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 600 K üzerinde) entropideki değişim küçüktür.

Bir diğ er önemli termodinamik parametre ise ısı sığasıdır ve bu nicelik maddeler için ayırt edici bir özelliktir. Isı sığasının sıcaklıkla değışim grafiğı SiB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşikleri için şekil 4.33 ile verildi. C_v 'nin T ile değışim grafiğı incelendiğinde; C_v düşük sıcaklıklarda ($T < 350 \text{ K}$) T^3 [162] ile orantılı olarak hızlıca artmakta iken yüksek sıcaklıklarda ise ($T > 350 \text{ K}$) yavaşça artmaktadır. Isı sığası, yüksek sıcaklıklarda Dulong-Petit [157] limiti ($\sim 3NR$) olarak bilinen sabite yaklaşmaktadır. Burada; N birim hücredeki atom sayısını, R ise ideal gaz sabitini göstermektedir. Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar ile daha önce yapılan çalışmalar oldukça uyumludur [31, 32, 71, 76, 84].



şekil 4.32. SiB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşikleri için entropinin sıcaklık ile değışimi



şekil 4.33. SiB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşikleri için ısı sığasının sıcaklık ile değışimi

4.3. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik, Elastik, Termodinamik ve Titreşim Özellikleri

4.3.1. Yapısal özellikler

SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için Çizelge 4.1’de verilen E_{cut} enerjileri ve k -noktalarının değerleri kullanılarak atomlar arası kuvvet 1×10^{-6} eV olana kadar geometrik optimizasyon yapıldı ve örgü sabiti değeri en düşük enerjiye karşılık gelen değer olarak bulundu. Hesaplanan örgü sabitleri (a_0), içyapı sabitleri (u) ve Bulk modülleri (B), SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için Çizelge 4.20’de verildi. Literatürde mevcut olan diğer teorik ve deneysel verilerle karşılaştırıldı. Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar ile daha önce yapılan çalışmalar arasında iyi bir uyum vardır.

SnMg_2O_4 için örgü sabiti değeri 8,6573; içyapı sabiti ise 0,25802 olarak; SnZn_2O_4 için örgü sabiti değeri 8,7669; içyapı sabiti ise 0,2569 olarak ve SnCd_2O_4 için örgü sabiti değeri 9,3323; içyapı sabiti ise 0,2492 olarak hesaplandı. Örgü sabitleri için literatürde var olan deneysel çalışmalar ile karşılaştırma yapıldığında, B= Mg için % 0,67; % 0,21 ve % 0,26 [15, 62, 63]; B= Zn için % 1,27; % 1,35 ve % 1,82 [15, 65, 67]; B= Cd için % 2,07, % 1,69 ve % 1,98 [15, 64, 66] hata ile büyük olarak elde edildi. GGA metodu kullanılarak 2011 yılında Allali ve arkadaşları tarafından yapılan teorik çalışmada bulunan örgü sabiti ve içyapı sabiti değerleri sırasıyla kıyaslandığında SnMg_2O_4 için % 0,6; % 0,91; SnZn_2O_4 için % 0,21; % 0,55 ve SnCd_2O_4 için % 8,13; % 0,4’lük hata ile uyumlu olarak hesaplandı [36-GGA]. Diğer teorik çalışmalarda ise; B= Mg için % 0,16-2,12 arasında [36-LDA, 39, 40, 42, 44], B= Zn için % 1,58-2,54 arasında [36-LDA, 40, 43, 44] ve B= Cd için % 2,17-2,73 [36-LDA, 40, 43, 44] arasında hata ile örgü sabitleri elde edildi. İçyapı sabitleri ise teorik çalışmalarda bulunan değerlerden B=Mg için % 0,07-32,69 [36-LDA, 39, 40, 42, 44], B= Zn için % 0,19-32,92 [36-LDA, 40, 43, 44], B= Cd için % 0,04-35,66 [36-LDA, 40, 43, 44] arasında hata ile diğer taraftan deneysel çalışmalarda bulunan değerlerden ise B=Mg için % 0,76- % 3,20 [15, 62, 63] arasında, B= Zn için % 3,06’lık [15, 65, 67] ve B= Cd için ise % 2,50- % 6,67 [15, 64, 66] arasında hata ile sapma gösterdi. Bulk modülleri ise sırasıyla SnMg_2O_4 , SnZn_2O_4 ve SnCd_2O_4 bileşikleri için 148,90; 155,46 ve 130,63 olarak hesaplandı ve bu değerler ile teorik çalışmalardan [36, 39, 40, 42] bulunan değerler kıyaslandığında % 1,7 ile % 19,12 arasında değişen yüzdelerde sapma göstermektedir. Diğer taraftan SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan örgü sabitleri ve içyapı sabitleri sırası ile B atomunun yer

değiştirmesine bağlı olarak kıyaslandığında, a_0 (B=Mg) < a_0 (B=Zn) < a_0 (B=Cd) ve $u_{B=Mg} > u_{B=Zn} > u_{B=Cd}$ şeklinde sıralanmaktadır. Sonuç olarak, SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin örgü sabiti değerleri, B atomunun iyonik yarıçapının artması ile artmakta iken içyapı sabitleri ise azalmaktadır.

Çizelge 4.20. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan örgü a_0 (Å) ve içyapı (u) sabitleri, Bulk modülleri (B)

Bileşikler	Referanslar	a_0 (Å)	u	B (GPa)
SnMg ₂ O ₄	Bu çalışma	8,6573	0,25802	148,90
	[15-Deneysel]	8,6000	0,2500	-
	[62-Deneysel]	8,639	0,2600	-
	[63-Deneysel]	8,635	0,2600	-
	[36-LDA]	8,557	0,2569	182,92
	[36-GGA]	8,709	0,2557	151,48
	[39-LDA]	8,525	0,2569	162,66
	[39-GGA]	8,777	0,2582	135,49
	[40-LDA]	8,5181	0,2584	-
	[42-LDA]	8,671	0,2551	160,57
	[42-GGA]	8,845	0,2618	139,11
	[44-LDA]	8,566	0,3833	-
SnZn ₂ O ₄	Bu çalışma	8,7669	0,2569	155,46
	[15-Deneysel]	8,6574	0,2650	-
	[65-Deneysel]	8,650	0,2650	-
	[67-Deneysel]	8,610	0,2650	-
	[36-LDA]	8,569	0,2574	-
	[36-GGA]	8,785	0,2555	150,95
	[40-LDA]	8,5517	0,2580	191,16
	[43-LDA]	8,55	0,3830	-
	[44-LDA]	8,631	0,3830	-
SnCd ₂ O ₄	Bu çalışma	9,3323	0,2492	130,63
	[15-Deneysel]	9,1430	0,2670	-
	[64-Deneysel]	9,177	0,2556	-
	[66-Deneysel]	9,151	0,2580	-
	[36-LDA]	9,112	0,2491	-
	[36-GGA]	8,6310	0,2502	124,19
	[40-LDA]	9,0841	0,2507	161,50
	[43-LDA]	9,12	0,375	-
	[44-LDA]	9,134	0,3873	-

4.3.2. Elektronik özellikler

Kübik yapıdaki SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) spinel bileşikleri için elde edilen Çizelge 4.1'deki E_{cut} enerjileri, k noktalarının değerlerinin yanı sıra Çizelge 4.2'deki a_0 ve u sabitleri

kullanılarak Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapıları elde edildi. Yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanan elektronik bant yapıları SnMg_2O_4 için Şekil 4.34, SnZn_2O_4 için Şekil 4.36 ve SnCd_2O_4 için Şekil 4.38’de verildi. Buna ilave olarak elektronik katkının daha iyi anlaşılması için bu bileşiklerin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri de çizdirildi ve sırasıyla SnMg_2O_4 için Şekil 4.35, SnZn_2O_4 için Şekil 4.37 ve SnCd_2O_4 için Şekil 4.39’da sunuldu. Fermi enerji değerleri, SnMg_2O_4 için 3,4636 eV, SnZn_2O_4 için 3,3762 eV, SnCd_2O_4 için 2,2218 eV olarak hesaplandı. Fermi enerjileri tüm simetri yönleri boyunca hesaplanan bant enerjilerinden çıkarıldı ve $E_F = 0$ olarak alındı. Elektronik bant yapıları, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri için sonuçlar literatürde yer alan veriler ile uyumludur.

SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin elektronik bant yapı eğrileri incelendiğinde valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimum olduğu yer Brillouin bölgesinde Γ noktasıdır. Böylece incelenen üç bileşik içinde Γ – Γ şeklinde doğrudan bir bant aralığına sahip olduğu sonucuna varılır. Öte yandan SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri hem doğrudan bant aralığına hem de dolaylı bant aralığına sahip olan malzemelerdir. Hesaplanan (Γ – Γ) doğrudan bant aralığı değerleri sırasıyla SnMg_2O_4 , SnZn_2O_4 ve SnCd_2O_4 için 1,93 eV; 0,41 eV ve 0,11 eV’a eşittir. Hesaplanan (Γ – Γ) doğrudan bant aralığı değerlerinin B=Mg’den B=Cd’ye doğru gittikçe azalma eğilimi göstermesi, kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden açıkça görüldüğü üzere SnZn_2O_4 ve SnCd_2O_4 bileşiklerinin üst valans bantlarındaki *p-d* bantlarının ortak katkısı ile açıklanabilir. Ayrıca hesaplanan dolaylı bant aralıkları (Γ -L, Γ -X, Γ -K ve Γ -W) ise SnMg_2O_4 için 3,74 eV ile 4,34 eV arasında, SnZn_2O_4 için 2,73 eV ile 3,60 eV arasında ve SnCd_2O_4 için 2,54 eV ile 3,67 eV arasında değişiklik gösterir. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için doğrudan (Γ - Γ , L-L, X-X, K-K ve W-W) ve dolaylı (Γ -L, Γ -X, Γ -K ve Γ -W) bant aralıkları mevcut olan diğer teorik sonuçlarla birlikte Çizelge 4.21’de verildi.

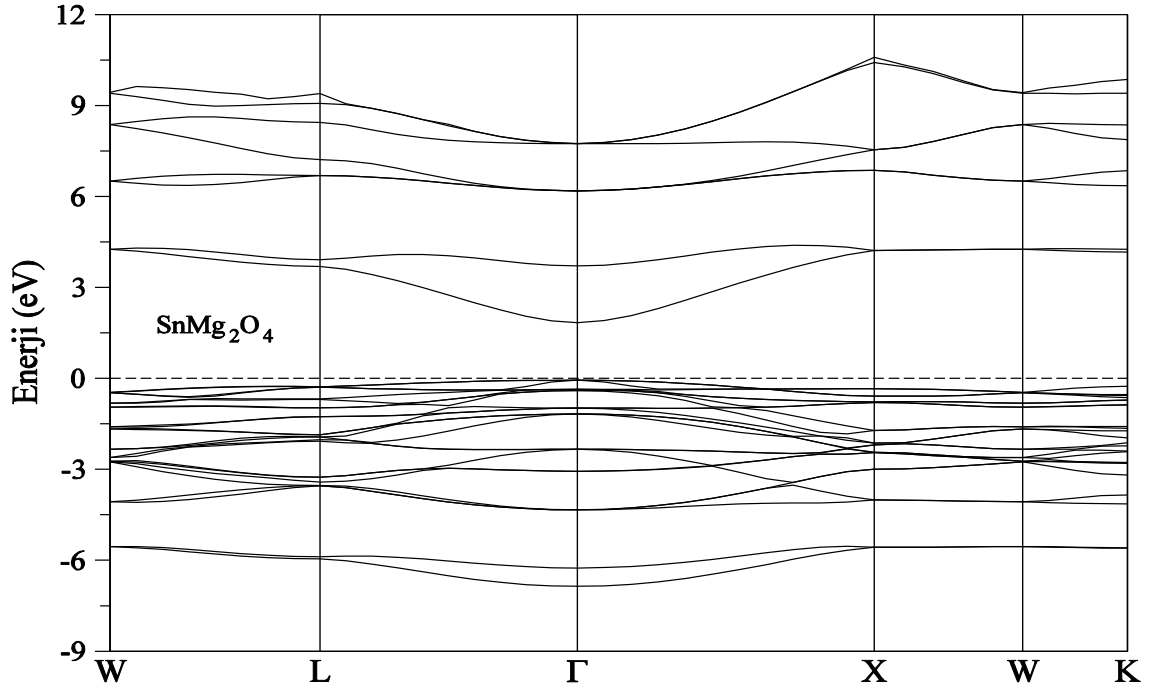
SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan doğrudan (Γ - Γ , L-L, X-X, K-K ve W-W) ve dolaylı (Γ -L ve Γ -K) bant aralığı değerleri, GGA metot kullanılarak Allali ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan çalışmada bulunan değerler ile uyum içerisinde [36-GGA]. Aynı çalışmada LDA metot kullanılarak SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için bulunan veriler ile bu çalışmada hesaplanan bant aralığı değerleri karşılaştırıldığında ise sırasıyla Γ - Γ için % 7,48; % 24,35 ve % 52,17’lik, L-L için % 5,49; % 4,50 ve % 6,52’lik, X-X için % 6,01; % 5,02 ve % 6,86’lik, K-K için % 5,65; % 4,28 ve

% 6,74'lük, W-W için ise % 5,98; % 3,69 ve % 7'lik hata ile düşük olarak hesaplandı [36-LDA]. Diğer taraftan dolaylı bant aralıkları ise (Γ -L ve Γ -K) yaklaşık % 6 sınırları içerisinde farklılık gösterir. 2013 yılında Manzar ve diğerleri tarafından Tran-Blaha düzeltmeli Becke-Johnson (TB-mBJ) potansiyeli kullanılarak yapılan çalışmada (Γ - Γ) doğrudan bant aralığı değerlerini sırasıyla SnMg_2O_4 ve SnZn_2O_4 için 5,2 eV ve 1,3 eV olarak bulmuşlardır [33-mBJ]. Aynı potansiyel kullanılarak Yousaf ve ark. tarafından gerçekleştirilen araştırmada ise SnMg_2O_4 için (Γ - Γ) doğrudan bant aralığı değeri 4,851 eV olarak ölçülmüştür [42-mBJ]. Diğer taraftan SnZn_2O_4 ve SnCd_2O_4 için LDA metot kullanarak Segev ve Wei (Γ - Γ) doğrudan bant aralığı değerlerini sırasıyla 0,50 eV ve 0,17 eV olarak rapor etmişlerdir [43-LDA]. Bu sonuçlardan anlaşılacağı üzere farklı ilk prensipler metotların kullanılması tüm bant aralık değerlerinde büyük değişikliklere neden olmaktadır. Sonuç olarak SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan ve diğer teorik çalışmadan [36] elde edilen hem doğrudan hem de dolaylı bant aralığı değerleri incelendiğinde, $E_g(\text{SnMg}_2\text{O}_4) > E_g(\text{SnZn}_2\text{O}_4) > E_g(\text{SnCd}_2\text{O}_4)$ şeklinde sıralama göstermektedir. Yani SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin hem doğrudan hem de dolaylı bant aralığı değerleri, B atomunun iyonik yarıçapın artması ile azalmaktadır.

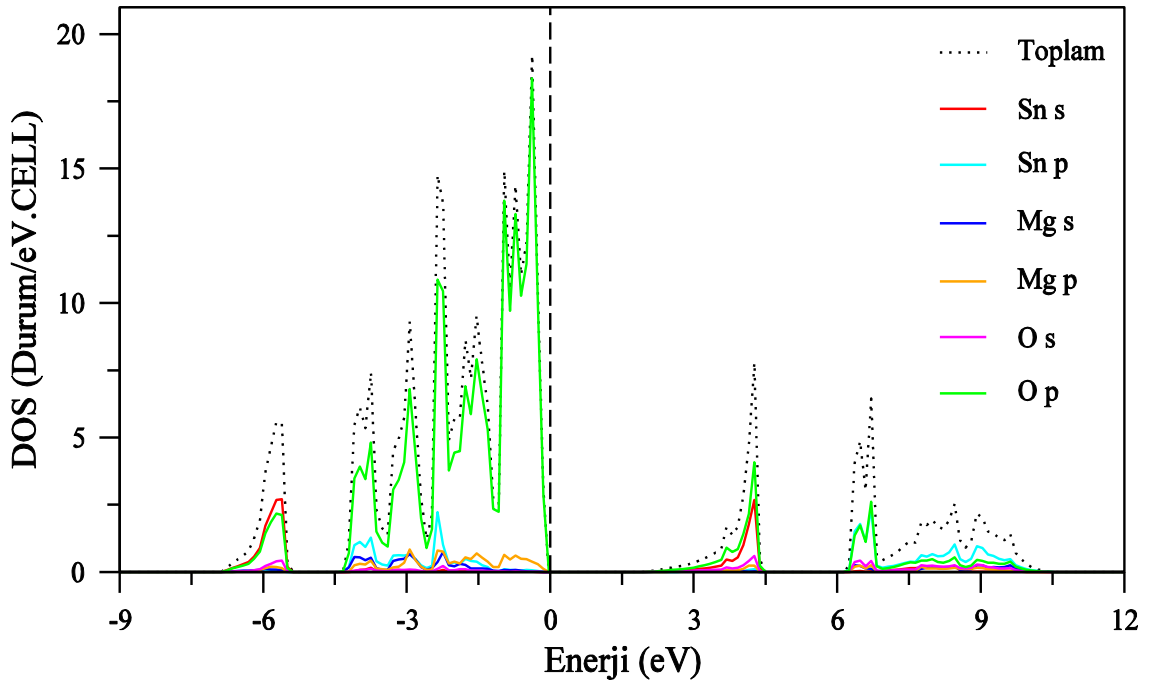
SnMg_2O_4 bileşiği için Şekil 4.35'deki kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrilerinden fermi seviyesinin altındaki -6,77 eV ile -5,49 eV aralığındaki yapıyı ağırlıklı olarak Sn-s ve O-p orbitallerine ait elektronların sağladığı görülmektedir. SnMg_2O_4 bileşiği için üst valans bantları (-4,33 eV ile 0 eV arasında) ağırlıklı olarak O-p durumları oluşturmaktadır. B=Mg yerine Zn ve Cd atomlarının yerleştiği durumlarda ise üst valans bantlarına Zn-3d ve Cd-4d elektronlarının da katkıları ortaya çıkmaktadır. Bu yüzden SnMg_2O_4 için valans bant genişliği -4,33 eV iken SnZn_2O_4 ve SnCd_2O_4 için sırasıyla -5,96 eV ile -7,7 eV'a kadar genişlemektedir. SnMg_2O_4 için Fermi seviyesinin üzerinde yaklaşık 1,95 ile 4,39 eV arasındaki tepeyi ağırlıklı olarak Sn-s ve O-p durumu sağlarken az da olsa O-s ve Mg-p orbitallerine ait elektronlardan da katkı geldiği görülmektedir. Fermi seviyesinin üzerinde SnMg_2O_4 için 6,25 eV ile 10,54 eV aralığında; SnZn_2O_4 için 4,57 eV ile 9,66 eV aralığında ve SnCd_2O_4 için 4,33 eV ile 9,16 eV aralığındaki katkıları birim hücrede bulunan tüm atomların s ve p durumları sağlar.

Çizelge 4.21. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan doğrudan (Γ - Γ , L-L, X-X, K-K ve W-W) ve dolaylı (Γ -L, Γ -X, Γ -K ve Γ -W) bant aralıkları. Bütün enerjiler eV cinsindendir.

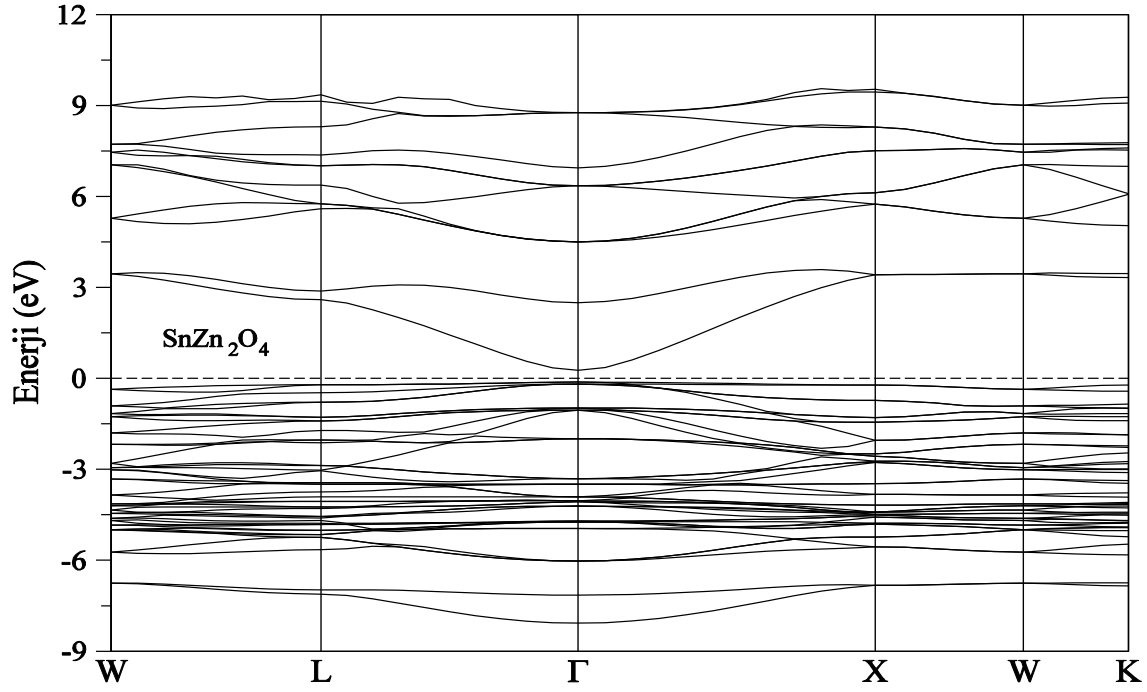
Bileşikler	Referanslar	$\Gamma - \Gamma$	L-L	X-X	K-K	W-W	$\Gamma - L$	$\Gamma - X$	$\Gamma - K$	$\Gamma - W$
SnMg_2O_4	Bu çalışma	1,93	3,97	4,55	4,44	4,72	3,74	4,28	4,34	4,26
	[33-mBJ]	5,2	-	-	-	-	-	-	-	-
	[36-LDA]	2,086	4,201	4,841	4,706	5,020	3,963	-	4,473	-
	[36-GGA]	2,019	4,132	4,775	4,643	4,940	3,927	-	4,468	-
	[36-GGA-EV]	2,823	4,691	5,284	5,151	5,418	4,499	-	4,986	-
	[39-LDA]	2,47	4,69	5,28	-	-	2,69	2,78	-	-
	[39-GGA]	1,85	3,93	4,49	-	-	2,04	2,10	-	-
	[42-mBJ]	4,851	6,659	7,420	7,372	7,510	6,601	-	7,292	-
SnZn_2O_4	Bu çalışma	0,41	2,82	3,63	3,55	3,86	2,73	3,58	3,49	3,68
	[33-mBJ]	1,3	-	-	-	-	-	-	-	-
	[36-LDA]	0,542	2,953	3,822	3,709	4,008	2,844	-	3,592	-
	[36-GGA]	0,439	2,948	3,813	3,723	4,020	2,863	-	3,633	-
	[36-GGA-EV]	1,155	3,450	4,242	4,156	4,424	3,374	-	4,075	-
	[43-LDA]	0,50	-	-	-	-	-	-	-	-
SnCd_2O_4	Bu çalışma	0,11	2,61	3,61	3,54	3,85	2,54	3,57	3,48	3,67
	[36-LDA]	0,230	2,792	3,876	3,796	4,139	2,708	-	3,717	-
	[36-GGA]	0,008	2,465	3,492	3,387	3,654	2,380	-	3,284	-
	[36-GGA-EV]	0,735	2,984	3,903	3,805	4,038	2,909	-	3,713	-
	[43-LDA]	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-



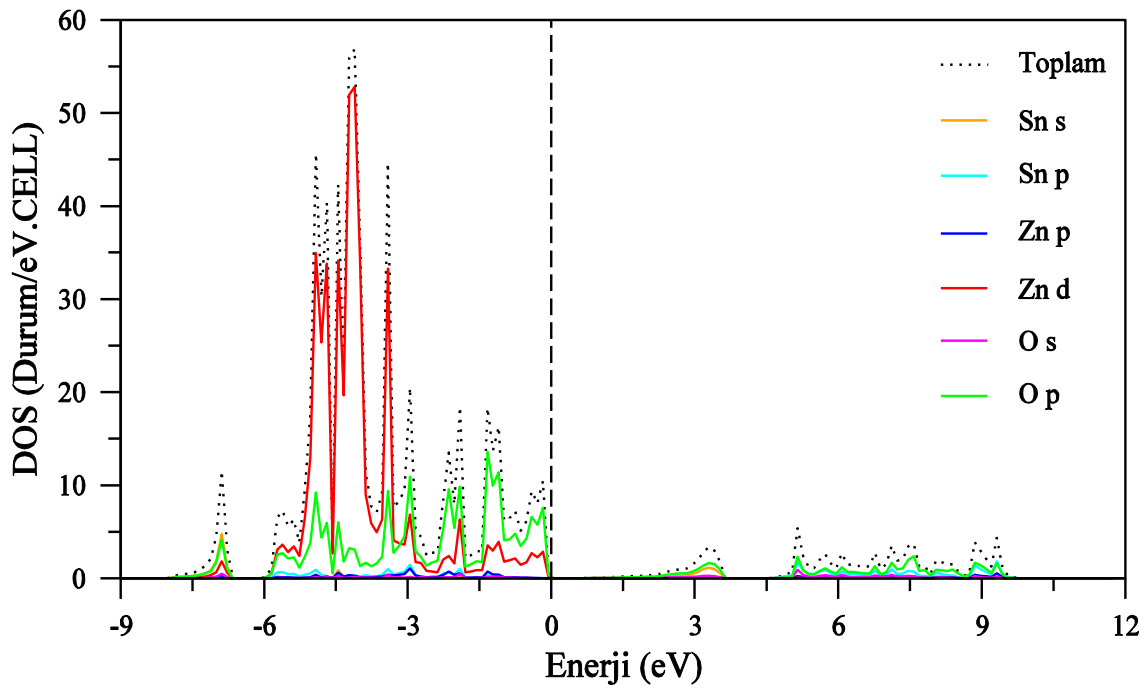
Şekil 4.34. SnMg_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı



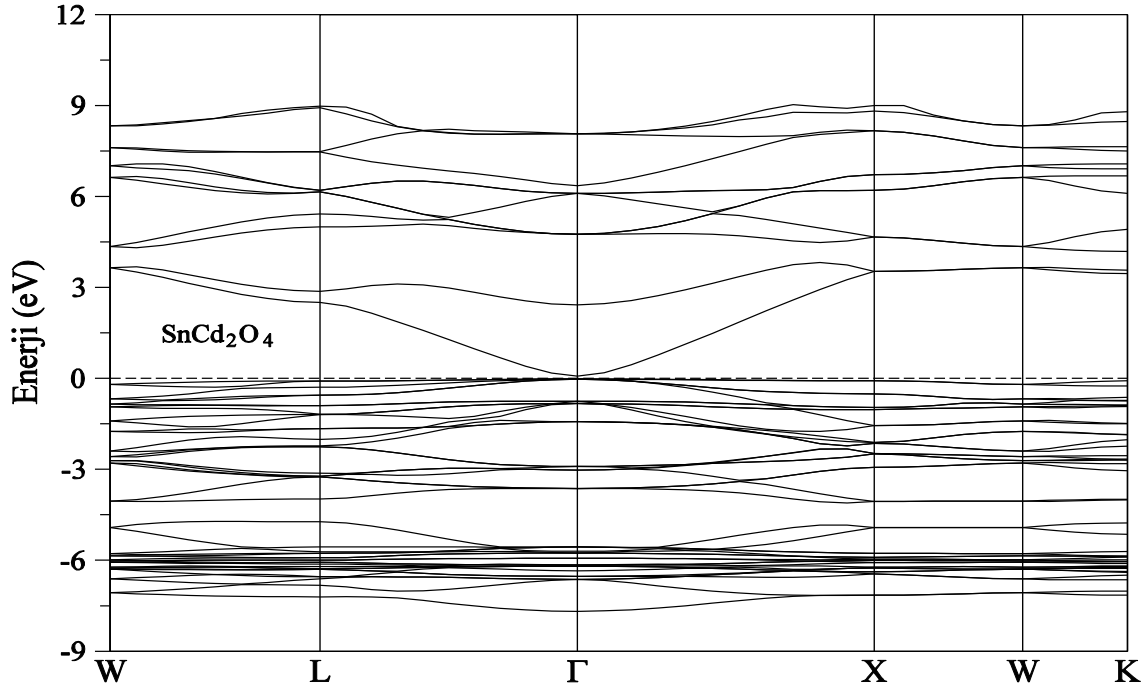
Şekil 4.35. SnMg_2O_4 bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri



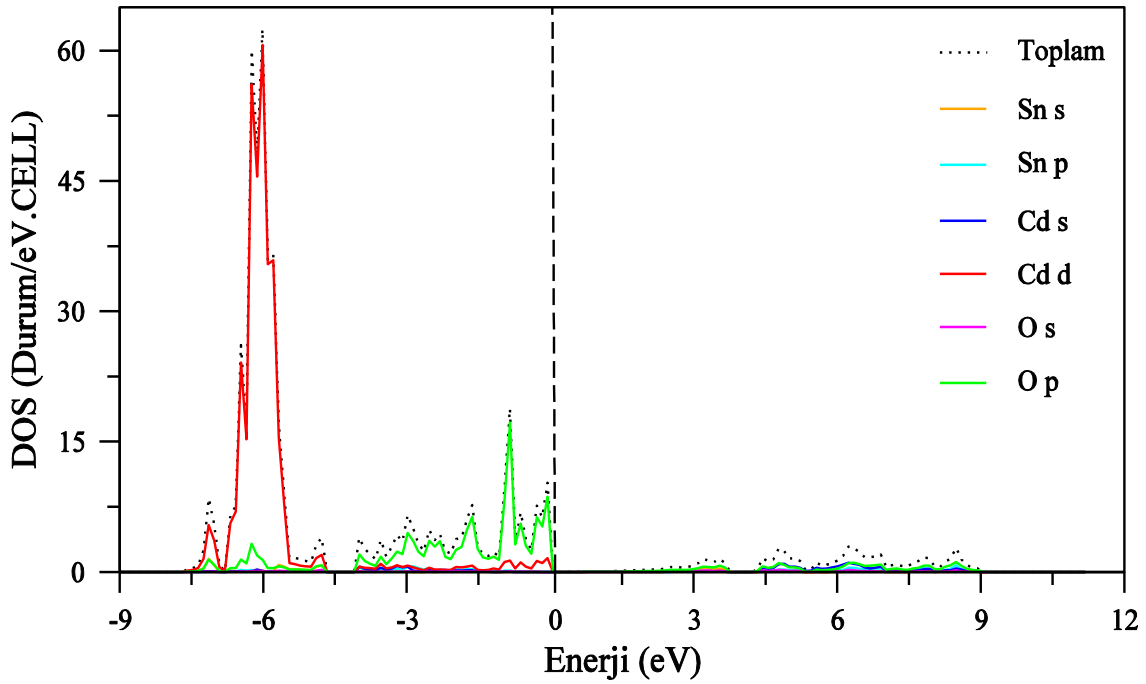
Şekil 4.36. SnZn_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı



Şekil 4.37. SnZn_2O_4 bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.38. SnCd_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı



Şekil 4.39. SnCd_2O_4 bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri

4.3.3. Elastik özellikler

Bir kristalin elastik sabiti, esneklik uygulanan bir dış zorlanmaya karşı kristalin gösterdiği tepkinin bir ölçüsü olarak tanımlanır. Bu yüzden, elastik sabitlerinin doğru bir şekilde

hesaplanmasından elde edilen bilgiler, malzemenin sertliğini, mekaniksel kararlılığını ve yapıyı oluşturan atomların en yakın komşu atomları ile arasında oluşan bağ şiddetleri incelenmek istenildiğinde çok önemli rol oynar. Kübik spinel SnB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşiklerinin C_{11} , C_{12} ve C_{44} olmak üzere üç bağımsız elastik sabiti vardır.

İncelenen bileşiklerin Bulk modülleri (B), Shear modülleri (G), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) polikristal elastik modülleri Çizelge 4.22’de verildi ve daha önce yapılan teorik çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırıldı. SnB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşikleri için hesaplanan Bulk modülleri (B) ve shear modülleri (G), Allali ve ark. tarafından 2012 yılında yapılan teorik bir çalışmada rapor edilen verilerden sırasıyla SnMg_2O_4 için yaklaşık % 20,17 ve % 27,86’lık, SnZn_2O_4 için yaklaşık % 18,68 ve % 51,51’lik, SnCd_2O_4 için yaklaşık % 19,11 ve % 15,8’lik sapma gösterdi [40]. SnMg_2O_4 bileşiği için hesaplanan Bulk modülleri (B), Voigt (G_V)-Reuss (G_R) polikristal elastik modülleri ve Shear modülleri (G) Reffas ve diğerleri [39] tarafından hem LDA hem de GGA metot kullanılarak elde edilen değerlerden sırasıyla % 9,2-11,47; % 28,46-50,33; % 29,52-60,87 ve % 28,86-54,96 hata ile bulundu [39].

B/G oranı sertlik için önemli bir kriterdir ve bu değer 1.75’den küçükse malzeme kırılgan, yüksek ise sünek olduğu söylenir [137]. Bir malzeme, kırılmaya kadar çok az veya hiç plastik deformasyon göstermiyorsa kırılgan, üzerine uygulanan çekme gerilmesine karşı, malzemede kırılma noktasına kadar oluşabilecek plastik deformasyona süneklik denir. Süneklik; ya uzama ya da kesit alanda daralma olarak ifade edilir. SnB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşikleri için B/G oranları Çizelge 4.22’de verildi. SnMg_2O_4 bileşiğinin B/G oranları kritik değer olan 1,75’ten küçüktür ki bu malzemelerin kırılgan olduğunu belirtir. Diğer taraftan SnZn_2O_4 ve SnCd_2O_4 bileşiklerinin B/G oranları ise kritik değer olan 1,75’ten daha büyük olduğu için bu malzemelerin sünek olduğunu gösterir. Sonuç olarak SnZn_2O_4 ve SnCd_2O_4 bileşikleri için hesaplanan B/G oranları mevcut teorik sonuçlar ile oldukça uyumludur [40] fakat SnMg_2O_4 bileşiğinin B/G oranları teorik çalışmalarda kritik değer olan 1,75’ten daha büyük olarak bulunmuştur [39, 40].

SnB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşikleri için hesaplanan ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}), Young modülleri (E), elastik anizotropi faktörleri (A) ve Poisson oranları (ν) Çizelge 4.23 ile verildi ve daha önce yapılan teorik çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırıldı. Kübik bir kristalin mekaniksel olarak kararlı olabilmesi için, ikinci dereceden elastik sabitlerinin Bölüm 3’de Eş. 3.12 ile verilen Born kararlılık kriterlerini sağlaması gerekir

[131]. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için Eş. 3.12 ve Çizelge 4.23 ile verilen ikinci dereceden elastik sabitler birlikte ele alındığında bu bileşiklerin mekaniksel olarak kararlı bir yapıda olduğu sonucuna varıldı. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitler (C_{11} , C_{12}) ve Young modülü (E) değerleri teorik bir çalışma olan Ref. 40 ile karşılaştırıldığında sırasıyla SnMg_2O_4 için % 19,56; % 20,81 ve % 19,21'lik, SnZn_2O_4 için % 20,64; % 17,14 ve % 42,44'lük ve SnCd_2O_4 için % 20,99; % 17,46 ve % 11,35'lik sapma ile hesaplandı [40]. Diğer taraftan SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitleri (C_{11} , C_{12}), Young modülleri (E), elastik anizotropi faktörleri (A) ve Poisson oranları (ν) değerleri Reffas ve ark. [39] tarafından hem LDA hem de GGA metot kullanılarak elde edilen verilerle uyum içerisinde. Fakat bu bileşikler için hesaplanan C_{44} değerleri ise önceki çalışmaların sonuçlarından daha büyüktür [39, 40]. Young modülü (E), sertlik için önemli bir ölçüdür ve E değeri ne kadar büyükse, malzeme o kadar serttir. İncelenen malzemelerin Young modülü değerlerine göre sertlik sıralaması $E(\text{SnMg}_2\text{O}_4) > E(\text{SnZn}_2\text{O}_4) > E(\text{SnCd}_2\text{O}_4)$ şeklindedir.

Çizelge 4.22. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan Bulk modülleri (B), Shear modülleri (G), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) polikristal elastik modülleri (GPa), Bulk modüllerinin Shear modüllerine oranı (B/G)

Bileşikler	Referanslar	B (GPa)	G_V (GPa)	G_R (GPa)	G (GPa)	B/G
SnMg_2O_4	Bu çalışma	148,90	103,28	91,05	97,16	1,53
	[39-LDA]	163,98	80,4	70,3	75,4	2,17
	[39-GGA]	133,58	68,7	56,6	62,7	2,10
	[40- LDA]	186,51	-	-	75,99	2,45
SnZn_2O_4	Bu çalışma	155,46	76,15	55,69	65,92	2,36
	[40- LDA]	191,16	-	-	43,51	4,39
SnCd_2O_4	Bu çalışma	130,63	60,02	53,02	56,52	2,31
	[40- LDA]	161,50	-	-	48,81	3,31

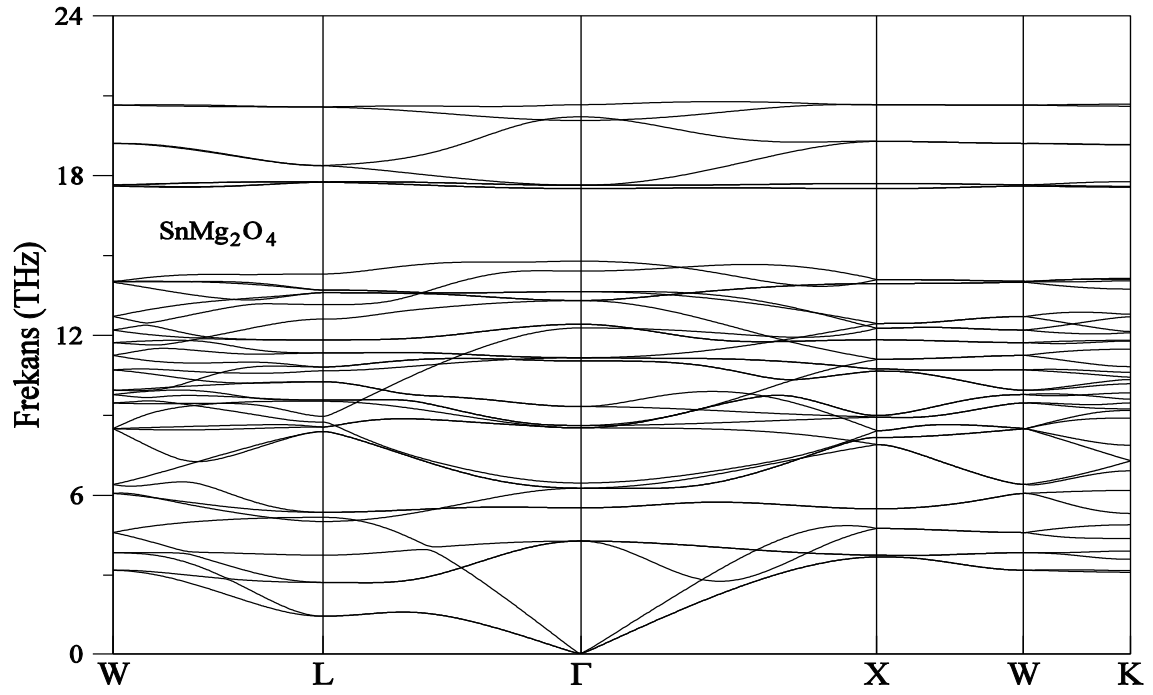
Çizelge 4.23. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}) (GPa), Young modülleri (E), elastik anizotropi faktörleri (A) ve Poisson oranları (ν)

Bileşikler	Referanslar	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	E (GPa)	A	ν
SnMg_2O_4	Bu çalışma	232,51	107,10	130,32	239,27	2,0780	0,232
	[39-LDA]	228	132	102	196,1	2,125	0,301
	[39-GGA]	180	107	90	162,2	2,466	0,294
	[40- LDA]	289,04	135,24	75,40	200,72	0,98	0,32
SnZn_2O_4	Bu çalışma	199,00	133,70	105,16	172,82	3,2208	0,315
	[40- LDA]	250,75	161,36	42,74	121,33	0,956	0,39
SnCd_2O_4	Bu çalışma	179,43	106,22	75,63	148,13	2,0661	0,311
	[40- LDA]	227,10	128,69	48,55	133,03	0,987	0,36

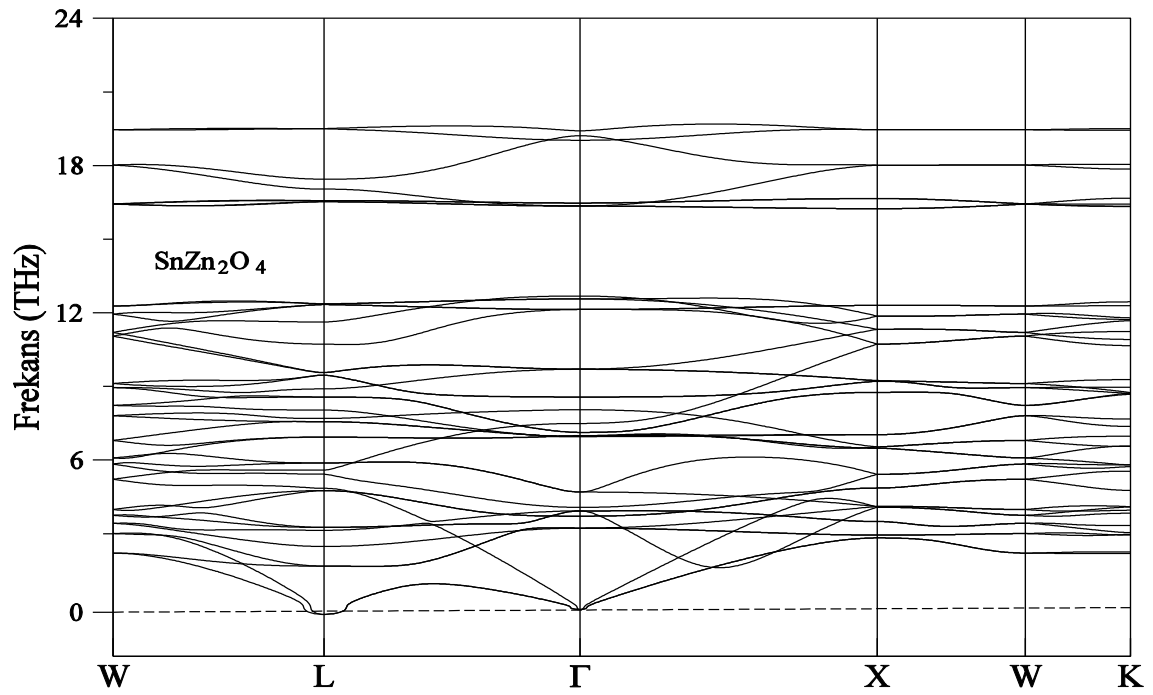
4.3.4. Titreşim özellikleri

SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için fonon frekansları hesaplarak fonon dispersiyon eğrileri elde edildi ve birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca Şekil 4.40, Şekil 4.41 ve Şekil 4.42’de verildi. 3 tane akustik modun yanı sıra Γ noktasında 39 tane optik mod olmak üzere toplam 42 tane mod vardır. Kübik kristal yapıda SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin fonon dispersiyon eğrilerinden görüldüğü üzere optik-optik fonon modları arasında bir boşluk bulunmaktadır. Bu boşluk Sn, Mg, Zn ve Cd atomları arasındaki kütle farkından kaynaklanmaktadır. Fonon dispersiyon eğrilerinden açıkça görüldüğü üzere SnMg_2O_4 ve SnCd_2O_4 bileşiklerinin dinamik olarak kararlı olduğu, SnZn_2O_4 bileşiğinin ise L simetri noktasında negatif frekans değerlerine sahip olmasından dolayı dinamik olarak kararsız olduğu sonucu çıkarılır. SnMg_2O_4 , SnZn_2O_4 ve SnCd_2O_4 spinel oksitlerinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri Allali ve arkadaşları tarafından CASTEP programı kullanılarak hesaplanmış ve her üç bileşiğinde bu yapıda kararlı olduğunu söylemişlerdir [40].

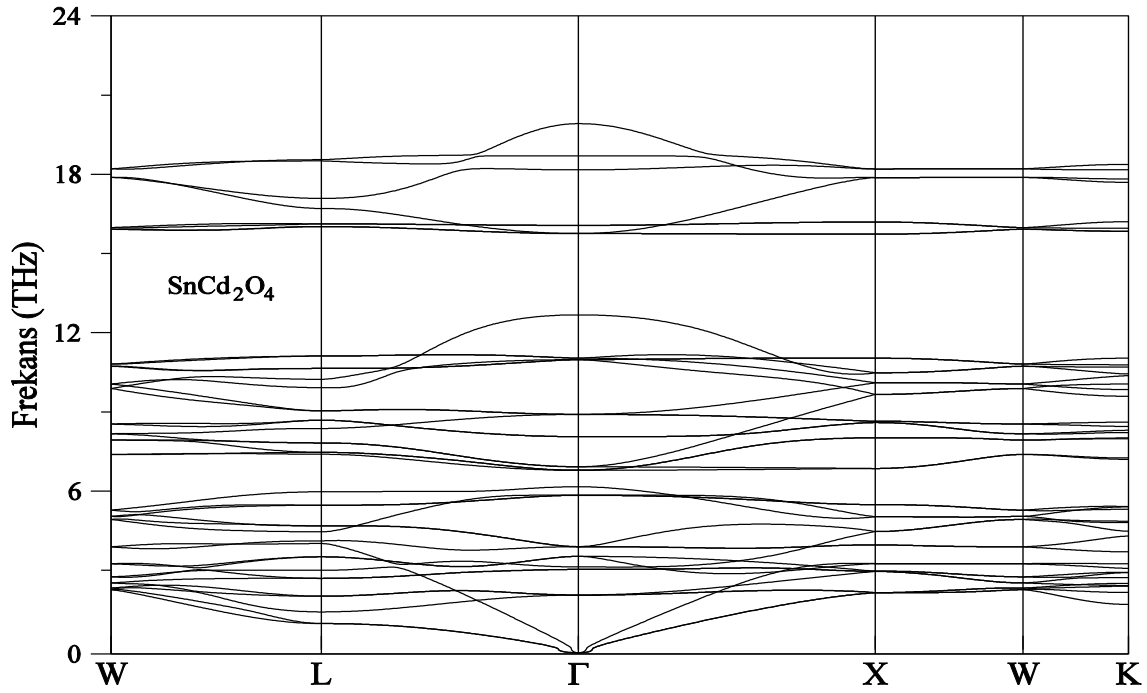
Süper hücre kristalin simetrisini azaltmadığı için indirgenemez gösterim kristalin nokta grubunun terimiyle verilir [146]. Bundan dolayı kübik spinel yapıdaki SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için $k=0$ da Γ noktasındaki fononların titreşim modları $Fd-3m$ (#227) nokta grubunun indirgenemez gösterimiyle sınıflandırılır. Grup teorisine göre bu nokta gruplarına ait modların simetrisi, Eş. 4.1 ile gösterilmektedir [84]. Γ noktasında hesaplanan titreşim modlarının frekansları ve simetrisi Çizelge 4.24’de verildi. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için Γ noktasında T_{1u} modları infrared aktif, A_{1g} , E_g ve T_{2g} modları raman aktif ve A_{2u} , E_u , T_{2u} ve T_{1g} inaktif modlardır. Bu modlar sıfır basınçta minimum enerji geometrisinde hesaplandı. LO-TO yarılmaları GGA-PBE fonksiyoneli ve lineer tetrahedron metod [156] kullanılarak elde edildi. SnMg_2O_4 , SnZn_2O_4 ve SnCd_2O_4 bileşikleri için Γ noktasında hesaplanan titreşim modlarının frekansları ve simetrisi ile ilgili literatürde herhangi bir çalışma olmadığı için karşılaştırma yapılamadı.



Şekil 4.40. SnMg_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri



Şekil 4.41. SnZn_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri



Şekil 4.42. SnCd_2O_4 bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri.

Çizelge 4.24. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için Γ noktasında hesaplanan titreşim modlarının frekansları (THz)

Simetri	Aktiflik	SnMg_2O_4	SnZn_2O_4	SnCd_2O_4
T_{2u}	-	6,267	3,227	2,062
E_u	-	9,330	4,697	3,529
T_{1u}	Infrared	5,527	3,712	3,034
A_{2u}	-	14,419	8,048	5,850
T_{1u}	Infrared	11,043	7,126	5,838
T_{1g}	-	8,531	6,951	6,788
T_{2g}	Raman	4,281	3,927	3,895
E_g	Raman	8,618	6,993	6,922
T_{2u}	-	11,163	9,700	8,906
E_u	-	13,648	12,564	11,037
T_{1u}	Infrared	12,423	8,567	8,064
T_{2g}	Raman	13,310	12,132	10,980
T_{2g}	Raman	17,641	16,349	15,755
T_{1u}	Infrared	17,518	16,473	16,064
A_{2u}	-	20,073	19,027	18,168
A_{1g}	Raman	20,210	19,414	18,692

4.3.5. Termodinamik özellikler

Termodinamik özellikler kapsamında SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin hacim-basınç eğrisi, örgü ve içyapı sabitlerinin, enerji bant aralıklarının ve elastik modüllerin basınç ile

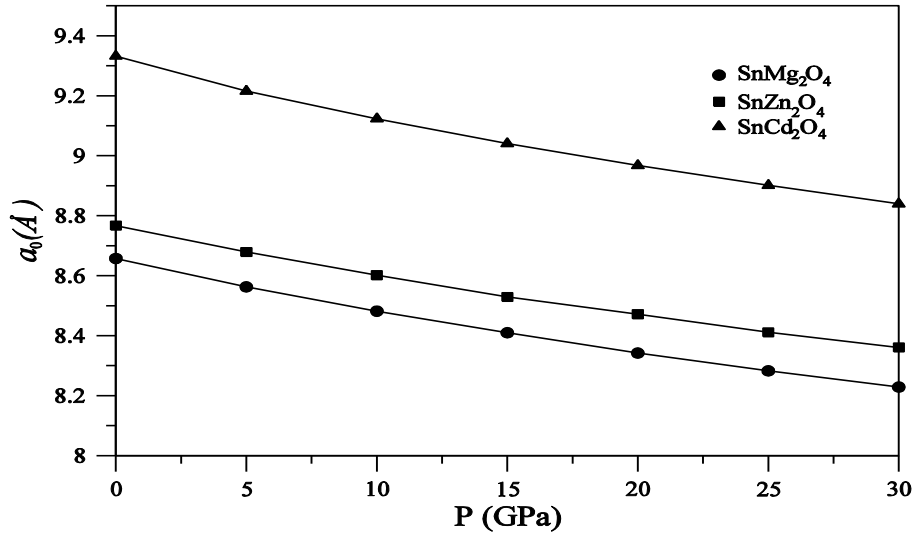
değişimi incelendi. Ayrıca Debye sıcaklıkları, yoğunluklar ve ses hızları da hesaplandı. Son olarak entropi ve ısı sıgısının sıcaklıkla değişimi rapor edildi.

Örgü ve içyapı sabitlerinin basınçla değişimi

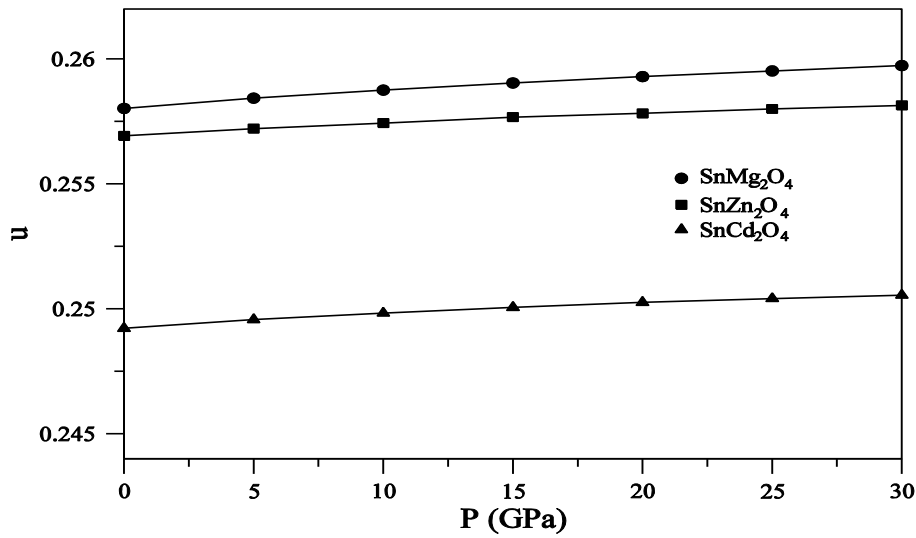
Basınç varlığında, SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin örgü ve içyapı sabitlerinin nasıl değiştiğini göstermek için, 0 ile 30 GPa aralığında 5 GPa artış ile belirli hidrostatik basınç değerlerinde incelenen bileşiklerin birim hücresinin kararlı durumdaki geometrileri hesaplandı. GGA metodu kullanılarak çeşitli basınç değerlerine karşılık gelen örgü ve içyapı sabitlerindeki değişimler sırasıyla Şekil 4.43 ve Şekil 4.44 ile verildi. a_0 - P grafiğinden görüldüğü üzere sabit sıcaklıkta basınç arttığında, tüm bileşikler için örgü sabitlerinin değeri azalmaktadır. Diğer taraftan u - P eğrisinden açıkça görüldüğü üzere bu bileşiklerin tümü, Eş. 4.2 ile verilen kuadratik fonksiyona iyi biçimde uyum gösterir. Katı cisimler için bu eğri kuadratik en küçük kareler metodunu tanımlar. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin içyapı (u) sabitleri için hesaplanan lineer (α) ve kuadratik (β) basınç katsayılarının değerleri Çizelge 4.25’de verildi. Lineer (α) ve kuadratik (β) basınç katsayıları için elde edilen sonuçlar ile daha önce sunulan çalışmalar arasında iyi bir uyum vardır [40]. Yapısal sabitlerin basınca karşı elde edilen eğrilerinden, tüm bileşiklerin basınç altında aynı şekilde davranış gösterdiği sonucuna varıldı. Ayrıca bu spinel bileşikler için u ’ya karşı P ’deki eğim belirgindir. Bu sonuç incelenen bileşiklerin basınç altında $u=0.25$ ile karakterize edilen daha ideal bir yapıya yaklaştırmaya çalıştığını gösterir. Yapısal sabitlerin basınç bağımlılığı için elde edilen sonuçlar diğer teorik çalışmalarda rapor edilen veriler ile uyum içerisindedir [39, 40].

Çizelge 4.25. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin içyapı (u) sabitleri için hesaplanan lineer ve kuadratik basınç katsayıları: $u(P) = u(0) + \alpha P + \beta P^2$

Bileşikler	Referanslar	$u(0)$	α (10^{-5} GPa $^{-1}$)	β (10^{-7} GPa $^{-2}$)
SnMg_2O_4	Bu çalışma	0,25802	7,993	-7,999
	[40-LDA]	0,2584	5,635	-6,996
SnZn_2O_4	Bu çalışma	0,25692	5,734	-5,633
	[40-LDA]	0,2580	5,528	-7,243
SnCd_2O_4	Bu çalışma	0,24922	6,891	-8,321
	[40-LDA]	0,2507	3,965	-1,086



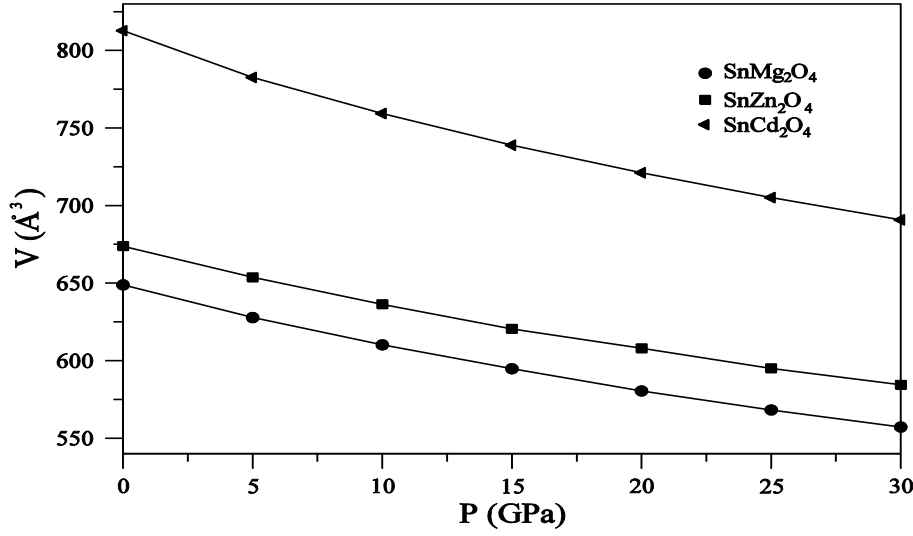
Şekil 4.43. SnB₂O₄ (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için örgü sabitlerinin basınç altındaki değişimi



Şekil 4.44. SnB₂O₄ (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için içyapı sabitlerinin basınç altındaki değişimi

Hacmin basınçla değişimi

SnB₂O₄ (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için sabit sıcaklıkta uygulanan çeşitli basınç değerlerine karşılık gelen hacim değerlerindeki değişim Şekil 4.45’de grafik olarak çizdirildi ve şekilden görüldüğü üzere sabit sıcaklıkta basınç arttırıldığında, tüm bileşikler için beklenildiği gibi hacimde azalma meydana gelmektedir. Elde edilen sonuçlar daha önceki teorik çalışma ile uyumludur [39].



Şekil 4.45. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hacmin basınçla değişimi

Ses hızları, yoğunluk ve Debye sıcaklıklarının hesaplanması

SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları, yoğunluk (ρ) ve Debye sıcaklığı (θ_D) değerleri Çizelge 4.26’da verildi. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan boyuna (v_l), enine (v_t) ve ortalama (v_m) ses hızları teorik değer [40] ile karşılaştırıldığında; SnMg_2O_4 için sırasıyla % 15,68; % 0,64 ve % 14,46’lık; SnZn_2O_4 için sırasıyla % 28,56; % 3,18 ve % 27,16’lık ve SnCd_2O_4 için sırasıyla % 11,86; % 0,90 ve % 11,08’lik hata ile bulundu. Ayrıca SnMg_2O_4 bileşiği için Reffas ve diğerleri [39] tarafından hem LDA hem de GGA metot kullanılarak elde edilen verilerden ise sırasıyla % 16,22-21,94; % 4,99-11,44 ve % 15,22-21,06 sapma ile elde edildi [39]. Bu yüksek farklar hesaplamada kullanılan yaklaşım metotlarından kaynaklanır. Yoğunluk (ρ) değerleri, SnMg_2O_4 için $4,736 \text{ g/cm}^3$, SnZn_2O_4 için $6,181 \text{ g/cm}^3$ ve SnCd_2O_4 için $6,661 \text{ g/cm}^3$ olarak hesaplandı ve bu değerler $\rho(\text{SnMg}_2\text{O}_4) < \rho(\text{SnZn}_2\text{O}_4) < \rho(\text{SnCd}_2\text{O}_4)$ şeklinde dizilim gösterir. Debye sıcaklığı (θ_D) değerleri ise SnMg_2O_4 için 660,2 K, SnZn_2O_4 için 474,9 K ve SnCd_2O_4 için 397,7 K olarak bulundu ve bulunan değerler bu üç bileşik için $\theta_D(\text{SnMg}_2\text{O}_4) > \theta_D(\text{SnZn}_2\text{O}_4) > \theta_D(\text{SnCd}_2\text{O}_4)$ şeklinde sıralama gösterir. Sonuç olarak, SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin yoğunluk (ρ) değerleri B atomunun iyonik yarıçapının artması ile artmakta iken; Debye sıcaklığı (θ_D) değerleri ise azalmaktadır.

Çizelge 4.26. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan yoğunluklar (ρ), boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları, Debye sıcaklıkları (θ_D)

Bileşikler	Referanslar	ρ (g/cm ³)	v_l (m/s)	v_t (m/s)	v_m (m/s)	θ_D (K)
SnMg_2O_4	Bu çalışma	4,736	4529	7668	5018	660,2
	[39-LDA]	4,96	3897	7303	4355	582
	[39-GGA]	4,54	3714	6881	4145	538
	[40-LDA]	4,96	3915	7619	4384	586
SnZn_2O_4	Bu çalışma	6,181	3268	6278	3656	474,9
	[40-LDA]	6,73	2542	6084	2875	384
SnCd_2O_4	Bu çalışma	6,661	2913	5561	3258	397,7
	[40-LDA]	7,19	2604	5612	2933	367

Enerji bant aralığının basınçla değişimi

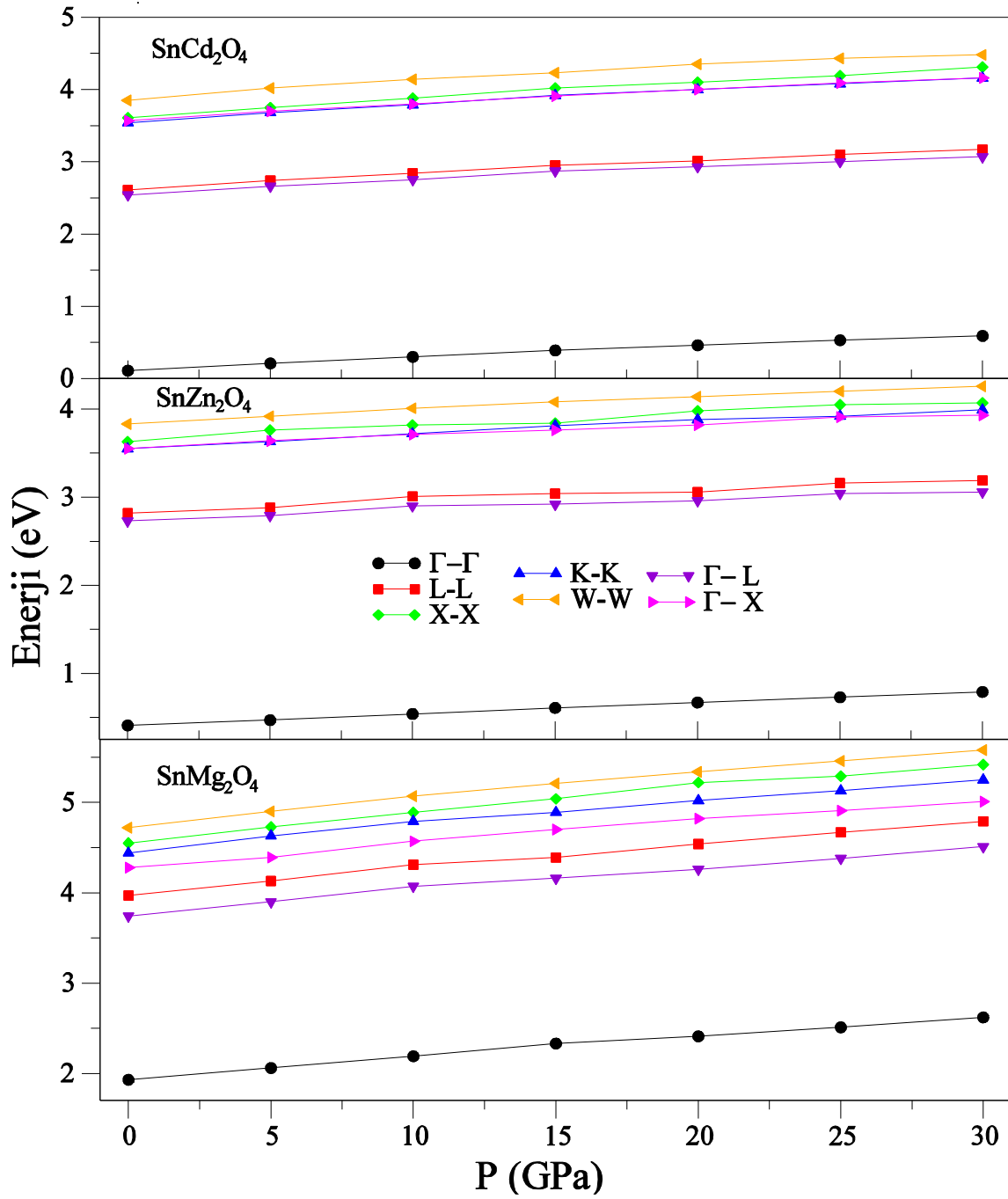
SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için doğrudan ve dolaylı enerji bant aralıklarının basınç altındaki değişimleri basınç değerleri 0'dan 30 GPa'a kadar 5 GPa aralıklarla arttırılarak incelendi. Hem doğrudan (Γ - Γ , L-L, X-X, K-K ve W-W) hem de bazı dolaylı (Γ -L ve Γ -X) enerji bant aralıklarının basınç altındaki değişimi Şekil 4.46 ile verildi. Basınç altında elektronik bant yapı grafiklerinden valans bantlarının aşağıya doğru, iletkenlik bantlarının ise yukarı doğru kaydığı görüldü. Ancak bantların genel görünüşünde bir değişiklik gözlenmedi. Bir yarıiletkene basınç uygulandığı zaman genellikle enerji bant aralığında artma meydana gelmesi beklenir. Enerji bant aralığının büyüklüğü üzerine basıncın etkisini incelemek için seçilen simetri noktalarında bant enerjieri basıncın bir fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + (\beta/2)P^2 \quad (4.4)$$

Hesaplanan bütün enerji bant aralıkları, Eş. 4.4 ile verilen kuadratik fonksiyon ile iyi bir biçimde uyumludur. Burada E_g ; eV cinsinden enerji bant aralığı değerleri, P ; GPa cinsinden basınç, α ve β ise sırasıyla birinci ve ikinci dereceden basınç katsayılarıdır. Birinci ve ikinci dereceden basınç katsayıları, teknolojik aygıtların uygulama alanları ve temel araştırmalar için önemli bir niceliktir. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin (Γ - Γ , L-L, X-X, Γ -L ve Γ -X) bant aralıkları için hesaplanan birinci ve ikinci dereceden basınç katsayıları diğer teorik çalışmalarda bulunan değerler ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.27'de verildi. Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar ve daha önce sunulan çalışmalar arasında iyi bir uyum vardır [36, 39].

Çizelge 4.27. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin (Γ - Γ , L-L, X-X, Γ -L ve Γ -X) bant aralıkları için hesaplanan birinci ve ikinci dereceden basınç katsayıları: $E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + (\beta/2)P^2$. α ; meV.(GPa)⁻¹ ve β ise meV.(10 GPa)⁻² cinsindendir.

Bileşikler	Referanslar	$\Gamma - \Gamma$		L-L		X-X		$\Gamma - L$		$\Gamma - X$	
		α	$\beta/2$	α	$\beta/2$	α	$\beta/2$	α	$\beta/2$	α	$\beta/2$
SnMg_2O_4	Bu çalışma	27,96	-17,3	33,20	-20,35	37,76	-29,5	31,65	-21,9	30,43	-20
	[36]	45,4	-42,2	47,4	-33,0	54,0	-42,9	50,6	-47,2	-	-
	[39-LDA]	32,39	-29,2	28,54	-13,5	31,37	-15,75	33,29	-25,25	41,53	-47,5
	[39-GGA]	40,5	-42,9	39,8	-35	33,76	-0,25	42,97	-46,5	43,17	-37,5
SnZn_2O_4	Bu çalışma	13,41	-2,37	16,79	-15,1	19,93	-16,25	15,47	-14,7	16,62	-12,35
	[36]	19,0	-11,7	33,6	-27,8	38,9	-32,3	31,7	-24,7	-	-
SnCd_2O_4	Bu çalışma	20,83	-16,11	25,39	-22,95	29,12	-20,65	24,33	-22,65	25,47	-19,2
	[36]	29,7	-18,2	34,4	-18,3	39,9	-22,7	34,7	-21,3	-	-



Şekil 4.46. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için doğrudan (Γ - Γ , L-L, X-X, K-K ve W-W) ve bazı dolaylı (Γ -L ve Γ -X) bant aralıklarının basınç altındaki değişimi

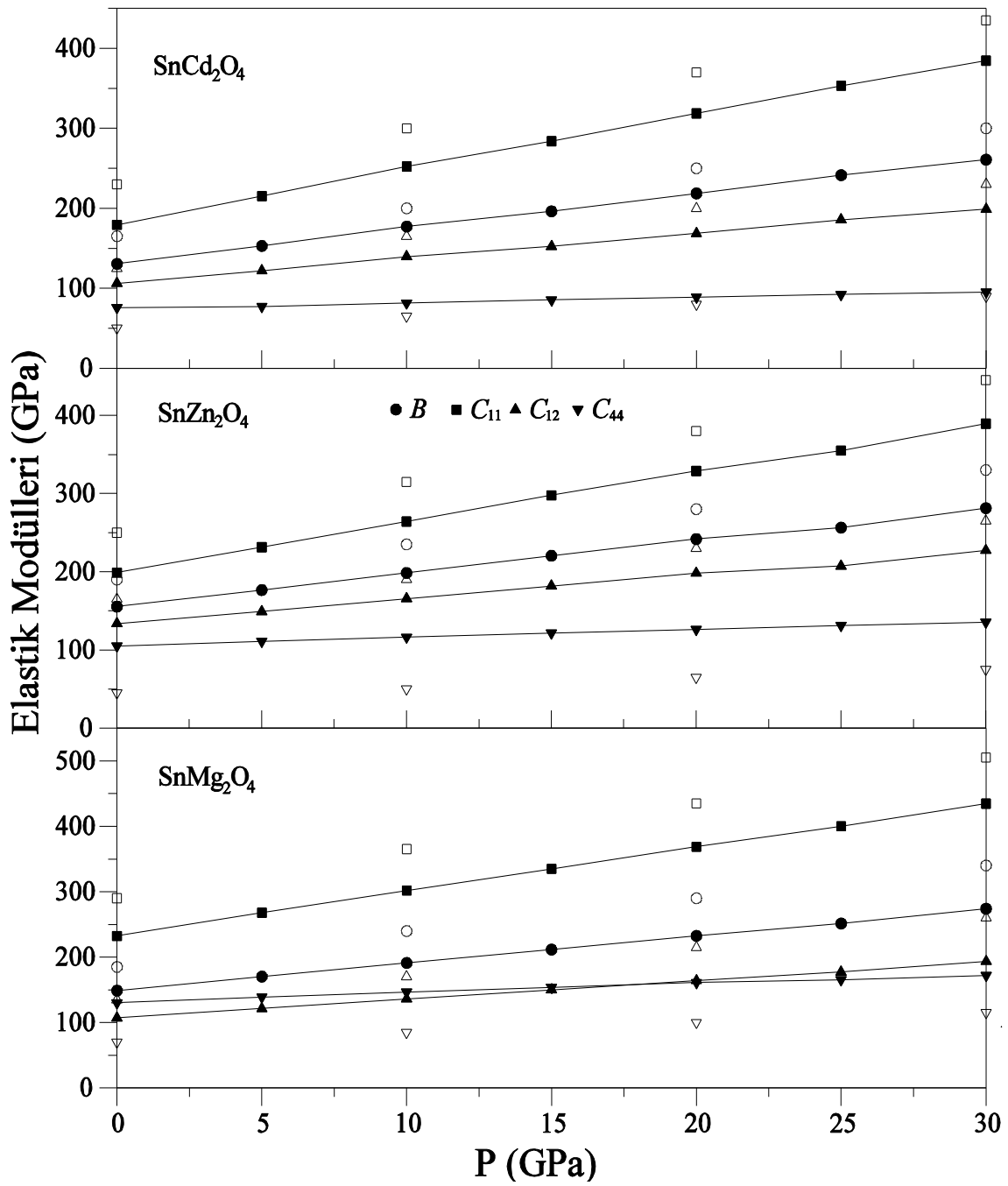
Elastik modüllerinin basınçla değişimi

SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için elastik modüllerinin (C_{11} , C_{12} , C_{44} ve B), 0'dan 30 GPa'a kadar 5 GPa aralıklarla değiştirilerek belirli basınç değerlerindeki değişimi incelendi. Elastik modüllerinin (C_{11} , C_{12} , C_{44} ve B) basınç altındaki değişimi Şekil 4.47'de teorik çalışmada bulunan değerler ile birlikte karşılaştırmalı olarak verildi [40]. Ayrıca

incelenen bileşiklerin elastik modülleri (C_{11} , C_{12} , C_{44} ve B) için hesaplanan basınç türevleri de Çizelge 4.28’de rapor edildi. Elastik modüllerinin basınç türevleri için elde edilen sonuçlar diğer teorik çalışmalarda rapor edilen veriler ile uyum içerisinde [39, 40]. Çizelge 4.28’den açıkça görüldüğü üzere C_{11} , C_{12} ve B ’nin basınç altındaki değişimi C_{44} göre daha fazladır. C_{11} , C_{12} ve Bulk modülünün (B) basınç altında değişimi C_{44} göre daha fazladır. C_{11} boyuna oluşan bir esnekliği temsil eder. Boyuna bir zorlanma şekli değiştirmeksizin hacimde bir değişmeye neden olur. Hacim değişimi de basınç ve sıcaklık ile doğrudan ilişkilidir. Basınç altında hacim azalır, sıcaklık altında ise artar. Dolayısı ile C_{11} ’nin basınç ile değişimi diğerlerine göre daha fazla olur. Öte yandan kaymaları ifade eden C_{12} ve C_{44} şekil esnekliği ile ilgilidir. Enine bir zorlanma veya kayma, hacimde bir değişme yaratmaksızın bir deformasyona neden olur. Bu nedenle C_{12} ve C_{44} , C_{11} ’e göre sıcaklık ve basınca daha az duyarlıdır.

Çizelge 4.28. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin elastik modülleri için hesaplanan basınç türevleri

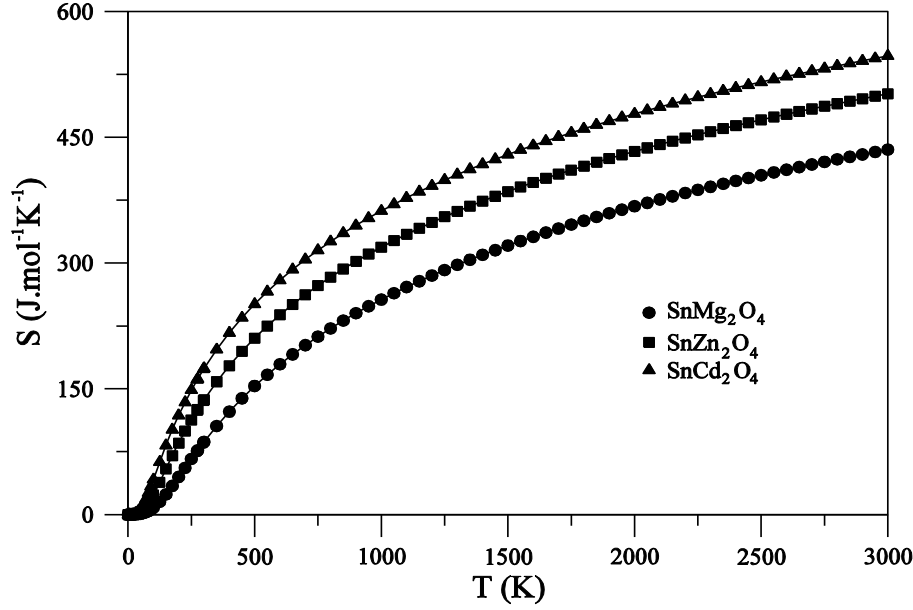
Bileşikler	Referanslar	$\partial B / \partial P$	$\partial C_{11} / \partial P$	$\partial C_{12} / \partial P$	$\partial C_{44} / \partial P$
SnMg_2O_4	Bu çalışma	4,17	6,73	2,87	1,37
	[39-LDA]	-	2,43	4,84	0,33
	[39-GGA]	-	2,88	4,65	0,43
	[40-LDA]	5,49	7,55	4,46	1,57
SnZn_2O_4	Bu çalışma	4,2	6,33	3,13	1
	[40-LDA]	4,85	6,89	3,82	1,54
SnCd_2O_4	Bu çalışma	4,33	6,83	3,07	0,67
	[40-LDA]	4,94	7,26	3,78	1,73



Şekil 4.47. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için elastik modüllerinin (C_{11} , C_{12} , C_{44} ve B) basınç altındaki değişimi

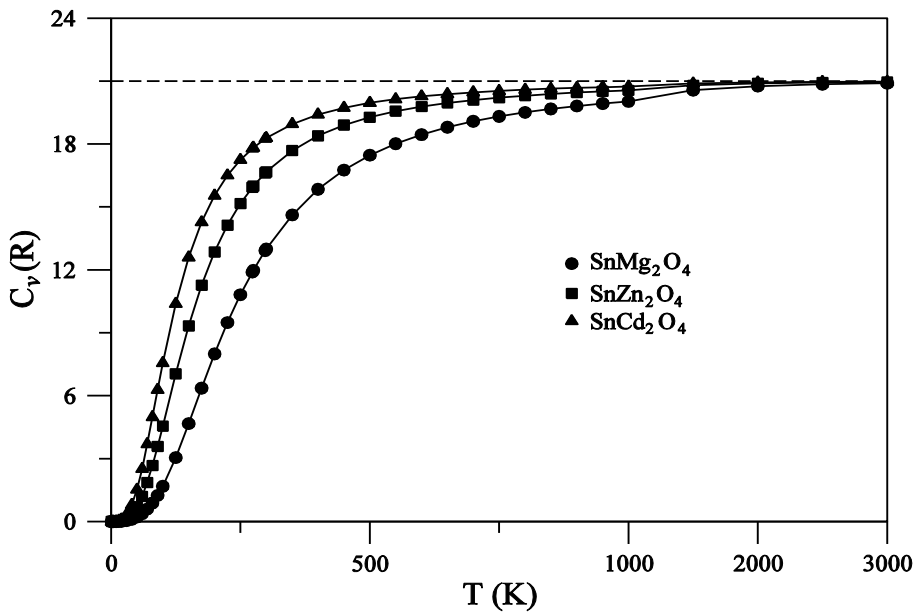
Sıcaklığa bağlı hesaplanan Entropi ve Isı ısığası eğrileri

SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için entropinin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.48’de sunuldu. Grafikten görüldüğü üzere düşük sıcaklıklarda entropideki değişim hızlı bir artış gösterirken, yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 600 K üzerinde) entropideki değişim küçüktür.



Şekil 4.48. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için entropinin sıcaklık ile değişimi

Bir diğer önemli termodinamik parametre ise ısı sığasıdır ve ısı sığasının (C_v) sıcaklık (T) ile değişim grafiği SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için Şekil 4.49’da verildi. Bu grafik incelendiğinde; düşük sıcaklıklarda ($T < 400$ K) T^3 [162] ile orantılı olarak artmakta, yüksek sıcaklıklarda ise ($T > 400$ K) yavaşça artmaktadır. Isı sığası, yüksek sıcaklıklarda Dulong-Petit [157] limiti ($\sim 3NR$) olarak bilinen sabite yaklaşmaktadır. Burada; N birim hücredeki atom sayısını, R ise ideal gaz sabitidir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatürde var olan bir diğer teorik çalışma ile uyum içerisindedir [40].



Şekil 4.49. SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için ısı sığasının sıcaklık ile değişimi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tezde, kübik spinel yapıdaki AB_2O_4 ($A = \text{Ge, Si, Sn}$ ve $B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özellikleri Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) kullanılarak, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine dayalı *ab-initio* metotlar ile çalışıldı.

İncelenen bileşiklerin örgü sabitleri, GeMg_2O_4 için 8,3275 Å, GeZn_2O_4 için 8,4547 Å, GeCd_2O_4 için 9,0142 Å; SiMg_2O_4 için 8,1309 Å, SiZn_2O_4 için 8,2556 Å, SiCd_2O_4 için 8,8155 Å; SnMg_2O_4 için 8,6573 Å, SnZn_2O_4 için 8,7669 Å ve SnCd_2O_4 için 9,3323 Å olarak bulundu. Bu değerler ile deneysel değerler arasında GeMg_2O_4 için % 0,94 ve 0,95; SiMg_2O_4 için % 0,68 ile 0,81 arasında, SnMg_2O_4 için % 0,21 ile 0,67 arasında, SnZn_2O_4 için % 1,27 ile 1,82 arasında, SnCd_2O_4 için ise % 1,69 ile 2,07 arasında değişen hata payı gözlemlendi.

İçyapı sabitleri ise GeMg_2O_4 için 0,25014, GeZn_2O_4 için 0,24847 ve GeCd_2O_4 için 0,24076; SiMg_2O_4 için 0,24437, SiZn_2O_4 için 0,2423 ve SiCd_2O_4 0,23489; SnMg_2O_4 için 0,25802; SnZn_2O_4 için 0,2569 ve SnCd_2O_4 için 0,2492 olarak hesaplandı. İçyapı sabiti u ; teorik olarak 0,24 ile 0,275 arasında değer alır. Hesaplanan u değerleri bu sınırlar içerisinde ve literatürdeki diğer çalışmalarla oldukça uyumludur.

Diğer taraftan AB_2O_4 ($A = \text{Ge, Si, Sn}$ ve $B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşikleri için hesaplanan örgü ve içyapı sabitleri ile Bulk modülleri (B) sırasıyla aynı A atomu için B atomlarının yer değiştirmesine bağlı olarak kıyaslandığında $a_0 (B=\text{Mg}) < a_0 (B=\text{Zn}) < a_0 (B=\text{Cd})$ ve $u_{B=\text{Mg}} > u_{B=\text{Zn}} > u_{B=\text{Cd}}$ ile $B_{B=\text{Mg}} > B_{B=\text{Zn}} > B_{B=\text{Cd}}$ şeklinde sıralanmaktadır. Sonuç olarak, incelenen tüm bileşiklerin örgü sabiti değerleri aynı A atomu için B atomlarının iyonik yarıçapının artması ile artmakta iken içyapı sabitleri ve Bulk modülleri (B) ise azalmaktadır.

Yapısal özelliklerin yanı sıra kübik spinel AB_2O_4 ($A = \text{Ge, Si, Sn}$ ve $B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşiklerinin elektronik bant yapı eğrileri yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanarak ilgili şekillerde çizdirildi. Diğer taraftan elektronik katkının daha iyi bir biçimde analiz edilebilmesi için toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri de ayrıca gösterildi. Ayrıca hesaplanan elektronik özelliklerin literatürdeki diğer çalışmalarla oldukça uyumlu olduğu görüldü.

Elektronik bant yapı grafiklerine bakıldığında çalışılan bileşiklerin hepsi için valans bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumu olduğu yer Brillouin bölgesinde Γ noktasında bulunmaktadır. Böylece incelenen bileşiklerin tümü için (Γ - Γ) şeklinde doğrudan bant aralığına sahip yarıiletken malzemeler olduğu sonucuna varıldı. Hesaplanan (Γ - Γ) doğrudan bant aralığı değerleri GeMg_2O_4 , GeZn_2O_4 , GeCd_2O_4 için sırasıyla 3,13 eV; 1,28 eV ve 0,47 eV; SiMg_2O_4 , SiZn_2O_4 , SiCd_2O_4 için sırasıyla 4,82 eV; 2,34 eV ve 1,02 eV; SnMg_2O_4 , SnZn_2O_4 ve SnCd_2O_4 için sırasıyla 1,93 eV; 0,41 eV ve 0,11 eV olarak hesaplandı. (Γ - Γ) doğrudan bant aralığı değerleri aynı A atomu için B=Mg'den B=Cd'ye doğru gittikçe azalmaktadır. Bu durum AB_2O_4 (A= Ge, Si, Sn ve B= Zn, Cd) bileşiklerinin kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden görüldüğü üzere üst valans bantlarındaki *p-d* bantlarının hibritleşmesine dayandırılabilir. Diğer taraftan bileşiklerin tümü için hesaplanan ve diğer teorik çalışmadan elde edilen hem doğrudan hem de dolaylı bant aralığı değerleri incelendiğinde, bu değerlerin A atomunun aynı kalması şartı ile B atomunun yer değiştirmesine bağlı olarak $E_g(\text{B}=\text{Mg}) > E_g(\text{B}=\text{Zn}) > E_g(\text{B}=\text{Cd})$ şeklinde sıralandığı görülmektedir.

AB_2O_4 (A= Ge, Si, Sn ve B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden en düşük enerjiye sahip tepeyi ağırlıklı olarak A atomunun s ve O-*p* orbitallerine ait elektronların sağladığı görülmektedir. AMg_2O_4 (A= Ge, Si, Sn) bileşikleri için üst valans bantlarını ağırlıklı olarak O-*p* durumları oluşturmaktadır. B=Mg yerine Zn ve Cd atomlarının yerleştiği durumlarda ise üst valans bantlarına Zn-3*d* ve Cd-4*d* elektronlarının da katkıları ortaya çıkmaktadır ve böylece *p-d* bantlarının hibritleşmesi aynı A atomu için B=Mg'den B=Cd'ye doğru gittikçe valans bant genişliğinin artmasına neden olur.

AB_2O_4 (A= Ge, Si, Sn ve B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için Bulk modülleri (*B*), Shear modülleri (*G*), ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}), Young modülleri (*E*), elastik anizotropi faktörleri (*A*) ve Poisson oranlarının (*ν*) değerleri hesaplandı ve daha önce yapılan teorik ve deneysel çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırıldı. Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar ile daha önce yapılan çalışmalar arasında iyi bir uyum olduğu görüldü.

Hesaplanan elastik özelliklerden, bileşiklerin tümü için mekaniksel kararlılık şartlarının sağlandığı ve mekaniksel olarak kararlı oldukları görüldü. Ayrıca AB_2O_4 (A= Ge, Si, Sn ve B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için Bulk modüllerinin (*B*) Shear modüllerine (*G*) oranları (*B/G*) da rapor edildi. GeMg_2O_4 , SiMg_2O_4 ve SnMg_2O_4 bileşiğinin *B/G* oranları kritik değer olan

1,75'ten küçük olduğu için kırılğan, diğer taraftan GeZn_2O_4 , GeCd_2O_4 , SiZn_2O_4 , SiCd_2O_4 , SnZn_2O_4 ve SnCd_2O_4 bileşiklerinin B/G oranları ise kritik değer olan 1,75'ten büyük olduğu için sünek malzemeler olduğunu gösterir.

Titreşim özellikleri çerçevesinde kübik kristal yapıda spinel AB_2O_4 ($A = \text{Ge, Si, Sn}$ ve $B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşiklerinin fonon dispersiyon eğrileri yüksek simetri yönleri boyunca çizildi. AB_2O_4 ($A = \text{Ge, Si}$ ve $B = \text{Zn, Cd}$) bileşiklerinin I. Brillouin bölgesinde tüm simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri ilk defa bu çalışmada incelenmiştir. Fonon dispersiyon eğrilerinden görüldüğü üzere optik-optik fonon modları arasında bir boşluk bulunmaktadır. Bu boşluk her bir bileşiği oluşturan atomlar arasındaki kütle farkından kaynaklanmaktadır. Fonon dispersiyon eğrilerinden SiCd_2O_4 ve SnZn_2O_4 bileşiklerinin kübik spinel yapıda negatif fonon modlarına sahip olduğundan dolayı dinamik olarak kararsız olduğu, diğer tüm bileşiklerin ise kübik spinel yapıda dinamik olarak kararlı olduğu sonucuna varıldı. Düşük frekanslı titreşimlerden ağır olan Mg, Zn ve Cd atomları esas olarak sorumludur. AB_2O_4 ($A = \text{Ge, Si}$; $B = \text{Mg, Zn, Cd}$) bileşikleri için fonon spektrumlarındaki temel fark eğrilerde $L-X$ simetri yönü boyunca en yüksek optik dalın görülmesidir. Bu yön boyunca, optik fonon modları SiB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) için diğer optik fonon modlarından iyice ayrılmıştır. En yüksek optik modlar sadece O ve Si (Ge, Sn) atomlarının titreşimlerinden kaynaklanır. Ayrıca Γ simetri noktasında hesaplanan titreşim modlarının frekansları ve simetrisi GeMg_2O_4 için deneysel sonuçlar, SiMg_2O_4 için ise hem deneysel hem de teorik sonuçlar ile karşılaştırıldı ve uyumlu olduğu görüldü. GeZn_2O_4 , GeCd_2O_4 , SiZn_2O_4 , SiCd_2O_4 bileşikleri için literatürde herhangi bir çalışma olmadığı için karşılaştırma yapılamadı. Diğer taraftan SnB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) spinel oksitlerinin yüksek simetri yönleri boyunca çizdirilen fonon dispersiyon eğrileri daha önce yapılan teorik çalışma ile karşılaştırıldı.

Boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları, yoğunluk (ρ) ve Debye sıcaklığı (θ_D) değerleri her bir bileşik için ayrı ayrı hesaplandı. Hesaplanan boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları diğer teorik değerlerden GeB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) için % 0,71 ile % 12,78; SiB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) için % 0,43 ile % 17,83 ve SnB_2O_4 ($B = \text{Mg, Zn, Cd}$) için % 0,64 ile % 28,56 sınırları içerisinde farklı olarak bulundu. Bu farklar hesaplamada kullanılan yaklaşım metotlarından kaynaklanır.

Debye sıcaklığı (θ_D) değerleri ise GeMg_2O_4 için 804,6 K, GeZn_2O_4 için 558,5 K ve GeCd_2O_4 için 442,2 K; SiMg_2O_4 için 980,2 K, SiZn_2O_4 için 661,4 K ve SiCd_2O_4 için 507,3 K; SnMg_2O_4 için 660,2 K, SnZn_2O_4 için 474,9 K ve SnCd_2O_4 için 397,7 K olarak bulundu. Bu değerler, aynı A atomu için B=Mg'den B=Cd'ye doğru gittikçe ve ayrıca aynı B atomu için de sırasıyla A=Si, A=Ge ve A=Sn'ye doğru gittikçe azalmaktadır. Sonuç olarak A ve B atomunun kendi grubu içerisinde iyonik yarıçaplarının artması ile Debye sıcaklığı (θ_D) azalmaktadır genellemesi yapılabilir.

Bunlara ek olarak Entropi (S) ve ısı sığasının (C_v) sıcaklıkla değişimi de incelenmiştir. Grafiklerden görüleceği üzere, aynı A atomu için B=Mg'den B=Cd'ye doğru giderken entropi sıcaklık ile artmaktadır ve bu ilişki B atomunun iyonik yarıçapının artması ile entropinin artış içerisinde olduğunu gösterir. Isı sığasının (C_v) sıcaklıkla değişiminden tüm bileşikler için C_v düşük sıcaklıklarda ($T < 350$ K) T^3 ile orantılı olarak artmakta iken yüksek sıcaklıklarda ise ($T > 350$ K) yavaşça artmaktadır. Isı sığası, yüksek sıcaklıklarda Dulong-Petit limiti ($\sim 3NR$) olarak bilinen sabite yaklaşmaktadır.

Son olarak termodinamik özellikler kapsamında AB_2O_4 (A= Ge, Si, Sn ve B= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin hacim-basınç eğrileri, örgü-içyapı sabitlerinin, enerji bant aralıklarının ve elastik modüllerin basınç ile değişimi incelendi.

Sabit sıcaklıkta basınç arttığında, tüm bileşikler için örgü sabitleri (a_0) azalmakta iken içyapı sabiti (u) ise $u(P) = u(0) + \alpha P + \beta P^2$ ile ifade edilen kuadratik fonksiyon ile değişiklik göstermektedir. İncelenen bileşiklerin tümü için lineer (α) ve kuadratik (β) basınç katsayılarının değerleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar daha önceki teorik çalışmalar ile uyumludur. Yapısal sabitlerin basınca karşı elde edilen eğrilerinden, tüm bileşiklerin basınç altında aynı şekilde davranış gösterdiği anlaşıldı. Ayrıca bu spinel bileşikler için u 'ya karşı P 'deki eğim belirgindir. Bu sonuç incelenen bileşiklerin basınç altında $u=0.25$ ile karakterize edilen daha ideal bir yapıya yaklaşmaya çalıştığını gösterir. Bunlara ek olarak sabit sıcaklıkta basınç arttırıldığında, tüm bileşikler için beklenildiği gibi hacimde azalma meydana gelmektedir.

Basınç altında elde edilen elektronik bant yapı grafiklerinden valans bantlarının aşağıya doğru, iletkenlik bantlarının ise yukarıya doğru kaydığı görüldü. Ancak bantların genel görünüşünde bir değişiklik gözlenmedi. Enerji bant aralığının büyüklüğü üzerine basıncın

etkisini incelemek için bant enerjileri basıncın bir fonksiyonu olarak alınmaktadır. Hesaplanan enerji bant aralıklarının değerleri, AB_2O_4 (A= Ge, Si ve B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için $E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + \beta P^2$, SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd) bileşikleri için ise $E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + (\beta/2)P^2$ şeklindeki kuadratik fonksiyonlar ile uyum içerisinde değişir. İncelenen bileşiklerin (Γ - Γ , L-L, X-X, Γ -L ve Γ -X) enerji bant aralıkları için hesaplanan birinci ve ikinci dereceden basınç katsayıları diğer teorik çalışmalarda bulunan değerler ile karşılaştırmalı olarak verildi. Hesaplanan değerler ile diğer teorik çalışmalardan elde edilen veriler oldukça uyumludur.

Elastik modüllerin (C_{11} , C_{12} , C_{44} ve B) basınç altındaki değişimi teorik çalışmalarda bulunan değerler ile birlikte karşılaştırmalı olarak verildi ve bunun yanı sıra elastik modülleri (C_{11} , C_{12} , C_{44} ve B) için basınç türevleri de rapor edildi. Bu sonuçlardan açıkça görüldüğü üzere C_{11} , C_{12} ve B 'nin basınç altındaki değişimi C_{44} 'e göre daha fazladır. C_{11} boyuna oluşan bir esnekliği temsil eder. Boyuna bir zorlanma şekli değiştirmeksizin hacimde bir değişmeye neden olur. Hacim değişimi de basınç ve sıcaklık ile doğrudan ilişkilidir. Basınç altında hacim azalır, sıcaklık altında ise artar. Dolayısı ile C_{11} 'nin basınç ile değişimi diğerlerine göre daha fazla olur. Öte yandan kaymaları ifade eden C_{12} ve C_{44} ise şekil esnekliği ile ilgilidir. Enine bir zorlanma veya kayma, hacimde bir değişme yaratmaksızın bir deformasyona neden olur. Bu nedenle C_{12} ve C_{44} , C_{11} 'e göre sıcaklık ve basınca daha az duyarlıdır.

AB_2O_4 (A= Ge, Si; B= Mg, Zn, Cd) spinel oksitlerinin yapısal, elektronik, elastik ve fonon özellikleri üzerine yapılan çalışma *Modern Physics Letters B* dergisinde yayınlandı [163]. Ayrıca SnX_2O_4 (X= Mg, Zn, Cd) bileşiğinin yapısal, elastik, elektronik ve fonon özellikleri çalışması, *International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE 2014)*'de sözlü bildiri olarak sunuldu ve *AIP Publishing* tarafından tam metni basıldı [164]. Bunun yanı sıra GeX_2O_4 (X= Mg, Zn, Cd) ve SiX_2O_4 (X= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin yapısal, elastik, termodinamik ve titreşimsel özellikleri *TFD-30 Uluslararası Fizik Kongresinde* iki ayrı poster bildirisi olarak sunuldu ve özet kitapçığında basıldı [165, 166]. Kübik spinel yapıdaki SnX_2O_4 (X= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin basınç altında termodinamik özelliklerinin incelenmesi adlı çalışma ise *20.Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı'nda* sunuldu ve özet kitapçığında basıldı [167].

KAYNAKLAR

1. Leger, J. M., Haines, J., Schmidt, M., Petit, J. P., Pereira, A. S., and Da Jornada, J. A. H. (1996). Discovery of hardest known oxide. *Nature*, 383(6599), 401-401.
2. Jones, I. W. and Miles, L. J. (1971). Production of β - Al_2O_3 electrolyte. *In Proceedings of the British Ceramic Society*, 19, 161-178.
3. Pauporté, T. and Lincot, D. (2000). Electrodeposition of semiconductors for optoelectronic devices: results on zinc oxide. *Electrochimica Acta*, 45(20), 3345-3353.
4. Gal, D., Hodes, G., Lincot, D., and Schock, H. W. (2000). Electrochemical deposition of zinc oxide films from non-aqueous solution: a new buffer/window process for thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 361, 79-83.
5. Roy, S. and Basu, S. (2002). Improved zinc oxide film for gas sensor applications. *Bulletin of Materials Science*, 25(6), 513-515.
6. Vandenberghe, R. E. and De Grave, E. (1989). Mössbauer effect studies of oxidic spinels. *In Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry*, 59-182, Springer US.
7. Gorter, E. W. (1954). Ferromagnetic spinel containing aluminium. *Philips Research Reports*, 9, 295-320.
8. Johnston, D. C., Prakash, H., Zachariasen, W. H., and Viswanathan, R. (1973). High temperature superconductivity in the $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ternary system. *Materials Research Bulletin*, 8(7), 777-784.
9. McCallum, R. W., Johnston, D. C., Luengo, C. A., and Maple, M. B. (1976). Superconducting and normal state properties of $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ spinel compounds. II. Low-temperature heat capacity. *Journal of Low Temperature Physics*, 25(1-2), 177-193.
10. Ataev, B. M., Bagamadova, A. M., Mamedov, V. V., Omaev, A. K., and Rabadanov, M. R. (1999). Highly conductive and transparent thin ZnO films prepared in situ in a low pressure system. *Journal of Crystal Growth*, 198, 1222-1225.
11. Song, D., Widenborg, P., Chin, W., and Aberle, A. G. (2002). Investigation of lateral parameter variations of Al-doped zinc oxide films prepared on glass substrates by rf magnetron sputtering. *Solar energy materials and solar cells*, 73(1), 1-20.
12. Krunk, M. and Mellikov, E. (1995). Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method. *Thin Solid Films*, 270(1), 33-36.
13. Miki-Yoshida, M., Paraguay-Delgado, F., Estrada-Lopez, W., and Andrade, E. (2000). Structure and morphology of high quality indium-doped ZnO films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 376(1), 99-109.
14. Yoshino, K., Oyama, S., Yoneta, M., and Taniyama, T. (2008). Structural and magnetic characterization of Mn-doped ZnO films grown by spray pyrolysis method. *Material Science and Engineering B*, 148(1), 234-236.
15. Hill, R. J., Craig, J. R., and Gibbs, G. V. (1979). Systematics of the spinel structure type. *Physics and Chemistry of Minerals*, 4(4), 317-339.

16. Bouhemadou, A. and Khenata, R. (2007). Calculated structural, elastic and electronic properties of SiX_2O_4 (X= Mg, Zn, Cd) compounds under pressure. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 15(7), 787-798.
17. Bouhemadou, A. (2008). Theoretical study of the structural, elastic and electronic properties of the GeX_2O_4 (X= Mg, Zn, Cd) compounds under pressure. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 16(5), 055007.
18. Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865-3868.
19. Ceperley, D. M. and Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7), 566-569.
20. Perdew, J. P. and Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10), 5048.
21. Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B), B864-871.
22. Kohn, W. and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133-1138.
23. Becke, A. D. and Johnson, E. R. (2006). A simple effective potential for exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 124(22), 221101.
24. Tran, F. and Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical Review Letters*, 102(22), 226401.
25. Tran, F., Blaha, P., and Schwarz, K. (2007). Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(19), 196208.
26. Allali, D., Bouhemadou, A., Muhammad Abud Al Safi, E., Bin-Omran, S., Chegaar, M., Khenata, R., and Reshak, A. H. (2014). Electronic and optical properties of the SiB_2O_4 (B= Mg, Zn, and Cd) spinel oxides: An ab initio study with the Tran–Blaha-modified Becke–Johnson density functional. *Physica B: Condensed Matter*, 443, 24-34.
27. Zhao, J. W., Qin, L. R., and Zhang, L. D. (2007). Single-crystalline Zn_2SnO_4 hexangular microprisms: Fabrication, characterization and optical properties. *Solid State Communications*, 141(12), 663-666.
28. Madsen, G. K. H., Blaha, P., Schwarz, K., Sjöstedt, E., and Nordström, L. (2001). Efficient linearization of the augmented plane-wave method. *Physical Review B*, 64(19), 195134.
29. Sjöstedt, E., Nordström, L., and Singh, D. J. (2000). An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid State Communications*, 114(1), 15-20.
30. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D., and Luitz, J. (2001). WIEN2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties.
31. Semari, F., Ouahrani, T., Khachai, H., Khenata, R., Rabah, M., Bouhemadou, A., Murtaza, G., Amin, B., and Rached, D. (2013). Electronic Band Structure, Optical, Thermal and Bonding Properties of XMg_2O_4 (X= Si, Ge) Spinel Compounds. *International Journal of Modern Physics B*, 27(18), 1350082.

32. Bouhemadou, A., Allali, D., Bin-Omran, S., Al Safi, E. M. A., Khenata, R., and Al-Douri, Y. (2015). Elastic and thermodynamic properties of the SiB_2O_4 (B= Mg, Zn and Cd) cubic spinels: An ab initio FP-LAPW study. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 38, 192-202.
33. Manzar, A., Murtaza, G., Khenata, R., Muhammad, S., and Hayatullah (2013). Electronic Band Structure and Optical Response of Spinel SnX_2O_4 (X= Mg, Zn) through Modified Becke–Johnson Potential. *Chinese Physics Letters*, 30(4), 047401.
34. Ahmad, I., Amin, B., Maqbool, M., Muhammad, S., Murtaza, G., Ali, S., and Noor, N. A. (2012). Optoelectronic Response of GeZn_2O_4 through the Modified Becke–Johnson Potential. *Chinese Physics Letters*, 29(9), 097102.
35. Manzar, A., Muhammad, S., Hayatullah, Haneef, M., Khan, M., and Murtaza, G. (2013). Opto-electronic response of Spinel SiZn_2O_4 to a modified Becke–Johnson potential. *Journal of the Korean Physical Society*, 63(5), 961-964.
36. Allali, D., Bouhemadou, A., and Bin-Omran, S. (2011). Theoretical prediction of the structural, electronic and optical properties of SnB_2O_4 (B= Mg, Zn, Cd). *Computational Materials Science*, 51(1), 194-205.
37. Engel, E. and Vosko, S. H. (1993). Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations. *Physical Review B*, 47(20), 13164.
38. Segall, M. D., Lindan, P. J. D., Probert, M. J., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark, S. J., and Payne, M. C. (2002). First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11), 2717.
39. Reffas, M., Bouhemadou, A., Khenata, R., Ouahrani T., and Bin-Omran, S. (2010). Ab initio study of structural, elastic, electronic and optical properties of spinel SnMg_2O_4 . *Physica B: Condensed Matter*, 405(18) 4079-4085.
40. Allali, D., Bouhemadou, A., Zerarga, F., Ghebouli, M. A., and Bin-Omran, S. (2012). Prediction study of the elastic and thermodynamic properties of the SnMg_2O_4 , SnZn_2O_4 and SnCd_2O_4 spinel oxides. *Computational Materials Science*, 60, 217-223.
41. Manzar, A., Murtaza, G., Khenata, R., Muhammad, S., and Hayatullah (2013). Electronic and Optical Properties of Spinel GeMg_2O_4 and GeCd_2O_4 . *Chinese Physics Letters*, 30(12), 127401.
42. Yousaf, M., Saeed, M. A., Isa, A. R. M., Shaari, A., and Aliabad, H. A. R. (2012). Electronic Band Structure and Optical Parameters of Spinel SnMg_2O_4 by Modified Becke–Johnson Potential. *Chinese Physics Letters*, 29(10), 107401.
43. Segev D. and Wei, S. H. (2005). Structure-derived electronic and optical properties of transparent conducting oxides. *Physical Review B*, 71(12), 125129.
44. Wei, S. H. and Zhang, S. B. (2001). First-principles study of cation distribution in eighteen closed-shell $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ and $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_2^{\text{II}}\text{O}_4$ spinel oxides. *Physical Review B*, 63(4), 045112.
45. Jayachandran, K. P. and Liu, L. G. (2005). The nonlinear elasticity and related properties of anhydrous and hydrous $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$: a theoretical study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32(1), 28-39.

46. Ito, E. and Yamada, H. (1982). Stability relations of silicate spinels, ilmenites and perovskites. *High-pressure research in geophysics*, 405-419.
47. Kiefer, B., Stixrude, L., and Wentzcovitch, R. M. (1997). Calculated elastic constants and anisotropy of Mg_2SiO_4 spinel at high pressure. *Geophysical Research Letters*, 24(22), 2841-2844.
48. Zhou, P., Wu, G., Zuo, C., Li, L., Zheng, Z., Zhang, W., Pan, G., and Wang, F. (2015). Study on electronic structures and mechanical properties of new predicted orthorhombic Mg_2SiO_4 under high pressure. *Journal of Alloys and Compounds*, 630, 11-22.
49. Price, G. D. and Parker, S. C. (1984). Computer simulations of the structural and physical properties of the olivine and spinel polymorphs of Mg_2SiO_4 . *Physics and Chemistry of Minerals*, 10(5), 209-216.
50. Blanchard, M., Wright, K., and Gale, J. D. (2005). Atomistic simulation of Mg_2SiO_4 and Mg_2GeO_4 spinels: a new model. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32(5-6), 332-338.
51. Tokár, K., Piekarczyk, P., Derzsi, M., Jochym, P. T., Łazewski, J., Sternik, M., Oles, A. M., and Parlinski, K. (2010). Electronic and optical properties of the $\text{Mg}_{2-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$ spinel: From band insulator to Mott insulator. *Physical Review B*, 82(19), 195116.
52. Li, L., Weidner, D. J., Brodholt J., Alfe, D., and Price, G. D. (2006). Elasticity of Mg_2SiO_4 ringwoodite at mantle conditions. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 157(3), 181-187.
53. Weidner, D. J., Sawamoto, H., Sasaki, S., and Kumazawa, M. (1984). Single-crystal elastic properties of the spinel phase of Mg_2SiO_4 . *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 89(B9), 7852-7860.
54. Sinogeikin, S. V., Katsura, T., and Bass, J. D. (1998). Sound velocities and elastic properties of Fe-bearing wadsleyite and ringwoodite. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 103(B9), 20819-20825.
55. Jackson, J. M., Sinogeikin, S. V., and Bass, J. D. (2000). Sound velocities and elastic properties of $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ to 873 K by Brillouin spectroscopy. *American Mineralogist*, 85(2-3), 296-303.
56. Akaogi, M., Takayama, H., Kojitani, H., Kawaji, H., and Atake, T. (2007). Low-temperature heat capacities, entropies and enthalpies of Mg_2SiO_4 polymorphs, and α - β - γ and post-spinel phase relations at high pressure. *Physics and Chemistry of Minerals*, 34(3), 169-183.
57. Sasaki, S., Prewitt, C. T., Sato, Y., and Ito, E. (1982). Single-crystal X ray study of $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 87(B9), 7829-7832.
58. Pouzet, M., Inoue, T., Weidner, D. J., Northrup, P. A., and Parise, J. B. (1998). Elastic properties of hydrous ringwoodite (γ -phase) in Mg_2SiO_4 . *Earth and Planetary Science Letters*, 160(1), 107-113.
59. Li, B. (2003). Compressional and shear wave velocities of ringwoodite $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ to 12 GPa. *American Mineralogist*, 88(8-9), 1312-1317.
60. Hazen, R. M., Downs, R. T., Finger, L. W., and Ko, J. (1993). Crystal chemistry of ferromagnesian silicate spinels: evidence for Mg-Si disorder. *American Mineralogist*, 78(11), 1320-1323.

61. Dunitz, J. D. and Orgel, L. E. (1957). Electronic properties of transition-metal oxides-II: cation distribution amongst octahedral and tetrahedral sites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 3(3), 318-323.
62. Poix, P. (1964). *Annales de Chimie*, Paris, 9, 261.
63. Bokov, V. A., Novikov, G. V., Proskutyakov, O. B., Saksonov, Y. C., Trukhtanov, V. A., and Yushchuk, S. (1968). *Fizika Tverdogo Tela (Solid State Physics)*, 10, 1080.
64. Bowden, M. E. and Cardile, C. M. (1990). Structures of Orthorhombic and Cubic Dicalcium Stannate by Rietveld Refinement. *Powder Diffraction*, 5(01), 36-40.
65. Choisnet, J., Deschanvres, A., and Raveau, B. (1968). *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Série C, Sciences Chimiques*, 266, 543-548.
66. Levy-Clément, C., Morgenstern-Badarau, I., Billiet, Y., and Michel, A. (1970). *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Série C, Sciences Chimiques*, 270, 1860.
67. Barth, T. F. W. and Posnjak, E. (1932). *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, 82, 325.
68. Weidner, D. J. and Hamaya, N. (1983). Elastic properties of the olivine and spinel polymorphs of Mg_2GeO_4 , and evaluation of elastic analogues. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 33(4), 275-283.
69. Liu, L. G., Mernagh, T. P., and Irifune, T. (1994). High pressure Raman spectra of $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$, $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$, MgSiO_3 -ilmenite and MgSiO_3 -perovskite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 55(2), 185-193.
70. Rigden, S. M., Fitz Gerald, J. D., Jackson, I., Gwanmesia, G. D., and Liebermann, R. C. (1991). Spinel elasticity and seismic structure of the transition zone of the mantle. *Nature*, 354, 143-145.
71. Hernandez, E. R., Brodholt, J., and Alfe, D. (2015). Structural, vibrational and thermodynamic properties of Mg_2SiO_4 and MgSiO_3 minerals from first-principles simulations. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 240, 1-24.
72. Inoue, T., Irifune, T., Higo, Y., Sanehira, T., Sueda, Y., Yamada, A., Shinmei, T., Yamazaki, D., Ando, J., Funakoshi, K., and Utsumi, W. (2006). The phase boundary between wadsleyite and ringwoodite in Mg_2SiO_4 determined by in situ X-ray diffraction. *Physics and Chemistry of Minerals*, 33(2), 106-114.
73. Ito, E. and Takahashi, E. (1989). Postspinel transformations in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ and some geophysical implications. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 94(B8), 10637-10646.
74. Price, G. D., Parker, S. C., and Leslie, M. (1987). The lattice dynamics and thermodynamics of the Mg_2SiO_4 polymorphs. *Physics and Chemistry of Minerals*, 15(2), 181-190.
75. Ross, N. L. and Navrotsky, A. (1987). The Mg_2GeO_4 olivine-spinel phase transition. *Physics and Chemistry of Minerals*, 14(5), 473-481.

76. Yu, Y. G. and Wentzcovitch, R. M. (2006). Density functional study of vibrational and thermodynamic properties of ringwoodite. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 111(B12).
77. Łazewski, J., Jochym, P. T., Parlinski, K., and Piekarz, P. (2001). Lattice dynamics of Mg_2SiO_4 . *Journal of Molecular Structure*, 596(1), 3-6.
78. Akimoto, S. I. and Fujisawa, H. (1968). Olivine-spinel solid solution equilibria in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$. *Journal of Geophysical Research*, 73(4) 1467-1479.
79. Yonggang, G. Y., Wu, Z., and Wentzcovitch, R. M. (2008). α - β - γ transformations in Mg_2SiO_4 in Earth's transition zone. *Earth and Planetary Science Letters*, 273(1), 115-122.
80. Suzuki, A., Ohtani, E., Morishima, H., Kubo, T., Kanbe, Y., Kondo, T., Okada, T., Terasaki, H., Kato, T., and Kikegawa, T. (2000). In situ determination of the phase boundary between wadsleyite and ringwoodite in Mg_2SiO_4 . *Geophysical Research Letters*, 27(6), 803-806.
81. McMillan, P. F. and Akaogi, M. (1987). Raman spectra of beta- Mg_2SiO_4 (modified spinel) and gamma- Mg_2SiO_4 (spinel). *American Mineralogist*, 72(3-4), 361-364.
82. Piekarz, P., Jochym, P. T., Parlinski, K., and Łazewski, J. (2002). High-pressure and thermal properties of γ - Mg_2SiO_4 from first-principles calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 117(7), 3340-3344.
83. Suzuki, I., Ohtani, E., and Kumazawa, M. (1979). Thermal expansion of γ - Mg_2SiO_4 . *Journal of Physics of the Earth*, 27(1), 53-61.
84. Derzsi, M., Piekarz, P., Tokár, K., Jochym, P. T., Łazewski, J., Sternik, M., and Parlinski, K. (2011). Comparative ab initio study of lattice dynamics and thermodynamics of Fe_2SiO_4 - and Mg_2SiO_4 -spinel. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(10), 105401.
85. Guyot, F., Boyer, H., Madon, M., Velde, B., and Poirier, J. P. (1986). Comparison of the Raman microprobe spectra of $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ and Mg_2GeO_4 with olivine and spinel structures. *Physics and Chemistry of Minerals*, 13(2), 91-95.
86. Tokár, K., Jochym, P. T., Parlinski, K., Łazewski, J., Piekarz, P., and Sternik, M. (2010). DFT study of structure stability and elasticity of wadsleyite II. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(14), 145402.
87. Tokár, K., Jochym, P. T., Piekarz, P., Łazewski, J., Sternik, M., and Parlinski, K. (2013). Thermodynamic properties and phase stability of wadsleyite II. *Physics and Chemistry of Minerals*, 40(3), 251-257.
88. Li, L., Wentzcovitch, R. M., Weidner, D. J., and Da Silva, C. R. (2007). Vibrational and thermodynamic properties of forsterite at mantle conditions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 112(B5).
89. Katsura, T. and Ito, E. (1989). The system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ at high pressures and temperatures: Precise determination of stabilities of olivine, modified spinel, and spinel. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 94(B11), 15663-15670.
90. Akaogi, M., Ross, N. L., McMillan, P., and Navrotsky, A. (1984). The Mg_2SiO_4 polymorphs (olivine, modified spinel and spinel); thermodynamic properties from oxide melt solution calorimetry, phase relations, and models of lattice vibrations. *American Mineralogist*, 69(5-6), 499-512.

91. Akaogi, M., Ito, E., and Navrotsky, A. (1989). Olivine-modified spinel-spinel transitions in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$: Calorimetric measurements, thermochemical calculation, and geophysical application. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 94(B11), 15671-15685.
92. Chopelas, A., Boehler, R., and Ko, T. (1994). Thermodynamics and behavior of $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ at high pressure: implications for Mg_2SiO_4 phase equilibrium. *Physics and Chemistry of Minerals*, 21(6), 351-359.
93. Rao, K. R., Chaplot, S. L., Choudhury, N., Ghose, S., Hastings, J. M., Corliss, L. M., and Price, D. L. (1988). Lattice dynamics and inelastic neutron scattering from forsterite, Mg_2SiO_4 : Phonon dispersion relation, density of states and specific heat. *Physics and Chemistry of Minerals*, 16(1), 83-97.
94. Kresse, G. and Hafner, J. (1993). Ab-initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47(1), 558.
95. Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16), 11169.
96. Le Page, Y. and Saxe, P. (2002). Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress. *Physical Review B*, 65(10), 104104.
97. Parlinski, K., Li, Z. Q., and Kawazoe, Y. (1997). First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO_2 . *Physical Review Letters*, 78(21), 4063.
98. Fermi, E. (1928). A statistical method for the determination of some atomic properties and the application of this method to the theory of the periodic system of elements. *Zeitschrift für Physik*, 48(1-2), 73-79.
99. Fermi, E. (1927). Statistical method to determine some properties of atoms. *Rendiconti Accademia Nazionale dei Lincei*, 6, 602-607.
100. İnternet: Materials Desing Kullanım Kılavuzu (2016). “Materials Desing Manual” URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.materialsdesign.com%2Fmedea%2Fmedea-vasp&date=2016-02-03>, Son Erişim Tarihi: 03.02.2016.
101. Soyalp, F. (2006). *Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile bazı bileşiklerin elektronik yapılarının ve titreşim özelliklerinin teorik olarak incelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3-4.
102. Born, M. and Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457-484.
103. Hartree, D. R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I. Theory and methods. *In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(01), 89-110. Cambridge University Press.
104. Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2), 126-148.
105. Fock, V. (1930). Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium. *Zeitschrift für Physik*, 62(11-12), 795-805.
106. Slater, J. C. (1930). Note on Hartree's method. *Physical Review*, 35(2), 210.

107. Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College Publishing, 421-509.
108. Martin, R. M. (2004). *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 152-157.
109. Hedin, L. and Lundqvist, B. I. (1971). Explicit local exchange-correlation potentials. *Journal of Physics C: Solid state physics*, 4(14), 2064.
110. Hedin, L. and Lundqvist, S. (1972). On local density schemes. *Le Journal de Physique Colloques*, 33(C3), C3-73.
111. Perdew, J. P. and Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244.
112. Zhang, Y. and Yang, W. (1998). Comment on “Generalized gradient approximation made simple”. *Physical Review Letters*, 80(4), 890.
113. Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098.
114. Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12), 8822.
115. Lee, C., Yang, W., and Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2), 785.
116. Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., and Fiolhais, C. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(11), 6671.
117. Giannozzi, P., De Gironcoli, S., Pavone, P., and Baroni, S. (1991). Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Physical Review B*, 43(9), 7231.
118. Gonze, X., Allan, D. C., and Teter, M. P. (1992). Dielectric tensor, effective charges, and phonons in α -quartz by variational density-functional perturbation theory. *Physical Review Letters*, 68(24), 3603.
119. Laasonen, K., Csajka, F., and Parrinello, M. (1992). Water dimer properties in the gradient-corrected density functional theory. *Chemical Physics Letters*, 194(3), 172-174.
120. Becke, A. D. (1992). Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. *The Journal of Chemical Physics*, 96(3), 2155-2160.
121. Sprik, M., Hutter, J., and Parrinello, M. (1996). Abinitio molecular dynamics simulation of liquid water: Comparison of three gradient-corrected density functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 105(3), 1142-1152.
122. Rabe, K. M. (2010). First-principles calculations of complex metal-oxide materials. *Condensed Matter Physics*, 1.
123. Durlu, T. N. (1992). *Katıhal Fiziğine Giriş* (Üçüncü Baskı). Ankara: Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 1-65.

124. Sholl, D. and Steckel, J. A. (2011). *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. New Jersey: John Wiley and Sons, 186.
125. Dikici, M. (2013). *Katıhal Fiziği* (Üçüncü Baskı). Ankara: Seçkin Yayıncılık, 231.
126. Kittel, C. (1996). *Introduction to Solid State Physics*. New York: John Wiley and Sons, 1-19.
127. Manasreh, O. (2005). *Semiconductor Heterojunctions and Nanostructures* (First Edition). New York: McGraw-Hill, 300.
128. Mehl, M. J. (1993). Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds, *Physical Review B*, 47(5), 2493.
129. Wang, S. Q. and Ye, H. Q. (2003). First-principles study on elastic properties and phase stability of III-V compounds, *Physica Status Solidi B*, 240(1), 45-54.
130. Le Page, Y. and Saxe, P. (2001). Symmetry-general least-squares extraction of elastic coefficients from ab initio total energy calculations. *Physical Review B*, 63(17), 174103.
131. Born, M. and Huang, K. (1954). *Dynamical Theory of Crystal Lattice*. Oxford: Clarendon Press, 140-153.
132. Voigt, W. (1928). *Lehrbuch der Kristallphysik* (Second Edition). Berlin-Leipzig: Teubner Verlag, 954-964.
133. Reuss, A. (1929). Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle. *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 9(1), 49-58.
134. Hill, R. (1952). The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society: Section A*, 65(5), 349.
135. Özışık, H. (2011). *GeI₂, Re₂C, La-Bi ve Ln₂O₃ (Ln= Sc, Y, La-Lu) bileşiklerinin yapısal, elektronik, mekanik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 21-22.
136. Nye, J. F. (1985). *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford: Clarendon, 145-147.
137. Pugh, S. F. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367), 823-843.
138. Schreiber, E., Anderson, O. L., and Soga, N. (1973). *Elastic Constants and Their Measurements*. New York: McGraw-Hill, 82-125.
139. Sürücü, G. (2014). *W_{1-x}Tc_xB₂ (x= 0.1~0.9), Pd₃X (X= Ti, Zr, Hf) alaşımlarının ve Ti_{n+1}Ga_n (n= 1,2,3) bileşiklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 25-26.
140. Christman, J. R. (1988). *Fundamentals of Solid State Engineering* (Third Edition). New York: John Wiley and Sons, 211-219.
141. Johnston L., Keeler G., Rollins R., and Spicklemire S. (1996). *Solid State Physics Simulations: The Consortium for Upper-Level Physics Software*. New York: John Wiley and Sons, 45-59.

142. Shapiro, S. M. (2010). Lattice dynamics and structural phase transitions. *Applied Physics A*, 99(3), 543-548.
143. Hamann, D. R., Schlüter, M., and Chiang, C. (1979). Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20), 1494.
144. Alfe, D. (2007). *Tutorial on calculating phonons: comparing the linear response and the small displacement methods*. Ph. D. Thesis, University College Department of Earth Sciences and Department of Physics and Astronomy, London, 1-10.
145. Parlinski, K. (2005). First-principles calculations of vibrational and thermodynamical properties of solids. *Materials Science-Poland*, 23(2), 357-363.
146. İnternet: Parlinski, K. (January, 2008). PHONON Software. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwolf.ifj.edu.pl%2Fphonon%2F&date=2016-02-03>, Son Erişim Tarihi: 03.02.2016.
147. Parlinski, K. (1999). Calculations of phonon dispersion curves by the direct method. In Johnson, M. R., Kearly, G. J., Büttner, H. G. (Eds.), *Neutrons and Numerical Methods N2M*. Grenoble, France: American Institute of Physics, pp. 121-126.
148. Landolt-Borstein (1982). Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. In Madelung, O., Schulz, M., Weiss, H. (Eds.), Berlin: Springer-Verlag, Vol. 17.
149. Deligöz, E. (2007). *Bazı ikili (CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi, BBi) bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemle incelenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 79-80.
150. Grüneisen, E. (1912), Theorie des festen Zustandes einatomiger Elemente, *Annalen der Physik*, 344(12), 257-306.
151. Mayer, B., Anton, H., Bott, E., Methfessel, M., Sticht, J., Harris, J., and Schmidt, P. C. (2003). Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of Laves phases. *Intermetallics*, 11(1), 23-32.
152. İnternet: Kresse, G., Marsman, M., Furthmüller, J. (October, 2015). Vasp Kullanım Kılavuzu "Vasp Manual". URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fcms.mpi.univie.ac.at%2Fvasp%2Fvasp%2Fvasp.html&date=2016-01-31>, Son Erişim Tarihi: 31.01.2016.
153. Kresse, G. and Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3), 1758.
154. Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1), 15-50.
155. Tilley, R. J. (2006). *Crystals and Crystal Structures*. England: John Wiley and Sons, 73.
156. Blöchl, P. E., Jepsen, O., and Andersen, O. K. (1994). Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 49(23), 16223.
157. Dulong, P. L. and Petit, A. T. (1819). Recherches sur quelques points importants de ta theorie de la chaleur. *Annales de Chimie et de Physique*, 10, 395-413.

158. Wei, S. H. and Zunger, A. (1988). Role of metal d states in II-VI semiconductors. *Physical Review B*, 37(15), 8958.
159. Sampath, S. K., Kanhere, D. G., and Pandey, R. (1999). Electronic structure of spinel oxides: zinc aluminate and zinc gallate. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(18), 3635.
160. Sinha, M. M. and Kaur, H. (2010). Phonon Properties of Silicate Perovskites MgSiO_3 and CaSiO_3 . *Integrated Ferroelectrics*, 118(1), 129-135.
161. Alfe, D. (2009). PHON: A program to calculate phonons using the small displacement method. *Computer Physics Communications*, 180(12), 2622-2633.
162. Debye, P. (1912). Zur theorie der spezifischen wärmen. *Annalen der Physik*, 344(14), 789-839.
163. Candan, A. and Uğur, G. (2016). First-principles study of structural, electronic, elastic and phonon properties of AB_2O_4 (A= Ge, Si; B= Mg, Zn, Cd) spinel oxides. *Modern Physics Letters B*, 30(03), 1650002.
164. Uğur, G. and Candan, A. (2014, October). Structural, elastic, electronic and phonon properties of SnX_2O_4 (X= Mg, Zn, Cd) spinel from density functional theory. *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1618, No. 1).
165. Candan, A. and Uğur, G. (2013, 2-5 September). *Pseudo-potential calculations of structural, elastic, thermodynamic and phonon properties of spinel oxides GeX_2O_4 (X= Mg, Zn, Cd)*. Paper presented at the 30th International Physics Congress, İstanbul-TURKEY.
166. Candan, A. and Uğur, G. (2013, 2-5 September). *Structural, elastic, thermodynamic and vibrational properties of spinel based on compound SiX_2O_4 (X= Mg, Zn, Cd): Ab initio study*. Paper presented at the 30th International Physics Congress, İstanbul-TURKEY.
167. Candan, A. ve Uğur, G. (2014, 26 Aralık). *Kübik spinel yapıdaki SnX_2O_4 (X= Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin basınç altında termodinamik özelliklerinin incelenmesi*. 20.Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısında sunuldu, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : CANDAN, Abdullah
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 21.06.1987, BOLU
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (535) 695 24 30
 Faks : 0 (386) 280 48 70
 e-mail : acandan@ahievran.edu.tr
 abduallahcandan@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi/FİZİK	2016
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /FİZİK	2011
Lisans	Gazi Üniversitesi/FİZİK	2008
Lise	İnönü Lisesi	2004

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2013-Halen	Ahi Evran Üniversitesi	Uzman

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Yüzme, Sudoku, Fitness, Kitap okumak

YAYINLAR

A. SCI, SCI-EXP., SSCI, AHCI TARAFINDAN TARANAN MAKALELER

1. * Candan, A. and Uğur, G. (2016). First-principles study of structural, electronic, elastic and phonon properties of AB_2O_4 (A= Ge, Si; B= Mg, Zn, Cd) spinel oxides. *Modern Physics Letters B*, 30(03), 1650002.
2. Arıkan, N., İyigör, A., Candan, A., Uğur, Ş., Charifi, Z., Baaziz, H., and Uğur, G. (2014). Electronic and phonon properties of the full Heusler alloys X_2YAl (X= Co, Fe and Y= Cr, Sc): a density functional theory study. *Journal of Materials Science*, 49(12), 4180-4190.
3. Arıkan, N., İyigör, A., Candan, A., Özduran, M., Karakoç, A., Uğur, Ş., Uğur, G., Bouhemadou, A., Bin-Omran, S., and Guechi, N. (2014). Ab-initio study of the structural, electronic, elastic and vibrational properties of the intermetallic Pd_3V and Pt_3V alloys in the $L1_2$ phase. *Metals and Materials International*, 20(4), 765-773.
4. Charifi, Z., Baaziz, H., Noui, S., Uğur, Ş., Uğur, G., İyigör, A., Candan, A., and Al-Douri, Y. (2014). Phase transition of Nowotny-Juza $NaZnX$ (X= P, As and Sb) compounds at high pressure: Theoretical investigation of structural, electronic and vibrational properties. *Computational Materials Science*, 87, 187-197.
5. Arıkan, N., İyigör, A., Candan, A., Uğur, Ş., Charifi, Z., Baaziz, H., and Uğur, G. (2013). Structural, elastic, electronic and phonon properties of scandium-based compounds ScX_3 (X= Ir, Pd, Pt and Rh): An ab initio study. *Computational Materials Science*, 79, 703-709.
6. Arıkan, N., Ersen, M., Ocak, H. Y., İyigör, A., Candan, A., Uğur, Ş., Uğur, G., Khenata, R., and Varshney, D. (2013). Ab initio study of phonon dispersion and elastic properties of $L1_2$ intermetallics Ti_3Al and Y_3Al . *Modern Physics Letters B*, 27(30), 1350224.
7. Candan, A., Uğur, G., Charifi, Z., Baaziz, H., and Ellialtıoğlu, M. R. (2013). Electronic structure and vibrational properties in cobalt-based full-Heusler compounds: A first principle study of Co_2MnX (X= Si, Ge, Al, Ga). *Journal of Alloys and Compounds*, 560, 215-222.

B. ULUSLARARASI TOPLANTILAR, KONFERANSLAR VE SEMİNERLER

1. * Candan, A., Uğur, G., Djaballah, Y. and Belgacem-Bouzida, A. (2015). First Principles Study of the Structural, Elastic and Thermodynamic Properties of GeX_2O_4 (X= Mg, Zn, Cd) under Pressure, *1st International Workshop on Thermodynamic of Metallic Alloys*, 17-18 November, Batna University, Algeria.
2. * Candan, A., Uğur, G. (2014). Structural, Elastic, Electronic and Phonon Properties of SnX_2O_4 (X= Mg, Zn, Cd) Spinel From Density Functional Theory (Oral Presentation), *10th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering*, 4-7 April, Athens-Greece.

3. * Candan, A., Uğur, G., (2014). First Principles Study of the Structural, Elastic, Electronic and Phonon Properties of CdX_2O_4 ($\text{X} = \text{Al, Ga, In}$) Spinel-Type Oxides (Oral Presentation), *10th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering*, 4-7 April, Athens-Greece.
4. Özdoğan, M., Turgut, K., Arıkan, N., İyigör, A., Candan, A. (2014). The first principle study of Ni_2ScGa and Ni_2TiGa (Oral Presentation), *10th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering*, 4-7 April, Athens-Greece.
5. İyigör, A., Candan, A., Uğur, Ş., Uğur, G., Arıkan, N., Özdoğan, M. (2013). Dy-Ga (Disprosiyum-Galyum) Bileşiklerinin Yapısal ve Elastik Özellikleri, *30th International Physics Congress*, 2-5 September, İstanbul-TURKEY.
6. * Candan, A., Uğur, G. (2013). Pseudo-potential calculations of structural, elastic, thermodynamic and phonon properties of spinel oxides GeX_2O_4 ($\text{X} = \text{Mg, Zn, Cd}$), *30th International Physics Congress*, 2-5 September, İstanbul-TURKEY.
7. * Candan, A., Uğur, G. (2013). Structural, elastic, thermodynamic and vibrational properties of spinel based on compound SiX_2O_4 ($\text{X} = \text{Mg, Zn, Cd}$): Ab Initio Study, *30th International Physics Congress*, 2-5 September, İstanbul-TURKEY.
8. * Candan, A., Uğur, G. and Arıkan, N. (2013). Elastic, Thermodynamical and Phonon Properties of MgIn_2S_4 and CdIn_2S_4 From First-Principles Calculations, *30th International Physics Congress*, 2-5 September, İstanbul-TURKEY.
9. Uğur, G., Bouhemadou, A., Uğur, Ş., Candan, A., Soyalt, F., Khenata, R. (2012). Theoretical study of structural, electronic, elastic and vibrational properties of quaternary Heusler type CuCoMnGa (Oral Presentation), *International Conference on Materials Science and Applications Development and Innovation*, 13-15 February, Taif University-Saudi Arabia.

C. ULUSAL TOPLANTILAR, KONFERANSLAR VE SEMİNERLER

1. * Candan, A., Uğur, G. (2014). Kübik Spinel Yapıdaki SnX_2O_4 ($\text{X} = \text{Mg, Zn, Cd}$) Bileşiklerinin Basınç Altında Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi, *20.Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı*, 26 Aralık, Hacettepe Üniversitesi, Ankara-TÜRKİYE.
2. Candan, A., Uğur, G., Ellialtıoğlu, M. R. (2014). Zr_2AN ($\text{A} = \text{Ga, Zn ve Tl}$) Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik ve Elastik Özelliklerinin Kuramsal Olarak İncelenmesi, *20.Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı*, 26 Aralık, Hacettepe Üniversitesi, Ankara-TÜRKİYE.
3. Candan, A., Uğur, G., Ellialtıoğlu, R. (2013). TmX ($\text{X} = \text{S, Se, Te}$) Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşim Özelliklerinin İlk-Prinsipler Yaklaşımı ile İncelenmesi, *19. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı*, 20 Aralık, Bilkent Üniversitesi, Ankara-TÜRKİYE.

4. Candan, A., İyigör, A., Uğur, G., Uğur, Ş., Ellialtıoğlu, R. (2011). Tam-Heusler Co_2TiSn Alaşımlarının Manyetik, Elektronik, Elastik ve Fonon Özelliklerinin İncelenmesi, *18.Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı*, 25 Kasım, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara-Türkiye.
5. Candan, A., İyigör, A., Uğur, G., Uğur, Ş., Ellialtıoğlu, R. (2011). L_{21} Yapıdaki FeCrAl Alaşımlarının Yapısal, Elektronik, Elastik ve Fonon Özelliklerinin İncelenmesi, *18.Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı*, 25 Kasım, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara-Türkiye.
6. İyigör, A., Candan, A., Uğur, Ş., Uğur, G., Ellialtıoğlu, R. (2011). C_{15b} Yapıdaki YMgNi_4 ve LaMgNi_4 Üçlü Bileşiklerinin Yapısal, Elastik ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi, *18.Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı*, 25 Kasım, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara-Türkiye.
7. İyigör, A., Candan, A., Uğur, Ş., Uğur, G., Ellialtıoğlu, R. (2011). Fe_2ScAl ve Co_2ScAl Heusler Alaşımlarının Kübik L_{21} Yapıdaki Elastik ve Fonon Özelliklerinin İncelenmesi, *18.Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı*, 25 Kasım, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara-Türkiye.
8. Uğur, G., Candan, A., İyigör, A., Uğur, Ş., Ellialtıoğlu, R. (2011). Yarı-metalik Co_2CrAl Heusler Alaşımının Yapısal, Manyetik, Elastik, Elektronik ve Fonon Özelliklerinin İncelenmesi, *18.Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı*, 25 Kasım, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara-Türkiye.
9. Candan, A., Uğur, G., Uğur, Ş., Ellialtıoğlu, R. (2010). Kübik Co_2MnX ($\text{X} = \text{Al, Ga, Si, Ge}$) Heusler Alaşımlarının Yapısal, Manyetik, Elektronik, Elastik ve Fonon Özelliklerinin Hesaplanması, *17. Yoğun Madde Fiziği Toplantısı*, 5 Kasım, Ankara Üniversitesi, Ankara-Türkiye.



GAZİ GELECEKTİR..