

**BAZI ÜÇLÜ KALKOPİRİT YARIİLETKEN BİLEŞİKLERİN
TEMEL FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK
FONKSİYONELİ TEORİSİNE DAYALI YÖNTEMLERLE
HESAPLANMASI**

Sema ŞAHİN

**DOKTORA TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2012
ANKARA**

Sema ŞAHİN tarafından hazırlanan “BAZI ÜÇLÜ KALKOPİRİT YARIİLETKEN BİLEŞİKLERİN TEMEL FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİNE DAYALI YÖNTEMLERLE HESAPLANMASI” adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Yasemin ÖZTEKİN ÇİFTÇİ
Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU
Fizik Anabilim Dalı, G.Ü.

Doç. Dr. Yasemin ÖZTEKİN ÇİFTÇİ
Fizik Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Mehmet KABAK
Fizik Müh. Anabilim Dalı, A. Ü.

Prof. Dr Bora ALKAN
Fizik Müh. Anabilim Dalı, A.Ü.

Doç. Dr. Hilal KURT
Fizik Anabilim Dalı, G.Ü.

Tarih : 02/10/2012

Bu tez ile Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİM

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Sema ŞAHİN

**BAZI ÜÇLÜ KALKOPİRİT YARIİLETKEN BİLEŞİKLERİN TEMEL
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ
TEORİSİNE DAYALI YÖNTEMLERLE HESAPLANMASI
(Doktora Tezi)**

Sema ŞAHİN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ekim 2012**

ÖZET

Bu çalışmada üçlü kalkopirit yarıiletken bileşiklerden $CuAlX_2$ ($X = S, Se, Te$), $ZnSnX_2$ ($X=Sb, As, P$), $CdSnX_2$ ($X=As, P$) ve $CdGeAs_2$ yapısal, elektronik, mekanik, termodinamik ve optik özellikleri düzlem-dalga pseudopotansiyel yöntem ile yerel yoğunluk (LDA) yaklaşımı kapsamında ilk prensipler hesaplamaları yapılarak incelendi. Kalkopirit (BCT) ve kübik (B1) yapıların enerjiye bağlı hacim grafikleri, entalpi-hacim grafikleri ve geçiş basıncı belirlendi. Bu bileşiklerin örgü parametreleri, ikinci dereceden elastik sabiti, Zener anizotropi faktörü, sertlik, Young, bulk ve Shear modülleri, Poisson oranı ve oluşum enerjisi gibi fiziksel parametreleri elde edildi. Bant yapıları ve yoğunluk durumları hesaplandı. Bağ karakterleri kararlı yapıların yük dağılımı ve Mulliken popülasyon analizi yapılarak açıklandı.

Yarı-harmonik Debye modeli termodinamik özelliklerinin hesaplanmasında kullanıldı. BCT yapıda basınca göre bulk modulünün türevi, termal genleşme katsayısı, ısı kapasitesi, entalpi, Debye sıcaklığı ve Grüneisen parametresi 0-80GPa basınç ve 0-1000K sıcaklık aralığında incelendi. Optik özelliklerden dielektrik fonksiyonu, kırılma indisi, sönüm katsayısı, soğurma katsayısı, optik yansıma ve elektron enerjisi kayıp spektrumlarının 0-25eV enerji aralığında incelendi. Elde edilen sonuçlar mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla

karşılaştırıldı. Kullandığımız yöntemlerle bileşiklerin özelliklerini oldukça doğru tahmin ettiğimiz görüldü.

Bilim Kodu : 202.1.147
Anahtar Kelimeler : Ab initio yöntem, bant yapısı, elastik özellikler
Sayfa Adedi : 203
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Yasemin ÖZTEKİN ÇİFTÇİ

**FUNDAMENTAL PHYSICAL PROPERTIES OF
SOME TERNARY CALCOPYRITE SEMICONDUCTORS COMPOUNDS
CALCULATIONS BASED ON DENSITY FUNCTIONAL THEORY**

(Ph.D.Thesis)

Sema ŞAHİN

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

October 2012

ABSTRACT

In this work the structural, electronic, mechanical, thermodynamic and optical properties of ternary semiconductor compounds CuAlX_2 ($X = \text{S, Se, Te}$), ZnSnX_2 ($X = \text{Sb, As, P}$), CdSnX_2 ($X = \text{As, P}$) and CdGeAs_2 were investigated using first principles plane-wave pseudopotential method within local density approximation (LDA). Energy versus volume of chalcopyrite (BCT) and cubic-(B1) structures, enthalpy-pressure curves and transition pressures were determined. The basic physical parameters, such as the lattice constant, bulk modulus, second-order elastic constants, microhardness, Zener anisotropy factor, Poisson's ratio, Young's modulus, isotropic shear modulus and formation energy of BCT compounds were presented. Band structures and density of states were calculated. Charge density and Mulliken population analyses were carried out to understand the bonding character in the BCT structure of compounds. The thermodynamical properties of the considered semiconductor are obtained through the quasi-harmonic Debye model. In order to gain further information, bulk modulus, thermal expansion coefficient, heat capacity, enthalpy, Debye temperature and Grüneisen parameter were also evaluated over a pressure range of 0 - 80 GPa and a wide temperature range of 0-1000 K. We have analysed the basic optical properties such as, dielectric function, refractive index, extinction coefficient, the absorption coefficient,

optical reflectivity and electron energy loss spectrum for in the energy range 0-25eV. The obtained results are in good agreement with the available experimental and other theoretical values. The results showed that the used methods gave the accurate results properties of compounds.

Science Code : 202.1.147

Key Words : Ab initio method, band structure, elastic properties

Page Number : 203

Adviser : Doç. Dr. Yasemin ÖZTEKİN ÇİFTÇİ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, karşılaştığım tüm problemlerin üstesinden gelmeme yardımcı olan değerli hocam Doç. Dr. Yasemin Öztekin Çiftci'ye teşekkürü borç bilirim. Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, tez izleme komitesinde bulunan değerli hocalarım Prof. Dr. Mehmet Kabak'a ve Doç. Dr. Hilal Kurt'a teşekkür ederim. Fizik Bölümünde çalıştığım süre boyunca daima desteklerini gördüğüm sayın Dr. Sezgin Aydın teşekkür ederim.

Her türlü zorlukla mücadele edebilme cesaretini ve yetisini kendisinden edindiğim anneme, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER**Sayfa**

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL TEORİK BİLGİLER	4
2.1. Kristal Yapılar	4
2.2. Yüksek Simetri Noktaları	5
2.3. Mekanik Özellikler	7
2.3.1. Bulk modülü	7
2.3.2. Elastik sabitler	9
2.3.3. Poisson oranı	13
2.3.4. Young modülü.....	13
2.3.5. Zener Anizotropi faktörü.....	14
2.3.6. Sertlik	14
2.4. Termodinamik Özellikler	19
2.4.1. Grüneisen parametresi	19
2.4.2. GIBBS kodu	19
2.4.3 Yarı harmonik Debye modeli.....	20

	Sayfa
2.4.4. Yapısal faz geçişleri	22
2.4.5. Oluşum enerjisi	24
2.5. Optik Özellikler.....	25
2.5.1. Kramer-Kronig bağıntıları	27
2.5.2. Scissor yaklaşımı	29
3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ	31
3.1. Çok Cisim Problemi	31
3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	32
3.3. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları.....	33
3.3.1. Hartree yaklaşımı	33
3.3.2. Hartree-Fock yaklaşımı	34
3.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları	36
3.4.1. Thomas Fermi teorisi	36
3.4.2. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi	36
3.4.3. Hohenberg-Kohn teoremleri	41
3.4.4. Kohn-Sham denklemleri	44
3.5. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)	47
3.6. Pseudopotansiyel Yöntemi	49
3.6.1. Pseudopotansiyellerin oluşum aşamaları	52
3.7. CASTEP.....	54
4. BANT YAPISINI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	58
4.1. Bant Yapısı	58
4.2. Ortogonalize Düzlem Dalgalar (OPW) Yöntemi	60

	Sayfa
4.3. Atomik Orbitalerin Çizgisel Bileşimi (LCAO) Yöntemi	62
4.4. Düzlem Dalga Baz Setleri	65
5. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	66
5.1. Yapısal Özellikler	67
5.1.1. Örgü sabiti, bulk modülü ve bulk modülü türevinin hesaplanması	67
5.1.2. Faz geçiş basıncının hesaplanması	77
5.2. Elektronik Özellikler	83
5.2.1. Elektronik bant yapılarının ve durum yoğunluklarının hesaplanması	83
5.2.2. Elektron yük yoğunluk haritaları	90
5.2.3. Mulliken popülasyonu	94
5.2.4. Toplam ve kısmi durum yoğunluğu	100
5.3. Mekanik Özellikler	107
5.3.1. Elastik sabitleri	107
5.3.2. Sertlik	115
5.4. Termodinamik Özellikler	118
5.4.1 Bazı termodinamik özelliklerin basınç sıcaklık ilişkisi	118
5.5. Optik Özellikler	147
5.5.1. Dielektrik fonksiyonu, kırılma indisi, sönüm katsayısı, soğurma ve yansiyabilirlik katsayısının hesabı	147
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	185
KAYNAKLAR	189
ÖZGEÇMİŞ	202

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. 0GPa basınçta ve 0K sıcaklıkta, CuAlS ₂ , CuAlSe ₂ ve CuAlTe ₂ bileşiklerinin BCT ve B1 yapıları için hesaplanan örgü parametreleri (<i>a, c</i>), iç parametre (<i>u</i>), bulk modülü (<i>B</i>), bulk modülünün basınca göre türevi (<i>B'</i>), oluşum enerjisi (ΔH), diğer teorik ve deneysel çalışmalar.....	68
Çizelge 5.2. 0GPa basınçta ve 0K sıcaklıkta, ZnSnAs ₂ , ZnSnSb ₂ ve ZnSnP ₂ için BCT ve B1 yapıları için hesaplanan örgü parametreleri (<i>a, c</i>), iç parametre (<i>u</i>), bulk modülü (<i>B</i>), bulk modülünün basınca göre türevi (<i>B'</i>), oluşum enerjisi (ΔH), diğer teorik ve deneysel çalışmalar.....	70
Çizelge 5.3. 0GPa basınçta ve 0K sıcaklıkta, CdSnAs ₂ , CdSnP ₂ ve CdGeAs ₂ BCT ve B1 yapıları için hesaplanan örgü parametreleri (<i>a, c</i>), iç parametre (<i>u</i>), bulk modülü (<i>B</i>), bulk modülünün basınca göre türevi (<i>B'</i>), oluşum enerjisi (ΔH), diğer teorik ve deneysel çalışmalar.....	72
Çizelge 5.4. BCT- B1 yapılar için geçiş basıncı (<i>P_t</i>)	82
Çizelge 5.5. 0 K sıcaklıkta CuAlS ₂ , CuAlTe ₂ ve CuAlSe ₂ bileşiklerinin hesaplanan yasak enerji aralığı <i>E_g</i> (eV) diğer deneysel (300K) teorik çalışmalar...83	83
Çizelge 5.6. 0K sıcaklıkta, ZnSnAs ₂ , ZnSnSb ₂ ve ZnSnP ₂ bileşikleri için hesaplanan yasak enerji aralığı <i>E_g</i> (eV) diğer deneysel (300K) teorik çalışmalar....89	89
Çizelge 5.7. 0K sıcaklıkta, CdSnP ₂ , CdGeAs ₂ ve CdSnAs ₂ bileşikleri için hesaplanan yasak enerji aralığı <i>E_g</i> (eV) diğer deneysel (300K) teorik çalışmalar....89	89
Çizelge 5.8. a) CuAlS ₂ b) CuAlTe ₂ ve c) CuAlSe ₂ bileşiklerinin farklı basınçlarda 0K sıcaklıkta <i>P</i> (GPa) bağ uzunlukları <i>d</i> (<i>A</i> ⁰) ve Mulliken popülasyon (<i>p</i>) değerleri.....	94
Çizelge 5.9. a) ZnSnP ₂ b) ZnSnAs ₂ ve c) ZnSnSb ₂ bileşiklerinin farklı basınçlarda ve 0K sıcaklıkta <i>P</i> (GPa) bağ uzunlukları <i>d</i> (<i>A</i> ⁰) ve Mulliken popülasyon (<i>p</i>) değerleri.....	96
Çizelge 5.10. a) CdSnP ₂ b) CdGeAs ₂ ve c) CdSnAs ₂ bileşiklerinin farklı basınçlarda ve 0K sıcaklıkta <i>P</i> (GPa) bağ uzunlukları <i>d</i> (<i>A</i> ⁰) ve Mulliken popülasyon (<i>p</i>) değerleri.....	98

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.11. 0K sıcaklıkta ve 0GPa basınçta CuAlS ₂ , CuAlSe ₂ ve CuAlTe ₂ için hesaplanan elastik sabitleri C_{ij} , G/B (G izotropik shear (kayma) modülü), B modülü, Young modülü E(GPa), Zener anizotropi faktörü A ve Poisson oranı ν değerleri ve diğer teorik çalışmalar.....	108
Çizelge 5.12. 0K sıcaklıkta ve 0GPa basınçta ZnSnX ₂ (X=As, P, Sb) için hesaplanan elastik sabitleri C_{ij} , G/B (G izotropik shear(kayma) modülü), B modülü, Young modülü E(GPa), Zener anizotropi faktörü anizotropi faktörü A ve Poisson oranı ν değerleri ve diğer teorik çalışmalar	109
Çizelge 5.13. 0K sıcaklıkta ve 0GPa basınçta CdSnAs ₂ , CdGeAs ₂ ve CdSnP ₂ için hesaplanan elastik sabitleri C_{ij} , G/B (G izotropik shear (kayma) modülü), B modülü, Young modülü E(GPa), Zener anizotropi faktörü A ve Poisson oranı ν değerleri ve diğer teorik çalışmalar.....	109
Çizelge 5.14. CuAlS ₂ için, 0(K) sıcaklıkta ve farklı basınçlarda P(GPa) elastik sabitleri(GPa).....	111
Çizelge 5.15. CuAlTe ₂ bileşiğinin 0(K) 'de ve farklı basınçlarda P(GPa) elastik sabitleri(GPa).....	111
Çizelge 5.16. CuAlSe ₂ bileşiğinin 0(K) 'de ve farklı basınçlarda P(GPa) elastik sabitleri(GPa).....	112
Çizelge 5.17. ZnSnAs ₂ bileşiğinin 0(K) 'de ve farklı basınçlarda P(GPa) elastik sabitleri(GPa).....	112
Çizelge 5.18. ZnSnSb ₂ bileşiğinin 0(K) 'de ve farklı basınçlarda P(GPa) elastik sabitleri(GPa).....	113
Çizelge 5.19. ZnSnP ₂ bileşiğinin 0(K) 'de ve farklı basınçlarda P(GPa) elastik sabitleri(GPa).....	113
Çizelge 5.20. CdSnAs ₂ bileşiğinin 0(K) 'de ve farklı basınçlarda P(GPa) elastik sabitleri(GPa).....	114
Çizelge 5.21. CdSnP ₂ bileşiğinin 0(K) 'de ve farklı basınçlarda P(GPa) elastik sabitleri(GPa).....	114
Çizelge 5.22. CdGeAs ₂ bileşiğinin 0(K) 'de ve farklı basınçlarda P(GPa) elastik sabitleri(GPa).....	115

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.23. 0GPa basınçta ve BCT yapıda incelenen tüm bileşikler için hesaplanan sertlik H(GPa) değerleri.....	116
Çizelge 5.24. CuAlS ₂ için farklı sıcaklıklar T(K) ve P(GPa) basınçlar altında hesaplanan Debye sıcaklığı $\theta(K)$, ısı kapasitesi (Cv) ve Grüneisen parametresi (γ)	119
Çizelge 5.25. CuAlSe ₂ için farklı sıcaklıklar T(K) ve P(GPa) basınçlar altında hesaplanan Debye sıcaklığı $\theta(K)$, ısı kapasitesi (Cv) ve Grüneisen parametresi (γ)	120
Çizelge 5.26. CuAlTe ₂ için farklı sıcaklıklar T(K) ve P(GPa) basınçlar altında hesaplanan Debye sıcaklığı $\theta(K)$, ısı kapasitesi (Cv) ve Grüneisen parametresi (γ)	120
Çizelge 5.27. ZnSnSb ₂ için farklı sıcaklıklar T(K) ve P(GPa) basınçlar altında hesaplanan Debye sıcaklığı $\theta(K)$, ısı kapasitesi (Cv) ve Grüneisen parametresi(γ)	121
Çizelge 5.28. ZnSnAs ₂ için farklı sıcaklıklar T(K) ve P(GPa) basınçlar altında hesaplanan Debye sıcaklığı $\theta(K)$, ısı kapasitesi (Cv) ve Grüneisen parametresi(γ)	121
Çizelge 5.29. ZnSnP ₂ için farklı sıcaklıklar T(K) ve P(GPa) basınçlar altında hesaplanan Debye sıcaklığı $\theta(K)$, ısı kapasitesi (Cv) ve Grüneisen parametresi(γ)	122
Çizelge 5.30. CdSnP ₂ için farklı sıcaklıklar T(K) ve P(GPa) basınçlar altında hesaplanan Debye sıcaklığı $\theta(K)$, Isı kapasitesi (Cv) ve Grüneisen parametresi (γ)	122
Çizelge 5.31. CdGeAs ₂ için farklı sıcaklıklar T(K) ve P(GPa) basınçlar basınçlar altında hesaplanan Debye sıcaklığı $\theta(K)$, Isı kapasitesi (Cv) ve Grüneisen parametresi (γ).....	123
Çizelge 5.32. CdSnAs ₂ için, farklı sıcaklıklar T(K) ve P(GPa) basınçlar altında hesaplanan Debye sıcaklığı $\theta(K)$, ısı kapasitesi (Cv) ve Grüneisen parametresi (γ).....	123
Çizelge 5.33. Tüm bileşiklerin 0GPa basınçta ve 0K sıcaklıkta dielektrik sabitleri ve kırılma indisleri diğer teorik çalışmalar.....	184

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. ZnSnP ₂ 'nin BCT yapısının ve ZnSnAs ₂ 'nin B1 yapısının birim hücreleri..4	
Şekil 2.2. Basit kübik için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları5	
Şekil 2.3. Basit tetragonal yapının birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları..... 5	
Şekil.2.4. Cisim merkezli tetragonal (c<a) yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları 6	
Şekil 2.5. Cisim merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları..... 6	
Şekil 2.6. Atomik düzenlenmeye bağlı olarak Gibbs serbest enerjisi değişimi 23	
Şekil 3.1. Pseudopotansiyel ve dalga fonksiyonu 51	
Şekil 4.1. İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri (a) İletken (b) Yarıiletken (c) Yalıtkan 59	
Şekil 5.1. CuAlS ₂ , CuAlSe ₂ ve CuAlTe ₂ bileşiklerinin BCT ve B1 yapıları için enerji-hacim eğrileri 74	
Şekil 5.2. ZnSnAs ₂ , ZnSnSb ₂ ve ZnSnP ₂ bileşiklerinin BCT ve B1 yapıları için enerji-hacim eğrileri 75	
Şekil 5.3. CdSnAs ₂ , CdSnP ₂ ve CdGeAs ₂ bileşiklerinin BCT ve B1 yapıları için enerji-hacim eğrileri 76	
Şekil 5.4. ZnSnSb ₂ bileşiğinin BCT ve B1 yapısı için enerji-hacim eğrileri..... 77	
Şekil 5.5. CuAlS ₂ bileşiğinin entalpi -basınç grafiği..... 78	
Şekil 5.6. CuAlSe ₂ bileşiğinin entalpi- basınç grafiği 78	
Şekil 5.7. CuAlTe ₂ bileşiğinin entalpi- basınç grafiği 79	
Şekil 5.8. ZnSnAs ₂ bileşiğinin entalpi-basınç grafiği 79	
Şekil 5.9. ZnSnSb ₂ bileşiğinin entalpi- basınç grafiği 80	

Şekil	Sayfa
Şekil 5.10. ZnSnP ₂ bileşiğinin entalpi-basınç grafiği	80
Şekil 5.11. CdSnAs ₂ bileşiğinin entalpi-basınç grafiği	81
Şekil 5.12. CdSnP ₂ bileşiğinin entalpi-basınç grafiği	81
Şekil. 5.13.CdGeAs ₂ bileşiğinin entalpi-basınç grafiği	82
Şekil 5.14. CuAlS ₂ bileşiğinin BCT yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu	83
Şekil 5.15. CuAlSe ₂ bileşiğinin BCT yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu	84
Şekil 5.16. CuAlTe ₂ bileşiğinin BCT yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu	84
Şekil 5.17. ZnSnAs ₂ bileşiğinin BCT yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu	85
Şekil 5.18. ZnSnSb ₂ bileşiğinin BCT yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu	85
Şekil 5.19. ZnSnP ₂ bileşiğinin BCT yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu	86
Şekil 5.20. CdSnAs ₂ bileşiğinin BCT yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu	86
Şekil 5.21. CdSnP ₂ bileşiğinin BCT yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu	87
Şekil 5.22. CdGeAs ₂ bileşiğinin BCT yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu	87
Şekil 5. 23. a) CuAlS ₂ b) CuAlTe ₂ ve c)CuAlSe ₂ bileşiklerinin (100) düzleminde elektron yoğunluk haritaları	91
Şekil 5.24. a) ZnSnAs ₂ b) ZnSnSb ₂ ve c) ZnSnP ₂ bileşiklerinin (100) düzleminde elektron yoğunluk haritaları	92
Şekil 5.25. a) CdSnAs ₂ b) CdGeAs ₂ ve c) CdSnP ₂ bileşiklerinin (100) düzleminde elektron yoğunluk haritaları	93
Şekil 5.26. CuAlS ₂ bileşiğinin BCT yapıda toplam ve kısmı durum yoğunluğu	101
Şekil 5.27. CuAlSe ₂ bileşiğinin BCT yapıda toplam ve kısmı durum yoğunluğu ...	101
Şekil 5.28.CuAlTe ₂ bileşiğinin BCT yapıda toplam ve kısmı durum yoğunluğu	102
Şekil 5.29. ZnSnAs ₂ için BCT yapıda toplam ve kısmı durum yoğunluğu	103
Şekil 5.30. ZnSnSb ₂ için BCT yapıda toplam ve kısmı durum yoğunluğu.	103

Şekil	Sayfa
Şekil 5.31. ZnSnP ₂ için BCT yapıda toplam ve kısmi durum yoğunluğu	104
Şekil 5.32. CdSnAs ₂ için BCT yapıda toplam ve kısmi durum yoğunluğu	105
Şekil 5.33. CdGeAs ₂ için BCT yapıda toplam ve kısmi durum yoğunluğu	105
Şekil 5.34. CdSnP ₂ için BCT yapıda toplam ve kısmi durum yoğunluğu	106
Şekil 5.35. CuAlX ₂ (X=S, Se, Te) bileşiklerinin sertlik- basınç grafikleri	116
Şekil 5.36. ZnSnX ₂ (X= P, As, Sb) bileşiklerinin sertlik- basınç grafikleri.....	117
Şekil 5.37. CdSnX ₂ (X=P,As) ve CdGeAs ₂ bileşiklerinin sertlik-basınç grafikleri..	118
Şekil 5.38. CuAlS ₂ için ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi	124
Şekil 5.39. CuAlSe ₂ için ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi....	124
Şekil 5.40. CuAlTe ₂ için ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi....	125
Şekil 5.41. ZnSnAs ₂ için ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi....	125
Şekil 5.42. ZnSnSb ₂ için ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi....	126
Şekil 5.43. ZnSnP ₂ için ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	126
Şekil 5.44. CdSnAs ₂ için ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi....	127
Şekil 5.45. CdSnP ₂ için ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	127
Şekil 5.46. CdGeAs ₂ için ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi...128	128
Şekil 5.47. CuAlS ₂ için farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi....	128
Şekil 5.48. CuAlSe ₂ için farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi...129	129
Şekil 5.49. CuAlTe ₂ için farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi...129	129
Şekil 5.50. ZnSnAs ₂ için farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi...130	130
Şekil 5.51. ZnSnSb ₂ için farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi ...	130
Şekil 5.52. ZnSnP ₂ için farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi	131

Şekil	Sayfa
Şekil 5.53. CdSnAs ₂ için farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi ...	131
Şekil 5.54. CdSnP ₂ için farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi.....	132
Şekil 5.55. CdGeAs ₂ için farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi ..	132
Şekil 5.56. CuAlS ₂ için bulk modülünün farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi	133
Şekil 5.57. CuAlSe ₂ için bulk modülünün farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi ...	133
Şekil 5.58. CuAlTe ₂ için bulk modülünün farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi ...	134
Şekil 5.59. ZnSnAs ₂ için bulk modülünün farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi ...	134
Şekil 5.60. ZnSnSb ₂ için bulk modülünün farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi ...	135
Şekil 5.61. ZnSnP ₂ için farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi	135
Şekil 5.62. CdSnAs ₂ için bulk modülünün farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi...	136
Şekil 5.63. CdSnP ₂ için farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi.....	136
Şekil 5.64. CdGeAs ₂ için farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi ..	137
Şekil 5.65. CuAlS ₂ için (α)'nın farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi.....	137
Şekil 5.66. CuAlSe ₂ için (α)'nın farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi.....	138
Şekil 5.67. CuAlTe ₂ için (α)'nın farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi.....	138
Şekil 5.68. ZnSnAs ₂ için (α)'nın farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi.....	139
Şekil 5.69. ZnSnP ₂ için (α)'nın farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi.....	139
Şekil 5.70. ZnSnSb ₂ için (α)'nın farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi.....	140
Şekil 5.71. CdSnAs ₂ için (α)'nın farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi.....	140
Şekil 5.72. CdSnP ₂ için (α)'nın farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi.....	141
Şekil 5.73. CdGeAs ₂ için (α)'nın farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi.....	141
Şekil 5.74. CuAlS ₂ için (α)'nın farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	142

Şekil	Sayfa
Şekil 5.75. CuAlSe ₂ için (α)'nın farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	143
Şekil 5.76. CuAlTe ₂ için (α)'nın farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	143
Şekil 5.77. ZnSnAs ₂ için (α)'nın farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	144
Şekil 5.78. ZnSnSb ₂ için (α)'nın farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	144
Şekil 5.79. ZnSnP ₂ için (α)'nın farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	145
Şekil 5.80. CdSnAs ₂ için (α)'nın farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	145
Şekil 5.81. CdSnP ₂ için (α)'nın farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	146
Şekil.5.82. CdGeAs ₂ için (α)'nın farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	146
Şekil 5.83. CuAlS ₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\epsilon_1(\omega)$	147
Şekil 5.84. CuAlSe ₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\epsilon_1(\omega)$	148
Şekil 5.85. CuAlTe ₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\epsilon_1(\omega)$	148
Şekil 5.86. ZnSnAs ₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\epsilon_1(\omega)$	149
Şekil 5.87. ZnSnSb ₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\epsilon_1(\omega)$	149
Şekil 5.88. ZnSnP ₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\epsilon_1(\omega)$	150
Şekil 5.89. CdSnAs ₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\epsilon_1(\omega)$	151
Şekil 5.90. CdSnP ₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\epsilon_1(\omega)$	151
Şekil 5.91. CdGeAs ₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\epsilon_1(\omega)$	152
Şekil 5.92. CuAlS ₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun sanal kısmı $\epsilon_2(\omega)$	153
Şekil 5.93. CuAlSe ₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun sanal kısmı $\epsilon_2(\omega)$	153
Şekil 5.94. CuAlTe ₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun sanal kısmı $\epsilon_2(\omega)$	154
Şekil 5.95. ZnSnAs ₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun sanal kısmı $\epsilon_2(\omega)$	154
Şekil 5.96. ZnSnSb ₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun sanal kısmı $\epsilon_2(\omega)$	155

Şekil	Sayfa
Şekil 5.97. ZnSnP ₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun sanal kısmı $\epsilon_2(\omega)$	155
Şekil 5.98. CdSnAs ₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun sanal kısmı $\epsilon_2(\omega)$	156
Şekil 5.99. CdSnP ₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun sanal kısmı $\epsilon_2(\omega)$	156
Şekil 5.100. CdGeAs ₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun sanal kısmı $\epsilon_2(\omega)$	157
Şekil 5.101. CuAlS ₂ bileşiğinin farklı basınçlarda kayıp fonksiyonun $L(\omega)$	158
Şekil 5.102. CuAlTe ₂ bileşiğinin farklı basınçlarda kayıp fonksiyonun $L(\omega)$	158
Şekil 5.103. CuAlSe ₂ bileşiğinin farklı basınçlarda kayıp fonksiyonun $L(\omega)$	159
Şekil 5.104. ZnSnAs ₂ bileşiğinin farklı basınçlarda kayıp fonksiyonun $L(\omega)$	160
Şekil 5.105. ZnSnSb ₂ bileşiğinin farklı basınçlarda kayıp fonksiyonu $L(\omega)$	160
Şekil 5.106. ZnSnP ₂ bileşiğinin farklı basınçlarda kayıp fonksiyonu $L(\omega)$	161
Şekil 5.107. CdSnAs ₂ bileşiğinin farklı basınçlarda kayıp fonksiyonu $L(\omega)$	162
Şekil 5.108. CdSnP ₂ bileşiğinin farklı basınçlarda kayıp fonksiyonu $L(\omega)$	162
Şekil 5.109. CdGeAs ₂ bileşiğinin farklı basınçlarda kayıp fonksiyonu $L(\omega)$	163
Şekil 5.110. CuAlS ₂ bileşiği için sönüm katsayısı $k(\omega)$	164
Şekil 5.111. CuAlSe ₂ bileşiği için sönüm katsayısı $k(\omega)$	164
Şekil 5.112. CuAlTe ₂ bileşiği için sönüm katsayısı $k(\omega)$	165
Şekil 5.113. ZnSnAs ₂ bileşiği için sönüm katsayısı $k(\omega)$	165
Şekil 5.114. ZnSnSb ₂ bileşiği için sönüm katsayısı $k(\omega)$	166
Şekil 5.115. ZnSnP ₂ bileşiği için sönüm katsayısı $k(\omega)$	166
Şekil.5.116. CdSnAs ₂ bileşiği için sönüm katsayısı $k(\omega)$	167
Şekil.5.117. CdSnP ₂ bileşiği için sönüm katsayısı $k(\omega)$	167
Şekil 5.118. CdGeAs ₂ bileşiği için sönüm katsayısı $k(\omega)$	168

Şekil	Sayfa
Şekil 5.119. CuAlS ₂ bileşiği için kırılma indisi $n(\omega)$	169
Şekil 5.120. CuAlSe ₂ bileşiğinin kırılma indisi $n(\omega)$	169
Şekil 5.121. CuAlTe ₂ bileşiğinin kırılma indisi $n(\omega)$	170
Şekil 5.122. ZnSnAs ₂ bileşiğinin kırılma indisi $n(\omega)$	170
Şekil 5.123. ZnSnP ₂ bileşiğinin kırılma indisi $n(\omega)$	171
Şekil 5.124. ZnSnSb ₂ bileşiğinin kırılma indisi $n(\omega)$	172
Şekil 5.125. CdSnAs ₂ bileşiğinin kırılma indisi $n(\omega)$	173
Şekil 5.126. CdSnP ₂ bileşiğinin kırılma indisi $n(\omega)$	173
Şekil 5.127. CdGeAs ₂ bileşiğinin kırılma indisi $n(\omega)$	174
Şekil 5.128. CuAlS ₂ bileşiğinin yansiyabilirlik spektrumu $R(\omega)$	175
Şekil.5.129. CuAlSe ₂ bileşiğinin yansiyabilirlik spektrumu $R(\omega)$	175
Şekil. 5.130. CuAlTe ₂ bileşiğinin yansiyabilirlik spektrumu $R(\omega)$	176
Şekil. 5.131. ZnSnAs ₂ bileşiğinin yansiyabilirlik spektrumu $R(\omega)$	176
Şekil. 5.132. ZnSnP ₂ bileşiğinin yansiyabilirlik spektrumu $R(\omega)$	177
Şekil. 5.133. ZnSnSb ₂ bileşiğinin yansiyabilirlik spektrumu $R(\omega)$	177
Şekil. 5.134. CdSnAs ₂ bileşiğinin yansiyabilirlik spektrumu $R(\omega)$	178
Şekil. 5.135. CdSnP ₂ bileşiğinin yansiyabilirlik spektrumu $R(\omega)$	178
Şekil. 5.136. CdGeAs ₂ bileşiğinin yansiyabilirlik spektrumu $R(\omega)$	179
Şekil.5.137. CuAlS ₂ bileşiğinin soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$	180
Şekil.5.138. CuAlSe ₂ bileşiğinin soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$	180
Şekil 5.139. CuAlTe ₂ bileşiğinin soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$	181
Şekil 5.140. ZnSnP ₂ bileşiğinin soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$	181

Şekil	Sayfa
Şekil. 5.141. ZnSnAs ₂ bileşiğinin soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$	182
Şekil. 5.142. ZnSnSb ₂ bileşiğinin soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$	182
Şekil 5.143. CdSnAs ₂ bileşiğinin soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$	183
Şekil. 5.144. CdSnP ₂ bileşiğinin soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$	183
Şekil. 5.145. CdGeAs ₂ bileşiğinin soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$	184

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
ν	Poisson Oranı
B	Bulk Modülü
A	Zener Anizotropi Faktörü
Y	Young Modülü
θ_D	Debye Sıcaklığı
C	Elastik Sabiti
a_0	Örgü Sabiti
P_t	Geçiş Basıncı
G	Shear Modülü
B'	Bulk Modülünün Birinci Türevi

Kısaltmalar	Açıklama
BZ	Brillouin Bölgesi
CASTEP	Cambridge Sequential Total Energy Package
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
DOS	Durum Yoğunluğu
EOS	Hal Denklemi
HF	Hellmann-Feynman
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
LCAO	Atomik Orbitalerin Çizgisel Birleşimi
IBZ	İndirgenemeyen Brillouin Bölgesi
OPW	Ortogonalize Düzlem Dalgalar
ZB	Zinc Blende Yapı

1. GİRİŞ

$I_B\text{-III-VI}_2$ ve $II_B\text{-IV-V}_2$ üçlü yarıiletken bileşiklerin direkt bant geçişine ve büyük bant aralığına sahip olmalarından dolayı ABX_2 yarıiletken grubun en önemli üyeleridir. Bu alaşımların kristal yapıları çinko sülfür (zinc-blende) yapıdan elde edilen kalkopirit yapı olduğu için, kalkopirit yarıiletken bileşikler olarak isimlendirilirler ve kimyasal formülleri $A^{II}B^{IV}C_2^V$ ve $A^{I}B^{III}C_2^{VI}$ şeklindedir. İkili çinko sülfür (zinc-blende), (III–V ve II–VI) yapıdan türetilmiş olan bu üçlü bileşikler ikili bileşiklere benzer olarak çizgisel olmayan yüksek hassasiyete sahiptirler. Ancak daha yüksek yasak enerji aralığına ve daha düşük erime noktasına sahip olduklarından ikili bileşiklere göre kristal büyütme çalışmalarında tercih edilirler. İki çeşit bağa sahip olduklarından anizotropiktirler. Bu durum yarıiletken kristallerinin çift kırınım özelliğinin yüksek olmasını gerektirir. Böylece, ikili harmonikliğin üretilmesi ve faz değişimlerinin gerçekleşmesi mümkündür.

Bu bileşiklerin geometrik optimizasyonu, elektronik bant yapısı ve yük yoğunluğunun farklı yöntemlerle ve yazılımlarla çalışılmasıyla kristal içindeki atomların etkileşim doğasının anlaşılması sağlamış ve ilgi odağı olmuşlardır. Yapısal, optik, mekanik ve termodinamik özellikleri öğrenilen bu bileşikler, teknolojiye birçok alanda ve farklı araç-gereçlerin temel malzemesi olarak kullanılmışlardır. LED'lerin (ışık yayan diyotlar), kızılötesi detektörlerin, kızılötesi osilatörlerin, lazerlerin v.b araçların üretilmesinde yapı malzemesi olmuşlardır [1-9]. Üçlü kalkopiritler maviden ultraviyole spektral bölge aralığında kullanılabilen optoelektronik araçların yapımında [10-12] ve X-ışınları, γ -ışınları detektörlerin üretimde kullanılmaktadır [13-15]. Cu-bazlı bileşiklerin değişik tekniklerle kristal büyütmede [16,17], Cd tabanlı bileşikler kısa ve orta dalga boylu kızılötesi materyallerin odaklarını düzenleyici olarak alternatif malzeme olarak kullanılmıştır [18]. $ZnSnP_2$ bileşiği fotovoltaik materyaller için tercih edilmiştir. Başlıca nedenleri, tasarlananan kompozit yapılar için bileşiğin potansiyel değerlerinin problem olamaması, katkılanma sonucu oluşan kompozit yapıların verimlerinin yüksek olmasıdır [19-21]. Venkatachalam [22], Reshak [23] ve çalışma arkadaşları $CuAlX_2$

(X=S, Se, Te) bileşiklerinin elektronik ve yapısal özelliklerini öz-uyumlu Sıkı Bağ Çizgiselleştirilmiş (TB-LMTO) ve tam potansiyel genişletilmiş düzlem dalga (FP-LAPW) yöntem ile LDA yaklaşımı kullanılarak çalışmışlardır. Aynı bileşiklerin bazı temel fiziksel özellikleri ve faz geçişleri Tam Potansiyel Çizgisel muffin-tin orbital (FP-LMTO yöntem ile Abdellaoui ve çalışma arkadaşları tarafından incelenmiştir [24]. Ayrıca başka bir çalışmada Yüzey Green Fonksiyonun Uyum (SGFM) metodu ve sıkı bağ Hamiltonyen fonksiyonlarıyla Cu temelli $A^I B^{III} C^{VI}_2$ bileşikleri için elektronik bant yapısı ve yoğunluk durumları hesaplanmıştır [25]. Son zamanlarda aynı bileşiklerin elektronik ve yapısal özellikleri He-Ge ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır [26]. (Mg,Zn,Cd)(Si,Ge,Sn)(P,As)₂, kalkopirit bileşikleri ince film güneş hücrelerin yapımında ve geliştirilmesinde kullanıldı [27].

ZnXP₂ (X= Si, Ge ve Sn) bileşiklerin elektronik yapı ve kırınım spektrali tam potansiyel düzenlenmiş düzlem dalga orbital yöntem (FAPW+*lo*) DFT dikkate alınarak hesaplanmıştır [28]. Diğer bir çalışmayla ab initio yöntem ile ZnSnP₂ bileşiğinin fonon dağılımı ve durumların yoğunluğu Hellmann-Feynman kuvvetleri kullanılarak incelenmiştir [29].

Bizim yaptığımız bir çalışmada, ilk prensipler hesaplamaları kullanılarak ZnSnP₂ bileşiğinin yapısal, elastik, elektronik ve optik özellikleri incelendi. Hesaplanan elastik sabitlerinin değerlerinin geleneksel mekanik kararlılık şartlarını sağladığı ve BCT yapıda bileşiğin oluşum enerjisi hesabı ile kararlı yapıda olduğu görülmüş ve bileşiğin deneysel olarak sentezlenebileceği belirlenmiştir. Anizotropik Zener sabitinin anizotropik ve poisson oranından ise merkezi kuvvetlere sahip olduğu görülmüştür [30].

Farklı basınçlarda elektronik, yapısal ve optik özellikleri CdSnX₂ (X=Si, Ge ve Sn) , bileşiklerinin tam potansiyel düzenlenmiş düzlem dalga orbital yöntem (FAPW+*lo*) kullanılarak hesaplandı [31]. Diğer bir çalışmada, CdSnP₂ yarıiletken bileşiğinin optik özellikleri ab initio (ilk ilkeler) yöntem ile hesaplanmıştır [32]. CdSnX₂ (X=As, P) ve CdGeAs bileşiklerinin elektronik bant yapısı VASP paket programı ile uyumlu TB-LMTO yöntem kullanılarak incelenmiştir [33]. Başka bir çalışmada ise aynı

bileşikler değiş-tokuş etkisi için GGA-PBE yaklaşımı kullanılan VASP paket programı ile incelemiştir [34].

Bu çalışmada, $CuAlX_2$ ($X = S, Se, Te$), $ZnSnX_2$ ($X=As, Sb, P$), $CdSnX_2$ ($X=As, P$) ve $CdGeAs_2$ üçlü yarıiletken kalkopirit bileşiklerin temel fiziksel özelliklerinden yapısal, mekanik, elektronik ve optik özellikleri DFT yaklaşımlarına dayalı olarak CASTEP paket programı [35] kullanılarak, termodinamik özellikler ise, bu program ile uyumlu Gibbs programı ile hesaplanmıştır [36].

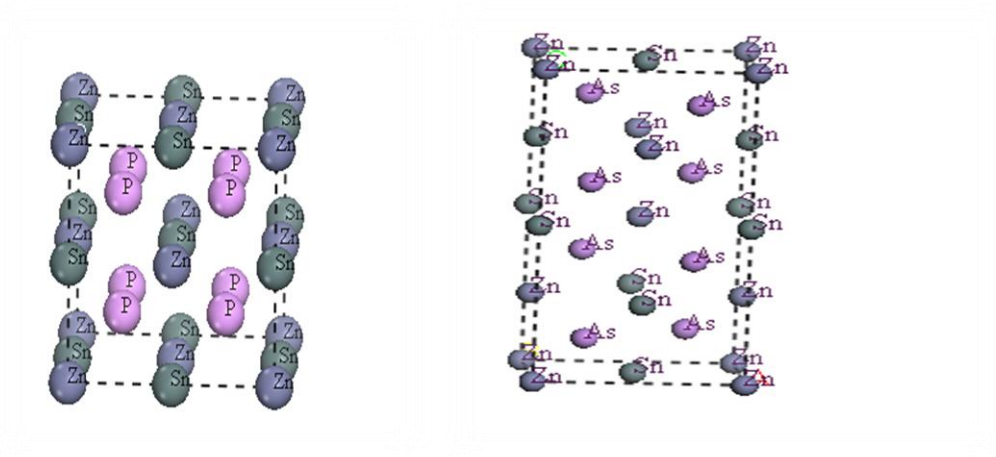
Yapısal özelliklerden, örgü parametreleri, oluşum enerjisi bulk modülü ve türevi hesaplanmıştır. Mekanik özelliklerden, elastik sabitleri, sertlik, Zener anizotropi faktörü, Poisson oranı, bulk, Young ve Shear modülleri hesaplanmıştır. Elektronik özelliklerden, bant yapısı, kısmi (PDOS) ve toplam yoğunluk fonksiyonları (TDOS), Mulliken popülasyon değerlerinin ve yük yoğunluğu hesaplanmıştır. Optik özelliklerden, dielektrik sabiti, kırılma indisi, kayıp fonksiyonu, soğurma, yansıma ve sönüm katsayıları bulunmuştur. Termodinamik özelliklerden, ısı kapasitesi, çizgisel termal genişleme katsayısı, Grüneisen parametresi ve debye sıcaklığı hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırıldı. Kullandığımız yöntemlerin bileşiklerin incelenen özelliklerini oldukça doğru bir şekilde tahmin ettiği görüldü.

Bu çalışmanın 1. bölümünde çalışmadaki kristal yapılar ve yüksek bir simetri noktaları 2. bölümde hesaplanmış temel fiziksel özellikler kısaca özetlendi. 3. bölümde hesaplamalarımızın temeli olan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin tarihçesi ve dayandığı temel ilkeler açıklandı. 4. bölümde bileşiklerin bant yapıları, 5. bölümde elde edilen sonuçlar açıklanmış ve tartışılmıştır. 6. bölümde irdelenen sonuçlar ve öneriler verilmiştir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Kristal Yapılar

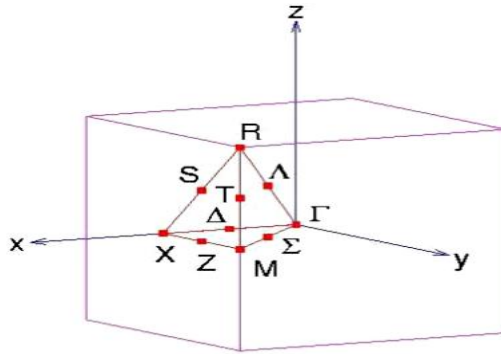
Çinko sülfür (zinc-blende) kristal yapısının süper örgüsünün c/a oranı yaklaşık olarak 2 olarak alınırsa, bu kristal yapı kalkopirit olarak adlandırılır. Kalkopirit kristalinin birim hücresi tetragonal ve bağ tipi sp^3 hibrid bantlarından oluşan kovalent bağlıdır. Ancak farklı atomlardan oluştuğu için bağlanma iyonik karakterde gösterdiği bilinmektedir. I-III-VI₂ ve II-IV-V₂ bileşikler ile II-IV ve III-V ikili bileşikler arasında sırasıyla dikkate değer benzerlikler vardır. Bu çalışmada kullanılan kalkopirit (BCT) yapıdaki bileşiklerin uzay grubu D_{2d}^{12} (no:122) ve uzay örgüsü cisim merkezli tetragonal seçilmiştir. Bileşiklerin pozisyonları A(0.0,0.0,0.0), B(0.0,0.0,0.5), C(u,0.25,0.125). u iç parametredir ve bu çalışmada değeri iki yapı içinde 0.25 alınmıştır. B1 yapının ABX₂'nin kristal yapısının birim hücresi tetrahedral yapıda ve uzay grubu F_m^{3m} (no:225) seçilmiştir. Bileşiklerin atomik konumları A(0.0,0.0,0.0), B(0.5,0.5,0.0,0.5), X(u, 0.25, 0.25)'dir [37]. Bu çalışmada A; Cu, Zn, Cd B; Sn, Ge, Al ve X: S, Se, Te P, Sb ve As alınmıştır. Bu iki yapı için birim hücreler Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. ZnSnP₂'nin BCT yapısının ve ZnSnAs₂'nin B1 yapısının birim hücreleri

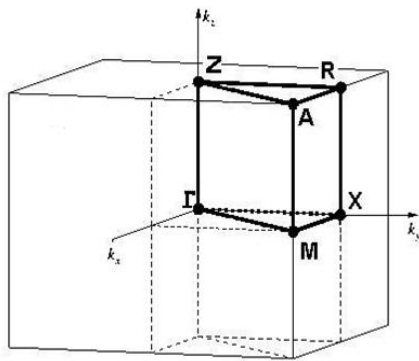
2.2. Yüksek Simetri Noktaları

Şekil 2.2'deki basit kübik örgü için yüksek simetri noktaları gösterilmiştir. Bu ters örgü noktalarının koordinatları $\Gamma(0, 0, 0)$, $X(1/2, 0, 0)$, $M(1/2, 1/2, 0)$, $R(1/2, 1/2, 1/2)$, $\Delta(1/4, 0, 0)$ ve $S(1/4, 1/4, 0)$ şeklindedir [38].

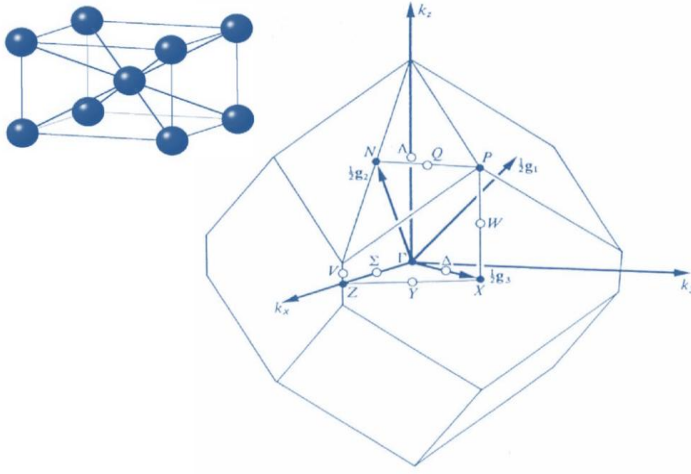


Şekil 2.2. Kübik örgü için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri k noktalarının gösterilmesi [38].

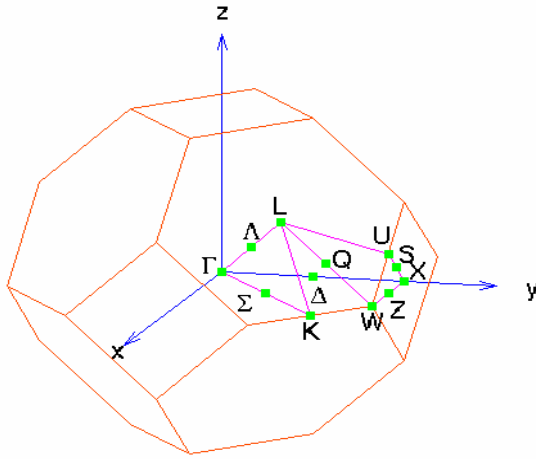
Şekil 2.8'de cisim merkezli tetragonal örgü için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları gösterilmiştir. Bu ters örgü noktalarının koordinatları $\Gamma(0,0,0)$, $M(1/2,0,0)$, $Z(0,0,1/2)$, $A(1/2,1/2,1/2)$ ve $R(0,1/2,1/2)$ şeklindedir [39].



Şekil 2.3. Basit tetragonal yapının birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları [38]



Şekil.2.4. Cisim merkezli tetragonal ($c < a$) yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları



Şekil 2.5. Cisim merkezli kübik yapı için birinci Brillouin Bölgesinde yüksek simetri noktaları.

Cisim merkezli kübik yapı birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları Şekil 2.5'de gösterilmiştir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde; $\Gamma(0,0,0)$, $N(0,1/2,0)$, $X(1/2,1/2,0)$, $L(1/2,1/2,1/2)$ ve $W(3/4,1/2,1/4)$ $\Delta(1/4,1/4,0)$ $\Sigma(1/4,1/4,1/4)$ şeklindedir [40].

2.3. Mekanik Özellikler

Katıların elastik sabitleri, kristalin mekaniksel ve dinamiksel davranışları arasında bağlantı kurar. Ayrıca katıdaki doğal kuvvetler ve malzemenin sertlik ve kararlılığı hakkında önemli bilgiler verir.

2.3.1. Bulk modülü

Bulk modülü, hidrostatik basınç altında sıkıştırılan bir malzemenin, hacminde oluşacak değişime karşı gösterdiği direnci tanımlayan bir özelliktir. Başka bir deyişle bir malzemeyi deformasyona uğratmak için gerekli olan enerjinin bir ölçüsüdür. Bu nedenle hem teoride hem de deneysel çalışmalarda, bir malzemenin (özellikle kübik kristallerin) sertliğini temsil eden tek özelliği sayılır. Bir katı maddenin bulk modülü,

$$B = -V \left(\frac{dP}{dV} \right) \quad (2.1)$$

ifadesi ile tanımlanır. Burada χ sıkıştırılabilirliktir. Entropi mutlak sıfırda sabit olduğundan ve

$$(2.2)$$

termodinamik eşitliğinden yararlanarak elde edilir.

$$\left(\frac{dP}{dT} \right) = \left(\frac{dS}{dT} \right) \quad (2.3)$$

$$(2.4)$$

Bulk modülü, kristal yapının sertliği ile doğrudan ilişkili olduğu için basınç ile değişimi önemlidir. Bulk modülünün basınç ile değişimi hacme bağlı olarak,

— —

(2.5)

Bulk modülü katıların hal denklemi (EOS) için de önemli bir parametredir. Bunun için incelenen yapı optimize edilir ve farklı hacimlere karşı gelen toplam enerji değerleri hesaplanır. Hesaplanan toplam enerji ve hacim değerleri Murnaghan hal denkleminde [41] fit edilir. Elde edilen hacim-enerji eğrisinin minimum enerji değeri karşılık gelen teorik örgü sabitinin değeridir. Ayrıca bulk modülü ve birinci türevi hesaplanır. Tetragonal yapı için bulk modülünün elastik sabitlerine bağlı ifadeleri

$$B_R = C^2/M \quad (2.6)$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (2.7)$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12}) \cdot C_{33} - 2C_{13}^2 \quad (2.8)$$

$$B_V = (1/9) [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \quad (2.9)$$

$$B = (B_V + B_R)/2 \quad (2.10)$$

biçimdedir. Murnaghan durum denkleminin analitik bir ifadesi

————— —

(2.11)

şeklindedir. Burada B bulk modülünü, B' bulk modülünün birinci türevi, X ise $(V/V_0)^{1/3}$ ifade eder. Literatürde farklı şekilde ifade edilen Murnaghan hal denkleminin (EOS) bir başka ifadesi Eş.2.12 gibidir.

— —

(2.12)

2.3.2. Elastik sabitleri

Elastik sabitleri, bir kristale uygulanan dış zorlanmaya karşı kristalin gösterdiği tepkiyi temsil eder ve en yakın komşu atomlar arasındaki bağ şiddetleri hakkında çok önemli bilgiler verir. Ayrıca elastik sabitlerinin doğru olarak hesaplanmasıyla edilen bilgiler, katının makroskobik mekanik özelliklerinin anlaşılmasında ve sert malzemelerin modellenmesinde çok önemli rol oynar. Küçük atomik yer değiştirmeler için atom içi kuvvetlerin harmonik tabiatı, katıların makroskobik davranışlarına bir anlam kazandırır. Bir katının sıkışması veya gerilmesi, esneklik sınırı aşılmadıkça katının yüzeyine uygulanan kuvvetle orantılıdır. Birim alan başına uygulanan kuvvet zor (stres) tensörü ile katının şeklinde oluşan değişme zorlanma (strain) tensörü ile ifade edilir. Bu iki matris birbirini ile orantılıdır ve orantı katsayısına esneklik sabiti denir. Hem zor hem de zorlanma üç gerilme ve üç kesme işleminde olmak üzere altı elemandan oluşur. Katının önemli olan bu sabitleri

$$=dU \quad \text{---} \quad (2.13)$$

$$\text{---} \quad (2.14)$$

şeklinindedir. Esnekliğin çizgisel olduğu varsayılırsa, zor tensörü (σ) ile zorlanma tensörü (ϵ) arasındaki ilişki

$$(2.15)$$

şeklinde ifade edilir. Zor tensöründeki σ_{ij} 'de ilk indis kuvvetin yönünü, ikinci indis ise uygulandığı yüzeyi gösterir. Zorun büyüklüğü, kuvvetin uygulandığı yüzey alanına oranıdır. Zor tensörünün diyagonal elemanları numuneyi germe eğiliminde ise pozitif, sıkıştırma eğiliminde ise negatif olur. Negatif bir diyagonal eleman basıncı temsil eder. Katıdaki deformasyonlar zorlanma matrisi ile tasvir edilir.

Numune zorlandığında madde $r' = r + u$ kadar hareket eder. Verilen ifadeyi k 'ye göre diferensiyeleni alıp Eş. 2.15'den elde edilen σ_{ij} yerine konursa

(2.16)

elde edilir. Eşitlikte yer alan c esneklik tensörü olup 81 elemanlıdır. Fakat zor ve zorlanma tensörleri simetrik olduğundan $c_{ijkl} = c_{jilk} = c_{ijlk}$ yazılabilir. Bu durumda c 'nin bağımsız eleman sayısı 36'ya düşer ve elastik deformasyon sırasında yapılan iş, sadece zorlanmanın fonksiyonudur ve yoldan bağımsız olduğundan

(2.17)

yazılabilen bu sonuç Eş.2.17 ile birlikte düşünüldüğünde $c_{ijkl} = c_{klij}$ olacağı anlamına gelir. Bu da c 'nin bağımsız eleman sayısını 21'e düşürür. Bu elemanlarda çoğu kez kısaca 6x6'lık $c_{\alpha\beta}$ matrisi şeklinde gösterilir. $c_{\alpha\beta}$ ile c_{ijkl} arasındaki ilişkiler Çizelge 2.1'de özetle verilmiştir.

Çizelge 2.1. $c_{\alpha\beta}$ ve c_{ijkl} 'nin indisleri arasındaki Voig bağıntıları

Tensör notasyon (ij veya kl)	11	22	33	23 veya 32	13 veya 31	12 veya 21
Matris	1	2	3	4	5	6
Notasyon (α veya β)						

Çizelge 2.1 incelendiğinde C_{12} yerine C_{21} alınabileceği belirlenir. Eşitlik 2.15 ifadesi;

(2.18)

formunu alır.

(2.19)

(2.20)

bağıntıları geçerlidir. Sistemin simetrisine bağlı olarak, $c_{\alpha\beta}$ 'nin bağımsız eleman sayısı azalır. Tetragonal kristaller için sadece altı tane bağımsız elastik sabiti olabilir [42]. Tetragonal simetri için 6x6'lık $c_{\alpha\beta}$ matrisi

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} 1/2 (C_{11} + C_{22}) & C_{12} & 1/2 (C_{13} + C_{23}) & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & 1/2 (C_{11} + C_{22}) & 1/2 (C_{13} + C_{23}) & 0 & 0 & 0 \\ 1/2 (C_{11} + C_{22}) & C_{12} & 1/2 (C_{13} + C_{23}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/2 (C_{44} + C_{55}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 (C_{44} + C_{55}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

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

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0 \quad (2.22)$$

olmalıdır [42]. Tetragonal kristal için

$$C_{44} > 0, \quad C_{66} > 0, \quad C_{33} > 0, \quad C_{11} > 0 \quad (2.23)$$

$$2C_{11} + C_{33} - 4C_{13} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0 \quad (2.24)$$

[43]. Beklenildiği gibi C_{11} , C_{12} ve bulk modülünün 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. 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. C_{66} ve C_{44} shear elastik sabitleridir. Bir katının, bilinen kristal yapılarından yola çıkarak ab-initio kuantum mekaniksel yöntemlerle elastik özelliklerini çeşitli basınç ve sıcaklıklarda hesaplamak mümkün olabilmekte ve elastik sabitlerini hesaplamak için geliştirilmiş iki popüler yöntem vardır. Bunlardan biri, kristalin birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde belirli ve küçük bir deformasyon uygulamak, diğeri de elastik sabitlerini, zor zorlanma (Hooke Yasası) ilişkisinin orantı katsayısı olarak almaktır. Bu çalışmada birinci yöntem kullanılarak, birim hücrenin hacmi korunup, kübik ve tetragonal strain matrislerine çok küçük (%1-2) deformasyonlar uygulanmıştır. Elastik modülleri (Elastik sabitleri, bulk modülü vs), toplam enerjinin strain'lere göre ikinci türevi olduğu bilindiğinde, bu yöntemin oldukça doğru sonuçlar verdiği bilinmektedir. Uygulanan bir deformasyon ile strain altındaki kristalin toplam enerjisini aşağıdaki gibi değiştirir.

—

$$(2.25)$$

şeklinde ifade edilir [44,45]. Burada V birim hücrenin deformasyona uğramamış durumdaki hacmi, C elastik sabitleri matrisi, ΔE ise $e = (e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$ zorlanmadan kaynaklanan enerji değişimidir. Tetragonal yapı için zorlanma ve elastik sabitlerinin [46] birim hacim başına enerji değişiminden nasıl elde edildiği Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Hesaplanan elastik sabitleri için zorlanmalar ve bunlara karşı gelen birim hacim başına enerji değişimi $x=$

Strain (zorlanma)	—
$e_1 = e_2 = -x/2$	$1/2 (C_{11} + C_{33} - 1/2 C_{12}) x^2/2$
$e_3 = x$	$(C_{22} + C_{33} - 2 C_{23}) x^2/2$
$e_2 = -e_3 = x; e_1 = -e_2 = x;$	$(C_{11} - C_{12}) x^2$
$e_1 = x; e_4 = x$	$C_{44} x^2/2$
$e_6 = x$	$C_{66} x^2/2$

2.3.3. Poisson oranı

Serbest yanal yüzeye sahip bir numunenin, tek-yönlü (tek-eksenli) bir stress altında iken kesit çapındaki azalma olan poisson oranı 0.5 değerine yaklaştıkça, hacim modülü rijitlik modülünden çok büyük hale gelir ve malzeme sıkıştırılmaz olarak nitelendirilir [47,48]. Poisson oranı -1 değerine yaklaştıkça malzeme son derece sıkıştırılabilirken, kesme gerilmeleri altında şekil değişikliğine karşı direnci aşırı bir şekilde artar. Eş.2.26'a göre de poisson oranı hesaplanır [49]. Burada B, bulk modülü, G ise trigonal shear modülüdür.

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{\left(B - \frac{2}{3} G \right)}{\left(B + \frac{1}{3} G \right)} \right] \quad (2.26)$$

2.3.4. Young modülü

Young modülü, malzemeye bir gerilme kuvveti uygulanması halinde oluşan zor/zorlanma (stress/strain) oranı olarak tanımlanır. Bulk modülü ve Poisson oranının hesaplanan değerlerinden $E=3B(1-2\nu)$ hesaplanabileceği gibi

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (2.27)$$

eşitliği ile de hesaplanabilir.

2.3.5. Zener anizotropi faktörü

Elastik anizotropluk derecesinin bir ölçüsüdür. Madde elastik olarak izotrop ise Zener anizotropi faktörünün değeri 1, değilse birden farklı olur. Kübik ve tetragonal bir yapı için elastik sabitleri cinsinden sırasıyla

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (2.28)$$

$$A = \frac{C_{66}}{C_{44}} \quad (2.29)$$

eşitlikleri ile hesaplanabilir [50].

2.3.6. Sertlik

Sertlik bir malzemenin önemli mekanik özelliklerinden biridir ve malzemenin çizme, aşındırma, delme veya yüzeyini herhangi bir şekilde etkileme biçimindeki dış mekanik etkilere karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanır [51]. Deneysel olarak sertlik, malzemenin yüzeyine bir delicinin batırılması ve oluşan izin boyutunun ölçülmesiyle belirlenir. Sertlik ölçümleri için çok sayıda yöntem olmakla birlikte, Vickers ve Knoop skalaları sıkça kullanılırlar. Vickers ölçümlerinde simetrik, Knoop ölçümlerinde asimetric piramit şekilli elmas deliciler kullanılır. Ayrıca, Knoop delicileri daha keskin kenarlara sahip olduklarından, aynı baskı şartları altında Vickers skalasından daha küçük değerler üretebilirler. Pratikte, sertlik kristalin yönelimine bağlı olmalıdır. Batırma işlemi boyunca, elmas ucun uyguladığı kuvvet materyal içinde çeşitli yönlere dağıtılır, böylece, malzemenin farklı doğrultularda gerilme, sıkışma, burulma gibi farklı streslere maruz kalır ve anizotropik etkiler ortaya çıkar. Bu nedenle, aynı numune üzerinde yapılan sertlik ölçümleri %10 veya daha fazla değişim gösterebilir.

Elmas benzeri yapılarda bulk modülü sertlik için iyi bir gösterge olmasına rağmen, genel olarak bakıldığında bu doğru değildir ve bulk modülü ile sertlik arasında doğrudan bir ilişki yoktur. Aksine, mikroskobik açıdan bakıldığında, delici sadece materyalin yüzeyi ile değil sonlu bir hacmiyle de etkileştiğinden, bulk özelliklerinin sertlikle ilişkili olması beklenir [51]. Bulk modülü, makaslama modülü gibi mekanik özellikler ilk prensipler yardımıyla hesaplanabilirken, sertlik bu mekanik özelliklerle doğrudan ilişkili olmadığından hesapsal olarak belirlenemez. Bu nedenle, sertliğin fiziksel doğasının aydınlatılması ve hesaplanabilmesi için yöntemlerin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Eğer sertliğin nicel davranışları geliştirilebilirse, materyaller sert veya süper-sert olarak sınıflandırılabilirler. Daha da ötesi, uygulamada ihtiyaç duyulan süper sert malzemelerin tasarlanabilmesi için kuvvetli bir araç elde edilmiş olur. Bu amaçla literatürde bazı yöntemler kullanıldı [51,52] ve sıklıkla kullanılan iki tane yöntem aşağıda açıklandı.

Kovalent kristaller için sertlik metodu (Gao Yöntemi)

Kovalentliği yüksek seviyede kristaller için geliştirilmiş olan bu yöntem, sert yapı içindeki ikili sistemlerin sertliklerinin toplamı şeklinde tarif edilir [51]. Bu yöntem ile sertlik hesaplanırken, öncelikle birim hücredeki eşit uzunluklu ve eşit Mulliken popülasyonlu bağlar gruplanır ve bağların bireysel sertlikleri hesaplanır. Kovalent bağlı bir kristaldeki belirli bir μ bağının Vickers sertliği

(2.30)

ile tanımlıdır. Burada, μ bağ iyonikliği, μ bağının değerlik elektron yoğunluğu, r ise bağın uzunluğudur. X ve Y atomları arasında yapılan bir μ bağının değerlik elektron yoğunluğu

$$\frac{Z_X + Z_Y}{r^3} \quad (2.31)$$

ile hesaplanır. Burada Z_X ve N_X sırasıyla X atomunun değerlik elektron sayısı ve en yakın komşu sayısıdır. Benzer şekilde, Z_Y ve N_Y , Y atomunun değerlik elektron sayısı ve en yakın komşu sayısıdır. Ω birim hücrenin hacmi, μ , belirli bir gruptaki μ bağlarının sayısı, r atomları arasındaki bağın uzunluğudur. Son olarak, bağ grupların bireysel sertliklerden yola çıkarak toplam sertlik hesaplanır. Sertlik ifadesi yazılırken; gruptaki bağ sayısı bağ grubuna ait sertliğin kuvveti olarak yazılır, bütün bağ grupları üzerinden aynı işlem yapılır, sonuçlar birbiri ile çarpılır ve elde edilen sayının 1/(toplam bağ sayısı) kuvveti alınarak sertlik bulunur. Başka bir deyişle, yapının sertliği bireysel bağ sertliklerinin geometrik ortalaması alınarak bulunur. Son olarak, bağ iyonikliğinin nasıl hesaplandığından bahsedelim.

=

(2.32)

D_{ik} olarak, P_c saf kovalent bağlı kristaldeki Mulliken popülasyonu olmak üzere

—

2.33)

ifadesi yardımıyla P popülasyonuna sahip bağların popülasyon iyoniklik skalası hesaplanır. Bu skala f_i bağıntısıyla [53] Philips iyonikliğine bağlıdır. Özel olarak, Bor kristallerinde ikosahedron dışı bağlar için iyoniklik

$$f_i = \frac{\left(\frac{\Delta Z}{4.8}\right)^2}{1 + \left(\frac{\Delta Z}{4.8}\right)^2} \quad (2.34)$$

ile tahmin edilir [60]. f_i bağı oluştururan iki atomun değerlik elektronları arasındaki farktır. b ise,

(2.35)

olan sabittir. N_c ortalama koordinasyon sayısıdır, diğ er bir deyiş le, bağı oluşturan iki atomun en yakın komşu sayılarının aritmetik ortalamasıdır.

Kovalent ve iyonik kristaller için sertlik metodu (Simunek Metodu)

Bu metotla [52-55] hesaplamalar

$$\text{---} \quad (2.36)$$

ile tanımlanan bağ dayanımı, bağdaki i, j atomlarının değerlik elektron sayılarıyla (Z_i, Z_j), bağı oluşturan atomların atomik yarıçaplarıyla (r_i, r_j) kristal değerlik elektron yoğunluğuyla, bağların sayısıyl a (N_{ij}) ve atomlar arasındaki bağ uzunluğuyla belirlenir. Burada E_0 — referans enerjisidir. Z_i atomun değerlik elektron sayısı, r_i i atomunun atomik yarıçapı ve r_j j atomu ile onun en yakın komşusu (r_{ij} uzaklıkta) j atomlarıyla yaptığı bağların sayısıdır. Belirli bir i atomunun referans enerjisi ise, E_0 atomunun tek başına kristal değerlik yükünü çekme potansiyelidir (kabiliyetidir). Bu bağ dayanımı kavramını kullanarak, Simunek tarafından geliştirilen sertlik teorisi aşığıdaki ifade üzerine kurulur: ideal bir tek-kristalin sertliği bağ dayanımları H_{ij} ve onların sayısıyl a orantılıdır (sayı birim hücre üzerinden). En basit kristalin sertliği

$$H[\text{dayanım/hacim}] = (c/\Omega) \text{---} \quad (2.37)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, Ω birim hücrenin hacmidir, c orantı sabitidir ($c = 1450$ alındı) ve bütün uzunluklar angström cinsinden ölçölmek şartıyla, deneysel değerlerle ile hesaplanan değerleri birleştirecek şekilde seçilir. Bu çalışmada elmas için yapılan ölçümler ve hesaplamalar dikkate alınarak belirlenmiştir [55]. Bağ dayanımlarını baz alan bu sertlik tanımı, kristal örgünün bütün doğrultulardaki bağlarla desteklenmesini ve sonuç olarak kristaldeki bütün atomlar için olmasını gerektirir. Kristaldeki bir atomun koordinasyon sayısı 4'ten daha düşükse,

delicinin basıncı altında meydana gelen hacim değişimi veya plastik deformasyon mekanizması, kristal bazında bakıldığında bağların kırılmasından ziyade bükülmesine veya dönmesine neden olur. Bununla birlikte, “bağ kırılması” kavramı metallerde anlamlı değildir, metallerde elektron gazı pozitif yüklü iyonları paketleyen negatif yüklü bir tür yapıştırıcı gibidir. Böyle durumlarda, malzemenin sertliği açıkça, yukarıdaki denklemle tahmin edilen değerden daha düşüktür. Belirli bir bağdaki atomların , referans enerjilerinde farklılıklar olduğunda, açıktır ki, bağların kırılma eğilimi bağdaki daha zayıf ortağın varlığıyla artar. , arasındaki fark kristalin sertliği üzerine etkisi) üstel faktörüyle tanımlanır, burada

$$\frac{H}{H_0} = \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) \quad (2.38)$$

olarak tanımlıdır. Sağ taraf düzenlendiğinde

$$\ln\left(\frac{H}{H_0}\right) = -\frac{E_b}{kT} \quad (2.39)$$

olduğu görülür. Bu ifade daha fazla bileşenine genelleştirme yapmak için daha uygundur. O zaman, a ve b gibi iki farklı atoma sahip ikili bir bileşiğin sertlik

$$H[\text{dayanım/hacim}] = (c/\Omega) \frac{E_b}{kT} \quad (2.40)$$

şeklinde ifade edilir. Burada σ sabiti yaklaşık 4 civarındadır ve bu değer, NaCl ve KCl kristalleri için hesaplanan sertlik değerlerinin deneysel değerlere fit edilmesiyle belirlenmiştir. Bu çalışma kapsamındaki hesaplamalarda $\sigma=2.8$ alınacaktır [55]. Çok bileşenli sistemlerin sertliğinin katıdaki bütün ikili sistemlerin sertlik değerlerinin geometrik toplamı şeklinde olması beklenir. , enerjilerinden türetilen bağ dayanımlarıyla tanımlanan n -tane farklı ikili sisteme sahip bir sistem için yukarıdaki denklemin genel formu,

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} = \frac{1}{V} \left(\sum_{ij} \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right) \quad (2.41)$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} = \frac{1}{V} \left(\sum_{ij} \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right) \quad (2.42)$$

dır. Burada Ω ikili ij sistemlerinin sayısıdır (veya çok katlılık) ve k sistemdeki farklı atomların sayısına karşılık gelir.

2.4. Termodinamik Özellikler

2.4.1. Grüneisen parametresi

Grüneisen parametresi $\gamma(T)$, özellikle yüksek basınç ve sıcaklık altındaki malzemelerin termodinamik davranışlarını belirlemede önemli olan bu nicelik, yoğun madde fiziğinde ve jeofizikte kullanılan sistemler için gerekli bir özelliktir [56]. Makroskobik olarak kristaldeki atomların titreşim frekanslarını belirlemeye, mikroskobik olarak ise izotermal Bulk modülü, ısı kapasitesi ve termal (ısısal) dağılımı gibi termodinamik özellikleri hesaplamaya yardımcı olan bu parametre

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (2.43)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada θ Debye sıcaklığıdır.

2.4.2. GIBBS kodu

Yoğunluk fonksiyonu teorisi kapsamında ilk-prensipler yaklaşımını kullanarak termodinamik özellikler incelenmek istendiğinde, bu hesaplamaların hesapsal yükü çok fazladır ve günlerce sürebilmektedir. Bu nedenle, pratik anlamda belirli şartlar sağlanmak şartıyla kullanılacak bir yöntem ihtiyacı vardır. Quasi-harmonik (yarı-

harmonik) Debye modeli böyle bir metottur ve ayrıntıları aşağıdaki kısımda verilmiştir.

Yarı harmonik Debye modeli

Yarı harmonik Debye modeli kullanılarak bir katının termodinamik özellikleri pratik bir şekilde elde edilebilir [58-61]. Bu modelde, katının dengede olmayan Gibbs fonksiyonu

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(V; T) \quad (2.44)$$

formunda alınır. Burada $E(V)$ birim hücrenin toplam enerjisidir, $\Theta(V)$ Debye sıcaklığı ve A_{vib} titreşimsel Helmholtz serbest enerjisidir ve [61]

$$A_{vib}(V, T) = nkT \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln \left(-e^{-\theta/T} \right) - D(\theta/T) \right] \quad (2.45)$$

şeklinde verilir. Burada, $D(\theta/T)$ Debye integralidir, $y = \theta/T$ ve

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (2.46)$$

ile tanımlıdır. İzotropik bir katı için

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (2.47)$$

şeklinindedir [62]. Burada n birim hücredeki atom sayısıdır. Burada M birim hücrenin moleküler kütlesi ve B_s adiabatik bulk modülü

$$B_s \approx B(V) = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (2.48)$$

ifade edilir [63]. Poisson oranı γ olmak üzere $f(\sigma)$ fonksiyonu da

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \left(\frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right) \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right) \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (2.49)$$

şeklinde ifade edilir [64]. Denge de olmayan Gibbs fonksiyonu $G^*(V;P,T)$ fonksiyonu olarak hacmi V göre minimize edilirse;

$$\left[\frac{\partial G^*(V;P,T)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \quad (2.50)$$

eşitliğinin çözümünden elde edilir. Termodinamik niceliklerinden, izotermal bulk modülü (B_T), ısı kapasitesi C_V (sabit hacimde), C_P (sabit basınçta) ve S entropi aşağıdaki bağıntılar uygulanarak hesaplanabilir [65].

$$C_V = 3nk \left[4D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (2.51)$$

$$C_P = C_V + \alpha \gamma T \quad (2.52)$$

$$S = nk \left[D(\theta/T) - 3 \ln \left(1 - e^{-\theta/T} \right) \right] \quad (2.53)$$

Burada α çizgisel termal genişleme katsayısı

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (2.54)$$

Buradaki γ Grüneisen parametresi Eş.2.43'e göre hesaplanabilir.

$$B_T(P,T) = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,T} \quad (2.55)$$

2.4.3. Yapısal faz geçişi

Sabit basınç ve sıcaklık altında bir sistemin kararlılığı *serbest entalpi fonksiyonu* ile belirlenir. Bu durumda meydana gelen evrensel entropi (S_{evr}) değişimi dikkate alındığında

$$TdS_{evr} = dH - T dS \quad (2.56)$$

eşitliği H entalpi ve T mutlak sıcaklığa bağlı olarak yazılabilir. Sabit sıcaklıkta ($dT=0$),

$$d(TS) = T dS + S dT = T dS \quad (2.57)$$

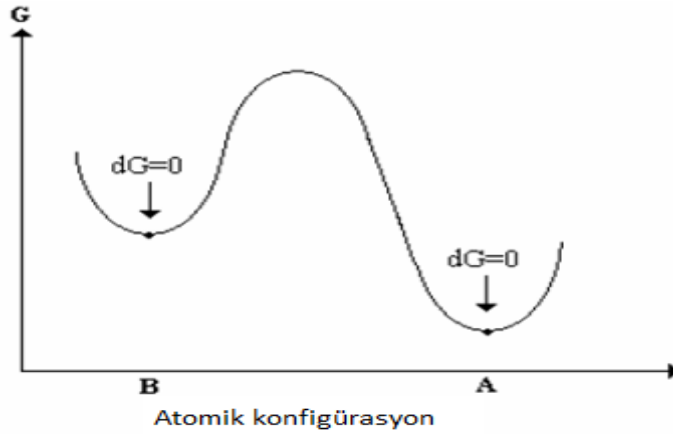
$$-TdS_{evr} = dH - d(TS) = d(H-TS) \quad (P,T \text{ sabit}) \quad (2.58)$$

şeklinde dir. Bu durumda evrendeki entropi değişimine bağımlı H-TS niceliği yazılabilir Bu nicelik Gibbs tarafından tanımlandığı için Gibbs serbest enerjisi olarak bilinmektedir ve

$$G = H - TS \quad (2.59)$$

şeklinde ifade edilir [66]. Entalpi, $H = E + PV$ ile verilir, E sistemin iç enerjisini, P basıncını, V ise hacmini gösterir. İç enerji, sistem içerisindeki atomların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamıdır. Katı veya sıvılarda kinetik enerji, atomik öteleme ve dönme hareketleri sonucu ortaya çıkarken, potansiyel enerjinin kaynağı, sistem içerisindeki atomlar arası bağlar ve çeşitli elektronik etkileşimlerdir. Eğer bir faz dönüşümü veya reaksiyon meydana gelirse, ısı soğurulmasına veya atılmasına bağlı olarak sistemin iç enerjisi değişir. Bu durum, sistemin hacim değişimine ve PV terimine bağlı olarak açıklanır. $G = H - TS$ fonksiyonundaki diğer bir nicelik entropi

olup, sistemin düzensizliğinin bir ölçüsüdür [67]. Eğer sistem olası en düşük Gibbs serbest enerjisi değerine sahip ise, kararlı bir yapıda ve dengede olacaktır. Bu durum, $dG=0$ olarak ifade edilir. Eş. 2.59'te yüksek entropi ve düşük entalpi değerleri arasında en yüksek denge durumu gözlenebilir. Böylece, düşük sıcaklıklarda katı fazlar en iyi kararlı duruma gelirler ve atomlar kuvvetlice bağlanırlar, dolayısıyla iç enerjileri oldukça düşüktür. Bu nedenle, yüksek sıcaklıklarda $-TS$ terimi etkili olur ve atomik hareket serbestliği büyük olan fazlar (sıvılar ve gazlar) daha kararlı duruma ulaşırlar [66,67]. Bir fazın denge durumu $dG=0$ şeklinde tanımlanır. Eğer belirli bir sistem için serbest enerji konfigürasyonları değerlendirilirse, sistemin kararlı denge konfigürasyonu en düşük serbest enerjiye sahip olur. Şekil 2.6'deki farklı atomik konfigürasyonlar için Gibbs serbest enerjisinin değişimi gösterilmiştir. Şekil 2.6'de yer alan A, konfigürasyonu kararlı denge durumunda olup, bu noktada atom konumlarının küçük değişimleri G serbest enerjisini önemli ölçüde etkilemez. B konfigürasyonu bölgesel minimum enerjiye sahiptir, fakat en düşük değere sahip değildir [66].



Şekil 2.6. Atomik düzenlenmeye bağlı olarak Gibbs serbest enerjisi değişimi

Ara durumlar $dG \neq 0$ için olduğunda sistem kararsızdır. Eğer sıcaklık ve basınç değiştirilirse, sistem kararlardan kararsız duruma geçme eğiliminde olabilir ve bu süreç sonunda yeni kararlı denge durumları oluşabilir. Böyle bir dönüşüm sonucunda

Gibbs serbest enerjisinde muhtemel bir azalma olur. Bu nedenle herhangi bir faz dönüşümü için,

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad (2.60)$$

şeklinde bir kriter tanımlanabilir. Burada G_1 ve G_2 sırası ile Gibbs serbest enerjilerinin başlangıç ve son değerleridir. Bu tür bir dönüşüm doğrudan kararlı denge durumlarına gidemez, fakat bir ara kararsız durumlar serisinden geçerek kararlı denge durumuna ulaşabilir [68]. Yapısal faz geçişleri, $G = E_0 + PV - TS$ ifadesi ile verilen Gibbs serbest enerjisini her iki faz için ayrı ayrı hesaplayarak elde edilir. Teorik hesaplamalar $T=0K$ civarında yapıldığından, Gibbs serbest enerjisi $H = E_0 + PV$ şeklinde entalpi olarak alınabilir. Her iki faz için, entalpilerin basınca göre değişimlerinin kesim noktası yapısal geçiş basıncı olur. Sıfırın üstünde herhangi bir basınç için kristalin kararlı yapısı, entalpisinin en düşük olduğu durumudur. Dolayısı ile enerji-hacim eğrilerinde çizilecek ortak teğetin eğimi faz geçiş basıncını verdiğini gibi iki fazın ΔG enerji farklarının basınçla değişim grafiğinin P eksenini kestiği nokta da geçiş basıncını verecektir (Bkz.Bölüm.5).

2.4.4. Oluşum enerjisi

Bir kristalin oluşum (formation) enerjisi, bir maddenin verilen bir fazda kimyasal bileşiminden dolayı sahip olduğu enerjidir. Yani yapısında depoladığı her tür enerjinin toplamıdır. Kristali oluşturan atomları, durgun ve serbest atomlar haline getirebilmek için kristale verilmesi gereken enerjide diyebiliriz. Oluşum enerjisi

$$- \quad (2.61)$$

şeklinindedir. Burada ω ise plazmon frekansı, h planck sabiti, A ve B sabit sayılardır. Bu sayılar, I-III-VI₂ yarıiletken bileşiklerin için $A=0.317$ ve $B=2.531$ değerlerinde, II-IV-V₂ yarıiletken bileşikler için ise $A=11.4136$ ve $B=1.1624$ değerlerinde alınır [69]. Araştırılan tüm bileşikler için hesaplanan oluşum enerjisi

sanal ve reel olmak üzere iki kısımdan oluşan dielektrik fonksiyonu, gönderilen elektromanyetik ışığın fotonları bir sistemin elektronlarının nasıl etkileştiği tanımlamak için kullanılabilir. Ayrıca bu sistemin valans ve iletim bantları arasındaki elektron geçişlerinin neden ve nasıl olduğunu dielektrik spektrumu açıklayabilir [72].

(2.64)

Bir katının optik özellikleri, üzerine gelen ışıktan kaynaklanan zamana bağlı elektromanyetik pertürbasyona elektronların verdiği tepki olduğundan, bir katının optik özelliklerini hesaplamak, optik tepki fonksiyonu yani kompleks dielektrik fonksiyonunu hesaplamak demektir. Çeşitli kristal simetrilerinden dolayı dielektrik tensörünün (Eş.2.64) maksimum 6 bağımsız bileşeni vardır [73]. Kübik kristallerin köşegen bileşenleri birbirine eşittir.

(2.65)

Dolayısıyla kübik kristallerde dielektrik tensörünün tek bağımsız bileşeni
 şitliğindeki gibidir. Tetragonal sistemlerde dielektrik tensörünün
 sadece köşegen elemanları vardır ve

(2.66)

Ortorombik kristalde köşegen elemanları birbirinden farklı ve bağımsız bileşenlerdir.

(2.67)

Dielektrik fonksiyonunun hesabı için kullanılan yaklaşımlarıyla maddeler halinde sıralanırsa;

- Lorentz model
- Drude model
- Hagen-Rubens denklemi
- İndüklenmiş alan etkisi yöntemi
- Debye relaksasyonu (durulma) bağıntıları
- Kramer-Kronig bağıntıları

şekildedir. Bu çalışmada Kramer-Kronig bağıntıları kullanılmıştır.

2.5.1. Kramer-Kronig bağıntıları

Kramer-Kronig bağıntıları, bir matematiksel ifadenin reel ve sanal kısımları arasında bir ilişki kurar. Dielektrik fonksiyon için

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (2.68)$$

olarak yazılabilir. Bantlar arası geçiş durumunda, plazmon uyarmaları ortaya çıkar. Hacimdeki kayıp saçılmalar doğrudan enerji kayıp fonksiyonu ile bağlantılıdır. Soğurma süreci hakkında bilgi veren bir toplam kuralı vardır [74]. Bu kural N_{eff} birim hücre başına düşen valans elektronlarının etkin sayısını verir.

$$N_{\text{eff}}(E) = 2m\epsilon_0/\pi\hbar^2 e^2 N_a \quad (2.69)$$

Denk.2.69'daki N_a kristaldeki atomların yoğunluğu, e ve m sırasıyla elektronun yükü ve kütesidir. ϵ_0 ise boş uzayın geçirgenliğidir. Kırılma indisi n ve sönüm katsayısı k dielektrik fonksiyonun bileşenleri ile belirlenir. Frekansa bağlı sanal dielektrik fonksiyon $\epsilon_2(\omega)$ işgal edilmiş ve işgal edilmemiş seviyelerin dalga fonksiyonları arasındaki momentum matris elementleri ile hesaplanır [75].

(2.70)

Burada, e elektronun yükü, V birim hacim, p momentum operatörü $E_{kn} - E_{kn'}$ özdeğerleri, kristalin dalga fonksiyonu, $f(\epsilon)$ fermi dağılım fonksiyonu $\hbar\omega$ fotonun enerjidir.

Bu çalışmada incelenen diğer optik özellikler dielektrik fonksiyonun sanal kısımdan elde edilen, kırılma indisi $n(\omega)$, sönüm katsayısı $k(\omega)$, enerji kayıp fonksiyonu $L(\omega)$, yansiyabilirlik $R(\omega)$ ve soğurma $\alpha(\omega)$ katsayıları [76-77]

(2.71)

$$n(\omega) = \frac{1}{2} \left[\epsilon_1(\omega) + \sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 - 4\epsilon_2(\omega)^2} \right]^{1/2} \quad (2.72)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{2} \left[-\epsilon_1(\omega) + \sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 - 4\epsilon_2(\omega)^2} \right]^{1/2} \quad (2.73)$$

(2.74)

$$R(\omega) = \frac{4n(\omega)k(\omega)}{[n(\omega) + k(\omega)]^2} \quad (2.75)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi k(\omega)}{c} \quad (2.76)$$

bağıntılarıyla hesaplanır.

2.5.2. Scissors yaklaşımı

Optik özelliklerin incelenmesinde Troullier-Martins tipinde üretilen pseudo-potansiyeller kullanılarak yerel yoğunluk yaklaşımı altında Castep yazılımı kullanılmıştır [78]. Kohn-Sham denklemleri sadece temel durum özelliklerini belirlediği için işgal edilmemiş seviyeleri hesaba katmanın bir anlamı yoktur. Ancak optik özellikler araştırılırken, iletim bantlarının hesaba katılması gereklidir. Optik tepkiler en basit olarak bağımsız parçacık yaklaşımı çerçevesinde incelenir. Dolayısıyla sistemin (madde ve gelen ışık) Hamiltoniyeni şu şekilde yazılır [79].

$$\left\{ \frac{1}{2m} \left[\vec{P}_i - \frac{e}{c} \vec{A}_i \right]^2 + V(\vec{x}_i) \right\} \quad (2.77)$$

Burada elektronun koordinatı, momentum operatörü ve etkin periyodik kristal potansiyelidir. İletim bantları tek-parçacık durumları için optik özelliklerin hesaplarında kullanıldığından bir bant aralığı problemi ortaya çıkar: Optik soğurma çok düşük enerjilerde başlar [80]. Bu nedenle öz-uyumlu temel durum enerjilerinin uyarılmış spektruma uygulanması öz-enerji düzeltmesini gerektirir [81]. Öz-enerji etkilerini hesaba katmak için geliştirilen yaklaşımlardan biri *scissors* yaklaşımıdır [81]. Denk.2.77'deki Hamiltoniyen, scissors yaklaşımı olmadan tek-parçacık Hamiltoniyen'i

$$\text{---} \quad (2.78)$$

şeklinde ifade edilir. Burada etkin periyodik potansiyel, konum operatörü ve elektrik alanıdır. Scissors yaklaşımı olmadan Eş 2.78'deki Hamiltoniyen'inden elde edilen çizgisel tepki hız, matris elemanları cinsinden ifadesi

$$\text{---} \quad (2.79)$$

Burada

$$- \quad (2.80)$$

şeklinde tanımlanır. Scissors operatörü hesaba katıldığında hız,

$$- \quad - \quad (2.81)$$

dolayısıyla buradan elde edilecek yeni çizgisel tepki aşağıdaki gibi olacaktır [79].

$$\begin{array}{c} \text{---} \quad \text{-----} \\ \text{---} \end{array} \quad (2.82)$$

Burada Kronecker deltalar iletim durumlarını gösterir. Eş.2.80 ve Eş.2.81 karşılaştırıldığında scissors yaklaşımı yapılırken gereken tek şeyin şu dönüşümü gerçekleştirmek olduğu görülür [78].

$$- \quad (2.83)$$

3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

Bu bölümdeki bilgiler çeşitli kaynaklardan derlenmiştir [35-36,82-86] Teorem çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirlemek için elektron yük yoğunluğu olan $\rho(r)$ 'yi temel değişken kabul eder. Bu bölümde öncelikle çok cisim problemi ve Born-Oppenheimer açıklanmış ve daha sonra dalga fonksiyonu ve yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımları açıklanmıştır [83].

3.1. Çok Cisim Problemi

İki cisim problemini kısaca ifade etmek için elektronlardan ve çekirdekten oluşan bir sistem için zamana bağlı Schrödinger denklemi

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

şeklindedir. Burada Ψ dalga fonksiyonu, E ise sistemin toplam enerjisidir. H ise Hamiltonyen operatörü olup, atomik birim sisteminde

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M_1} \nabla^2 - \frac{Z_1 e^2}{R_1} + \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Z_1 e^2}{R_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{R_{ij}} + \sum_{i < j} \frac{Z_1^2 e^2}{R_i R_j} \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilir. Bu denklemden, M_1 çekirdeğin kütlesi, Z_1 çekirdeğin atom sayısı, r_i ve R_j ise elektron ve çekirdeğin koordinatları sembolize ederken, ilk terim elektronun ve ikinci terimde çekirdeğin kinetik enerjisidir. Üçüncü terim çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb çekim alanıdır. Dördüncü terim elektronlar arasında, beşinci terim ise çekirdekler arasında meydana gelen Coulomb itme etkileşimidir. Bu sistemin taban durumu özellikleri zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüyle belirlenir ve

$$\{R_1\} = \{R_1\} \quad (3.3)$$

şeklinde ifade edilir. $\{R_1\}$), çok cisimli dalga fonksiyonu ve E sistemin enerjisidir. Eş.3.2'in çözümü karmaşık ve zordur. Bu nedenle ifadeyi çözmek için bazı yaklaşımlar kullanılmaktadır. Fiziğin çeşitli alanlarında sıklıkla tercih edilen ve kullanışlı olan yaklaşımlardan biri Born-Oppenheimer yaklaşımıdır.

3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Elektron kütlesi (m) ve çekirdeğin kütlesi (M) ise, $\frac{m}{M} = 1836.1$ 'dir. Bu nedenle çekirdeğin sabit olduğu bir alanda elektronları hareket halinde düşünebiliriz. Born-Oppenheimer yaklaşımında ise [83] elektron ve çekirdeklerin hareketleri ayrı ayrı incelenir. Bu yaklaşımı dikkate aldığımızda Eş. 3.2'de verilen çekirdeğin kinetik enerjisi (2. terim) ihmal edilebilir. Ayrıca çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşmesi sabit düşünülebilir (son terim). Bu durumda

$$\text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad (3.4)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik N_e tane elektronun, N_i tane çekirdeğin alanında hareketini tanımlayan elektronik Hamiltonyen ifadesidir.

$$(3.5)$$

$$(3.6)$$

Eş. 3.5 elektronların hareketini, Eş. 3.6 ise elektronların enerjisini gösterir. Buradan toplam enerji, nükleer itme ile beraber

$$\text{---} \quad (3.7)$$

şeklinde ifade edilir. Bu ifade potansiyel enerji yüzeyini oluşturur. Çekirdek Born-Oppenheimer yaklaşımında elektronik problemin çözülmesi ile bulunan bir potansiyel enerji yüzeyinde hareket eder. Born-Oppenheimer yaklaşımı yaygın olarak kullanılmasına rağmen, elektron ile çekirdeğin hareketini birbirinden ayırmadığı için her zaman geçerli olmayabilir.

3.3. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları

3.3.1. Hartree yaklaşımı

Bu yöntem [84-86] çok-elektronlu Schrödinger denklemini, tek-elektronlu Schrödinger denklemine dönüştürülerek daha basit hale getirilmiştir. Bu yöntemde *öz-uyumlu alan (self-consistent field)* olarak adlandırılan bir ortalama alan tanımlanarak çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazıldığında dalga fonksiyonu

(3.8)

(3.9)

şeklinde ifade edilir. Burada i . elektrona etki eden potansiyel

(3.10)

eşitliği ile verilir. Potansiyel, iyon () ve Hartree (V_{Hartree}) potansiyelinin toplamıdır. Eş. 3.8'den yararlanarak ve V_{H} potansiyelleri,

(3.11)

(3.12)

şeklinde elde edilir. i . elektrona etkiyen Hartree potansiyelindeki yoğunluk terimi

(3.13)

‘dir.

(3.14)

ifade verilen Hamiltoniyen’in Eş.3.9 ile alınan beklenen değerini (toplam enerjiyi) en küçük yapan tek elektron dalga fonksiyonları Hartree denklemi ile verilir. Bu denklemin ifadesi

(3.15)

biçimindedir. Eş.3.14 orbitaller için öz uyumlu çözüldüğünde Eş.3.3 ile sistemin dalga fonksiyonu elde edilmiş olacaktır. Hartree yaklaşımında değiş tokuş ve korelasyon etkileri hesaba katılmadığı için günümüzde oldukça az kullanılmaktadır. Hartree yöntemi Pauli ilkesini sağlamaz. Çünkü elektronik dalga fonksiyonu, Eş. 3.15’den görüldüğü gibi tek tek elektronların dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır ve herhangi iki elektronun yer değiştirmesiyle simetrik kalır. Oysa Pauli ilkesine göre bu durumda elektronik dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır. Bu Hartree yönteminin kusurudur.

3.3.2. Hartree-Fock yaklaşımı

En yaygın ab initio hesabı, Hartree-Fock yöntemi [84-86] etkileşmeyen elektron orbitallerine karşı gelen dalga fonksiyonlarını temsil etmek için kullanılan bir

yaklaşımıdır. Bu metot 1930 yılında, sistemin dalga fonksiyonunun, antisimetrik özellikte olmasını sağlayacak şekilde Fock ve Slater tarafından önerilmiştir. Elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu, Pauli dışlama ilkesi gereği, sistemdeki iki elektronun yer değiştirmesi altında

$$(3.16)$$

antisimetrik olmalıdır. Eş.3.16'ı sağlayan en basit dalga fonksiyonu Slater determinantı ile verilir [87].

$$(3.17)$$

şeklinde ifade edilir. Eş. 3.14'e benzeyen Hartree-Fock denklemi enerjinin beklenen değerini en küçük yapan Eş. 3.16'daki tek elektron dalga fonksiyonlarını verir ve

$$- \quad \text{—————} \quad \text{—————}$$

$$(3.18)$$

şeklinde ifade edilir. Burada son terim değiş-tokuş terimidir ve σ_j ile σ_i spinleri aynı olduğunda sıfırdan farklıdır. Bu yaklaşımın avantajı, tek elektron dalga fonksiyonunu içeren bir Slater determinantı ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonunu kullanmasıdır. Tek bir determinat, elektronlar sistemi için, mümkün izinli dalga fonksiyonları ancak bir alt seviyeyi oluşturabilir. Bu ancak etkileşmeyen elektronik sistemde gerçekleşebilir. HF hesaplamalarındaki sınırlamalardan biri elektron-elektron etkileşimlerini (elektron korelasyonunu) içermemesidir. Elektronların belirli bir bölgede bulunma olasılıkları sadece çekirdeğe olan uzaklıklarının bir fonksiyonu olarak tanımlanır, oysa bu fiziksel açıdan doğru değildir. Korelasyon hesabında, elektron-elektron etkileşimleri de hesaba katılır. Bu yöntemlerde önce HF hesabıyla başlanır ve daha sonra korelasyona geçilir.

Korelasyonu önemli kılan farklı nedenler vardır. Bunlardan biri hesaplanan enerjilerin ve moleküler geometrilerin kesinliğinin artmasıdır. Hartree yaklaşımı aynı zamanda öz uyumlu alan yöntemi (SCF “Self Consistent Field”) olarak da bilinmektedir.

3.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları

3.4.1. Thomas Fermi teorisi

L. Thomas ve E. Fermi tarafından 1927’de öne sürülen yarı klasik bir yaklaşımdır [88-89]. Bu yaklaşıma göre, atomun kinetik enerjisini elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak temsil etmek sureti ile bir atomun enerjisini hesaplamayıp, bu hesaplamaları çekirdek-elektron ve elektron-elektron etkileşmelerine ait klasik ifadelerle birleştirmektedir. Bu iki etkileşmede elektron yoğunluğu cinsinden

$$E [n]= \quad - \quad \text{————} \quad (3.19)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlikte yer alan A_s katsayısı, $A_s = \frac{3}{4} \left(\frac{3\pi^2}{2} \right)^{1/3}$ şeklindedir.

Thomas-Fermi teorisi önemli bir ilk adım olmasına rağmen değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini dikkate almadığı için doğruluğu sınırlıdır.

3.4.2. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi

Bu bölümdeki bilgiler çeşitli kaynaklardan derlenmiştir [86-100]. Kuantum mekaniksel bir dalga fonksiyonu, verilen bir fiziksel sistem hakkında bilginin tümünü kapsar ilkesine sahip olan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisidir (DFT). Temel kuantum mekanik yasalarından yararlanarak malzeme özelliklerini nicel olarak anlamayı amaçlar [90]. İki boyutlu bir kare potansiyel veya bir hidrojen atomu temel hali için, sistemin dalga fonksiyonunu elde etmek için Schrödinger denklemini kesin çözebiliyoruz ve buradan sistemin izin verilen tüm izinli hallerini belirleyebiliyoruz. N tane elektronlu sistemler için geleneksel elektronik yapı metotları kullanılarak,

Schrödinger denklemi yaklaşık olarak çözülmeye çalışılır. Fakat bu yaklaşımların çok ciddi sınırlamaları vardır. Örneğin N sayısı çok küçük olsa bile problem hala açık seçik olmaz, bileşke dalga fonksiyonları da karma karışık olur. Hesaplama süresi N arttıkça çok hızlı bir şekilde artar, dolayısı ile büyük bir N 'ye sahip sistemlerin çözümü iyice zorlaşır. DFT'nin kullandığı yaklaşımda temel değişken olarak, çok-cisim dalga fonksiyonu yerine, tek cisim yoğunluğu kullanılır. Tek fonksiyonel, bir değişkenin fonksiyonu olarak tanımlanır. Fonksiyonel; elektron yoğunluğunun kendisidir. $\rho(r)$ yoğunluğu sadece üç tane uzaysal koordinatın (x , y ve z) değil aynı zamanda çok cisim elektronik dalga fonksiyonu $3N$ (dalga fonksiyonunun ya da N tane koordinatının değil) değişken bir fonksiyonudur. Elektron yoğunluğu ile Hohenberg ve Kohn'un ileri sürdüğü bir kurama göre her hangi bir sistemin ileri yük yoğunluğu, sistemin tüm temel hal özelliklerini belirlemektedir. Bu durumda, çok elektronlu bir sistemin toplam temel hal enerjisi elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli. Böylece elektron yoğunluk fonksiyoneli biliniyorsa, elektronlar ve çekirdeklerden oluşan bir sistemin toplam enerjisi de biliniyor demektir. DFT çok büyük sistemleri bile hesaplama kolaylığı getirir. Çekirdek ve sistemdeki tüm diğer elektronlarla etkileşim halinde olan bireysel elektronların etkileşmelerini ele alarak başlayan Hartree-Fock teorisine, yoğunluk fonksiyoneli teorisinde bütün elektron sistemi göz önüne alınır. Çok cisimli bir sisteme sahip olduğumuzu düşünelim. Bu sistemde r noktasına yerleşmiş $V_{dış}(r)$ olarak tanımlanan bir potansiyele sahip N tane elektron olsun. Schrödinger denklemi kullanılarak bu sistemin özellikleri hesaplanabilir. N elektronlu sistem için Hamiltonyen

$$\text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad (3.20)$$

'dir. Burada r_i , i .elektronun pozisyonu, $V_{dış}(r_i)$, i .elektron dış potansiyeli ifade eder. $\hbar=1$, --- olarak seçilir.

Hamiltonyen'i Eş.3.19 ile verilen N elektronlu sistem için yazılan Schrödinger denklemi, N tane tek elektron Schrödinger denklemine indirgendiğinde

$$- \quad (3.21)$$

eşitliği elde edilir. Buradaki 'ler tek elektron dalga fonksiyonları ve V tek elektronun tüm etkileşimlerini içeren potansiyel terimidir. Dolayısıyla çok cisim problemi tek cisim problemine indirgenmiş olur. Potansiyel terimi,

$$(3.22)$$

şeklinde ifade edilir ve buradaki ilk terim elektronlarla iyonların etkileşimi, ikinci terim elektronların diğer elektronlarla olan etkileşimi, üçüncü terim ise değiş- tokuş ve korelasyon etkileşimini gösterir. Hohenberg ve Kohn [91] homojen olmayan N elektronlu bir sistemin taban durumunu için parçacık yoğunluğu

$$=N \quad (3.23)$$

ile verilir. Burada Ψ_0 sistemin taban durumu dalga fonksiyonudur. DFT teorisi Kohn ve Sham [92], Hohenberg ve Kohn [91] teoremlerini kullanarak enerji fonksiyonelinin minimum yapan parçacık yoğunluğun bulunabileceği denklemleri

$$\text{—————} \quad (3.24)$$

şeklinindedir. Günümüzde bu denklemler Kohn Sham denklemleri olarak bilinir [133].

$$\text{—————} \quad (3.25)$$

şeklinde tanımlanması ve fonksiyonelin

$$(3.26)$$

eşitliğindeki yoğunluğa göre minimize edilmesiyle tek-elektron sistemi için [133]

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{\text{etk}}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.27)$$

enerjinin öz değeri, tek parçacığın enerji seviyeleri ortnormal olmak üzere 3.27 denklemini elde edilir. Bu denklem DFT'ye göre öz uyumlu (SCF) çözümlenmelidir. Bunun için

1. Verilen başlangıç yoğunluğundan (Eş. 3.25) V_{etk} hesaplanır.
2. V_{etk} 3.27'de yazılarak Ψ_i 'ler elde edilir.
3. Bulunan Ψ_i ler ile Eş. 3.26'den yeni yoğunluk elde edilir.
4. Belirlenen hesap bitirme ölçütü sağlanmıyorsa (1-3 arası işlemler bulunan yeni yoğunlukla tekrar edilir.

Hesaplamalar tamamlandığında elde edilen yoğunluk Eş. 3.24'de yazılarak sistemin taban durumu enerjisi elde edilmiş olacaktır. Yük yoğunluğu dalga fonksiyonu Ψ 'den yapılandırılır; diğer moleküler orbital metodlarında olduğu gibi [87-89], dalga fonksiyonu tek-parçacık orbitallerinin yani moleküler orbitallerin (MO) anti-simetrikleştirilmiş çarpımı (Slater determinantı) olarak alınır. Sistemin taban durumu özelliklerinin taban durum yoğunluğunun fonksiyoneli olarak formüle edilmesine rağmen, Eş.3.22'de verilen V_{xc} (değiş- tokuş ve korelasyon etkileşimin) ve değiş- tokuş ve korelasyon enerjisini içeren E_{xc} tam olarak bilinmemektedir. Bunun için iki yaklaşım kullanılmaktadır. Bir tanesi yerel yoğunluk yaklaşımı (*local density approximation*, LDA) diğeri ise genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımıdır (*generalized gradient approximation*, GGA).

DFT

- bir taban durum teorisidir.
- uyarılmış durumlara ve zamana-bağlı potansiyellere uygulanabilmektedir.

- açık-kabuklu sistemlere ve manyetik katılara uygulanabilmektedir.
- lokalize ve delokalize fonksiyonlarının her ikisini de kullanabilmektedir.

şeklinde özetlenebilir. DFT ile Hartree-Fock metodunun ortak bir noktası da vardır ve toplam elektron yoğunluğu, her biri bir-elektron yoğunluğuna sahip olan tek-elektron yoğunluklarına ayrıştırılabilir. Bu durumda tek elektron dalga fonksiyonları, Hartree-Fock teorisindekilere benzer. Moleküler sistemler için DFT, bizi Hartree-Fock yaklaşımındakine benzer moleküler orbital (MO) kuramına götürür. Bu kurama göre atomlar moleküllerde atom orbitalleri özelliklerini yitirir ve yerlerini molekül orbitallerine bırakır. Atom orbitallerinin dizilişinde kullanılan Paul ilkesi ve Hund kuralı elektronların molekül orbitallerinde dağılımına uygulanır. Hartree-Fock veya LDA yaklaşımlarından hangisinin daha iyi sonuçlar verdiği çok da açık değildir. Aslında, Hartree-Fock yaklaşımının LDA'ya göre uygulanabilirliği, elektronlar arasındaki çok-cisim etkileşmelerinin etkin mesafesine bağlı olur. Bu etkileşmeler, atomlar arası mesafenin birçok katı kadarsa, o zaman Hartree-Fock metodu daha iyi sonuçlar vermektedir. Çok cisim veya elektron ilişkisinin etkilerini tasvir etmek için Hartree-Fock tabanlı yaklaşımlarda kullanılan matematik objeler moleküler orbitallerdir ki bu orbitaller, oldukça büyük ve atomlar arası uzaklıkların birkaç katı kadar olabilmektedir. Fakat bu çok-cisim etkileri daha kısa-erişimli (belki atomlar arası mesafeden daha küçük) karakterde ise, o zaman LDA yaklaşımı çok daha uygun olmaktadır. Bu durumda, moleküler orbitaller gibi böyle kısa-erişimli kuramların yakınsama süreci çok yavaş olmaktadır. Deneyimler, metaller, geçiş metallerinin bileşikler ve hatta inorganik bileşikler için LDA yönteminin, özellikle yapısal özelliklerin incelenmesine çok uygun olduğunu göstermiştir.

3.4.3. Hohenberg-Kohn teoremleri

Bir fonksiyonla *fonksiyonel* arasındaki fark iyi bilinmelidir. Fonksiyon, değişken sayıları girdi olarak kabul edip bunlardan bir çıktı sayısı oluşmasını sağlar. *Fonksiyonel* ise reel veya karmaşık sayılara dönüştürebilen bağıntılardır ve genellikle köşeli parantezlerle yazılır.

$$F[f] = \quad (3.28)$$

ifadesinde, $g(x)$ fonksiyonu çok iyi tanımlanmış bir fonksiyondur. Bir fonksiyonel için en basit örnek, bir $f(r)$ fonksiyonuna ait eğrinin altında kalan alan (a 'dan b 'ye) olabilir:

$$F[f(r)] = \quad (3.29)$$

Bir fonksiyonelin diferensiyeli, df 'ye çizgisel olarak bağlı olan $F[f+df]-F[f]$ farkına bağlı olarak

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx \quad (3.30)$$

ifade edilebilir. Burada $\frac{\delta F}{\delta f(x)}$ niceliği x noktasında f 'ye göre F 'nin fonksiyonel türevidir.

$$\frac{\delta F}{\delta f(x)} = \int \frac{\delta g f'(x')}{\delta f} \delta(x-x') dx' \quad (3.31)$$

Pratikte fonksiyonelin türevi aşağıdaki formülle hesaplanır: Örneğin, eğer

$$(3.32)$$

ise, bu durumda ————— olur. Başka bir örnek

— —————

$$(3.33)$$

şeklinde ile ifade edilir. Birinci Hohenberg-Kohn teoremi, bu ifade yerine N ve $V_{dış}(\mathbf{r})$ yerine elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ 'yi temel değişken olarak kullanır. Bu teorem; “Dış potansiyel $V_{dış}(\mathbf{r})$, küçük bir sabitle toplanan elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ vasıtası ile belirlenir” şeklinde ifade edilir [100]. Bu sabit hiç bir şeyi değiştirmemektedir. Çünkü Hamiltonyeni H olan Schrödinger denklemi ile Hamiltonyeni “ $H+sabit$ ” olan denklem tam olarak aynı öz fonksiyonları verir ve bütün enerji özdeğerleri sadece bir sabit kadar kaymış olurlar. Bu teorem “Kararlı bir kuantum mekanik sisteminin her bir gözlenebilir (enerji dahil), ilke olarak taban-durum yoğunluğundan hesaplanabilir; yani her gözlenebilir, taban durumu yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazılabilir” [100] ifadesi ile açıklanır. Taban durumun kinetik enerjisi $T[\rho(\mathbf{r})]$ ise, potansiyel enerjisi

$$V[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{dış}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.39)$$

biçimindedir. Burada U_{ee} elektron-elektron etkileşmesi anlamındadır ve toplam enerji

$$E[\rho(\mathbf{r})] = V_{dış}[\rho(\mathbf{r})] + T[\rho(\mathbf{r})] + U_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.40)$$

ile belirlenebilmektedir. Buna göre fonksiyoneller gruplandırıldığında toplam enerji için kısaca

$$E[\rho(\mathbf{r})] = V_{dış}[\rho(\mathbf{r})] + F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + U_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.41)$$

yazılabilir. Hohenberg-Kohn fonksiyoneli F_{HK} sadece yoğunluk üzerine etkimektedir ve evrenseldir; yani, F_{HK} 'nin biçimi, incelenen belirli bir sisteme bağlı değildir. Elektronların sayısı, Eş.3.37'dan, yoğunluğun kendisinden kolaylıkla elde edilebilir. İkinci Hohenberg-Kohn teoremi, enerjinin varyasyonel prensibini verir ve

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \quad (3.42)$$

olmak üzere bir deneme yoğunluğu için;

(3.43)

şeklinde ifade edilir. Burada $E[\]$, enerji fonksiyoneldir. Başka bir deyişle, eğer bir yoğunluk elektron sayısını (N) doğru olarak temsil edebiliyorsa, bu yoğunluktan hesaplanan toplam enerji, taban-durum gerçek enerjisinden daha az olamaz ve taban duruma ait yoğunluk ilke olarak sadece yoğunluk içeren varyasyonel metot kullanılarak hesaplanabilir. Yani taban durumun enerjisi önceki nicelikler cinsinden

(3.44)

olmaktadır.

3.4.4. Kohn-Sham denklemleri

Birbiri ile etkileşmeyen parçacıklar için Hamiltonyen ifadesi [92]

—

(3.45)

Eş.3.45'deki gibidir. Burada yer alan dalga fonksiyonu

(3.46)

şeklindedir. Bir parçacık için Schrödinger denklemi ise

—

(3.47)

şeklinde ifade edilir [133]. Fermiyon dalga fonksiyonlarının simetri (parçacıkların yer değiştirmesiyle etkilenmeyen dalga fonksiyonları) simetriktir

dikkate alınır, sistem için kesin sonuçlar alga fonksiyonundan oluşan Slater determinanı ile elde edilecektir. Bu durumda elektron yoğunluğu;

$$(3.48)$$

şeklinde yazılabilir. Burada N en düşük enerji seviyesi üzerindeki toplamdır. Kohn-Sham denklemlerini elde etmek için

$$T_s[n] = \quad (3.49)$$

notasyonu yazılabilir. Burada $T_s[n]$ etkileşen parçacıkların dikkate alınmadığı sistemin kinetik enerjisidir. Burada $T_s[n]$ fonksiyonu bir sistemin toplam enerjisini tanımlamak için kullanılabilir. Bu durumda enerji;

$$T_s[n] + \quad (3.50)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitliği Euler denklemini kullanarak yeniden yazıldığında

$$(3.51)$$

eşitliği elde edilir. Burada μ maddenin elektrokimyasal potansiyelini temsil eder. Bu denklem taban durum yoğunluğu elde etmek için kullanıldığında, tüm taban durum özellikleri hesaplanabilir. Yukarıda bahsettiğimiz sistem için Schrödinger denklemi

$$H = T + U + V_{dış} \quad (3.52)$$

$$E = E[n] = T_s[n] + V[n] \quad (3.53)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $V[n]$ zamana bağlı bilinmeyen bir fonksiyon, $T_s[n]$ fonksiyonu ise etkileşmeyen sistem için kinetik enerjidir. Notasyon kullanıldığında

$$V_{\text{etk}}(r) = \frac{\delta V}{\delta n(r)} \quad (3.54)$$

şeklinde ifade edilir. Yukarıdaki Euler denklemi

$$\dots \quad (3.55)$$

şeklinde yazılabilir. Eş. 3.52 ve Eş. 3.54 karşılaştırılabilir.

$$(3.56)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada $\Psi(r)$ diferensiyel denklemini sağlamalıdır. Bu durumda

$$\dots \quad (3.57)$$

şeklinde yazılır. Eş. 3.53, 3.55 ve 3.56 Kohn-Sham eşitlikleri olarak isimlendirilir. Bu eşitliklerden yararlanarak taban durumundaki etkileşen çok cisim sistemi için taban durum yoğunluğu çözülebilir. Eş. 3.56'de yer alan V_{etk} etkin potansiyel olarak isimlendirilir. Bu potansiyel *Değiş tokuş* ve *Korelasyon* enerji E_{xc} cinsinden

$$(3.58)$$

$$E_{xc}[n]=E[n]-T_s[n]-V_{dış}[n]-H[n] \quad (3.59)$$

şeklindedir. Eşitlikte sadece $V_{dış}[n]$ fonksiyonu bilinmez. Değiş-tokuş-korelasyon enerjisinin hesaplanması için kullanılan Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve Genelleştirilmiş Gradyent yaklaşımı (GGA) en önemlileridir.

3.5. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

LDA yaklaşımında, bir molekül veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir ve her noktadaki elektronun, çevresindeki aynı yoğunluklu öteki elektronlarla aynı çok cisim etkileşmeye maruz kaldığı varsayılır [86, 92-95]. Homojen elektron gazı modeli esas almıştır. Bu model “bölgedeki yük dağılımı, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu” varsayımına dayanır. Eş.3.58’de tanımlanan E_{xc} enerjisi, sabit yoğunluklu (“homojen elektron gazı”) elektron sistemindeki çok-elektron etkileşmelerini dikkate alır. Tüm moleküllerin veya bir katı maddenin *toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi*, bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali olarak verilir. 1965’de Kohn ve Sham tarafından önerilmiş LDA’da değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi,

$$e_{xc}^{unif} n(r) \quad (3.60)$$

şekilde verilir. Buradaki $e_{xc}^{unif} n(r)$, uzaysal olarak düzgün bir $n(r)$ yoğunluğuna sahip olan elektron gazındaki parçacık başına düşen değiş-tokuş- korelasyon enerjisidir. Bu enerji Monte-Carlo hesaplamalarından nümerik olarak da elde edilebilir. Bu enerjinin pek çok defa kuruluşu ile uzaysal olarak yavaşça değişen yoğunluklar için LDA’nın iyi bir yaklaşım olması beklenir. Bu şart, gerçek elektronik sistemlerle hiçbir zaman tam uyuşmamasına rağmen, LDA’nın pek çok sistemler için dikkate değer derecede doğru sonuçlar verdiği görülmüştür. Her bir hacim elemanından gelen katkı, yerel elektron yoğunluğuna bağlı olarak farklı olabilir. Eş.3.60’te yer alan E_{xc} ’yi

hesaplamak için literatürde farklı yöntemler mevcuttur. Bunlar arasında en çok kullanılan yaklaşım Ceperley-Alder [93] yaklaşımıdır. E_{xc} ikiye ayrıldığında

(3.61)

korelasyon enerjisi dir. Korelasyon enerjisi farklı spinli elektronlar arasındaki enerji (negatiftir), değiş-tokuş enerjisi (negatiftir) aynı spinli elektronlar arasındaki enerjidir. E_c ve E_x Hartree biriminde;

$$E_x = -\frac{0,4582}{\tau_s} \quad (3.62)$$

(3.63)

şeklindedir. Eşitliklerde yer alan τ_s yoğunlukla ilişkili olup, bu ilişki

$$\rho^{-1} = \frac{4\pi}{3} \tau_s^3 \quad (3.64)$$

şeklindedir. Değiş-tokuş- Korelasyon potansiyeli ifade Eş.3.65' deki gibidir.

$$V_{xc} = E_{xc} - \frac{\tau_s}{3} \frac{dE_{xc}}{d\tau_s} \quad (3.65)$$

3.6. Pseudopotansiyel Yöntemi

Bir atom; çekirdek, kor elektronları ve değerlik (valans)elektronları olmak üzere üç parçadan meydana gelen bir sistem olarak düşünülebilir. Dolu orbitaller kor elektronları tarafında temsil edilmektedir. Bu elektronlar genellikle çekirdeğin çevresinde yerleşmiştir. Çekirdek ve kor elektronlarının oluşturduğu sisteme iyon

koru denir. Örneğin, atom numarası 29 olan Bakır'ın elektron dağılımı $[Ar] 4s^1 3d^{10}$ şeklindedir. $4s^1 3d^{10}$ yörüngelerinde bulunan elektronlar değerlik elektronlarıdır. $[Ar]$ gelen 18 elektron kor elektronları olup, genellikle çekirdeğin çevresinde yerleşirler ve tüm tabakaları doldururlar. Bu elektronlar çekirdeğe uzak tabakaları tam olarak doldurmamışlardır. Katıda kor elektronları atomun içerisine lokalize olmuşlardır. Değerlik elektronları ise başa katılırlar. Bu nedenle bir materyalin özellikleri değerlik elektronları tarafından belirlenir ve yapılan hesaplamalarda kor elektronları açıkça düşünülmez. Bunu yapmak için Coulomb iyonik potansiyelin yerine geçen pseudopotansiyel olarak bilinen bir potansiyel kullanılır. Bu potansiyel iyonik potansiyelin ve kor elektronların etkisinin birleşimini temsil eder. Pseudopotansiyel yaklaşımına göre, bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde değerlik elektronları tamamen etkili olurken, iyon korları hiçbir rol oynamaz. Pseudopotansiyel hesaplamalarında kor elektronları çekirdeğin potansiyeli içerisine dahil edilir. Eş. 3.64'te verilen Schrödinger denkleminde yer alan Ψ dalga fonksiyonu, değerlik elektronlarından gelen etkisi az olan bir fonksiyonu ile iyon korlarından kaynaklanan fonksiyonlarının toplamı şeklinde yazıldığında,

(3.66)

eşitliği elde edilir [94,95]. Eşitliğin sağ tarafında görülen b_c katsayısı Ψ ile ψ_c 'nin ortogonal olmalarını sağlayan ve

(3.67)

şeklinde ifade edilen normalizasyon sabitidir. Böylece Eş. 3.64 ve Eş. 3.65'den yararlanarak Eş.3.3 yeniden yazılırsa

(3.68)

şeklinde yerine yazılabilir. Buradaki ifadesi, sistemin kor bölgesindeki öz değerlerinden biridir.

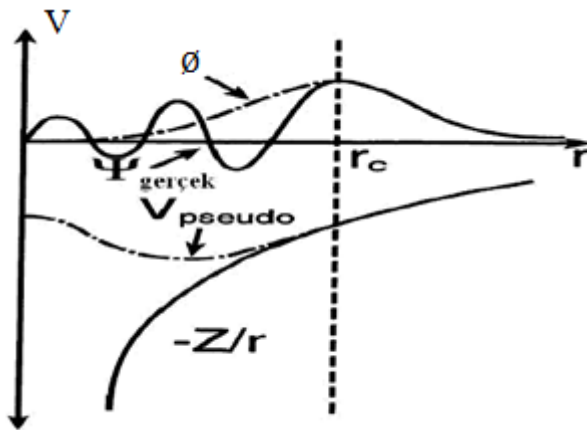
$$(H+V_R) \quad (3.69)$$

$$(T+V_{ps}) \quad (3.70)$$

eşitlikleri yazılabilir. Eş.3.67'de yer alan V_R , itici bir potansiyel operatördür. Bu operatör Phillips ve Kleinman [96] tarafından

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (3.71)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Eş. 3.70'de yer alan V_{ps} , itici bir potansiyel olan V_R ile etkin bir potansiyel olan V_A 'nın birbirleriyle yaptıkları etkileşmelerden oluşan zayıf etkili bir potansiyeldir. Bu şekilde tanımlanan V_{ps} potansiyeline pseudopotansiyel ve 'ye ise pseudo dalga fonksiyonu denir. Şekil 3.1'de bu potansiyel kısa menzilli bir potansiyel olduğu gösterilmiştir. Çabuk yakınsadığı için, dalga fonksiyonu hesaplamalarında özellikle tercih edilir [100].



Şekil 3.1. Pseudopotansiyel ve dalga fonksiyonu (r_c kor bölgesinin yarıçapı)

Pseudopotansiyel kavramı düzlem-dalga toplam enerji yöntemleri için oldukça önemlidir. Bir katı değerlik elektronları ve iyon korlarının bir bileşimi olarak ele alınır. İyon korları, çekirdekleri ve sıkı bağlı kor elektronları içerirler. Değerlik elektronlarının dalga fonksiyonları, kor-elektronu dalga fonksiyonlarına ortonormaldirler (normu $N=1$). Tam-elektron DFT yöntemleri kor ve elektronları aynı temel üzerinde inceler. Psuedopotansiyel yaklaşımında, iyon korlarının donmuş (hareketsiz) olduğu göz önüne alınır. Bu durum, katıların veya moleküllerin özelliklerinin “iyon korları kimyasal bağlanma içermezler ve yapısal değişimlerin bir sonucu olarak değişmezler” yaklaşımıyla hesaplandığı ifade edilir. Değerlik elektronlarının tam-elektron dalga fonksiyonları ortogonalite şartını sağlamak için kor bölgesinde hızlı titreşimler sergiler. Baz setinin boyutu sınırlı olduğundan, düzlem-dalgaları kullanarak bu tür pratik bir yöntem değildir. Psuedopotansiyel yaklaşımı kor elektronlarını ve kuvvetli Coulomb etkileşmelerini daha zayıf bir pseudopotansiyel ile değiştirir. Bu potansiyel az sayıda Fourier bileşenleriyle temsil edilebilir. Pseudo dalga fonksiyonları prensipte kor bölgesi içinde bir moda sahip olmamalıdır ve bu nedenle küçük bir baz seti gerektirirler. İyi bilindiği gibi, düzlem dalga teknolojisinin gücü ve pseudopotansiyel kavramının birleşmesi kimyasal bağlanmanın tanımı için mükemmel derecede yararlıdır. Aşağıda pseudopotansiyel metodunun teorik özeti verilmiştir. Öncelikle dalga fonksiyonunu, değerlik elektronlarından gelen etkisi az olan bir fonksiyonu ile iyon korlarından kaynaklanan c fonksiyonların toplamı şeklinde yazmak gerekir. Bunun için zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözümü bir taban durum özelliklerini belirler.

3.6.1. Pseudopotansiyellerin oluşum aşamaları

Bu kısım farklı kaynaklardan derlenmiştir [47,82-86 95,100]. Pseudopotansiyellerin oluşumu üç aşamadan oluşur. Öncelikle, seçilen bir atoma ait Kohn-Sham denklemleri yazılarak

=

(3.72)

bir potansiyele karşılık gelecektir. Bu integrallere ihtiyaç duyulması, pseudopotansiyelin “yerel olmayan” özelliği için kullanılır. Pseudopotansiyelin biçimini daha iyileştirmek üzere analitik sonuçlar da kullanılabilir. Hartree-Fock yaklaşımı, çok-elektronlu perdeleme olayını hesaba katmaz, bu yüzden Fermi yüzeyinin etrafındaki elektronlar için hesaplamalar doğru değildir. Her bir çekirdeği çevreleyen elektronlar, Coulomb potansiyelini perdelemelidir, ancak Hartree-Fock yaklaşımı ve ondan türeyen yaklaşımlar bu durumu tam doğru olarak açıklayamazlar. Perdelenmemiş Coulomb potansiyeli (Ze^2/r) 'nin Fourier dönüşümü $4Ze^2/q^2$ 'dir. Ana perdelemenin etkisi $q=0$ 'deki (orijinde) tekilliğinin yok edilmesi, pseudopotansiyeli Eş.3.73'deki gibi yazılır.

—

(3.77)

Buradaki κ perdeleme mesafesidir. Bir çekirdeğin etrafındaki bir elektron bulutu için elde edilen potansiyel

— —

(3.78)

eşitliği türetilenmektedir. Bu eşitlik, pseudopotansiyeller üzerinde bir sınırlama olarak kullanılabilir. 3.74 eşitliği tüm elektronlar için türetilenmektedir.

3.7. CASTEP

CASTEP paket programının ilk versiyonu 1986 yılında Mike Payne tarafından yazıldı. FORTRAN77 ve tamamen fonksiyona dayalı bu program; kübik hücre için lokal pseudopotansiyeli dikkate almaktaydı. Enerjiyi ve iyonik kuvvetleri basit düzeyde minimize edebilme yetisine sahip fonksiyona dayalı programdan veriler elde edilmiştir. 1992'de Mike Payne ve on kişiden fazla arkadaşları CASTEP'i daha da geliştirerek, keyfi hücre şekillendirme, stres, metaller için kısmi olarak seviyelerin doldurulması, lokal olmayan pseudopotansiyeller, gerçek-uzay pseudopotansiyel

incelenmesi, moleküler dinamikler ve daha fazla özelliğin hesaplanmasını programa dahil etmişlerdir. Takip eden yıllar da daha çok araştırmacının doğrulanmış gradiyent fonksiyonları, spin-polarizasyon ve ultrasoft potansiyeli eklemeleri kaydeğer gelişmelerdir [97]. Bu programlama ile, toplam enerjisi, örgü parametreleri, elektronik bant yapısı, kısmi ve durum yoğunluğu, atomik kuvvetler, elastik sabitler ve mekanik özellikler, yük yoğunluğu, manyetik moment, termodinamik, mulliken popülasyon ve optik v.b. özelliklerin analizi yapılabilir. Bu program diğer bilgisayar programlarının kullanımı gibi dikkat istemektedir.

Bu çalışmada hesaplamalar CASTEP 3.1 versiyonu ile yapılmıştır. Aşağıda verilen seçenekler ve özellikler bu versiyon dikkate alınarak açıklandı. Paket program tasarlanan veya deneysel veriler yardımıyla kurulan bir kristal yapı için “Toplam enerji, geometrik optimizasyon, elastik sabiti, moleküler dinamik ve durum-geçiş araştırması” hesaplamalarını başarıyla yapabilir ve bu hesaplamaları yaparken Çizelge 3.1’de verilen kalite seçeneklerini kullanılmıştır.

Ayrıca, kullanıcı çizelgede verilen bu değerleri uygun görmezse, hesaplamalarını daha verimli ve güvenilir hale getirmek amacıyla parametreleri kendi isteği doğrultusunda elle değiştirebilir. Bununla birlikte, paket program yerel yoğunluk yaklaşımı ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımını kullanabilir, ultrasoft veya norm-conserving pseudopotansiyellerle çalışabilir. Hesaplamalar ters uzayda yapabileceği gibi reel uzayda yapabilir. CASTEP programı, aşağıdaki temel kavramları esas alır.

- Elektron iyon etkileşiminin pseudopotansiyelini tanımlar (Bkz 3.6).
- Süper hücre yaklaşımı ile periyodik sınır şartlarını belirler.
- Düzlem dalga temel seti kullanır.
- Hamiltonyen terimlerinin gelişimi için çoğunlukla hızlı Fourier dönüşümleri kullanılır.
- Öz uyumlu elektronik minimizasyon için yinelemeli bir yol izler.
- Değiş-tokuş fonksiyonelleri için en popüler DFT yaklaşımlarının uygulamalarını kullanılır.

Çizelge 3.1. CASTEP paket programında hesaplamalar için kullanılabilir kalite seçenekleri ve karşılık gelen yakınsaklık değerleri

Kalite	Enerji (eV/atom)	Kuvvet (eV/Å)	Stres (GPa)	Yerdeğiştirme (Å)	SCF (eV/atom)	k-nokta aralığı(1/Å)
Kötü	5×10^{-5}	0.10	0.20	0.005	1×10^{-5}	0.07
Orta	2×10^{-5}	0.05	0.10	0.002	2×10^{-6}	0.05
Hassas	1×10^{-5}	0.03	0.05	0.001	1×10^{-6}	0.04
Çok hassas	5×10^{-6}	0.01	0.02	5×10^{-4}	5×10^{-7}	0.04

Enerji değişim, maksimum kuvvet ve elastik sabitleri hesaplanması için kullanılmak üzere çevrimleri arasındaki maksimum yerdeğiştirmesi için eşiklerin yakınsama ayarlanır. Tüm bu kriterler sağlandığında hesaplama duracaktır.

Süper hücre yaklaşımı: CASTEP süper hücre metoduna dayanır. Bu yöntem kapsamında hesaplamalar yapılırken periyodik bir sistem ele alınır. Burada süper hücre biçiminde herhangi bir sınırlama yoktur.

Hızlı Fourier dönüşümleri: CASTEP’de temel hesapsal basamaklardan biri dalga fonksiyonuyla Hamiltonyen (HΨ). Ters uzayda, Hamiltonyen, kinetik enerji operatörü, yerel pseudopotansiyel operatörü ve Hatree operatöründe diyagonaldir. Diğer taraftan gerçek uzayda da değiş-tokuş potansiyeli diyagonaldir. Bunun anlamı, gerçek ve ters uzaydan dönüşümler için uygun bir yola ihtiyaç olduğudur. Hızlı fourier dönüşümleri bunu sağlar.

Öz uyumlu elektronik minimizasyon: CASTEP geometrik optimizasyon için (en uygun şekillendirme) BFGS (Broyden Fletcher, Goldfard ve Shannon) metodunu (41) kullanır. BFGS minimize eden ana avantajı, sabit dış streslerdeki optimizasyonu kapsayacak şekilde hücreye en uygun biçimi vermesidir. BFGS, başlangıçta standart değerlere sahip bir kalıp kullanır ve bu optimizasyon süresince tekrar tekrar yenilenir. CASTEP hesabı, iç ve hücre serbestlik derecelerini içeren karma uzayda bir kalıp içerdiği için, örgü parametreleri ve atomik koordinatlar optimize edilebilir. Hücre optimizasyonu gerektiğinde, sonlu baz seti düzeltme teriminin kullanılması

önerilir. Bu terimin hesaplanması, sağladığı avantajlar göz önüne alındığında, fazla bir hesapsal yük getirmez. Sonlu baz seti düzeltilmesi kullanılmazsa veya kesilim enerjisi (cut-off) düzeltme terimi hassas olmayacak şekilde çok küçük seçilmişse hücre optimizasyonları problem çıkarabilir. Böyle durumlarda, optimizasyon “enerji yakınsadı, fakat stres hala sıfır değil” şeklinde bir mesaj vererek durabilir. Bu durumda minimizer stres sıfırını değil, enerji minimumunu bulmaya çalışır. Diğer potansiyel bir tehlike, başlangıç geometrisi son geometriden çok farklı olduğunda hücre optimizasyonu (en uygun biçimlendirme) ayarı için “fixed Basis Size” kullanılmasıdır. Sonlu baz seti düzeltilmesi, minimizer tarafından dikkate alınmamasına rağmen hücre boyutuna ve şekline bağlıdır. Ek olarak, yukarıdaki ayarlama yapıldığında, yani düzlem dalgaların sayısı sabit tutulduğunda, hücre geometrisi değiştirildiğinde etkili kesilim enerjisi değişir.

Bu değişim, sonlu baz seti düzeltilmesini hesaplamak için kullanılan noktadan çok uzaklarda ϵ fonksiyonu olarak alındığında, sonuçlar hassas olmayacaktır. Bu nedenle, başlangıç ve son geometrileri karşılaştırılmalıdır ve iki yapı arasında çok büyük farklılık varsa, son yapıdan başlayarak tamamen yeni bir hesaplama yapılmalıdır. Değiş-tokuş fonksiyonelleri için en popüler DFT yaklaşımlarının uygulamalarını kullanır: CASTEP değiş-tokuş fonksiyonellerinden LDA, GGA ve spin-GGA yaklaşımları kullanılır. LDA için CA (Ceperley-Alder) [93], PW91 (Perdew-Wang) [98] ve GGA için ise PBE [99] yaklaşımları kullanılır.

Sönümlü moleküler Dinamik: Sönümlü moleküler dinamik, geometri optimizasyonu için alternatif bir metottur ve sadece iç koordinatları kapsar (hücre parametreleri sabit olmak zorundadır). Bu yöntem taban duruma ulaşmak için kritik sönüm rejimini kullanılır. Bu eğilim bütün serbestlik dereceleri için tek bir sönüm sabiti kullanılarak (çiftlenmiş modlar) veya farklı serbestlik dereceleri için farklı katsayılar kullanılarak (bağımsız modlar) uygulanabilir. Alternatif olarak, sabit bir katsayı ile en baskın sönümlenme yapılabilir. Bununla birlikte, düşük verimli bir yaklaşımdır. Aslında ikinci mertebeden değil birinci mertebeye hareket denklemlerini çözdüğünden dolayı, o bir moleküler dinamik tekniği değildir. Bağımsız ve çiftlenimli mod sönümlü moleküler

dinamik hesaplamaları sönümlü moleküler simülasyonlarından daha büyük zaman adımlarıyla yapılabilir. Sistem dengeye yaklaştığında, hızlı modlardan önce kararlı olduklarından dolayı zaman adımı daha yukarılarda artırılabilir.

CASTEP algoritmanın verimliğinin bir sonucu olarak zaman adımı otomatik bir şekilde ayarlanabilir. Bir de, sönümlü moleküler dinamik hesabı boyunca, sönüm katsayılarını periyodik olarak tekrardan hesaplanması önerilir.

4. BANT YAPISINI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Katıların bant yapılarını hesaplamak amacı ile çok sayıda sayısal hesaplama yöntemleri geliştirilmiştir. Bunların bazıları

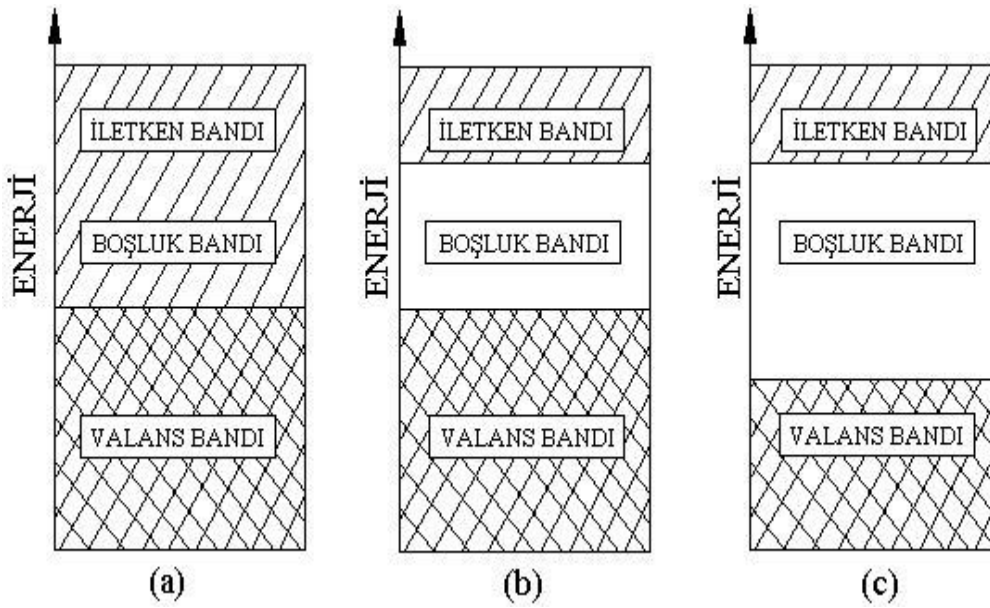
- Düzlem dalga (plane wave) yöntemi
 - Ortogonalize düzlem dalgalar (OPW) yöntemi
 - Çizgisel genişletilmiş düzlem dalga (Linear Augmented Plane Wave) yöntemi
 - Atomik orbitallerin çizgisel bileşimi (LCAO) yöntemi
 - Çizgiselleştirilmiş muffin tin orbital (LMTO) yöntemi
 - Green fonksiyonuna dayalı yöntemler
 - Sıkı-bağ (Tight-Binding) yöntemi
 - Hubbard modeli
- olarak verilebilir.

Bu bölümde öncelikle katıların bant yapısı hakkında özet bilgi verilmiş daha sonrada sık kullanılan bant yapısı hesaplama yöntemlerinden Ortogonalize Düzlem Dalgalar (OPW) ve Atomik Orbitallerin Çizgisel Bileşimi (LCAO) yöntemi açıklanmıştır. Düzlem baz setlerinin seçim şartlarının nelere bağlı olduğuda tanımlanmıştır.

4.1. Bant Yapısı

Kristallerin bant yapısı, bant elektronlarının iyon kolları tarafından çok zayıf olarak etkilendiği kabul edilen yaklaşık serbest elektron modeli ile açıklanır. Bu şekilde bir modelle elektronların malzemedeki davranışlarıyla ilgili bütün olayları izah etmemizi sağlar. Durgun serbest bir atomun elektronları kesikli enerji seviyelerinden oluşan atomik orbitallerini doldurur. Birçok atom bir araya gelirse, bunların atomik orbitalleri yarılarak atomların sayıları ile orantılı olacak şekilde moleküler orbitalleri meydana getirirler. Bu durumda üst üste örtüşen dalga fonksiyonları oluşur. Çok sayıdaki atom (1020 mertebesinde veya daha fazla) bir katı oluşturmak üzere bir araya geldiğinde ise orbitallerin sayısı çok çok büyük değerlere ulaşır ve bunların enerjileri arasındaki fark çok çok küçülür. Fakat bazı enerji aralıkları, atom sayısı ne

olursa olsun orbitaller içermez. Bu enerji seviyeleri, ayırt edilemeyecek kadar çok olur. Bir katının enerji seviyeleri arasındaki aralık, atomik titreşimlerin (fononların) enerjileri düzeyinde olan elektronların enerjileri mertebesinde olur. Ayrıca bu aralık, uzun bir zaman sürecinde, Heisenberg ilkesi nedeni ile enerjideki belirsizlikle de kıyaslanabilir değerde olur. Bir katı, aynen bir atomun sonsuz sayıda enerji seviyelerine sahip olması gibi çok sayıda bantlara sahip olur. Bir katının elektronik bant yapısı bir takım “yasak” ve “izinli” enerji bantları ihtiva eder.



Şekil 4.1. İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri (a) İletken, (b) Yarı iletken, (c) Yalıtkan

Şekil 4.1’de fermi enerjisi (E_f) metallerde izinli bir bant içinde bulunur, yalıtkanlarda ise valans bantlar tamamen dolu olup bunun üzerindeki iletkenlik bandı ise tamamen boştur ve bu iki bant birbirinden farklı büyüklüktedir. ve yasak enerji (E_g) aralığı ile ayrılmıştır. E_f yasak enerji aralığında yer alır. Yalıtkanlar da bir elektronun yakınında geçebileceği izinli bir enerji düzeyi olmadığı için elektrik iletkenliği göstermezler. Metallerde ise E_f izinli bir bant içinde bulunur. Metaller için birçok izinli durum bulunduğundan elektrik iletkenliği gösterirler. Bir yarıiletkenin bant yapısı yalıtkanın bant yapısıyla aynı olmasına rağmen yasak enerji aralığı daha azdır. Bu yüzden valans bandından iletkenlik bandına elektron geçebilir. Böylece

elektron iletkenlik bandında birçok izinli enerji seviyesi bulunduğunda yarıiletken elektrikçe iletken olur. Bir kristalin bant yapısı, o malzemenin

- Elektronik iletkenlik
- Optik özellikler (renkler dahil)
- Elektronik özelliklerden kaynaklanan yapısal distorsiyonlar (bozulmalar)
- Mekanik ve manyetik özellikler

gibi elektronik, optik ve başka bir çok özelliğinin belirlenmesine yardımcı olur.

4.2. Ortogonalize Düzlem Dalgalar (OPW) Yöntemi

Bu yöntem farklı kaynaklardan derlenerek aşağıdaki gibi özetlenmiştir [47, 57,100]. Bant yapısı hesaplamalarının hemen hemen tamamı “tek-elektron sistemi” kavramı üzerine kurulur. Yani katıların pek çok özelliği, bir periyodik potansiyel seçilerek, bu periyodik potansiyel içinde hareket eden bir tek elektronun davranışını incelenerek anlaşılabilirliği varsayımına dayanır. Hemen hemen her zaman potansiyel, bu potansiyel içindeki elektron seviyelerinin çözümlerine “öz-uyumlu” olarak bağlı alınır ve sonuçta problem tek bir elektron için çözülür. Hesaplamaların boyutu parçacık sayısının kuvveti (üssü) şeklinde oluşur. Yani N tane parçacık ihtiva eden M tane örgü konumlarına sahipse, Schrödinger denklemi tek-parçacık problemi olarak ele alındığında M^N tane değişkenli değil, $M \times N$ değişkenli olmaktadır. Ancak, periyodik tek-elektron problemine indirgendikten sonra bile Schrödinger denkleminin çözümü o kadar kolay olmaz. Mesela atom numarası 79 olan altın, atom başına bir elektron düşmek üzere boş bir kutuya konduğu düşünülürse, bir bakıma çekirdeğin çevresindeki diğer 78 elektron tarafından perdelenecektir. Bu etki hesaplamalara “*pseudopotansiyel*” kavramı yolu ile dahil edilmektedir. Aslında pseudopotansiyeller, aynı anda iki farklı amaca hizmet ederler. Bir taraftan katıların “Hemen hemen serbest elektron modelinin doğrulanmasını sağlar ve iyonik Coulomb potansiyelinin dalga fonksiyonlarının bulunma sorununa açıklık getirerek daha zayıf potansiyelli benzer problemlerin çözümünü mümkün kılar. Öte yandan, bir katıhal probleminin boyut ve çeşitliliğini önemli ölçüde arttıran bir görev yapar. Bu fikrin en

iyi temsili, pratiği kullanışlı olmamakla birlikte *ortogonalize (dikleştirilmiş) düzlem dalga* (OPW) yöntemi yapılabilir. Burada, periyodik bir katı içindeki elektronların, kor seviyeleri ve iletkenlik seviyeleri olmak üzere iki gruba ayrılabilceği kabul edilir. Kor seviyeleri, belirli bir atomik konumda lokalize olurlar. Bunlar bilinenler olarak alınır ve $\psi_{\mathbf{k}}$ şeklinde gösterilir. \mathbf{k} indisi ile belirlenen bir ortogonalize düzlem dalga

(4.1)

olarak tanımlanır. “ps” alt indisi, bunun bir pseudo $\psi_{\mathbf{k}}$ seviyesi olduğunu gösterir. Buradaki toplam, dolu kor seviyeleri üzerindedir. Bu seviyeler üzerine değerliği Z olan bir atomun Coulomb potansiyeli $V(\mathbf{r})$ ’nin etkisi

(4.2)

’dir. $\psi_{\mathbf{k}}$ seviyelerinin komple bir seti olsaydı, $\psi_{\mathbf{k}}$ hesaplanamazdı. Bunun nedeni $V(\mathbf{r})$ tüm matris elemanları çok küçük değerde olması ihtimalidir. $\psi_{\mathbf{k}}$ seviyeleri için Schrödinger denklemi

—

(4.3)

—

(4.4)

—

(4.5)

—

(4.6)

biçiminde olabilirdi. Burada

(4.7)

dir.Eş.4.3-Eş.4.7'nin kısa bir yazılışı

=

(4.8)

şeklindedir. O halde Schrödinger denklemi seviyeleri vasıtası ile tasvir edildiğinde, potansiyelli problem, daha az teklifi olan pseudopotansiyelli özdeş bir probleme dönüşmektedir. Bu basitleştirmenin bedeli, pseudopotansiyelinin yerel olmayışıdır; yani bunun genel bir seviyesi üzerindeki etkisini hesaplamak için integraller alınmalıdır. Ayrıca, U_{ps} bilinmeyen bir enerji özdeğerine bağlı olur; dolayısı ile ciddi bir *özdeğer problemi* çözme sorunu ortaya çıkar [100].

4.3 Atomik Orbitalerin Çizgisel Bileşimi (LCAO) Yöntemi

Bu yöntem farklı kaynaklardan derlenerek aşağıdaki gibi özetlenmiştir [47,57,100]. Bu çalışmadaki kullandığımız CASTEP programı, bant yapısı hesaplama yöntemlerinden, *atomik orbitalerin çizgisel bileşimi* (LCAO) yöntemi kullanıldı. Yalıtılmış atomların özfonksiyonlarını temel fonksiyonları olarak kullandığından (LCAO) adı verilmiştir. Atomlar birbirinden oldukça uzakken bunların elektronları birbiri ile zayıfca etkileşirler. Ancak olaya $a_i^{at}(r)$ atomik orbitalleri ile etki ederler; bu orbitaller, U^{at} pseudopotansiyellerin özfonksiyonları olarak dikkate alınırlar. Atomlar katıyı oluşturduğunda bile, bu atomların etrafındaki dalga fonksiyonları hemen hemen değişmez. Bu fikrin uygulanabilirliği Schrödinger denkleminin varyasyonel ilkeden türetilmesiyle sağlanır ve bütün enerji seviyeleri, Hamiltonyen'nin beklenen değerinin ekstremumları olarak elde edilebilir. LCAO yaklaşımı, 'yi aşağıdaki gibi seçme imkânı verir:

$$=$$

(4.9)

buradaki b_1 'ler bilinmeyen katsayılar, a_l^{at} 'ler atomik dalga fonksiyonlarıdır. Eş. 4.9'daki dalga fonksiyonu, Bloch teoremini otomatik olarak sağlayan bir fonksiyon üretir. b_1 'ler,

(4.10)

eşitliğini maksimize, edecek şekilde seçilir. Genel süreçte, Eş.4.9, Eş.4.10'da yerine konur ve b_1 katsayılarına göre türevlerin sıfır olması istenir. Böylece bilinmeyenleri b_1 'ler olan çok sayıda denklem elde edilir. Mesela 5 tane atomik dalga fonksiyonu ile çalışılıyorsa, 5 tane b_1 bilinmeyen ve 5 tane çözülmesi gereken denklem olacaktır. Bu da 5×5 tane özdeğer probleminin varlığını ve her k değeri için 5 tane çözüme sahip olduğu anlamına gelir; bunlar da 5 tane banda karşılık gelir. Bir tek b , bir tek atomik orbital (a^{at})'in varlığı farzedilerek s orbitali için, Eş.4.10'i hesaplamak üzere aşağıdaki ifade yazılabilir

$$=$$

(4.11)

burada

(4.12)

biçimindedir. Buradaki atomik dalga fonksiyonları normalize olmasına rağmen ortogonal (dik) değildir. Bundan sonraki aşama Hamiltonyen'in matris elemanlarını hesaplamaktır. Hamiltonyen'de görülen potansiyel enerji (U), katıdaki atomların pseudopotansiyellerinin toplamı olur. Rastgele bir R örgü noktası civarındaki

Buradaki U parametresi, elektronu bir atomik konuma yerleştirmek için gerekli olan enerji anlamına gelir, t ise elektronu bir konumdan komşu bir konuma getirmek için gerekli enerjidir [101].

4.4.Düzlem Dalga Baz Setleri

İlk prensipler için yapılan hesaplamalarda norm-conserving pseudopotansiyel oluşturmak için kristaller için en genel baz seti, düzlem dalga baz seti seçilir. Bloch teoremine göre elektronik dalga fonksiyonu her bir noktada bir kesikli düzlem dalga setine göre açılabilir [102].

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (4.18)$$

Bu ifade bulunan elektronik dalga fonksiyonunu açmak için sonsuz bir düzlem dalga seti gereklidir ve dikkate alınan çözümde k uzayı G 'nin izinli değerlerinin sonsuz sayısını içerir. Bu hiç pratik bir hesaplama değildir. Ancak hesaplamalarda bu sonsuz düzlem dalga setine bir sınırlama getirilir. Bu sete sadece kinetik enerjileri belirli bir kesme enerjisinden küçük düzlem dalgalar dahil edilir.

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}| \leq E_{cut} \quad (4.19)$$

Düzlem dalgaları bu şekilde kesmek, toplam enerjinin hesaplanmasında hataya yol açacaktır. Ancak kesme enerjisinin değerinin artırılmasıyla bu hatanın büyüklüğü azaltılabilir. Toplam enerji değeri yakınsadığında kesme enerjisini artırmanın artık bir anlamı yoktur. Bu yakınsama değerindeki kesme enerjisi en uygun değerdir. Düzlem dalga baz setlerini kullanmanın getirdiği sorunlardan biri de baz durumlarının sayısının kesme enerjisine göre süreksiz olmasıdır. Bu süreksizlikler farklı noktaları için farklı kesme enerjilerinde olacaktır. Bu sorun daha yoğun nokta setleri kullanılarak hafifletilebilir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, CuAlX_2 ($X=\text{S, Se, Te}$), ZnSnX_2 ($X=\text{Sb, As, P}$), CdSnX_2 ($X=\text{As, P}$) ve CdGeAs bileşiklerinin bazı yapısal, elektronik, mekanik, termodinamik ve optik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisine (DFT) dayalı LDA yaklaşımı incelenmiştir. Troullier-Martins'in [103] düzlem dalga pseudopotansiyeli norm-conserving (hacim korumalı) pseudopotansiyel kullanılmıştır [104].

Pseudopotansiyelinin üretilmesi için, araştırılan bileşikleri oluşturan atomların elektron dağılımlarının gösterimi; $\text{Cd}:[\text{Kr}]5s^24d^{10}$, $\text{Cu}:[\text{Ar}]4s^13d^{10}$, $\text{Zn}:[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$, $\text{S}:[\text{Ne}]3s^23p^4$, $\text{Se}:[\text{Ar}]4s^2sp^4$, $\text{Te}:[\text{Kr}]5s^25p^4$, $\text{Al}:[\text{Ne}]3s^23p^1$, $\text{P}:[\text{Ar}]3s^23p^3$, $\text{Sn}:[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$, $\text{Sb}:[\text{Kr}]5s^24d^{10}5p^3$, $\text{Ge}:[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^2$ ve $\text{As}:[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^3$ şeklindedir.

Optimizasyonda birinci Brillouin bölgesinin özel k-noktalarının üretmek için Monkhorst-Pack yöntemi kullanıldı [105]. Yapısal, elektronik, mekanik ve termodinamik özellikler için, $6 \times 6 \times 3$ k-nokta, optik özellikler için $9 \times 9 \times 5$ k-nokta ve optimizasyon kesme enerjisi değeri 400eV olarak seçilmiştir. Optimizasyon için seçilen yakınsaklık değerleri ise, toplam enerji 2×10^{-5} eV/atom, maksimum iyonik yerdeğiştirme 5×10^{-4} Å, maksimum iyonik Hellmann-Feynman kuvvetleri, 0.01eV/Å maksimum stres 0.02GPa olarak tercih edilmiştir.

BCT (cisim merkezli tetragonal) ve B1 (kübik) yapılarda incelenen yarıiletken kalkopirit bileşikler için ulaşılan bulgular ve tartışmalar farklı başlıklar altında bu bölümde toplanmıştır.

5.1. Yapısal Özellikler

Tüm bileşiklerin kristal yapılarının analizi bu kısımda yapıldı.

5.1.1. Örgü sabiti, bulk modülü ve bulk modülünün türevinin hesaplanması

Bileşiklerin koordinatları, u iç parametresi 0,25 değerinde seçilerek, optimize edildi. Optimizasyon sonucunda örgü sabitleri hesaplanmıştır. Bileşiklerinin denge durumundaki örgü sabitlerini bulmak için, kristallerin toplam enerjileri farklı örgü sabitlerinde hesaplanıp, bu enerji değerleri Murnaghan hal denkleminde [106] fit edilerek bulk modülü (B) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi (B') belirlendi.

Sonuçlar Çizelge 5.1, 5.2 ve 5.3'de verildi. Hesaplanan örgü parametrelerinin deneysel ve diğer teorik hesaplamalar ile uyumlu olduğu görüldü. Şekil 5.1, 5.2 ve 5.3'de gösterilen enerji-hacim grafiklerinden tüm bileşikler için BCT kristal yapının B1 kristal yapıdan daha kararlı olduğu belirlendi. Bir kristalin kararlılığı oluşum enerjisi veya minimum enerjisinin mutlak değerindeki fazlalığa göre belirlenebilir [107]. BCT yapı için tüm bileşiklerin oluşum enerjisi değerleri ve başka çalışmalarla Çizelge 5.1, 5.2 ve 5.3'de verilmiştir. Çalışmada elde edilen verilerle, diğer teorik ve deneysel verilerin genellikle uyum içinde olduğu belirlenmiştir. Oluşum enerjisi değerlerinin negatif olmasından incelenen tüm bileşiklerin BCT yapıda deneysel olarak kolaylıkla sentezlenebileceği sonucunu çıkarabiliriz.

Çizelge 5.1. 0GPa basınçta ve 0K sıcaklıkta, CuAlS_2 , CuAlSe_2 ve CuAlTe_2 bileşiklerinin BCT ve B1 yapıları için hesaplanan örgü parametreleri (a, c), iç parametre (u), bulk modülü (B), bulk modülünün basınca göre türevi (B'), oluşum enerjisi (ΔH), diğer teorik ve deneysel çalışmalar (deney verileri 300K sıcaklıktadır)

Materyal	Yapı	a (Å)	c(Å)	u	B(GPa)	B'	T_{ω} (eV)	$-\Delta H$ (kJ/mol)
CuAlS_2	BCT	5,32	10,43	0,25	94,05	4,825	13,77	241,93
		5,31 ^a	10,42 ^a	0,27 ^a	100,03 ^f	4,12 ^f	17,25 ^L	427,9 ^d
		5,334 ^b	10,44 ^b	0,275 ^b	82,35 ^a	3,5 ^v		463,8 ⁿ
		5,3336 ^c	10,43 ^b	0,268 ^c	99 ^b			
		5,18 ^f	10,53 ^c	0,264 ^m	95,83 ^q			
		5,31 ^y	10,44 ^e	0,25 ^f	82,35 ^y			
		5,31 ^j	10,35 ^f	0,27 ^d	99 ^j			
		5,33 ^ş	10,42 ^y	0,275 ^k	85 ^ş			
		5,33e	10,43 ^j	0,25 ^p				
		5,332 ^k	10,53 ^ş	0,25 ^t				
		5,23 ^p	10,41 ^p	0,255 ^r				
		5,823 ^o	10,24 ^o					
		5,33 ^r	10,43 ^r					
		5,31 ^z	10,42 ^z					
		5,330 ^d	10,34 ^d					
B1	5,92		0,25	73				
	4,84 ^f							
CuAlSe_2	BCT	5,607	11,13	0,25	76,23	4,82	13,12	214,06
		5,606 ^a	10,957 ^a	0,26a	76,03 ^f	4,16 ^f	15,86 ^L	345,9 ^d
		5,602 ^b	10,958 ^b	0,269 ^b	71,15 ^a	3,96 ^f		389,9 ⁿ
		5,6 ^c	10,946 ^e	0,264 ^m	85 ^{b,c}	4,85 ^ü		
		5,85 ^c	10,958 ^j	0,245 ^f	89,78 ^q			
		5,47 ^f	10,90 ^ş	0,26 ^d	71,15 ^y			
		5,602 ^e	10,90 ^ş	0,269 ⁿ	85 ^j			
		5,606 ^s	10,94 ^ü		81,02 ^ü			
		5,51 ^ü	10,42 ^ö		82,35 ^ö			
		5,31 ^ö	10,92 ^ş					
		5,6 ^k						
		5,50 ^ş						
B1	5,8		0,25	80				
	5,14 ^f							
CuAlTe_2	BCT	6,00	11,926	0,25	60,19	4,81	12,07	173,32
		5,946 ^a	11,83 ^f	0,25 ^a	57,67 ^f	4,26 ^f	14,35 ^L	268,5 ^d
		5,94 ^f	11,78 ^a	0,263 ^m	52,72 ^a	2,06 ^v		285,4 ⁿ
		6,061 ^y	11,90 ^e	0,25 ^e	68,52 ^q			
		5,964 ^ş	11,97 ^y	0,236 ^f	52,72 ^y			
		6,022 ^e	11,78 ^ş					
B1	5,95		0,25	66,7				
	5,54 ^f							

^yTeori[22] ^fTeori [24] ^dTeori [69] ^aDeney[108] ^bDeney[109] ^cDeney[110] ^mTeori [111]
^jTeori[112] ^şTeori[113] ^sDeney[114] ^vTeori[115] ^eDeney[116] ⁿTeori[117] ^qTeori[118]
^LTeori[119] ^üTeori[120] ^öTeori[121] ^kTeori[122] ^şTeori[123] ^pTeori[124] ^zTeori[125]
^rTeori[126] ^tTeori[127]

Çizelge 5.1.'deki BCT yapıdaki bileşiklerinin hesaplamaları ile diğer mevcut çalışmaların kıyaslaması yapıldığında, CuAlS_2 için, hesaplanan a, c örgü parametreleri ve bulk modülü sırasıyla %0.18, %0.7 ve %0.63 deneysel değerlerden, a, c örgü parametreleri ve bulk modülü sırasıyla %0.37, %0.8 ve %0.73 teorik değerlerden daha küçük olduğu belirlenmiştir. Oluşum enerjisinin %20 teorik değerlerden daha küçük olduğu belirlenmiştir.

CuAlSe_2 için, a, c örgü parametreleri ve bulk modülünün sırasıyla %0.16, %0.58 ve %0.70 deneysel değerlerden büyüktür. a örgü parametresi ve bulk modülü sırasıyla % 1.63 ve %10 teorik değerlerden daha küçük iken, c örgü parametresinin %0.66 büyük olduğu belirlenmiştir. Oluşum enerjisinin %37 teorik değerlerden daha küçük olduğu belirlenmiştir.

CuAlTe_2 için, a, c örgü parametreleri ve bulk modülü sırasıyla %0.9, %0.42 ve %15.8 deneysel değerlerden büyük, a, c örgü parametreleri ve bulk modülü sırasıyla % 1.66, % 0.6 ve %11 teorik değerlerden daha küçük olduğu belirlenmiştir. Oluşum enerjisinin %35 teorik değerlerden daha küçük olduğu ve üç bileşik arasında bu enerjinin en büyük değerine sahip olan CuAlS_2 bileşiğinin termodinamik olarak daha kararlı olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.2. 0GPa basınçta ve 0K sıcaklıkta, $ZnSnAs_2$, $ZnSnSb_2$ ve $ZnSnP_2$ bileşiklerinin BCT ve B1 yapıları için hesaplanan örgü parametre (a, c), u iç parametre, bulk modülü (B), bulk modülünün basınca göre türevi (B'), oluşum enerjisi (ΔH), diğer teorik ve deneysel çalışmalar (deney verileri 300 K sıcaklıktadır)

Materyal	Yapı	a (Å)	c(Å)	u	B(GPa)	B'	$h\omega$	$-\Delta H$ (kJ/mol)
$ZnSnAs_2$	BCT	5,841 5,851 ^a 5,852 ^b 5,852 ^c 5,92 ^y 5,852 ^j	11,654 11,70 ^a 11,705 ^b 11,702 ^c 12,04 ^y	0,25 0,223 ^h 0,239 ^h	57,02 59,61 ^q 58,29 ^o 67 ^m 70 ^e	4,584	12,46 14,82 ^f	206,62 262 ^e 252 ^h
	B1	6,44		0,25	128			
$ZnSnSb_2$	BCT	6,186 6,275 ^a 6,273 ^s 6,273 ^j	12,360 12,55 ^a 12,546 ^a 12,54 ^b	0,25 <0,228 ^a 0,228 ^s 0,237 ⁿ	81,84	3,827	12,43	206,44
	B1	6,22		0,25	53,82			
$ZnSnP_2$	BCT	5,638 5,928 ⁱ 5,651 ^o 5,652 ^j 5,606 ^ö	11,22 11,85 ⁱ 11,30 ^a 11,307 ^z 11,08 ^ö	0,25 0,239 ^s 0,227 ^ö	73,69 84,2 ^m 74,33 ^o 74,7 ^q 69,6 ^d	4,672	13,01 15,55 ^f	225 277,1 ^e 275 ^h
	B1	6,52		0,25	115			

^jTeori[2] ^eTeori[69] ^qTeori[118] ^fTeori[119] ^aDeney[128] ^bDeney[129] ^cDeney[130]
^dDeney[131] ^yTeori[131] ^eDeney[116] ^mDeney[132] ⁿTeori[133] ^sDeney[117] ^hDeney[134]
^zDeney[135] ^kDeney[136] ^oDeney [137] ⁱDeney [139] ^mTeori[132] ^sDeney[141] ^öTeori[140]

Çizelge 5.2'deki BCT yapıdaki $ZnSnAs_2$, $ZnSnSb_2$ ve $ZnSnP_2$ bileşiklerinin hesaplamaları ile diğer mevcut çalışmaların kıyaslaması yapıldığında, $ZnSnAs_2$ bileşiğinin hesaplanan a, c örgü parametreleri bulk modülü sırasıyla %0.17 %0.42 ve %3.38 deneysel değerlerden küçük, a, c örgü parametreleri, bulk modülü sırasıyla %0.2, %0.44 ve %0.73 teorik değerlerden daha küçük olduğu belirlenmiştir. Oluşum enerjisinin %27 teorik ve %22 deneysel değerlerden daha küçük olduğu belirlenmiştir.

$ZnSnSb_2$ için hesaplanan a,c örgü parametreleri sırasıyla % 0.18 ve %1.43 deneysel değerlerden, a, c örgü parametreleri sırasıyla %0.2 ve %1.18 teorik değerlerden küçük olduğu belirlenmiştir.

$ZnSnP_2$ bileşiğinin hesaplanan a,c örgü parametreleri ve bulk modülü sırasıyla %0.35 %7 ve %1.5 deneysel değerlerden küçük, a, c örgü parametreleri ve bulk modülü sırasıyla %0.4, %1.1 ve %9 teorik değerlerden daha küçük olduğu belirlenmiştir. Oluşum enerjisinin %23 teorik ve %22 deneysel değerlerden daha küçük olduğu ve üç bileşik arasında bu enerjinin en büyük değerine sahip olan $ZnSnP_2$ bileşiğinin termodinamik olarak daha kararlı olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.3. 0GPa basınçta ve 0K sıcaklıkta, CdSnAs₂, CdSnP₂ ve CdGeAs₂ bileşiklerinin BCT ve B1 yapıları için hesaplanan örgü parametreleri (*a, c*), *u* iç parametre, bulk modülü (*B*), bulk modülünün basınca göre türevi (*B'*), oluşum enerjisi (ΔH), diğer teorik ve deneysel çalışmalar (deney verileri 300 K sıcaklıktadır)

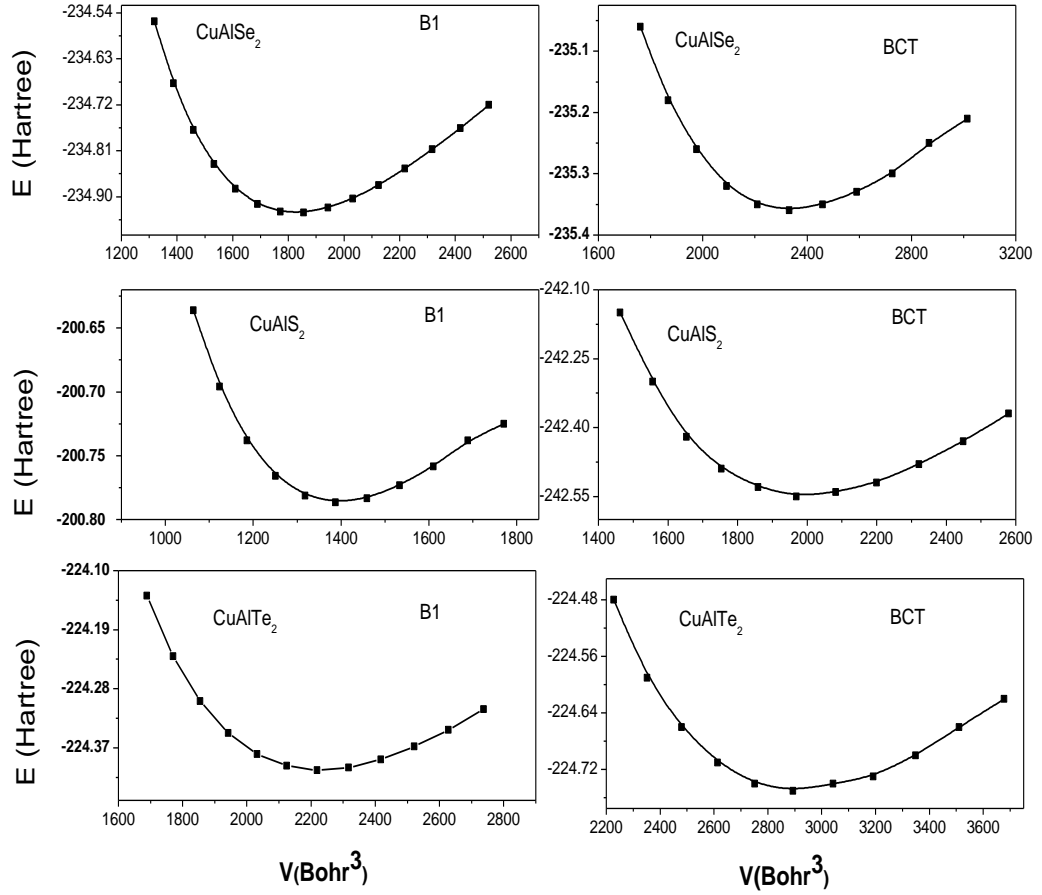
Materyal	Yapı	a(Å)	c(Å)	u	B(GPa)	B'	$\hbar\omega$ (eV)	$-\Delta H$ (kJ/mol)
CdSnAs ₂	BCT	6,05 6,217 ^a 6,093 ^c 6,094 ^u	11,79 12,161 ^a 11,936 ^c	0,25 0,25e 0,23 ^f	64,6 50,8 ^b 65,92 ^h	5,47 9	12,06 14,12 ^f 14,11 ^p	205,28 247,7 ^e 247 ^L
	B1	6,6		0,25	73,86			
CdSnP ₂	BCT	5,86 5,99 ^a 5,901 ^u 5,877 ^s	11,38 11,706 ^a 11,513 ^u 11,43 ^s	0,25 0,263 ^s	74,55 67,43 ^z	4,88 5 2,70 ^s	13,29 14,82 ^f 14,82 ^p	230,31 262,0 ^e 270 ^L
	B1	6,9		0,25	81,78			
CdGeAs ₂	BCT	5,88 6,061 ^r 5,744 ^b 5,9432 ^ş 5,942 ^u 5,945 ^{t,ü}	10,97 11,425 ^a 11,216 ^b 11,211 ^ş 11,224 ^u 11,212 ^ü	0,25	83,28 54,6 ^b 57,03 ^p 69,7 ^p deney 73,98 ^h	3,56 1 4,79 ^p 5,47 ^p deney 6,18 ^p deney	12,05 14,90 ^f 14,93 ^p	206,84 263,7 266 ^L
	B1	6,52		0,25	80			

^sDeney[2] ^vTeori[115] ^cTeori.[69] ^uDeney[128] ^rTeori[119] ^tTeori.[142] ^bTeori.[133]
^gTeori[132] ^pTeori [116] ^p Teori.[33] ^zDeney[135] ^LDeney[134] ^UDeney[143] ^sTeori.[144]
^CDeney[145] ^lDeney[146] ^h Teori[147] ^şDeney[148]

Çizelge 5.3.'deki BCT yapıdaki CdSnAs_2 , CdSnP_2 ve CdGeAs_2 bileşiklerinin hesaplamaları ile diğer mevcut çalışmaların kıyaslaması yapıldığında, CdSnAs_2 için hesaplanan a ve c örgü parametreleri sırasıyla %2,68 ve %3 ve bulk modülü %10 deneysel değerlerden, a ve c örgü parametreleri sırasıyla %3,04 ve %1,17 ve bulk modülü %4 teorik değerlerden daha küçük olduğu belirlenmiştir. Oluşum enerjisinin %20,2 teorik ve %20 deneysel değerlerden daha küçük olduğu belirlenmiştir.

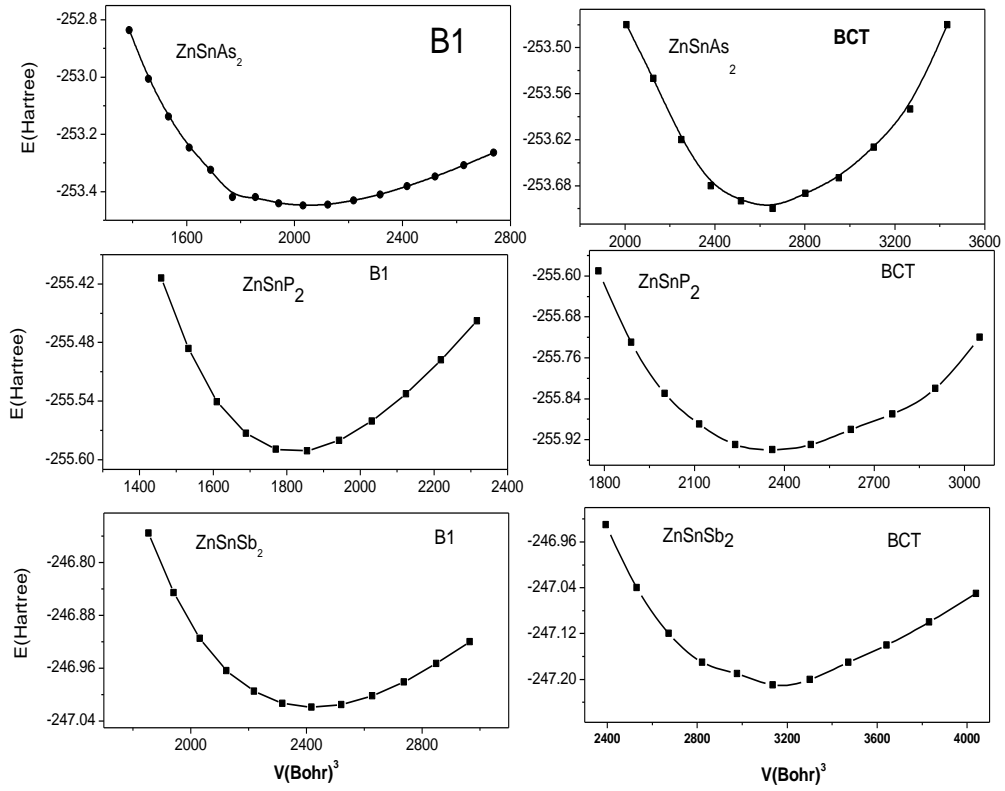
CdSnP_2 bileşiğinin hesaplanan a ve c örgü parametreleri sırasıyla % 0,69 ve %1,15 deneysel değerlerden küçük, bulk modülü %3 teorik değerlerden büyük olduğu olduğu belirlenmiştir. Oluşum enerjisinin %14 teorik ve %17 deneysel değerlerden daha küçük olduğu belirlenmiştir.

CdGeAs bileşiğinin hesaplanan a, c örgü parametreleri ve bulk modülü sırasıyla %2,97, %3 ve %1,8 deneysel değerlerden ve teorik değerlerden daha küçük olduğu belirlenmiştir. Oluşum enerjisinin %27 teorik ve %28 deneysel değerlerden daha küçük olduğu ve üç bileşik arasında bu enerjinin en büyük değerine sahip olan CdSnAs_2 bileşiğinin termodinamik olarak daha kararlı olduğu belirlenmiştir.



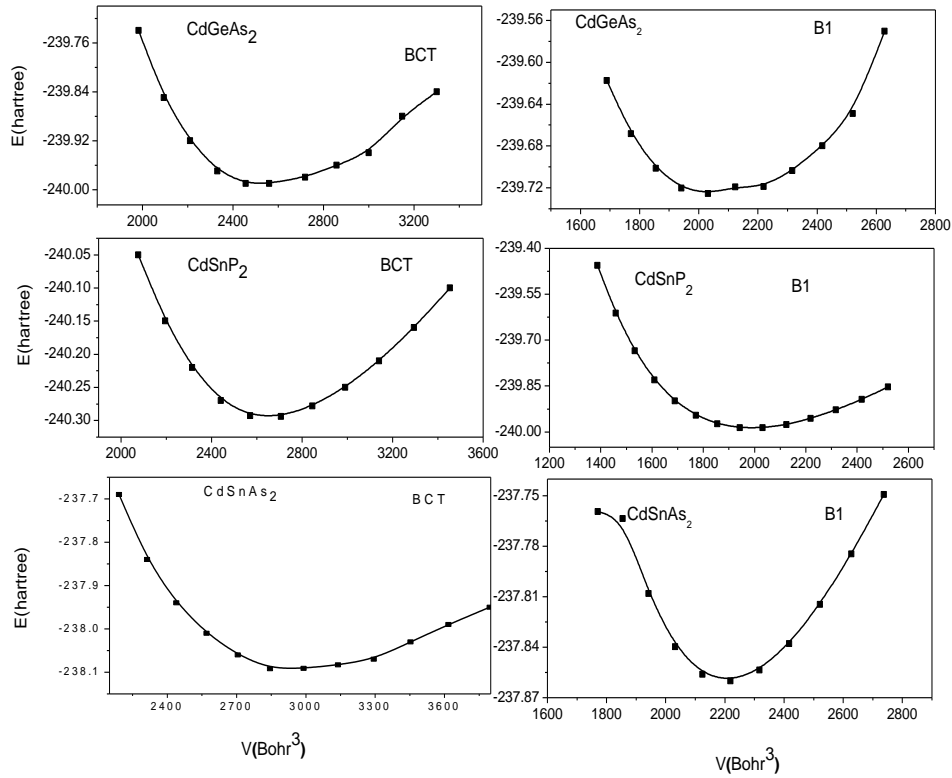
Şekil 5.1. CuAlS₂, CuAlSe₂ ve CuAlTe₂ bileşiklerinin BCT ve B1 yapıları için enerji-hacim eğrileri

Şekil 5.1'deki bileşiklerin BCT yapısının, B1 yapıya göre daha kararlı olduğu görüldü. Her bileşiğin kararlı olduğu enerji seviyeleri farklı olduğu için minimum enerji değerleri farklıdır. BCT yapısındaki bileşiklerin enerji-hacim eğrilerinin minimumlarına karşılık gelen enerji verilerine göre kararlılık sıralaması CuAlS₂>CuAlTe₂>CuAlSe₂ şeklindedir.



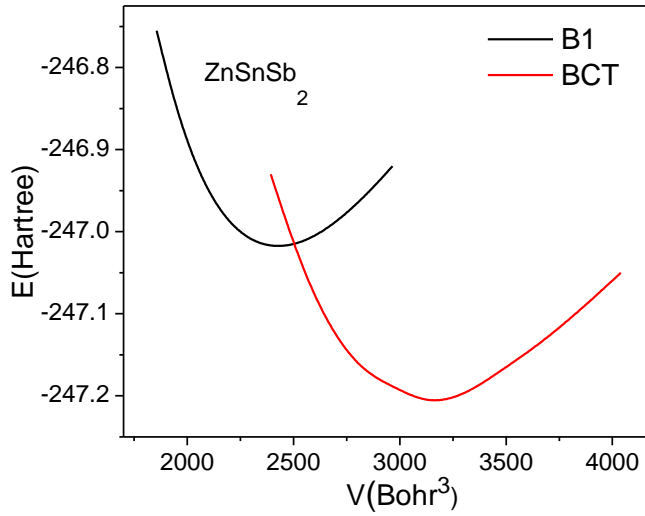
Şekil 5.2. ZnSnAs₂, ZnSnSb₂ ve ZnSnP₂ bileşiklerinin BCT ve B1 yapıları için enerji-hacim eğrileri

Şekil 5.2'deki bileşiklerin BCT yapısının, B1 yapıya göre daha kararlı olduğu görüldü. BCT yapısındaki bileşiklerin enerji-hacim eğrilerinin minimumlarına karşılık gelen enerji verilerine göre kararlılık sıralaması ZnSnP₂>ZnSnAs₂>ZnSnSb₂ şeklindedir.



Şekil 5.3. CdSnAs₂, CdSnP₂ ve CdGeAs₂ bileşiklerinin BCT ve B1 yapıları için enerji-hacim eğrileri

Şekil 5.3'deki bileşiklerin BCT yapısının, B1 yapıya göre daha kararlı olduğu görüldü. BCT yapısındaki bileşiklerin enerji-hacim eğrilerinin minimumlarına karşılık gelen enerji verilerine göre için kararlılık sıralaması, CdSnP₂ > CdSnAs₂ > CdGeAs₂ biçimindedir.



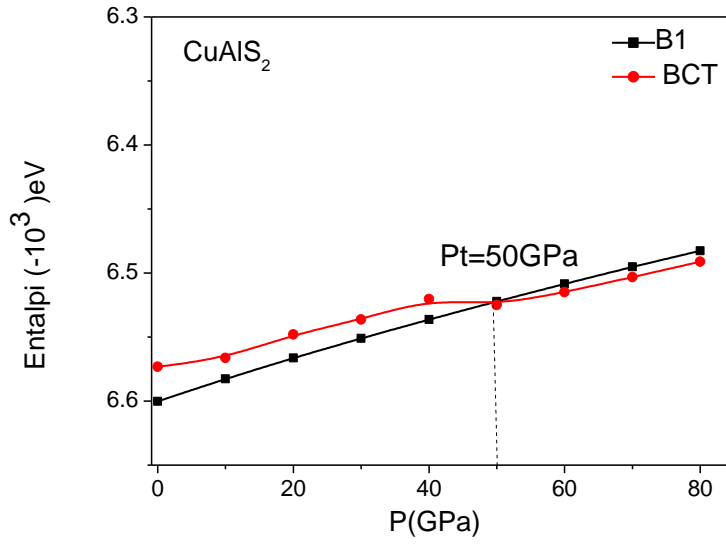
Şekil 5.4 ZnSnSb₂ bileşiğinin BCT ve B1 yapısı için enerji-hacim eğrileri

Her bir bileşik için toplam enerjinin minimum olduğu örgü sabiti (a) değeri o bileşiğin denge durumu örgü parametresi olarak alındı. BCT yapının B1 yapıya göre daha kararlı olduğu görüldü. ZnSnSb₂ bileşiğinin için yapısal geçiş basıncı B1 ve BCT yapılarının entalpi-basınç grafiğinin kesim noktası olarak belirlenmiştir (Bkz.Çizelge 5.4).

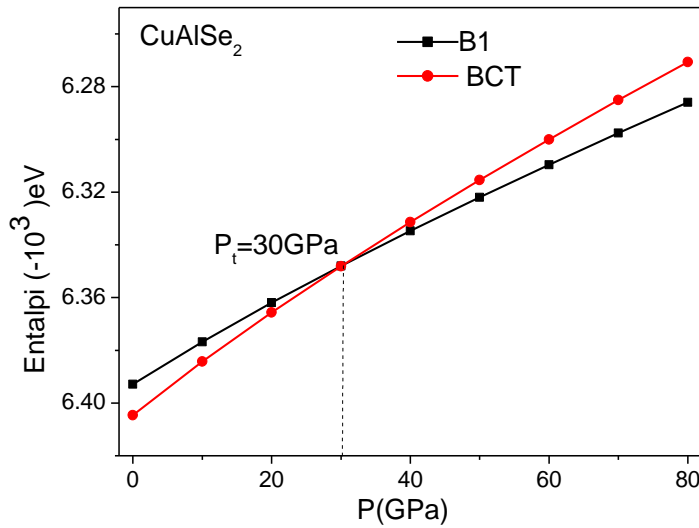
5.1.2. Faz geçiş basıncının hesaplanması

Yapısal faz geçiş basıncı, materyallerin iyoniklik-kovalentlik derecesini belirlemede önemlidir. Kovalentlik bağlanma derecesi yüksek yarıiletkenler için, örneğin SiC 'nun faz dönüşüm basıncı 100GPa, kovalentliği daha az olan GaAs'niğin bu basınç değeri 17 GPa'dır [149]. Bu çalışmadaki bileşiklerin atomları arasındaki bağlar hem kovalent, hemde iyoniktir. Dolayısıyla kullandığımız yarıiletkenlerin kovalentliği azdır. Tüm bileşiklerin farklı basınçlarda B1 ve BCT yapıları için elde edilen entalpi değerlerinin basınç ile ilişkisi Şekil 5.5-5.13 gösterilmiştir. B1 ve BCT yapıları için çizilen eğrilerin çakıştığı nokta faz geçiş basıncını verir (Bkz. Bölüm 2.4.4). Çalışılan bileşiklerin BCT ve B1 yapıları için entalpi-basınç için çizilen eğrilerinin birbirini kestiği noktalar geçiş basınçlarını ifade eder. Bu kesim noktaları ve Impart kod ile

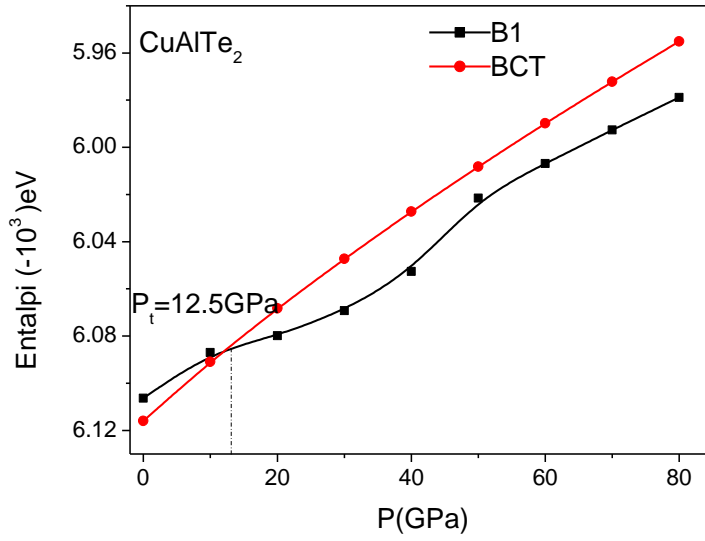
FM-LMTO yöntem ile çalışan Abdellaoui ve çalışma arkadaşları tarafından bulunan değerler de [24] Çizelge 5.4’de verildi. Bu değerlerin çalışmamızdaki değerlerden küçük olması kullanılan yöntemlerin farklı olmasından kaynaklanmaktadır.



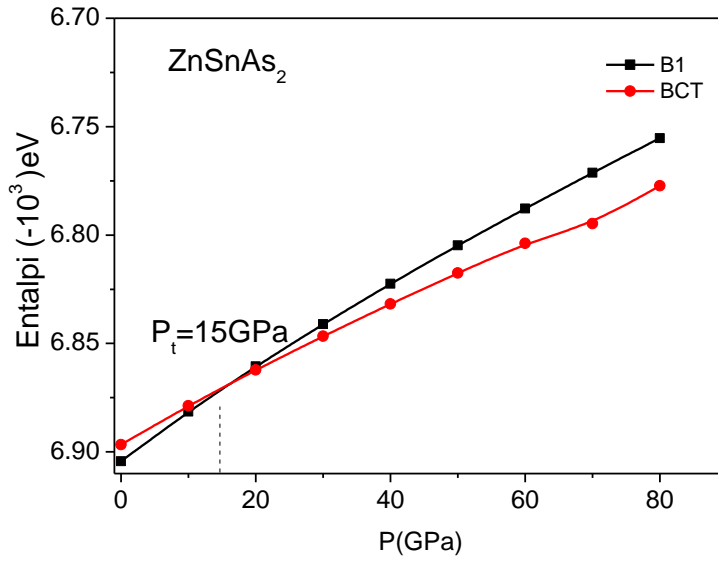
Şekil 5. 5. CuAlS₂ bileşiğinin entalpi -basınç grafiği



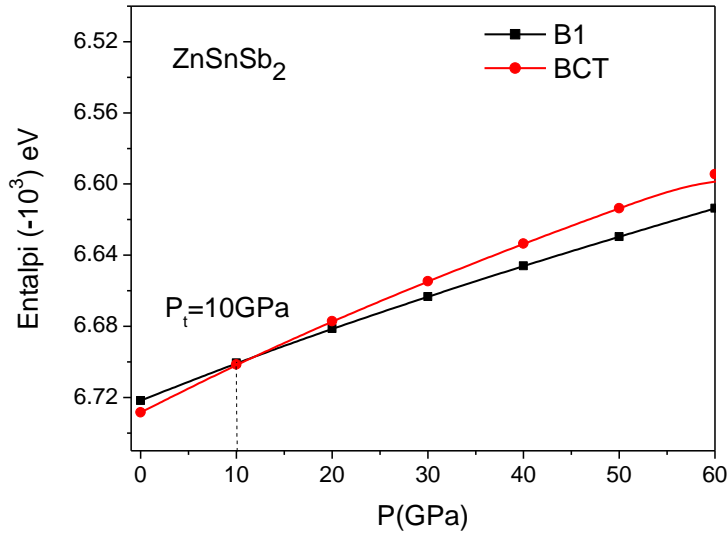
Şekil 5.6. CuAlSe₂ bileşiğinin entalpi- basınç grafiği



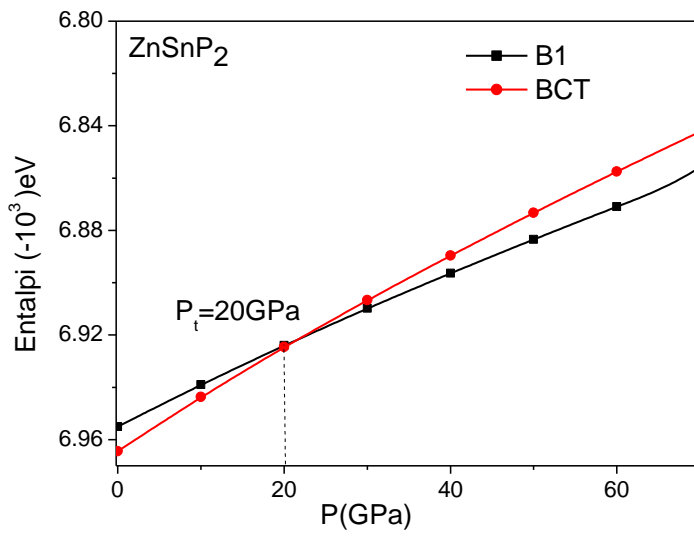
Şekil 5.7. CuAlTe_2 bileşiğinin entalpi- basınç grafiği



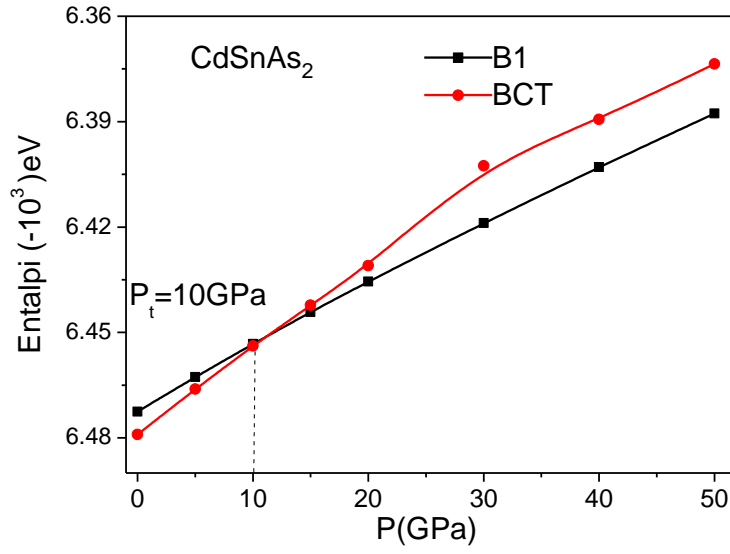
Şekil 5.8. ZnSnAs_2 bileşiğinin entalpi-basınç grafiği



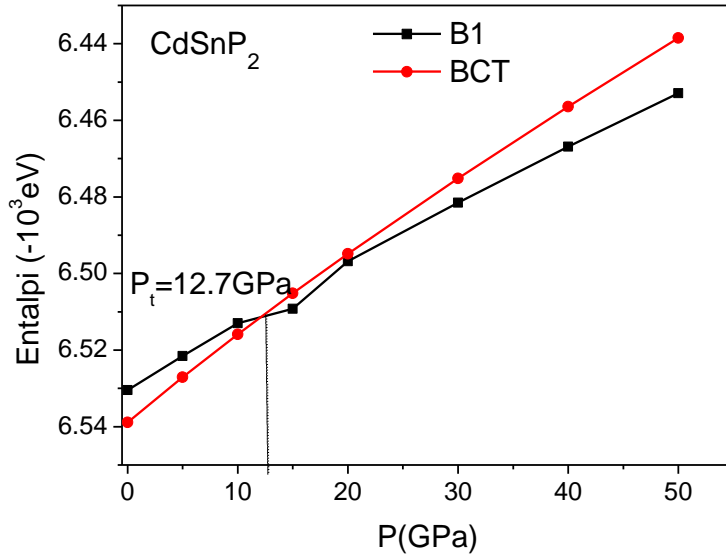
Şekil 5.9. ZnSnSb₂ bileşiğinin entalpi- basınç grafiği



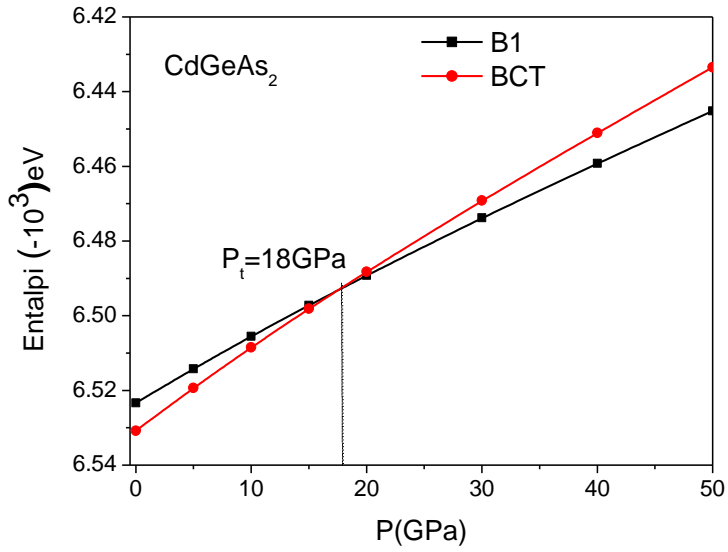
Şekil 5.10. ZnSnP₂ bileşiğinin entalpi-basınç grafiği



Şekil 5.11. CdSnAs₂ bileşiğinin entalpi-basınç grafiği



Şekil 5.12. CdSnP₂ bileşiğinin entalpi-basınç grafiği



Şekil. 5.13. CdGeAs₂ bileşiğinin entalpi-basınç grafiği

Çizelge 5.4. BCT- B1 yapılar için geçiş basıncı (P_t)

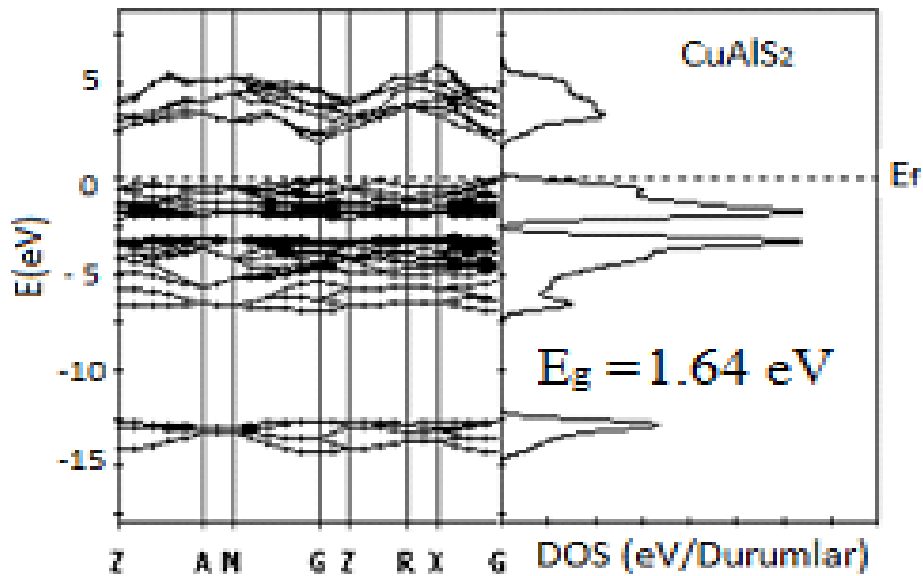
Bileşikler	P_t (GPa)
CuAlTe ₂	12,5 5,68 ^a
CuAlSe ₂	30 8,89 ^a 12,5 ^b
CuAlS ₂	50 13,55 ^a
ZnSnSb ₂	10
ZnSnAs ₂	15
ZnSnP ₂	20
CdSnP ₂	12,7
CdGeAs ₂	18
CdSnAs ₂	10

Teori[24] Deney[156]

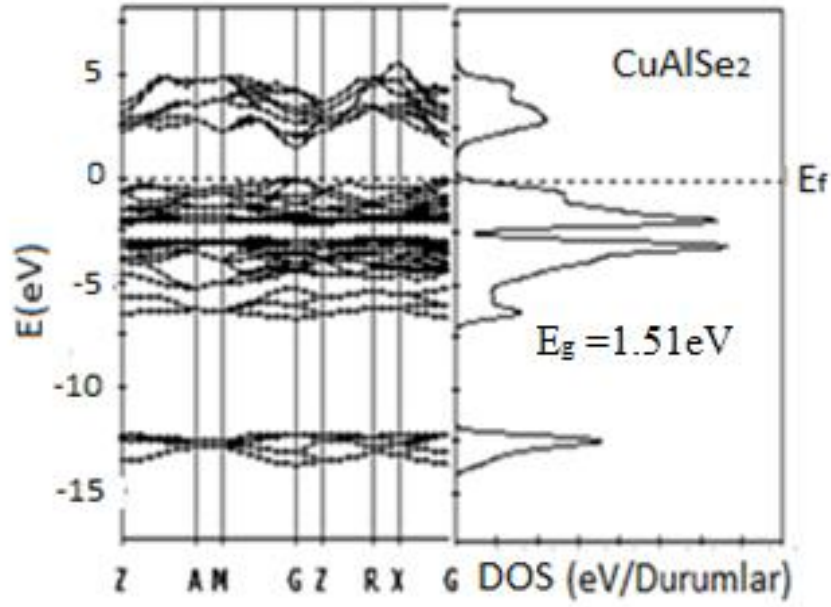
5.2. Elektronik Özellikler

5.2.1. Elektronik bant yapılarının ve durum yoğunluklarının hesaplanması

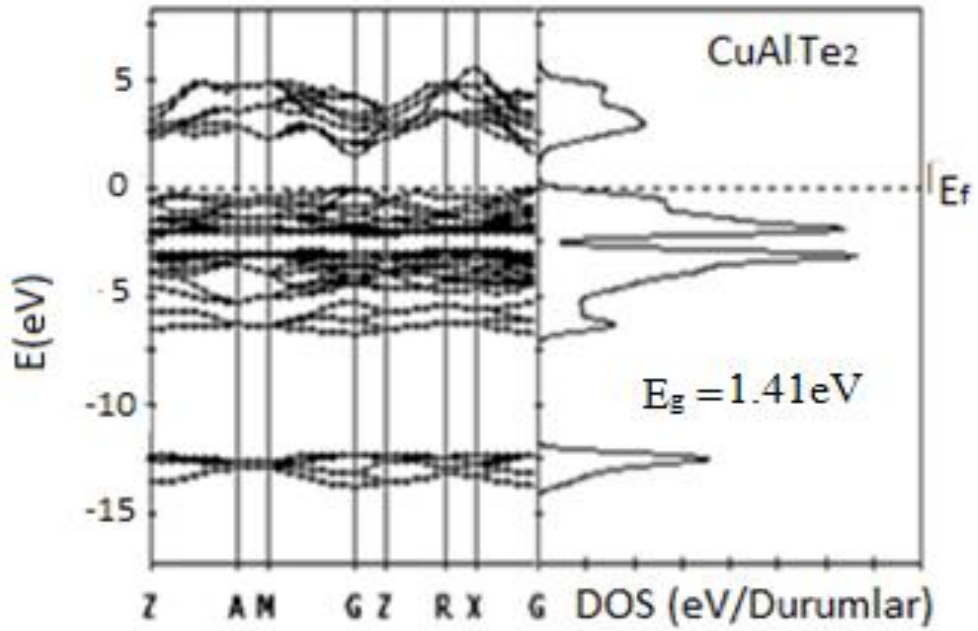
Çalışılan tüm bileşikler için denge konumunda hesaplanan örgü sabitleri kullanılarak, yüksek simetri yönlerine karşılık gelen elektronik bant yapıları ve yasak enerji aralıkları hesaplandı. Bileşikler için farklı basınçlardaki yasak enerji aralığının verileri Çizelge 5.5, 5.6 ve 5.7’de verildi ve sonuçlara göre bu enerjinin 3eV’un altında olmasından dolayı bileşiklerin yarıiletken oldukları ve bant yapılarının direkt band aralığına sahip olduğu gözlemlendi. Fermi enerjisi yasak enerji aralığının içinden ve 0eV’ta alındı. Fermi seviyesindeki yoğunluk (DOS değeri) azaldıkça yapı daha kararlı ve elektron yoğunluğunun artması iletkenlik özelliğinin var olduğu göstermektedir [150]. CuAlSe₂, CuAlS₂, CuAlTe₂ [24-25-151], ZnSnP₂ [28-30], CdSnAs₂, CdGeAs₂ [31,33] ve CdSnP₂ [32] için elektronik band yapısı ve DOS eğrisi literatüre uymaktadır. İyonik bağlanma özelliğinin bakır bileşiklerinde fazla olduğu, en fazla ise CuAlTe₂ bileşiğinde görüldüğü belirlenmiştir.



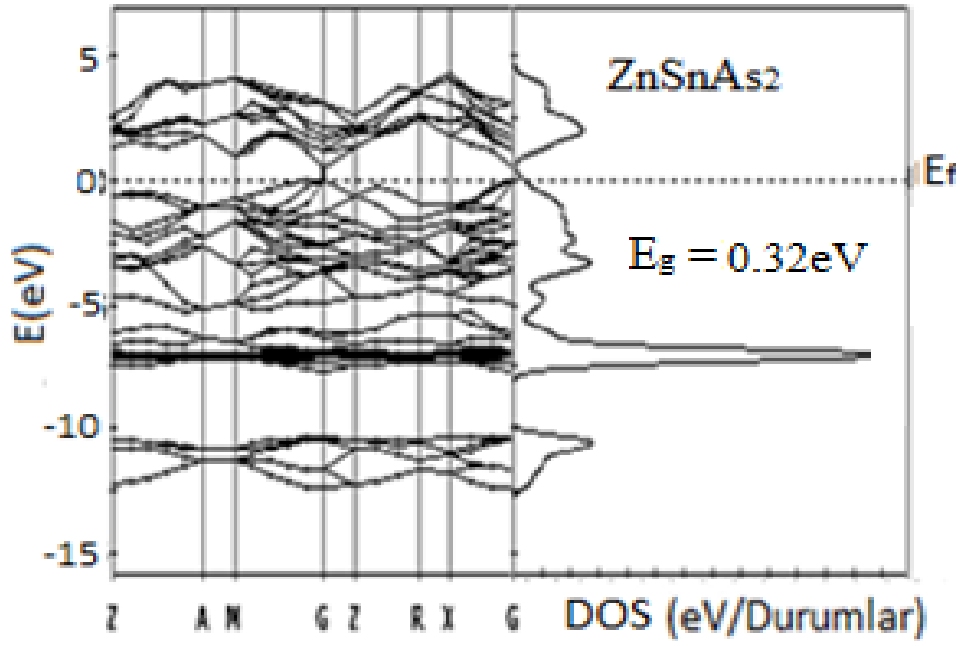
Şekil 5.14. CuAlS₂ bileşiğinin BCT yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS)



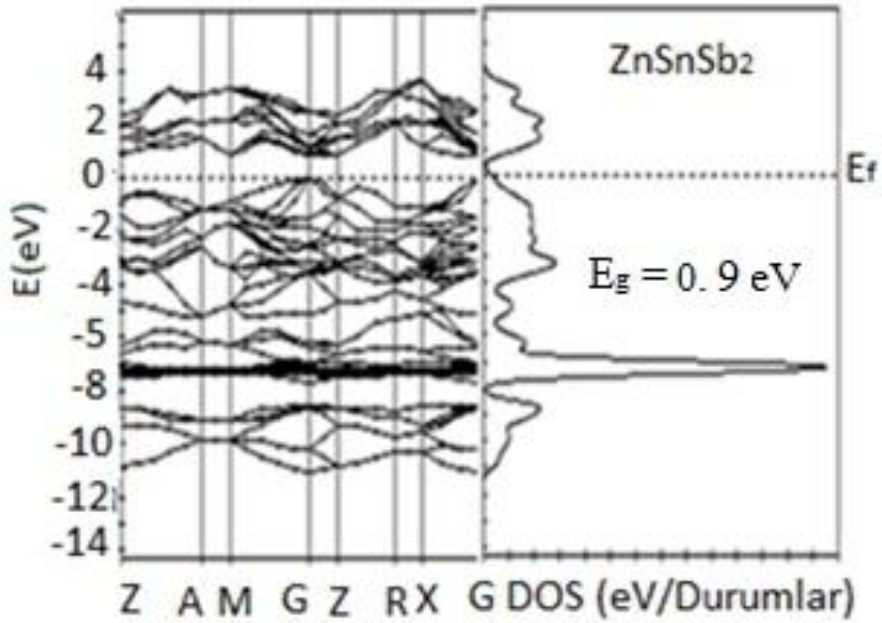
Şekil 5.15. CuAlSe₂ bileşiğinin BCT yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS)



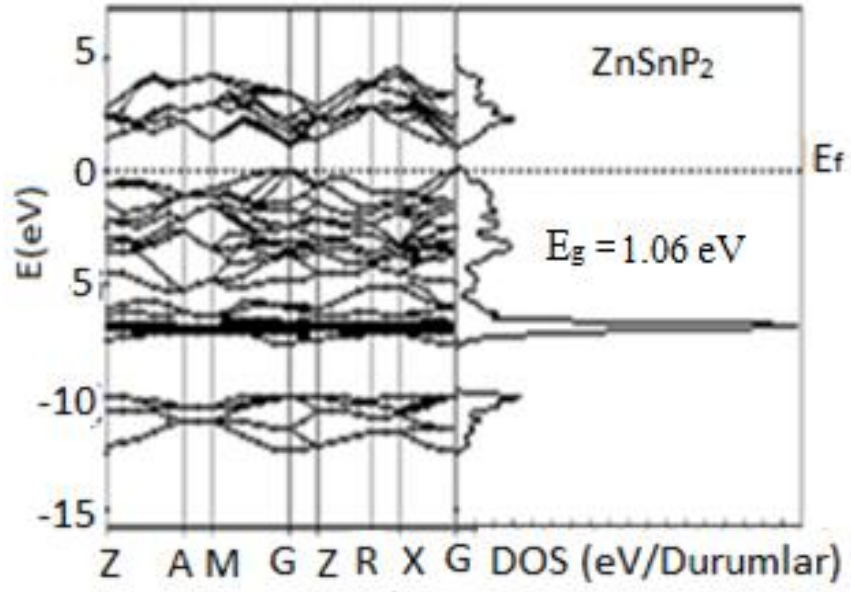
Şekil 5.16. CuAlTe₂ bileşiğinin BCT yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS)



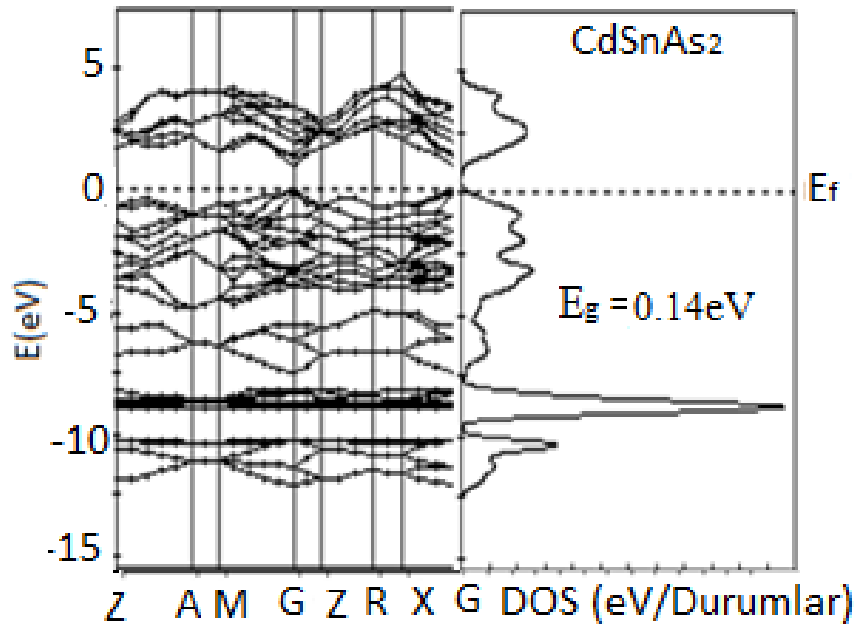
Şekil 5.17. ZnSnAs₂ bileşiğinin BCT yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS)



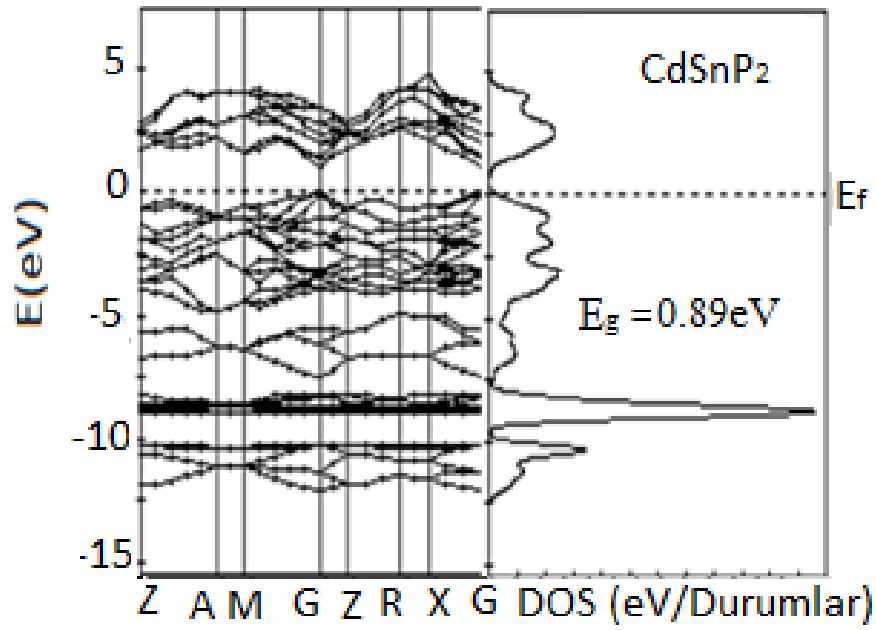
Şekil 5.18. ZnSnSb₂ bileşiğinin BCT yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS)



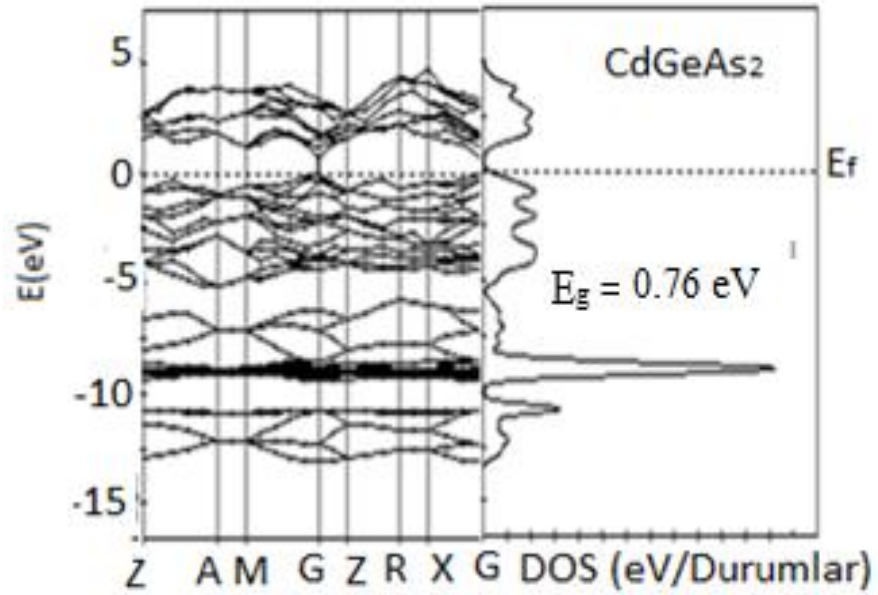
Şekil 5.19. ZnSnP₂ bileşiğinin BCT yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS)



Şekil 5.20. CdSnAs₂ bileşiğinin BCT yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS)



Şekil 5.21. CdSnP₂ bileşiğinin BCT yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS)



Şekil 5.22. CdGeAs₂ bileşiğinin BCT yapıda bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS)

Çizelge 5.5. 0K sıcaklıkta CuAlS_2 , CuAlTe_2 ve CuAlSe_2 bileşikleri için hesaplanan yasak enerji aralığı E_g (eV) diğer deneysel (300K) ve teorik çalışmalar

P(GPa)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
CuAlS_2	1,64 1,85 ^f 3,5 ^v 2,25 ^y 3,49 ^s	1,74	1,76	1,66	1,53	1,95	1,46	1,30	1,25
CuAlTe_2	1,41 1,40 ^f 2,06 ^v 1,5 ^y 2,06 ^s	1,21	0,98	0,57	0,54	0,69	0,35	0,19	-
CuAlSe_2	1,51 1,26 ^f 2,67 ^v 1,63 ^y 2,67 ^s 67 ^v	1,59	1,54	1,4	1,15	1,31	1,18	1,25	0,95

^fDeney[119] ^v[115] ^yTeori.[131] ^sDeney [2]

Çizelge 5.5'deki bileşiklerinin verileri incelendiğinde basınç artışı ile yasak enerji (E_g) aralıklarında azalma ve 80GPa basınçta CuAlTe_2 bileşiğinin iletkenlik bandı ile valans bant tamamen birleştiği yani yasak enerji aralığının yok olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.6.'deki verileri incelendiğinde E_g aralığının basınç artışı ile arttığı ve ZnSnAs_2 , ZnSnSb_2 ve ZnSnP_2 bileşikler için sırasıyla, 30GPa, 50GPa ve 70GPa basınçlarından sonra E_g aralığının yok olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.6. 0K sıcaklıkta, $ZnSnAs_2$, $ZnSnSb_2$ ve $ZnSnP_2$ bileşikleri için hesaplanan yasak enerji aralığı E_g (eV) ve diğer deneysel (300K) ve teorik çalışmalar

P(GPa)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$ZnSnAs_2$	0,32 0,73 ^b 0,10 ^y 0,74 ^v 0,76 ^g	0,83	0,5	0,74	0,59	0,15			
$ZnSnSb_2$	0,9 0,3 ^b 0,74 ^f 0,4 ^v 0,3 ^g	0,68	0,37	-----	-----	-----			
$ZnSnP_2$	1,06 1,66 ^b 1,45 ^v 0,66 ^d 1,66 ^g	0,86	0,75	0,64	0,61	0,35	0,19	0,08	

^yTeori[131]^gDeney[117]^bDeney[129]^cDeney[130]^dDeney[131]^fDeney[119]^vTeori [115]

Çizelge 5.7. 0K sıcaklıkta, $CdSnP_2$, $CdGeAs_2$ ve $CdSnAs_2$ bileşikleri için hesaplanan yasak enerji aralığı E_g (eV) ve diğer deneysel (300K) ve teorik çalışmalar

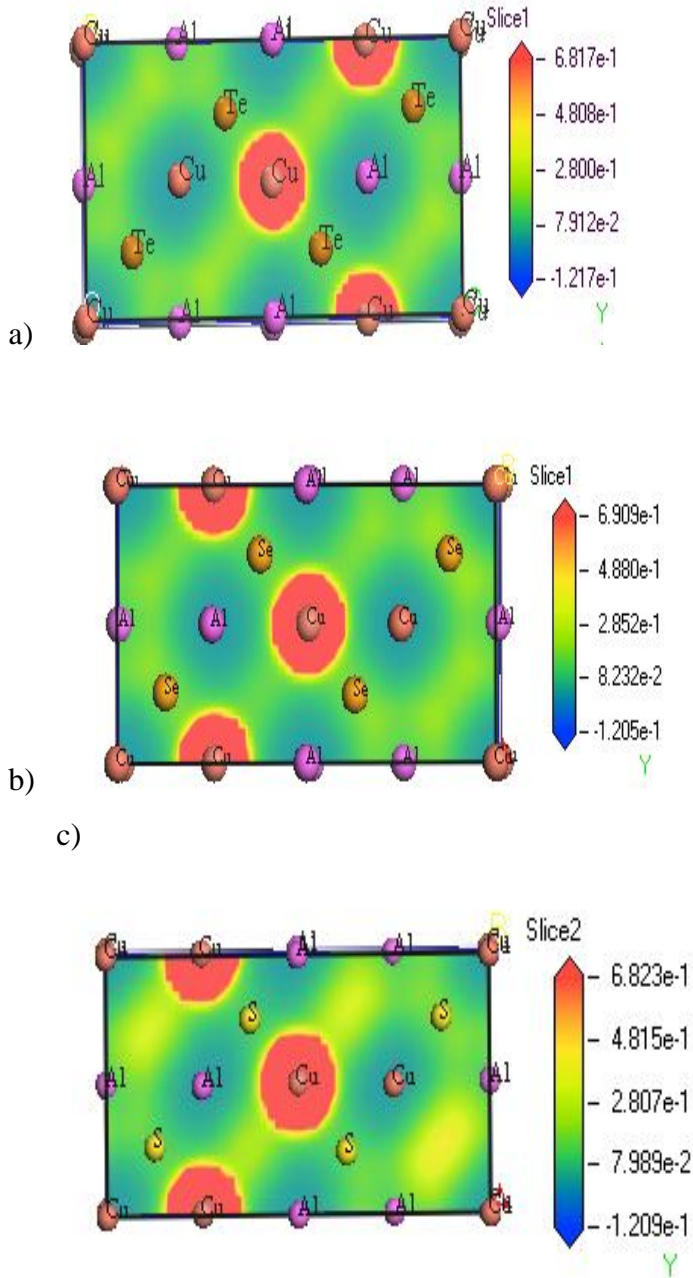
P(GPa)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50
$CdSnAs_2$	0,14 0,10 ^a 0,05 ^p 1,16 ^v 0,32 ^g 0,26 ^b	0,65	0,67	0,78	0,26	---	---	---	---	-----
$CdSnP_2$	0,89 0,09 ^a 0,23 ^p 0,3 ^v 1,21 ^g 0,36 ^s 1,14 ^s 1,17 ^b	1,49	0,75	0,75	0,99	0,64	0,52	---	----	-----
$CdGeAs_2$	0,76 0,12 ^r 0,1 ^p 0,53 ^v 0,66 ^g 0,57 ^b	0,99	0,78	0,77	----	0,45	---	---	0,24	0,34

^aDeney[128]^sTeori [34]^sDeney [2]^pTeori[116]^rTeori [142]^gDeney[148]^bTeori [2]

Çizelge 5.7.'deki CdSnAs_2 'nin verileri incelendiğinde E_g aralığının basınç artışı ile arttığı ve 20GPa basınçtan sonra kapandığı görülmüştür. CdSnP_2 'nin verileri incelendiğinde E_g aralığında 20GPa basınca kadar artma, 25 ve 30GPa basınçlarda azalma, 35GPa basınçta ve sonrasında E_g aralığının kapandığı görülmüştür. CdGeAs_2 'nin verileri incelendiğinde, basınç artışı ile E_g aralığında azalma, ancak 20GPa, 30GPa ve 35GPa basınçlarında bant aralığının kapandığı 50GPa basınçta bir önceki veriden daha büyük olduğu görülmüştür.

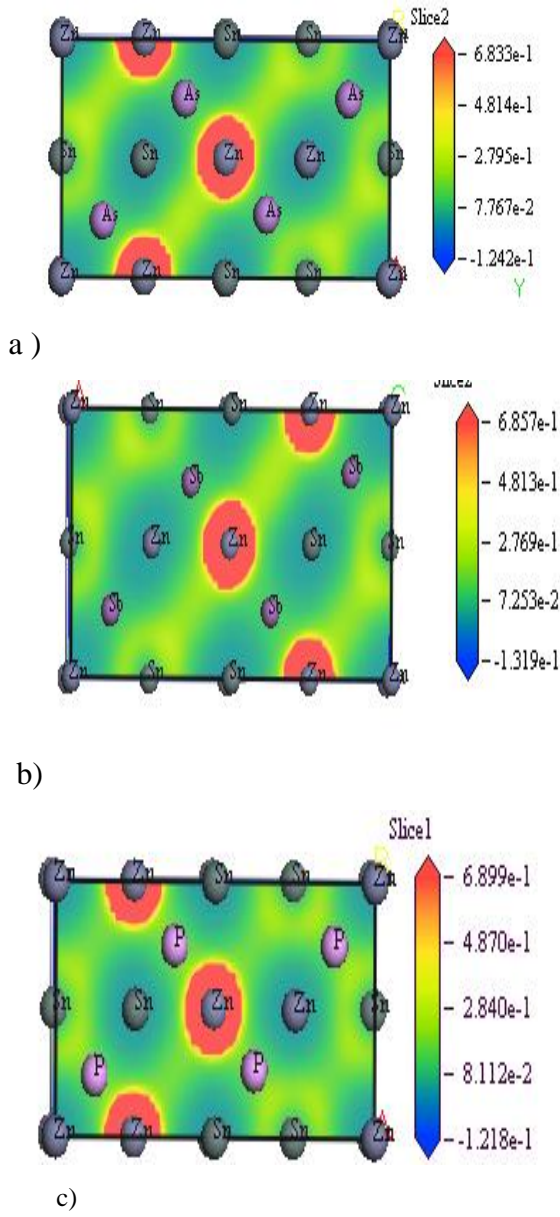
5.2.2. Elektron yoğunluk haritaları

Elektron yoğunluk haritaları ve Mulliken bağ popülasyonları bir kristaldeki atomik bağlanmayı (kovalent/iyonik/metalik) tarif etmek için kullanılabilir [110]. Bu çalışmada tüm bileşikler için elektron yük yoğunluk haritalarında, elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeler kırmızı renk ile, yoğunluğunun az olduğu bölgeler mavi renk ile gösterilmiştir. 0GPa basınçta elde edilen haritalar Şekil 5.23, 5.24 ve 5.25'de gösterilmiştir.



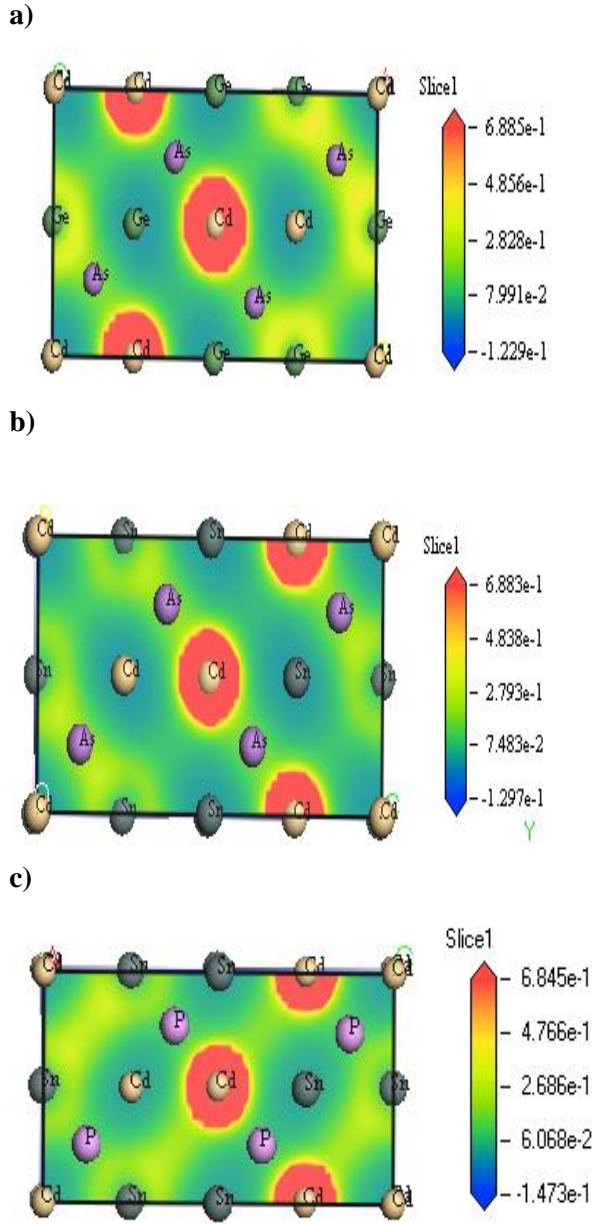
Şekil 5. 23. a) CuAlS₂ b) CuAlTe₂ ve c) CuAlSe₂ bileşiklerinin (100) düzleminde elektron yoğunluk haritaları

Şekil 5.23'deki (100) düzlemindeki bileşiklerin elektron dağılım haritaları yorumlandığında; a'da Cu-S b'de Cu-Se ve c'de Cu-Te atomları arasındaki bağlanmanın iyonik, a'da Al-S, b'de Al-Se ve c'de Al-Te arasındaki bağlanmanın kovalent olduğu görülmüştür.



Şekil 5.24. a) ZnSnAs_2 b) ZnSnSb_2 ve c) ZnSnP_2 bileşiklerinin (100) düzleminde elektron yoğunluk haritaları

Şekil 5.24.'deki (100) düzlemindeki bileşiklerin elektron dağılım haritaları yorumlanırsa, a'da Zn-As b)'de Zn-Sb ve c)'de Zn-P atomları arasındaki bağlanmanın iyonik, a'da Sn-As, b'de Sb-Sn ve c'de Sn-P arasındaki bağlanmanın kovalent olduğu görülmüştür.



Şekil 5.25. a) CdSnAs_2 b) CdGeAs_2 ve c) CdSnP_2 bileşiklerinin (100) düzleminde elektron yoğunluk haritaları

Şekil 5.25'deki (100) düzlemindeki bileşiklerin elektron dağılım haritaları yorumlandığında, a'da Cd-As b'de Cd-Ge ve c'de Cd-P atomları arasındaki bağlanmanın iyonik, a'da Sn-As, b'de Ge-As ve c'de Sn-P arasındaki bağlanmanın kovalent olduğu görülmüştür.

5.2.3. Mulliken popülasyonu

Mulliken popülasyonu (p) bir kristaldeki bağların kovalent/iyonik/metalik mizacını belirlemede kullanılır [152]. Popülasyonun pozitif değerleri atomlar arasındaki bağlanmayı ve negatif değerleri ise bir bağın oluşmadığını gösterir. Popülasyonun değerinin pozitif yönde artması bağın kovalentliğindeki artmayı, sıfıra doğru yaklaşması iyonikliğindeki artmayı gösterir [153]. Aynı zamanda doğada en sert malzeme olarak bilinen Elmasın (zinc-blende yapıda) Mulliken popülasyonun değeride çoğu malzemeden büyüktür ve 0.75'dir [154]. Dolayısıyla sert malzemelerinin p değerleride yüksektir [155]. Çalışmadaki tüm bileşikler için Mulliken popülasyon analizi ilk ilkeler hesaplamalarıyla CASTEP kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.8, 5.9 ve 5.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.8. a) CuAlS_2 b) CuAlTe_2 ve c) CuAlSe_2 bileşiklerinin farklı basınçlarda 0K sıcaklıkta P(GPa) bağ uzunlukları $d(\text{Å}^0)$ ve Mulliken popülasyon (p) değerleri

a)

P	CuAlS_2	p	d
0	Al- S	0,62	2,1955 2,29 ⁰
	S – Cu	0,28	2,2489 2,29 ⁰
10	Al- S	0,62	2,1955
	S – Cu	0,28	2,2489
20	Al- S	0,63	2,1558
	S – Cu	0,28	2,1954
30	Al- S	0,64	2,1239
	S – Cu	0,28	2,1545
40	Al- S	0,65	2,0969
	S – Cu	0,27	2,1209
50	Al- S	0,65	2,0740
	S – Cu	0,26	2,0926
60	Al- S	0,66	2,0537
	S – Cu	0,26	2,0682
70	Al- S	0,67	2,0357
	S – Cu	0,25	2,0465
80	Al- S	0,67	2,0332
	S – Cu	0,20	2,0366

b)

P	CuAlTe_2	p	d
0	Cu –Te	0,42	2,5723 2,60 ⁰
	Al –Te	0,66	2,6181 2,56 ⁰
10	Cu –Te	0,39	2,4583
	Al –Te	0,72	2,5203
20	Cu –Te	0,36	2,3881
	Al –Te	0,77	2,4572
30	Cu –Te	0,32	2,3363
	Al –Te	0,80	2,4100
40	Cu –Te	0,29	2,2947
	Al –Te	0,82	2,3721
50	Cu –Te	0,25	2,2599
	Al –Te	0,84	2,3397
60	Cu –Te	0,25	2,2599
	Al –Te	0,84	2,3397
70	Cu –Te	0,18	2,2029
	Al –Te	0,88	2,2879
80	Cu –Te	0,15	2,1787
	Al –Te	0,90	2,2663

Çizelge 5.8. (Devam) a) CuAlS_2 b) CuAlTe_2 ve c) CuAlSe_2 bileşiklerinin farklı basınçlarda 0K sıcaklıkta P(GPa) bağ uzunlukları $d(\text{Å}^0)$ ve Mulliken popülasyon (p) değerleri

c)

P	CuAlSe_2	p	d
0	Al-Se	0,54	2,3960
	Cu-Se	0,32	2,42 ^a 2,40 ⁰
10	Al-Se	0,57	2,32267
	Cu-Se	0,29	2,33876
20	Al-Se	0,59	2,7089
	Cu-Se	0,26	2,7853
30	Al-Se	0,6	2,3178
	Cu-Se	0,23	2,23344
40	Al-Se	0,62	2,19937
	Cu-Se	0,2	2,19926
50	Al-Se	0,63	2,17002
	Cu-Se	0,18	2,17050
60	Al-Se	0,63	2,14196
	Cu-Se	0,16	2,14671
70	Al-Se	0,64	2,125546
	Cu-Se	0,13	2,11909
80	Al-Se	0,65	2,10678
	Cu-Se	0,11	2,09887

^aTeori[2] ⁰Teori[156]

Çizelge 5.8. (a-c)'deki bileşikleri için elde edilen bulgularının irdelenmesi;

a) CuAlS_2 bileşiği için Cu-S Mulliken popülasyon değerlerinin basınç artışıyla azaldığı dolayısıyla bu atomlar arasındaki bağların iyonikliğin arttığı kovalentliğinin azaldığı görüldü. Al-S atomları için ise Mulliken popülasyon değerlerinin basınç artışıyla birlikte arttığı görülmüştür. Buradan Al-S atomları arasındaki bağların kovalentliğinin arttığı ve iyonikliğin azaldığı sonucunu çıkartabiliriz. Cu-S ve Al-S atomlarının bağ uzunluklarının basınç artışına karşı azalması hesaplanmıştır.

b) CuAlTe_2 bileşiği için Cu-Te Mulliken popülasyon değerlerinin basınç artışıyla azaldığı dolayısıyla bu atomlar arasındaki bağların iyonikliğin arttığı kovalentliğinin azaldığı görüldü. Al-Te atomları için ise Mulliken popülasyon değerlerinin basınç artışıyla birlikte arttığı görülmüştür. Buradan Al-Te atomları

arasındaki bağların kovalentliğinin arttığı ve iyonikliğin azaldığı sonucunu çıkartabiliriz. Cu-Te ve Al-Te atomlarının bağ uzunluklarının basınç artışına karşı azalması belirlenmiştir.

c) CuAlSe₂ bileşiği için, Cu-Se Mulliken popülasyon değerlerinin basınç artışıyla azaldığı dolayısıyla bu atomlar arasındaki bağların iyonikliğin arttığı kovalentliğinin azaldığı görüldü. Al-Se atomları için ise Mulliken popülasyon değerlerinin basınç artışıyla birlikte arttığı görülmüştür. Buradan Al-Se atomları arasındaki bağların kovalentliğinin arttığı ve iyonikliğin azaldığı sonucunu çıkartabiliriz. Cu-Se ve Al-Se atomlarının bağ uzunluklarının basınç artışına karşı azalması hesaplanmıştır.

Çizelge 5.9. a) ZnSnP₂ b) ZnSnAs₂ ve c) ZnSnSb₂ bileşiklerinin farklı basınçlarda ve 0K sıcaklıkta P(GPa) bağ uzunlukları d(A⁰) ve Mulliken popülasyon (p) değerleri

a)

P	ZnSnP ₂	p	d
0	Zn-P	0,52	2,4022 2,416 ⁰
	Sn-P	0,65	2,4746 2,485 ⁰
10	Zn-P	0,55	2,3083
	Sn-P	0,68	2,4048
20	Zn-P	0,57	2,2455
	Sn-P	0,7	2,3552
30	Zn-P	0,59	2,1978
	Sn-P	0,72	2,3165
40	Zn-P	0,60	2,1594
	Sn-P	0,74	2,2847
50	Zn-P	0,61	2,1265
	Sn-P	0,75	2,5882
60	Zn-P	0,62	2,0986
	Sn-P	0,76	2,2344
70	Zn-P	0,62	2,0735
	Sn-P	0,77	2,2139
80	Zn-P	0,62	2,0515
	Sn-P	0,78	2,1958

b)

P	ZnSnAs ₂	p	d
0	Zn-As	0,12	2,4827 2,508
	As-Sn	0,69	2,5734 2,557 ⁰
10	Zn-As	0,08	2,3739
	As-Sn	0,65	2,4874
20	Zn-As	0,07	2,3041
	As-Sn	0,62	2,4313
30	Zn-As	0,07	2,2545
	As-Sn	0,62	2,3873
40	Zn-As	0,06	2,1337
	As-Sn	0,65	2,3526
50	Zn-As	0,04	2,1796
	As-Sn	0,67	2,3233
60	Zn-As	0,00	2,1020
	As-Sn	0,6	2,2980
70	Zn-As	-0,04	2,1246
	As-Sn	0,70	2,2756
80	Zn-As	-0,08	2,1020
	As-Sn	0,70	2,2550

Çizelge 5.9. (Devam) a) $ZnSnP_2$ b) $ZnSnAs_2$ ve c) $ZnSnSb_2$ bileşiklerinin farklı basınçlarda ve 0K sıcaklıkta P(GPa) bağ uzunlukları d(A⁰) ve Mulliken popülasyon (p) değerleri

c)

P	ZnSnSb ₂	p	d
0	Zn-Sb	0,41	2,6111
	Sn-Sb	0,82	2,7485
10	Zn-Sb	0,32	2,4777
	Sn-Sb	0,89	2,6480
20	Zn-Sb	0,28	2,3931
	Sn-Sb	0,90	2,5845
30	Zn-Sb	0,27	2,3261
	Sn-Sb	0,90	2,5389
40	Zn-Sb	0,27	2,2675
	Sn-Sb	0,90	2,5035
50	Zn-Sb	0,29	2,2408
	Sn-Sb	0,94	2,4451
60	Zn-Sb	0,37	2,1633
	Sn-Sb	0,85	2,4538
70	Zn-Sb	0,03	2,4210
	Zn-Sn	1,43	2,5776
	Sb-Sb	1,34	2,6018
	Sn-Sb	0,75	2,6625
80	Zn-Sb	-0,08	2,3966
	Zn-Sn	1,56	2,5552
	Sb-Sb	1,49	2,5796
	Sn-Sb	0,72	2,6382

^aTeori[2] ⁰Teori[156]

Çizelge 5.9. (a-c)'deki bileşikleri için elde edilen bulgularının irdelenmesi;

a) $ZnSnP_2$ bileşiği için, Zn-P ve Sn-As atomlarının p değerlerinde basınç arttıkça artma tespit edilmiştir. Zn-P atomları arasındaki bağlanma (iyonik/kovalent) karışık bağlanma olarak hesaplanmıştır. Sn-P ise Mulliken popülasyon değerlerinin basınç artışıyla birlikte arttığı görülmüştür. Buradan Sn-P atomları arasındaki bağların kovalentliğinin arttığı ve iyonikliğin azaldığı sonucunu çıkartabiliriz. Zn-P ve Sn-P atomlarının bağ uzunluklarının basınç arttıkça azaldığı görülmüştür (50GPa basınçta Sn-P bağ uzunlunuğu hariç).

b) $ZnSnAs_2$ bileşiği incelendiğinde Zn-As ve Sn-As atomları için p değerlerinin basınçla arttığı görüldü. Ancak 70GPa ve 80GPa basınçta Zn-As atomları için bağ oluşmadığı belirlendi. Zn-As ve Sn-As atomları arasındaki bağlar sırasıyla iyonik ve

kovalent karakterdedir. Zn-As ve Sn-As atomlarının bağ uzunluklarının basınç arttıkça azaldığı görülmüştür.

c) $ZnSnSb_2$ bileşiği için; Zn-Sb Mulliken popülasyon değerlerinin basınç artışıyla azaldığı dolayısıyla bu atomlar arasındaki bağların iyonikliğinin arttığı kovalentliğinin azaldığı görüldü. Sb-Sn atomları için ise Mulliken popülasyon değerleri basınç artışıyla birlikte arttığı görülmüştür. Buradan Sb-Sn atomları arasındaki bağların kovalentliğinin arttığı ve iyonikliğinin azaldığı sonucunu çıkartabiliriz. 70GPa basınçta Sb-Sn atomları arasında bağ oluşmaz. Sb-Sb atomlarının 60, 70 ve 80GPa basınçlarında bağ uzunluğu ve p değerleri belirlenmiştir. Sb-Sb atomlarının atomlarının bağlanması iyonik olarak belirlenmiştir.

Çizelge 5.10. a) $CdSnP_2$ b) $CdGeAs_2$ ve c) $CdSnAs_2$ bileşiklerinin farklı basınçlarda ve 0K sıcaklıkta P(GPa) bağ uzunlukları $d(A^0)$ ve Mulliken popülasyon (p) değerleri

a)

P	$CdSnP_2$	P	d
0	P-Sn	0,63	2,4657
			2,494 ^a
			2,486 ^a
	P-Cd	0,48	2,5630
			2,577 ^a
			2,588 ^o
5	P-Sn	0,65	2,4230
	P-Cd	0,49	2,5056
10	P-Sn	0,67	2,3881
	P-Cd	0,49	2,4624
15	P-Sn	0,69	2,3605
	P-Cd	0,50	2,4266
20	P-Sn	0,70	2,3366
	P-Cd	0,50	2,3963
25	P-Sn	0,72	2,3141
	P-Cd	0,51	2,3714
30	P-Sn	0,73	2,2950
	P-Cd	0,51	2,3488
40	P-Sn	0,74	2,2631
	P-Cd	0,51	2,3083
50	P-Sn	0,75	2,2523
	P-Cd	0,53	2,2553

b)

P	$CdGeAs_2$	P	d
0	Ge-As	0,50	2,3666
			2,631 ^a
	As-Cd	0,34	2,421 ^o
			2,429
5	Ge-As	0,45	2,3203
	As-Cd	0,31	2,5748
10	Ge-As	0,40	2,2835
	As-Cd	0,29	2,5339
15	Ge-As	0,36	2,2539
	As-Cd	0,28	2,5011
20	Ge-As	0,44	2,2267
	As-Cd	0,32	2,4988
25	Ge-As	0,17	2,1454
	As-Cd	0,28	2,3349
30	Ge-As	0,28	2,1981
	As-Cd	0,29	2,4431
40	Ge-As	0,13	2,1465
	As-Cd	0,30	2,3767
50	Ge-As	0,17	2,1454
	As-Cd	0,28	2,3349

Çizelge 5.10.(Devam) a) CdSnP₂ b) CdGeAs₂ ve c) CdSnAs₂ bileşiklerinin farklı basınçlarda ve 0K sıcaklıkta P(GPa) bağ uzunlukları d(A⁰) ve Mulliken popülasyon (p) değerleri

P	CdSnAs ₂	P	d
0	As-Sn	0,64	2,5631
			2,580 ^a
			2,572 ^o
	As-Cd	0,31	2,6344
			2,659a
			2,670 ^o
5	As-Sn	0,65	2,5102
	As-Cd	0,23	2,5712
10	As-Sn	0,65	2,4697
	As-Cd	0,25	2,5238
15	As-Sn	0,63	2,4437
	As-Cd	0,23	2,4856
20	As-Sn	0,62	2,4102
	As-Cd	0,21	2,4537
30	As-Cd	0,32	2,6234
	As-Sn	0,22	2,6396
40	As-Cd	0,64	2,5631
	As-Sn	0,31	2,6344
50	As-Cd	0,39	2,3539
	As-Sn	0,8	2,3363

c)

^aTeori[2] ^oTeori[156]

Çizelge.5.10.(a-c)'deki bileşikleri için elde edilen bulgularının irdelenmesi;

- a) CdSnP₂ bileşiği için; Cd-P Mulliken popülasyon değerlerinin basınç artışıyla azaldığı dolayısıyla bu atomlar arasındaki bağların iyonikliğinin arttığı kovalentliğinin azaldığı görüldü. Sn-P atomları için ise Mulliken popülasyon değerlerinin basınç artışıyla birlikte arttığı görülmüştür. Buradan Sn-P atomları arasındaki bağların kovalentliğinin arttığı ve iyonikliğin azaldığı sonucunu çıkartabiliriz. Cd-P ve Sn-P atomlarının bağ uzunluklarının basınç artışına karşı azalması hesaplanmıştır.
- b) CdGeAs₂ için; Cd-Ge, Mulliken popülasyon değerlerinin basınç artışıyla azaldığı dolayısıyla bu atomlar arasındaki bağların iyonikliğinin arttığı kovalentliğinin azaldığı görüldü. Ge-As atomları için ise Mulliken popülasyon değerlerinin basınç artışıyla birlikte arttığı görülmüştür. Buradan Ge-As

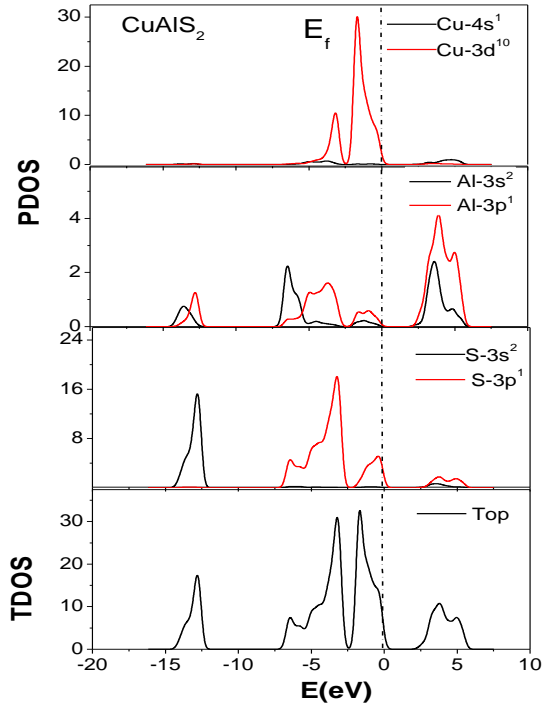
atomları arasındaki bağların kovalentliğinin arttığı ve iyonikliğinin azaldığı sonucunu çıkartabiliriz. Cd-Ge ve Cd-Ge atomlarının bağ uzunluklarının basınç artışına karşı azalması hesaplanmıştır.

- c) CdSnAs_2 için; Cd-As Mulliken popülasyon değerlerinin basınç artışıyla azaldığı dolayısıyla bu atomlar arasındaki bağların iyonikliğinin arttığı kovalentliğinin azaldığı görüldü. Sn-As atomları için ise Mulliken popülasyon değerlerinin basınç artışıyla birlikte arttığı görülmüştür. Buradan Sn -As atomları arasındaki bağların kovalentliğinin arttığı ve iyonikliğinin azaldığı sonucunu çıkartabiliriz. Cd-As ve Sn-As atomlarının bağ uzunluklarında basınç artışına karşı azalma hesaplanmıştır.

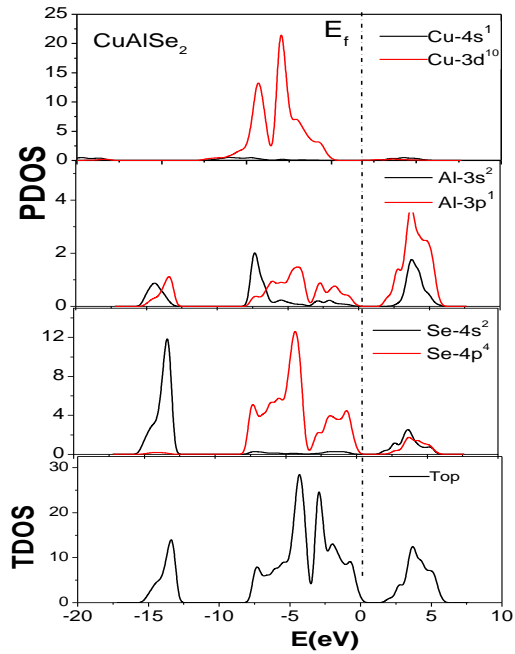
Bileşiklerin bağlanma şeklini (kovalent/iyonik) araştırmak için yapılan Mulliken popülasyon analizi ve yük yoğunluk haritalarının uyumlu olduğu görülmüştür.

5.2.4. Toplam ve kısmi durum yoğunluğu

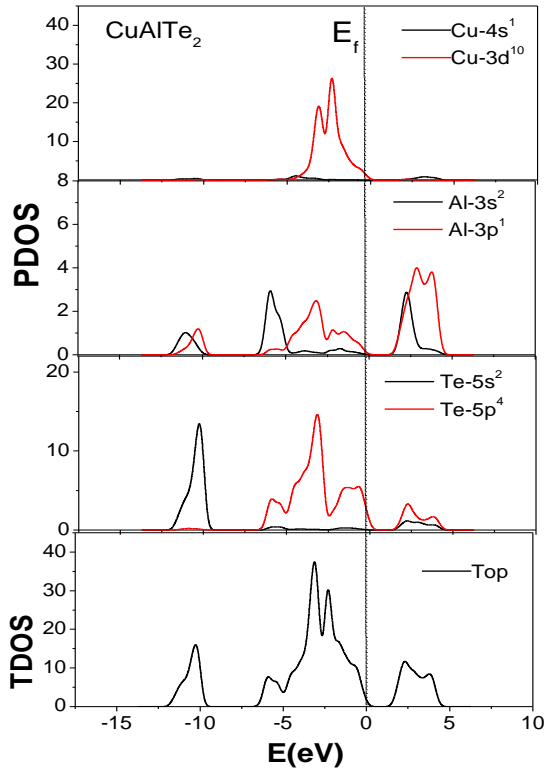
Toplam durum yoğunluğu (TDOS) ve kısmi durum yoğunluğu (PDOS) grafiklerinden orbitallerin hibritleşmesini, açısal momentumdaki değişimi ve bileşiğin karakterini tanımlarız. Eğer iki orbital arasında hibritleşme varsa, enerjisi fazladır ve bu iki orbital arasında bağ kovalentir demektir. 0GPa basınçta ve 0K sıcaklıktaki TDOS ve PDOS grafiklerinde Fermi enerjisinin 0eV'da kesikli çizgi ile gösterilmiştir.



Şekil 5.26. CuAlS₂ bileşiğinin BCT yapıda toplam ve kısmi durum yoğunluğu (TDOS ve PDOS)



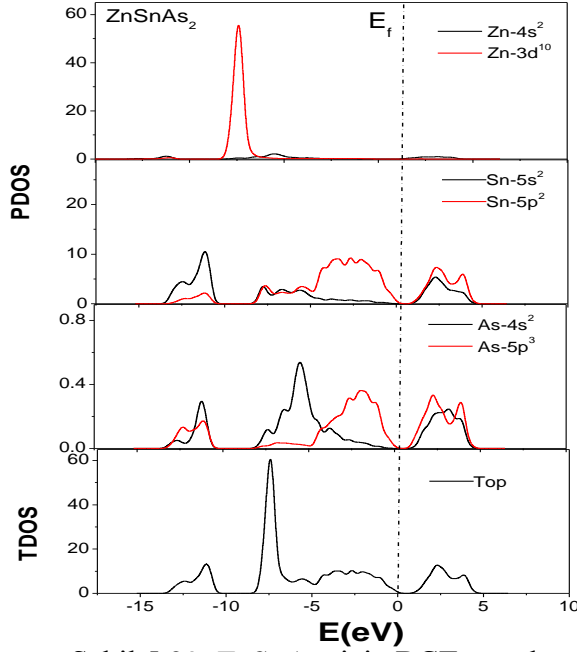
Şekil 5.27. CuAlSe₂ bileşiğinin BCT yapıda toplam ve kısmi durum yoğunluğu (TDOS ve PDOS)



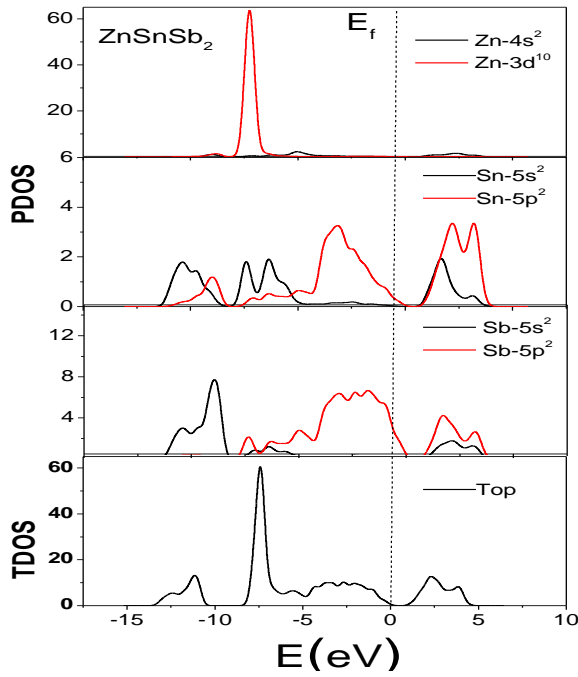
Şekil 5.28. CuAlTe_2 bileşiğinin BCT yapıda toplam ve kısmi durum yoğunluğu (TDOS ve PDOS)

0GPa basınçta Şekil 5.26, 5.27 ve 5.28'de verilen grafikler incelendiğinde, bileşiklerinin birinci maksimum valans bandı Cu-d orbitalleridir. Valans bandında S-p ve S-s, Se-p ve Se-s; Te-p ve Te-s orbitalleri, Al-p ve Al-s orbitallerine göre daha fazla enerjiye sahip oldukları belirlenmiştir. Al-3s/3p orbitalleri arasındaki hibritleşme (X=S) için -5.55eV , (X=Se) için -6.38eV ve (X=Te) için, -5eV civarlarında etkindir. Aynı bileşiklerin iletkenlik bantlarında Al-p ve Al-s orbitalleri 2.3eV civarında daha etkindir. Cu-s orbitalinden gelen katkı çok azdır. Orbitaler arasında görülen hibritleşmeler (X=S) için, 3.18eV , (X=Se) için, 3.59eV ve (X=Te) için, 1.62eV civarlarındadır. X= S, Se ve Te için, fermi seviyesindeki durum yoğunluğundan, iletimi sırasıyla S, Se ve Te elektronları ile sağlandığı belirlenmiştir. Band yapıları ve durum yoğunlukları birlikte incelendiğinde, bütün materyallerin yarıiletken bileşikler olduğu görüldü. Bileşiklerinin Cu-S, Cu-Se ve Cu-Te,

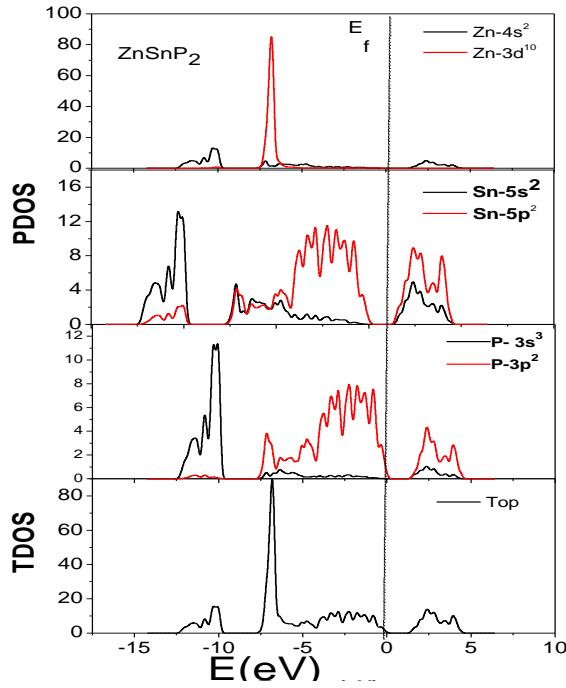
atomlarının -10eV civarında iyonik olarak bağlandığı ve Cu-Al atomlarının 3.2eV civarında kovalent olarak bağlandığı belirlenmiştir.



Şekil 5.29. ZnSnAs₂ için BCT yapıda toplam ve kısmi durum yoğunluğu (TDOS ve PDOS)



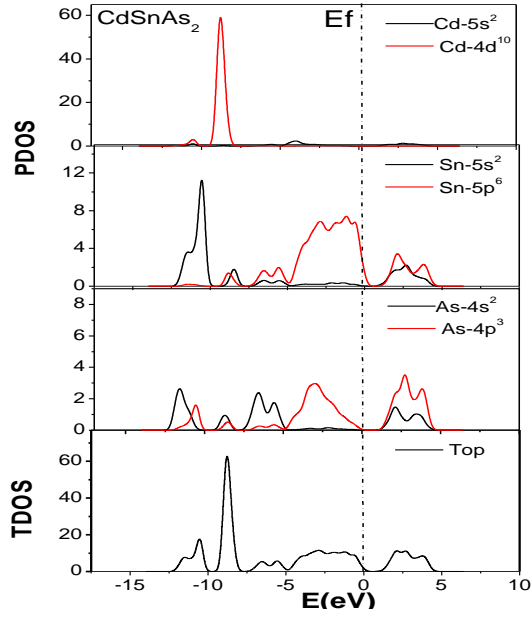
Şekil 5.30. ZnSnSb₂ bileşiğinin BCT yapıda toplam ve kısmi durum yoğunluğu (TDOS ve PDOS)



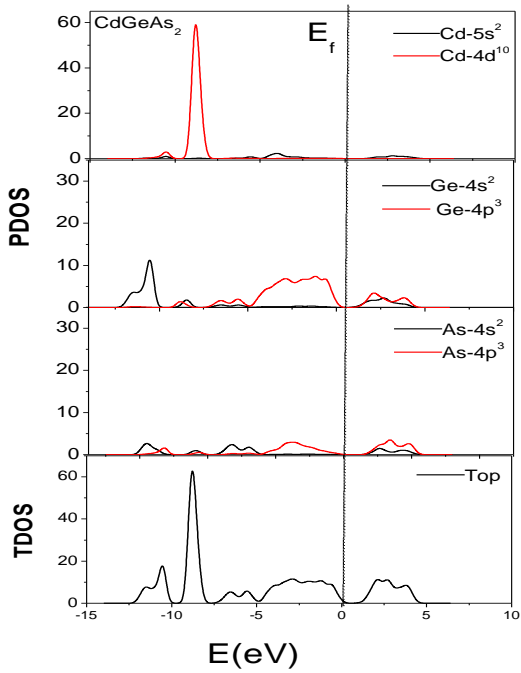
Şekil 5.31. ZnSnP₂ bileşiğinin BCT yapıda toplam ve kısmi durum yoğunluğu (TDOS ve PDOS)

0GPa basınçta Şekil 5.29, 5.30 ve 5.31 verilen grafikler incelendiğinde, bileşiklerinin birinci maksimum valans bandı Zn-d orbitalleridir. (X=As) için, ikinci maksimum valans bandı Sn-p ve Sn-s orbitalleridir. (X=Sb) için, ikinci maksimum valans bandı Sb-p ve Sb-s' dir. (X=P) için, ikinci maksimum valans bandı Sn-p ve Sn-s'dır. İletkenlik bandında maksimum orbitalleri, (X=As) için, Sn-p ve Sn-s orbitalleri, (X=Sb) için, Sb-p ve Sn-s orbitalleri, (X=P) için, Sn-p ve Sn-s orbitalleridir. Hibritleşme üç bileşik içinde Sn-p ve Sn-s orbitalleri arasında sırasıyla 0.9, 0.86 ve 1.53 eV civarlarında etkindir. X=As, Sb ve P için, fermi seviyesindeki durum yoğunluğundan, iletimin sırasıyla As, Sb ve P elektronları ile sağlandığı belirlenmiştir.

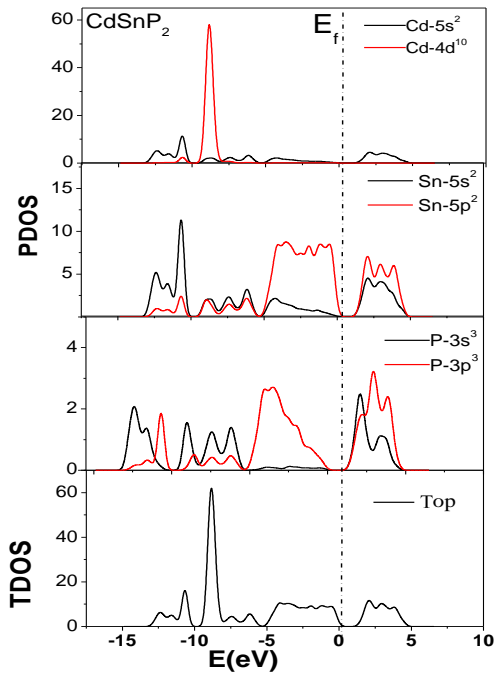
Zn-As, Zn-P ve Zn-Sb atomlarının, iyonik bağlanmasının -9eV civarında etkili olduğu ve Sn-Sb, Sn-As ve Sn-P atomları arasında kovalent bağlanma -6eV ve 2.2eV civarındadır.



Şekil 5.32. CdSnAs₂ bileşiğinin BCT yapıda toplam ve kısmi yoğunluk fonksiyonları (TDOS ve PDOS)



Şekil 5.33. CdGeAs₂ bileşiğinin BCT yapıda toplam ve kısmi durum yoğunluğu (TDOS ve PDOS)



Şekil 5.34. CdSnP₂ bileşiğinin BCT yapıda toplam ve kısmi durum yoğunluğu (TDOS ve PDOS)

0GPa basınçta Şekil 5.32, 5.33 ve 5.34 verilen grafikler incelendiğinde, bileşiklerinin birinci maksimum valans bandı Cd-d orbitalleri etkindir. (X=As) için ikinci maksimum valans bandındaki orbitalleri Sn-s ve As-s 'dir. (X=P) için ikinci maksimum valans bandındaki orbitaller Sn- s ve As-s 'dir.

Bileşiklerinin iletkenlik bandında maksimum orbitali (X= As) için As-s , (X= P) için Sn-s, Sn-p'dir. As-s ve As-p orbitalleri arasında hibritleşme 1.62 eV civarındadır. (X=P) için Sn-s ve Sn-p, P-p ve P-s orbitalleri arasında hibritleşme 1.13 eV civarındadır. CdGeAs₂ için ikinci maksimum valans bandının orbitalleri Ge-s ve As-s civarındadır. İletkenlik bandının maksimum orbitali Ge-p'dir. Ge-s ve Ge-p orbitalleri arasında hibritleşme 1.63eV civarındadır.

X= As, P için, fermi seviyesindeki durum yoğunluğundan, iletimin Sn elektronları ile sağlandığı görülmektedir. CdGeAs₂ için fermi seviyesindeki durum yoğunluğundan iletimin Ge elektronları ile sağlandığı görülmektedir. Cd-As, Cd-P, Cd -Sb ve Ge-As, atomlarının iyonik bağlanmanın -9.75eV civarında etkili olduğu ve Sn-As ve

Sn-P atomları arasında kovalent bağlanma 5.7eV ve 2.3eV civarındadır. Elde edilen bulguların çalışılan tüm bileşikler için Mulliken popülasyon analizi ve elektron yük yoğunluğu haritaları ile uyumlu olduğu görüldü.

5.3. Mekanik Özellikler

5.3.1 Elastik sabitleri

Madde içerisindeki esnek dalgaların yayılmasında basınç etkisinin araştırılması, atomlar arası kuvvetlerin, mekanik kararlılığın, faz geçiş mekanizması ve malzeme dayanıklılığı gibi birçok özelliğin anlaşılmasında önemli olmaktadır. Buna karşın, günümüzde katıların yüksek basınç altında elastik davranışlara ait deneysel veriler oldukça sınırlı ve yetersiz kalmaktadır. Ultrasonik ölçümler genellikle birkaç GPa kadar yapılabilmektedir. Son yıllarda “Diamond anvil-cell” ve “Brillouin spektroskopisi” deneyleri ile çok daha yüksek (25GPa ve üzeri) basınç altında esneklik özellikleri incelenebilmektedir. Özellikle deneysel değerlerin bulunmadığı veya karşılaştırılması gerektiği durumlarda güvenilir yöntemler ile elde edilen teorik sonuçlar oldukça önemli olmaktadır. Elastik sabitlerin hesabı için literatürde “hacmini koruyan” (volume-conserving) diye bilinen yöntem kullanıldı. Yöntemde uygulanan deformasyon ve strain (zorlanma) matrisleri ile kristalin birim hücrenin hacmi korunmaktadır. Uygulanan deformasyon %1-2 civarındadır. Elastik sabitleri yardımıyla bileşiklerin mekanik kararlılıkları araştırıldı ve bütün bileşiklerin mekanik kararlı oldukları görüldü. Ayrıca, bütün bileşikler için G/B oranlarının 0.571 kritik değerinden [152] daha düşük olduğu, yani, bu bileşiklerin kırılğan olarak karakterize edilebilecekleri sonucuna varıldı. C_{11} , C_{22} ve C_{33} elastik sabitleri, lineer sıkıştırmaya sırasıyla a-b-c- yönlerindeki direnci gösterir. $CuAlS_2$ için C_{33} değeri, C_{11} ve C_{22} değerlerinden daha yüksektir yani c eksenini daha az sıkışabilir. $CuAlS_2$ nispeten yüksek C_{44} değerine sahiptir bu (100) düzlemindeki kayma bozulmasına (shear distortion) direnci gösterir. En yüksek C_{44} ve C_{66} değerine $CuAlS_2$ bileşiği sahiptir. C_{44} ve C_{66} değerleri sırasıyla (100), (010), (001), düzleminlerdeki kayma bozulmalarına direnç gösterir [150].

Çizelge 5.11'e göre CuAlS_2 için elastik sabitleri diğer teorik çalışmaya göre %2-%12 arasında daha küçüktür. CuAlSe_2 için elastik sabitleri diğer teorik çalışmalara göre %2,3-%13 arasında daha küçüktür. CuAlTe_2 için elastik sabitleri diğer teorik çalışmaya göre genelde %3-%28 arasında daha büyüktür. Çizelge 5.11'deki araştırılan bileşiklerin elastik sabitlerinin Born kararlılık şartlarını genelde sağladığı görülmüştür. CuAlSe_2 bileşiği için, kararlılık şartlarının B1 yapı için sağlanmadığı görülmüştür.

Çizelge 5.11.0K sıcaklıkta ve 0GPa basınçta CuAlX_2 (X=S, Se,Te) için hesaplanan elastik sabitleri C_{ij} , G izotropik shear(kayma) modülü, bulk modülü B(GPa), Young modülü E(GPa), Zener anizotropi faktörü A ve Poisson oranı ν değerleri ve diğer teorik çalışmalar

Materyal	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	E	A	G/B	ν
CuAlS_2 BCT	117,43 133,0 ^b	73,47 80,76 ^b	76,35 84,55 ^b	117,38 135,06 ^b	50,30 56,54 ^b	47,60 53,76 ^b	92,95 106,9a	2,28	0,39	0,326 0,321 ^a
B1	22,17	88,35			-125,40		-18			0,54
CuAlSe_2 BCT	97,44 102,91 ^b 102,9 ^a	58,91 60,92 ^b 63,4 ^a	61,10 62,73 ^b 65,7 ^a	93,74 104,5 ^a 106,07 ^b	43,27 42,8 ^a 46,058 ^b	41,70 41,5 ^a 42,93 ^b	79,32 86,29 ^a	2,24	0,41	0,317 0,310 ^a
B1	45,23	98,59			-15,64		-89,93			0,68
CuAlTe_2 BCT	81,11 81,10 ^a	46,21 44,74 ^a	76,98 45,10 ^a	79,05 87,76 ^a	37,31 39,32 ^a	36,58 36,13 ^a	70,12 74,43 ^a	2,13	0,46	0,298 0,284 ^a
B1	69,912	65,10			2,86		7,12			0,48

^aTeori[123] ^bTeori[24]

Çizelge 5.12. 0K sıcaklıkta ve 0GPa basınçta $ZnSnX_2$ (X=As, P, Sb) için hesaplanan elastik sabitleri C_{ij} , G izotropik shear(kayma) modülü, bulk modülü B, Young modülü E(GPa), Zener anizotropi faktörü A ve Poisson oranı ν değerleri ve diğer teorik çalışmalar

Materyal	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	E	A	G/B	ν
ZnSnAs ₂ BCT	90,92	40,89	42,59	90,72	46,56	37,30	86,25 97,7 ^a	1,86	0,59	0,253
B1	73,05	156,7			38,37		209	-0,92	0,66	0,22
ZnSnSb ₂ BCT	80,81	36,89	35,28	76,57	34,38	39,75	73,99	1,56	0,58	0,254
B1	82,14	39,66			-14,09		56,31			0,32
ZnSnP ₂ BCT	110,2 69 ^b	53,18 69 ^b	50,77 17 ^b	106,98 17 ^b	47,29 52 ^b	49,65 52 ^b	99,29	1,65	0,556	0,265
B1	169,3	88,90			19,51					

^aTeori[2] ^bTeori [149].

Çizelge 5.13'deki araştırılan bileşiklerin tetragonalik kararlılık şartlarını genelde sağladığı görülmüştür. ZnSnSb₂ bileşiği için, kararlılık şartları B1 yapı için sağlamamaktadır. Çizelge 5.12'e göre ZnSnP₂ için elastik sabitleri diğer çalışmalara göre %12-%120 arasında daha büyüktür.

Çizelge 5.13.0K sıcaklıkta ve 0GPa basınçta $CdSnX_2$ (X=As,P), $CdGeAs_2$ için hesaplanan elastik sabitleri C_{ij} , G izotropik shear(kayma) modülü, bulk modülü B, Young modülü E(GPa), Zener anizotropi faktörü A ve Poisson oranı ν değerleri ve diğer teorik çalışmalar

Materyal	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	E	A	G/B	ν
CdSnAs ₂ BCT	87,94	48,51	50,77	83,24	33,95	30,20	68,22	1,72	0,419	0,31
B1	48,63	86,48			48,63		-62,07			0,64
CdGeAs ₂ BCT	105,42 94,4 ^d 68 85 ^f	51,71 59,6 ^d 47 ^e 41 ^f	54,99 59,7 ^d 52 ^e 44 ^f	88,04 83,4 ^d 54 ^e 67 ^f	46,47 42,1 ^d 13 ^e 32 ^f	44,73 40,8 ^d 11 ^e 35 ^f	73,99	1,56	0,585	0,25
B1	114,3	62,81			23,91		69,83			0,35
CdSnP ₂ BCT	103,03 66 ^b	56,25 45 ^b	58,38 43 ^b	96,83 60 ^b	44,47 18 ^b	44,24 17 ^b	88,43	1,73	0,498	0,28
B1	73,91	85,71			11,96		-18,13			0,53

^bTeori[157] ^dDeney[158] (290K) ^eTeori[159] ^fTeori[160]

Çizelge 5.13'deki araştırılan bileşiklerin tetragonalik kararlılık şartlarını genelde sağladığı görülmüştür. CdSnAs₂ ve CdSnP₂ bileşikler için, kararlılık şartları BCT yapı için sağlanırken, B1 yapı için sağlamamaktadır. CdSnP₂ elastik sabitleri diğer teorik çalışmalara göre %12-%120 arasında daha büyüktür. CdGeAs₂ elastik sabitleri

diğer deneysel çalışmaya göre %9 daha büyüktür. CdGeAs₂ elastik sabitleri diğer deneysel çalışmaya göre %6-%40 daha büyüktür. Çizelge 5.11, 5.12 ve 5.1'deki araştırılan tüm bileşiklerin Poisson oranının verilerinden bağ kuvvetlerinin karakteri hakkında bilgi edinebiliriz. Bu bilgi elastik sabitlerinin her birinden elde edilen bilgiye kıyaslandığında daha fazladır. Atomlar arası kuvvetlerin merkezi olabilmesi için Poisson oranının alt limitin 0.25, üst limit değeride 0.5 olmalıdır [49]. Çalışmamızdaki bileşiklerin atomlar arası kuvvetlerinin merkezi olduğu belirlenmiştir. B1 yapıda kararlılık şartlarını sağlamayan ZnSnAs₂ için Poisson oranı 0.25'in altındadır. Bu nedenle bu bileşik için atomlar arası kuvvetlerinin merkezi olmadığı belirlenmiştir Çizelge 5.11, 5.12 ve 5.13'deki araştırılan tüm bileşiklerin Young modülü (Stres'in ve strain'e oranı) bileşiklerin ne kadar esnek oldukları belirlemizi sağlayan parametredir. Çalışmamızdaki en sert bileşik olan ZnSnP₂'nin Young modülünün değerinin de en büyük olduğu, en yumuşak bileşik olan CuAlTe₂'nin Young modülünün değerinin de en küçük olduğu ve sertlik değerleriyle Young modülünün değerlerinin uyumlu olduğu belirlenmiştir.

İncelenen tüm bileşikler için elastik sabitlerinin basınçla değişimleri hesaplanmış ve Çizelge 5.14-5.22'de verilmiştir. Genel olarak tüm bileşikler için C₁₁, C₁₂, C₁₃ ve C₃₃ basınçla birlikte artma eğilimi varken, C₄₄ ve C₆₆ için basınçla azalma eğilimi vardır.

Çizelge 5.14. CuAlS₂ için, 0(K) sıcaklıkta ve farklı basınçlarda P(GPa) elastik sabitleri (GPa)

P	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆
0	117,43	73,47	76,35	117,38	50,30	47,60
10	158,20	121,13	123,60	157,48	43,49	45,45
20	195,11	164,33	166,95	194,55	36,16	36,77
30	227,38	206,23	210,95	257,84	29,96	26,94
40	265,77	251,55	251,48	254,76	24,55	20,87
50	294,99	289,30	292,81	285,35	6,29	0,80
60	318,33	328,66	329,29	320,94	-2,58	-1,92
70	352,82	367,11	371,30	344,96	-4,35	-22,50
80	374,52	404,15	405,32	371,53	-25,15	-26,05

Çizelge 5.15. CuAlTe₂ için, 0(K) sıcaklıkta ve farklı basınçlarda P(GPa) elastik sabitleri (GPa)

P	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆
0	81,11	46,21	46,98	79,05	37,31	36,58
10	124,69	92,44	93,51	121,74	39,74	34,01
20	159,74	134,09	135,62	157,07	31,40	29,41
30	195,76	172,86	174,04	186,44	24,69	24,69
40	223,93	208,51	211,49	208,59	18,79	8,28
50	247,62	246,56	248,08	243,39	-5,21	-4,37
60	268,27	281,90	282,28	278,65	-7,52	-5,48
70	293,12	314,64	315,92	296,28	-2,65	-19,14
80	321,69	348,24	349,49	321,06	-31,73	-27,63

Çizelge 5.16. CuAlSe_2 için, 0(K) sıcaklıkta ve farklı basınçlarda P(GPa) elastik sabitleri (GPa)

P	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
0	97,44	58,91	61,10	93,74	43,27	41,70
10	139,21	105,15	106,84	135,45	37,06	26,95
20	172,83	147,91	149,63	171,31	36,35	28,94
30	209,30	188,47	191,60	198,90	34,58	18,35
40	248,24	229,13	231,06	210,33	19,78	12,88
50	269,05	267,32	269,40	265,78	6,957	-1,73
60	295,91	307,45	310,85	297,73	-3,50	-5,27
70	313,63	345,16	348,07	371,55	-10,21	-14,43
80	353,42	383,07	386,45	343,66	-17,56	-25,10

Çizelge 5.17. ZnSnAs_2 için, 0(K) sıcaklıkta ve farklı basınçlarda P(GPa) elastik sabitleri (GPa)

P	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
0	90,92	40,89	42,59	90,72	46,56	37,30
10	130,11	85,11	84,90	134,49	48,89	46,34
20	167,49	128,12	129,24	168,49	45,27	48,19
30	201,65	166,10	166,79	210,27	41,41	43,10
40	230,07	207,64	203,56	238,21	34,03	35,91
50	249,22	242,77	242,40	268,22	26,38	22,082
60	290,5	281,41	280,35	281,89	18,42	19,34
70	306,43	306,43	313,43	320,52	12,30	3,74
80	335,35	335,35	346,33	330,12	-2,55	-112,49

Çizelge 5.18. ZnSnSb₂ için, 0(K) sıcaklıkta ve farklı basınçlarda P(GPa) elastik sabitleri (GPa)

P	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆
0	80,81	36,89	35,28	76,57	34,38	39,75
10	115,38	78,01	75,46	117,82	39,30	39,22
20	152,85	109,84	112,54	145,94	41,42	34,27
30	175,34	143,31	140,68	170,91	34,22	37,74
40	202,18	161,17	160,12	173,46	33,64	-2,36
50	217,31	162,31	169,71	144,41	20,56	-15,91
60	154,08	216,01	166,73	195,38	-26,62	13,53
70	499,37	346,66	112,25	774,53	78,62	151,58
80	528,22	387,44	130,65	915,12	85,09	105,32

Çizelge 5.19. ZnSnP₂ için, 0(K) sıcaklıkta ve farklı basınçlarda P(GPa) elastik sabitleri (GPa)

P	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆
0	110,26	53,18	50,77	106,98	47,29	49,65
10	152,33	92,09	91,21	144,40	56,43	55,36
20	187,09	138,45	136,30	189,80	62,89	63,11
30	206,43	167,55	172,11	216,44	47,14	39,30
40	249,45	211,53	208,51	244,29	43,56	35,89
50	282,50	251,58	250,49	282,94	33,73	35,53
60	288,81	281,98	285,96	305,42	25,67	21,86
70	320,34	317,08	317,96	340,44	18,34	15,21
80	325,40	358,35	354,75	383,69	4,58	-2,41

Çizelge 5.20. CdSnAs₂ için, 0(K) sıcaklıkta ve farklı basınçlarda P(GPa) elastik sabitleri (GPa)

P	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆
0	87,94	48,51	50,07	83,24	33,95	30,20
5	110,19	72,51	73,23	100,19	37,42	32,47
10	130,16	95,16	96,56	120,26	38,42	31,68
15	150,99	116,72	118,53	111,24	38,31	28,86
20	170,80	136,89	139,29	143,15	33,74	10,56
30	200,72	179,10	179,35	174,01	19,83	7,80
40	245,66	211,82	205,31	157,29	17,50	-17,70
50	368,42	275,20	207,58	102,18	8,70	-141,66

Çizelge 5.21. CdSnP₂ için, 0(K) sıcaklıkta ve farklı basınçlarda P(GPa) elastik sabitleri (GPa)

P	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆
0	103,03	56,25	58,28	96,83	44,47	44,24
5	124,44	79,79	82,60	115,15	43,02	37,33
10	142,36	101,44	103,87	133,87	44,52	74,74
15	161,54	123,20	125,95	146,77	41,21	34,67
20	181,18	143,90	146,04	158,97	33,63	21,73
30	208,46	186,80	187,89	172,48	46,28	17,70
40	237,80	225,64	223,65	222,57	10,68	7,04
50	287,19	268,58	263,15	234,02	9,75	-32,52

Çizelge 5.22. CdGeAs₂ 0(K) sıcaklıkta ve farklı basınçlarda P(GPa) elastik sabitleri (GPa)

P	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆
0	105,42	51,71	54,99	88,04	46,47	44,73
5	129,70	73,00	77,90	106,06	45,46	45,63
10	151,99	93,75	100,34	119,51	70,50	40,84
15	175,78	113,90	122,68	129,21	43,99	27,51
20	215,09	129,92	140,31	101,7 4	28,58	11,96
30	232,72	164,28	172,56	145,78	46,89	15,73
40	270,50	227,51	228,91	205,99	34,47	11,7
50	278,76	253,65	249,30	242,96	25,06	0,30

5.3.2. Sertlik

Süpersert malzemelerin sertliği ultra ve süper sert olmak üzere ikiye ayrılarak incelenir. Doğada bilinen ultra sert (en sert) malzeme elmas ve ondan sonraki ikinci en sert malzeme kübik Bor-Nitrür (C-BN) materyallerinin sertliği sırasıyla 70-110GPa ve 45-60GPa arasındadır. İncelenen tüm bileşiklerinin sertliklerinin 40GPa'dan daha küçük olduğu, bu nedenle bu bileşiklerin süper sert değil, sert materyal oldukları söylenebilir [161].

$$H=0.1769.G-2.899 \quad [168] \quad (1)$$

$$H = 0.0607.E \quad [169] \quad (2)$$

$$H=0.1475.G \quad [169] \quad (3)$$

$$H = (1-2\nu).E/ (6(1+\nu)) \quad [170] \quad (4)$$

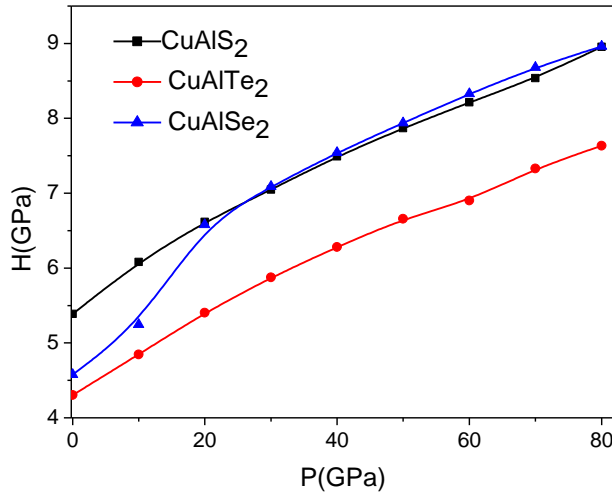
bağıntıları kullanarak hesaplanan sertlik değerleri ve tüm bileşikler için Simunek metodu [171] kullanılarak hesaplanan sertlik verileri 0GPa için Çizelge 5.23 verilmiştir. Sonuçlara göre sertliğin basınçla birlikte arttığı, çalışılan bileşikler içinde

en sert bileşiğin $ZnSnP_2$ 'e olduğu, en yumuşak bileşiğin $CuAlTe_2$ olduğu belirlenmiştir. Eşitlik (1)-(4) bağıntıları kullanılarak hesaplanan sertlik değerleri Çizelge 5.23 verilmiştir. Çizelge 5.23'deki sonuçlara göre elde edilen sertlik değerleri için en büyük değer $ZnSnP_2$ bileşiğine aittir. Bu durumda en sert bileşiğin $ZnSnP_2$ olduğunu ve diğer çalışmalar ve Young modülü değerleri ile uyum içerisinde olduğunu belirtebiliriz.

Çizelge 5.23 0GPa basınçta ve BCT yapıda incelenen tüm bileşikler için hesaplanan sertlik H(GPa) değerleri

$CuAlS_2$	$CuAlSe_2$	$CuAlTe_2$	$ZnSnAs_2$	$ZnSnSb_2$	$ZnSnP_2$	$CdSnAs_2$	$CdSnP_2$	$CdGeAs_2$
5,39	4,57	4,30	4,91	4,16	5,45	4,09	4,42	4,55
2,50 ^p	2,26 ^p	2,55 ^p	4,38 ^k	2,48 ^a	4,189 ^k	4,18 ^p	2,55 ^k	4,7 ^k
2,41 ^a	1,87 ^a	3,31 ^a	5,4 ^m	4,49 ^b	4,04 ^a	3,5 ^k	5,31 ^p	7,25 ^p
3,67 ^b	4,06 ^b	3,63 ^b	3,44 ^a	4,48 ^c	4,48 ^b	2,4 ^a	2,93 ^a	3,83 ^a
4,42 ^c	3,98 ^c	5,17 ^c	5,23 ^b	4,18 ^d	5,78 ^c	4,48 ^b	5,36 ^b	4,14 ^b
6,32 ^d	6,85 ^d	6,95 ^d	5,28 ^c		6,14 ^d	4,42 ^c	4,86 ^c	5,06 ^c
			5,56 ^d			4,56 ^d	5,06 ^d	3,29 ^d

^kTeori [142], ^kDeney[136], ^pTeori [116], ^mDeney[132], ^aEş. (1), ^bEş.[2], ^cEş. (3), ^dEş. (4)



Şekil 5.35. $CuAlX_2$ (X=S, Se, Te) bileşiklerinin sertlik- basınç grafikleri

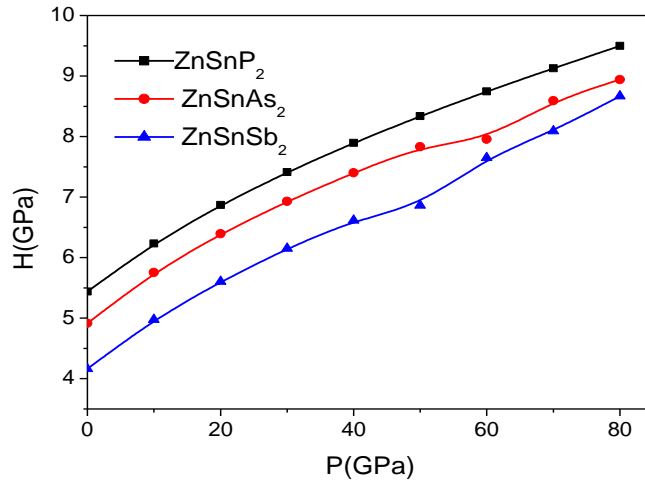
$CuAlX_2$ (X=S, Se, Te) bileşikleri için Simunek yöntemlerine göre elde edilen sertlik değerlerinin basınçla değişimi Şekil 5.35'de verilmiştir. Elde edilen grafikler üçüncü dereceden polinoma fit edildiğinde,

$$H(\text{GPa})=5,46202 + 0,05847P - 1,96343 \times 10^{-4}P^2 \text{ (CuAlS}_2\text{)}$$

$$H(\text{GPa})= 4,5748 + 0,09602P - 5,29713 \times 10^{-4}P^2 \text{ (CuAlSe}_2\text{)}$$

$$H(\text{GPa})= 4,3237 + 0,05612P - 1,90384 \times 10^{-4}P^2 \text{ (CuAlTe}_2\text{)}$$

bulgularına ulaşılmıştır. Sertlik değerleri, CuAlS_2 , CuAlSe_2 ve CuAlTe_2 bileşikleri için sırasıyla 5.39, 4.57 ve 4.30 GPa olarak bulunmuştur.



Şekil 5.36. ZnSnX_2 ($X = \text{P, As, Sb}$) bileşiklerinin sertlik- basınç grafikleri

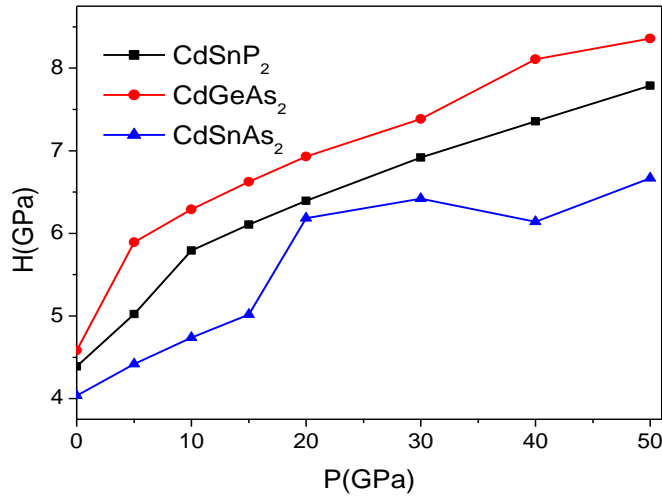
ZnSnX_2 ($X = \text{P, As, Sb}$) bileşikleri için, Simunek yöntemlerine göre elde edilen sertlik değerlerinin basınçla değişimi Şekil 5.36'de verilmiştir. Elde edilen grafikler üçüncü dereceden polinoma fit edildiğinde

$$H(\text{GPa})=5,025+0,06977P-2,75475 \times 10^{-4}P^2 \text{ (ZnSnAs}_2\text{)}$$

$$H(\text{GPa})= 4,2969 + 0,06127P - 9,56073 \times 10^{-4}P^2 \text{ (ZnSnSb}_2\text{)}$$

$$H(\text{GPa})=5,50513-0,07088P-2,69691 \times 10^{-4}P^2 \text{ (ZnSnP}_2\text{)}$$

bulgularına ulaşılmıştır. Sertlik değerleri $ZnSnAs_2$, $ZnSnSb_2$ ve $ZnSnP_2$ sırasıyla, 4.91, 4.16 ve 5.45GPa olarak bulunmuştur.



Şekil 5.37. $CdSnX_2$ ($X=P,As$) ve $CdGeAs_2$ bileşiklerinin sertlik-basınç grafikleri

$CdSnX_2$ ($X=P, As$) ve $CdGeAs_2$ bileşikleri için, Simunek yöntemlerine göre elde edilen sertlik değerlerinin basınçla değişimi Şekil 5.37’de verilmiştir. Elde edilen grafikler üçüncü dereceden polinoma fit edildiğinde,

$$H(\text{GPa}) = 4,5152 - 0,01213P - 2,34819 \times 10^{-4}P^2 \quad (\text{CdSnP}_2)$$

$$H(\text{GPa}) = 4,95293 + 0,02197P - 4,25143 \times 10^{-4}P^2 \quad (\text{CdSnAs}_2)$$

$$H(\text{GPa}) = 3,97523 + 0,0195P - 3,77323 \times 10^{-4}P^2 \quad (\text{CdGeAs}_2)$$

bulgularına ulaşılmıştır.

Sertlik değerleri $CdSnP_2$, $CdSnAs_2$ ve $CdGeAs_2$ sırasıyla 4.42, 4.09 ve 4.55GPa olarak belirlenmiştir.

5.4. Termodinamik Özellikler

5.4.1 Bazı termodinamik özelliklerin basınç sıcaklık ilişkisi

CuAlX₂ (X = S, Se, Te), ZnSnX₂ (X=Sb, As, P), CdSnX₂(X=As, P) ve CdGeAs kalkopirit bileşiklerin termodinamik özelliklerinin sıcaklık ve basınçla ilişkisini incelemek için yarı-harmonik Debye modeli ile hesaplama yapan Gibbs kodu ve CASTEP paket programı kullanılmıştır. Hesaplamalarda 0-1000K sıcaklık aralığı ve kristal yapılarının bozulmaması için 0-25GPa basınç aralığı seçilmiştir. İncelenen tüm bileşikler için farklı basınç ve sıcaklıklarda Debye sıcaklığı, ısı kapasitesi ve Grüneisen parametre değerleri Çizelge 5.24-5.32 arasında verilmiştir. Elde edinilmiş sonuçlar irdelendiğinde tüm bileşikler için basınç artışıyla Debye sıcaklık $\Theta(K)$ değerlerinde artma, ısı kapasitesi (C_v) ve Grüneisen parametresi değerlerinde (γ) azalma gözlenmiştir. Tüm bileşikler için sıcaklık artışıyla $\Theta(K)$ ve (γ) değerlerinde azalma (C_v) değerlerinde artma tespit edilmiştir.

Çizelge 5.24. CuAlS₂ için farklı sıcaklıklar T(K) ve P(GPa) basınçlar altında hesaplanan Debye sıcaklığı $\Theta(K)$, ısı kapasitesi (C_v) ve Grüneisen parametresi (γ)

T	P	0	5	10	15	20	25
100	Θ	485,36	538,6	584,35	623,06	658,93	689,66
	γ	2,261	2,123	2,005	1,908	1,824	1,755
	C_v	28,9	24,3	20,9	18,4	16,3	14,7
300	Θ	483,73	537,35	583,3	622,25	658,21	689,08
	γ	2,26	2,12	2,00	1,91	1,85	1,75
	C_v	65,0	64,0	62,0	60,0	59,0	58,0
500	Θ	481,63	535,66	581,82	621,07	657,12	688,17
	γ	1,978	1,894	1,808	1,727	1,653	1,585
	C_v	71,4	70,7	69,9	69,3	68,7	68,1
1000	Θ	476,01	531,07	577,81	617,80	654,10	685,64
	γ	2,284	2,143	2,021	1,921	1,835	1,764
	C_v	73,9	73,7	73,5	73,4	73,2	73,1

Çizelge 5.25. CuAlSe_2 için farklı sıcaklıklar T(K) ve P(GPa) basınçlar altında hesaplanan Debye sıcaklığı Θ (K), ısı kapasitesi (C_v) ve Grüneisen parametresi (γ)

T	P	0	5	10	15	20	25
100	Θ	407,42	461,55	505,6	542,94	575,59	604,42
	γ	2,262	2,074	1,921	1,799	1,699	1,617
	C_v	36,8	31,1	27,0	23,9	21,5	19,5
300	Θ	405,84	460,4	504,74	542,26	575,02	603,94
	γ	2,262	2,040	1,870	1,742	1,640	1,554
	C_v	70,8	69,4	68,2	67,2	66,2	65,3
500	Θ	403,92	458,94	503,59	541,32	574,21	603,25
	γ	2,273	2,083	1,928	1,804	1,703	1,620
	C_v	72,4	71,7	71,1	70,6	70,1	69,6
1000	Θ	398,86	455,08	500,53	539,98	575,59	601,35
	γ	2,277	2,053	1,879	1,748	1,645	1,559
	C_v	74,2	74,06	73,90	73,75	73,54	73,39

Çizelge 5.26. CuAlTe_2 için farklı sıcaklıklar T(K) ve P(GPa) basınçlar altında hesaplanan Debye sıcaklığı Θ (K), ısı kapasitesi (C_v) ve Grüneisen parametresi (γ)

T	P	0	5	10	15	20	25
100	Θ	317,93	370,22	411,15	444,82	473,92	500,33
	γ	2,25	2,03	1,867	1,740	1,638	1,553
	C_v	47,3	41,0	36,4	32,8	29,9	27,5
300	Θ	316,58	369,24	410,42	444,25	473,46	499,91
	γ	22,62	20,40	18,70	17,42	16,40	15,54
	C_v	70,8	69,4	68,2	67,2	66,2	65,3
500	Θ	315,0	368,07	409,53	443,55	472,88	499,36
	γ	2,268	2,045	1,874	1,744	1,642	1,556
	C_v	71,4	70,7	69,9	69,3	68,7	68,1
1000	Θ	312,65	366,28	408,13	442,44	471,95	498,49
	γ	2,277	2,053	1,879	1,748	1,645	1,55
	C_v	74,26	74,05	73,86	73,69	73,54	73,39

Çizelge 5.27. ZnSnSb₂ için farklı sıcaklıklar T(K) ve P(GPa) basınçlar altında hesaplanan Debye sıcaklığı Θ (K), ısı kapasitesi (C_v) ve Grüneisen parametresi (γ)

T	P	0	5	10	15	20	25
100	Θ	324,86	364,29	319,37	350,38	377,61	403,59
	γ	1,765	2,143	2,162	2,1	2,025	1,946
	C_v	56,65	51,82	10,47	8,751	7,55	6,624
300	Θ	242,46	281,29	318,49	349,72	377,16	403,24
	γ	1,75	2,14	2,16	2,10	2,02	1,94
	C_v	72,44	71,64	70,78	69,98	68,48	69,98
500	Θ	241,78	280,33	317,5	348,95	376,61	402,78
	γ	1,736	2,137	2,164	2,104	2,028	1,948
	C_v	73,96	73,67	73,34	73,04	72,75	72,46
1000	Θ	240,15	277,91	314,99	346,96	375,15	401,6
	γ	1,698	2,128	2,167	2,109	2,032	1,952
	C_v	74,62	74,54	74,46	74,38	74,31	74,23

Çizelge 5.28. ZnSnAs₂ için farklı sıcaklıklar T(K) ve P(GPa) basınçlar altında hesaplanan Debye sıcaklığı Θ (K), ısı kapasitesi (C_v) ve Grüneisen parametresi (γ)

T	P	0	5	10	15	20	25
100	Θ	324,68	364,21	393,65	417,7	417,7	456,26
	γ	2,12	1,72	1,49	1,34	1,24	1,15
	C_v	46,54	41,76	38,36	35,7	33,53	31,7
300	Θ	323,51	363,54	393,22	417,38	437,96	456,02
	γ	2,13	1,72	1,5	1,35	1,24	1,15
	C_v	70,65	69,61	68,78	68,06	67,43	66,85
500	Θ	322,15	362,76	392,68	416,97	437,63	455,71
	γ	2,153	1,733	1,503	1,352	1,243	1,159
	C_v	73,3	72,9	72,57	72,29	72,04	71,81
1000	Θ	318,57	360,69	391,29	415,91	436,74	454,92
	γ	2,19	1,75	1,51	1,35	1,24	1,16
	C_v	74,45	74,35	74,26	74,19	74,12	74,06

Çizelge 5.29. $ZnSnP_2$ için farklı sıcaklıklar T(K) ve P(GPa) basınçlar altında hesaplanan Debye sıcaklığı $\Theta(K)$, ısı kapasitesi(C_v) ve Grüneisen parametresi(γ)

T	P	0	5	10	15	20	25
100	Θ	652,93	652,93	796,17	853,3	901,65	946,09
	γ	2,176	2,018	1,891	1,787	1,706	1,635
	C_v	16,68	12,9	10,47	8,751	7,55	6,624
300	Θ	651,43	730,05	795,37	852,73	901,15	947,39
	γ	2,179	2,02	1,893	1,788	1,706	1,633
	C_v	59,78	56,63	53,94	51,56	49,55	47,63
500	Θ	649,18	728,32	793,98	851,51	900,18	946,48
	γ	2,184	2,023	1,895	1,791	1,708	1,635
	C_v	68,88	67,46	66,18	65,01	63,98	63,98
1000	Θ	642,9	723,38	789,97	847,94	897,27	943,73
	γ	2,196	2,033	1,903	1,797	1,713	1,639
	C_v	73,31	72,91	72,55	74,21	72,9	71,6

Çizelge 5.30 $CdSnP_2$ için farklı sıcaklıklar T(K) ve P(GPa) basınçlar altında hesaplanan Debye sıcaklığı $\Theta(K)$, ısı kapasitesi (C_v) ve Grüneisen parametresi (γ)

T	P	0	5	10	15	20	25
100	Θ	386,32	438,23	481,88	517,28	548,74	577,42
	γ	2,286	2,08	1,924	1,809	1,717	1,639
	C_v	39,19	33,52	29,23	26,08	23,53	21,41
300	Θ	384,76	437,24	481,07	516,67	548,24	576,95
	γ	2,292	2,083	1,926	1,81	1,718	1,64
	C_v	69,02	67,44	66,02	64,80	63,68	62,63
500	Θ	382,92	435,99	480,05	515,84	547,54	576,29
	γ	2,3	2,088	1,93	1,814	1,72	1,641
	C_v	72,68	72,06	72,06	70,99	70,522	70,08
1000	Θ	378,12	433,68	477,24	513,62	545,66	574,52
	γ	2,31	2,097	1,939	1,821	1,725	1,646
	C_v	74,29	74,13	73,98	73,85	73,72	73,61

Çizelge 5.31. CdGeAs₂ için farklı sıcaklıklar T(K) ve P(GPa) basınçlar altında hesaplanan Debye sıcaklığı Θ (K), ısı kapasitesi (C_v) ve Grüneisen parametresi (γ)

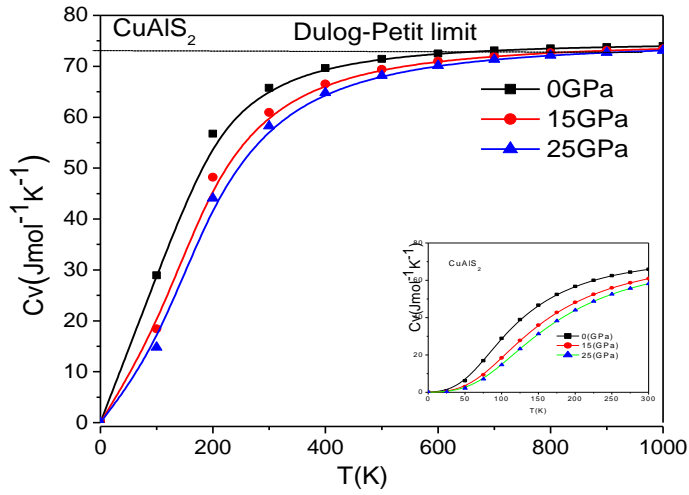
T	P	0	5	10	15	20	25
100	Θ	440,77	478,89	509,31	535,1	557,67	577,92
	γ	1,62	1,39	1,255	1,153	1,074	1,012
	C_v	33,26	29,51	26,76	24,61	23,53	21,41
300	Θ	440,07	478,42	508,97	534,82	557,43	577,7
	γ	1,624	1,4	1,256	1,154	1,075	1,013
	C_v	67,35	66,11	65,07	64,16	63,35	62,60
500	Θ	439,19	477,8	508,5	534,44	557,1	577,39
	γ	1,63	1,403	1,258	1,155	1,076	1,031
	C_v	72,02	71,52	71,09	70,72	70,383	70,069
1000	Θ	436,84	476,16	507,26	533,43	556,22	576,56
	γ	1,64	1,41	1,264	1,159	1,079	1,016
	C_v	74,12	73,98	73,87	73,77	73,68	73,60

Çizelge 5.32. CdSnAs₂ için, farklı sıcaklıklar T(K) ve P(GPa) basınçlar altında hesaplanan Debye sıcaklığı Θ (K), ısı kapasitesi (C_v) ve Grüneisen parametresi (γ)

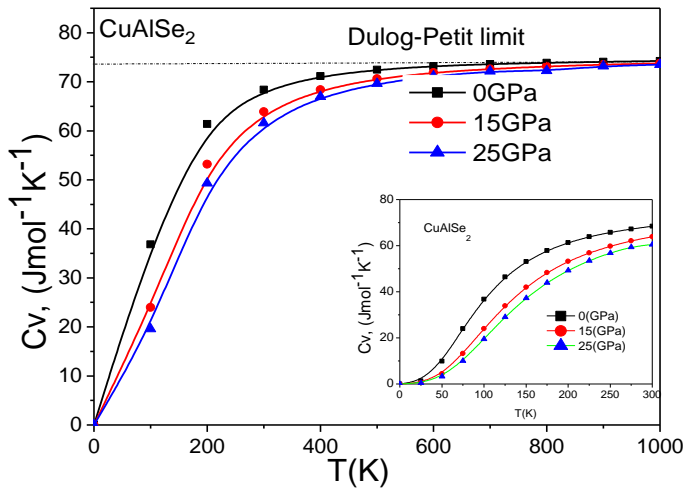
T(K)	P	0	5	10	15	20	25
100	Θ	327,40	379,01	415,34	444,02	468,31	468,31
	γ	2,563	1,955	1,656	1,470	1,338	1,242
	C_v	46,20	40,03	35,95	32,93	30,52	28,59
300	Θ	70,56	378,23	414,86	443,65	467,96	488,43
	γ	2,567	1,962	1,659	1,472	1,340	1,243
	C_v	70,56	69,20	68,13	67,24	66,46	65,46
500	Θ	324,88	377,29	414,25	443,17	467,51	488,01
	γ	2,600	1,971	1,664	1,475	1,342	1,245
	C_v	73,27	72,74	72,32	71,97	71,65	71,38
1000	Θ	318,58	374,78	412,66	441,93	466,36	486,91
	γ	2,698	1,995	1,675	1,482	1,348	1,250
	C_v	74,45	74,30	74,19	74,10	74,02	73,95

Isı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi

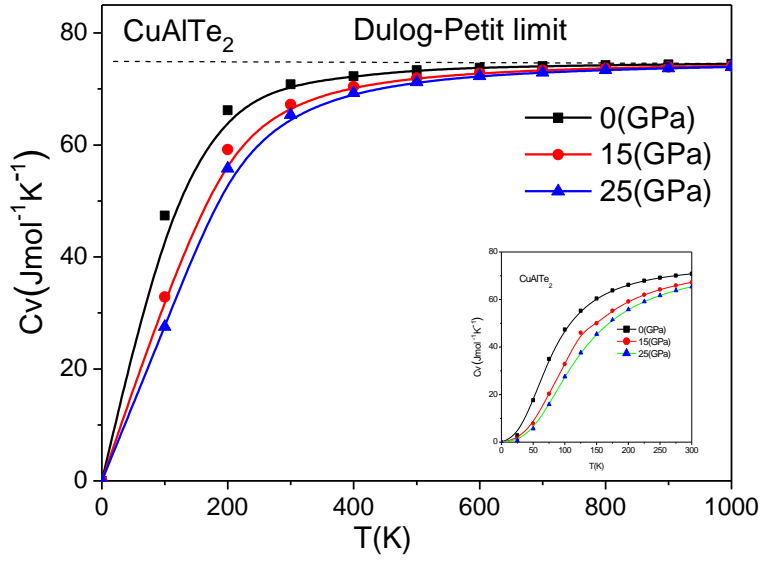
İncelenen tüm bileşikler için, sabit hacimde sıcaklığa bağlı olarak farklı basınçlarda ısı kapasitesi (C_v) eğrilerinin değişimi Şekil 5.38-5.46'da verilmiştir. Tüm bileşikler için sıcaklık $T < 300$ K olduğunda C_v 'nin sıcaklıkla hızlı olarak arttığı, $T > 400$ K olduğunda C_v 'nin artışının sıcaklıkla yavaş yavaş arttığı ve yüksek sıcaklıklar için Dulong-Petit limit $C_v(T) \approx R$ (tek atomik katılar için) [68] olarak adlandırılan sınır değerden sonra artmadığı belirlenmiştir. Elde edilen Dulong-Petit limit değerleri her bileşik için ısı kapasitesi-sıcaklık grafiklerinin altında verilmiştir.



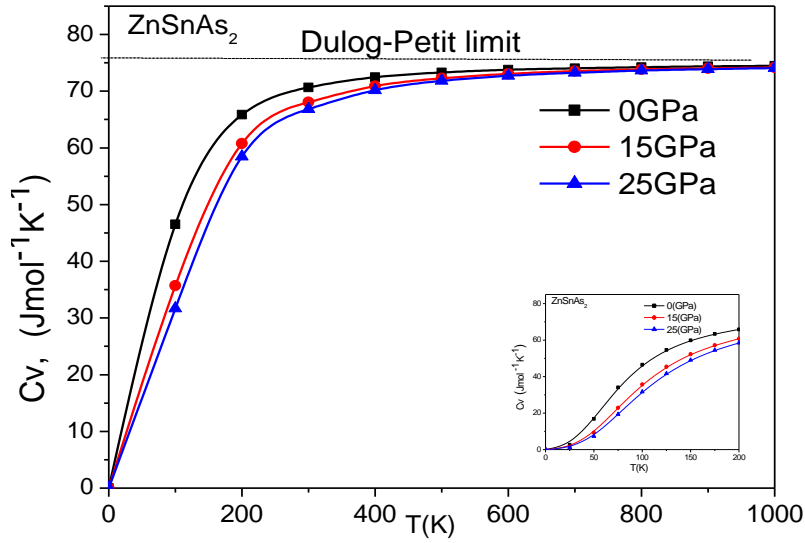
Şekil 5.38. CuAlS_2 bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi (Dulong-Petit limit değeri $72,39 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$).



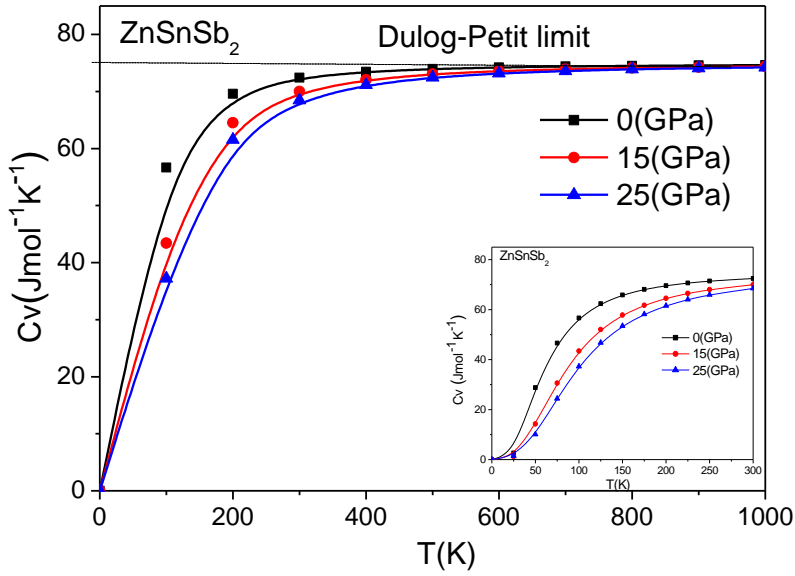
Şekil 5.39. CuAlSe_2 bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi (Dulong-Petit limit değeri $73,64 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$).



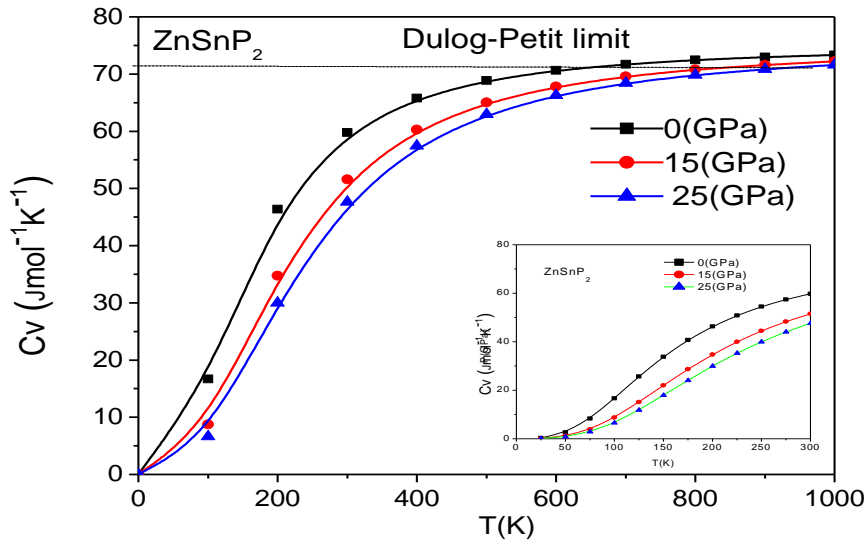
Şekil 5.40. CuAlTe_2 bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi (Dulong–Petit limit değeri $75 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$).



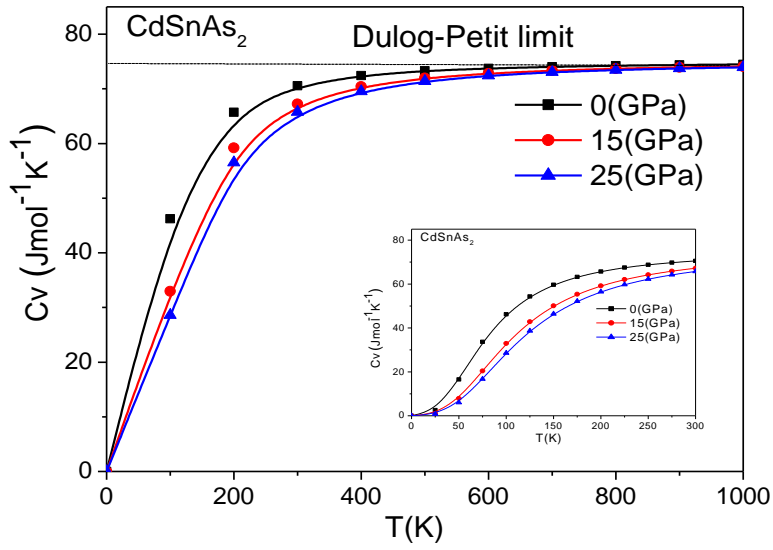
Şekil 5.41. ZnSnAs_2 bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi (Dulong–Petit limit değeri $74 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$).



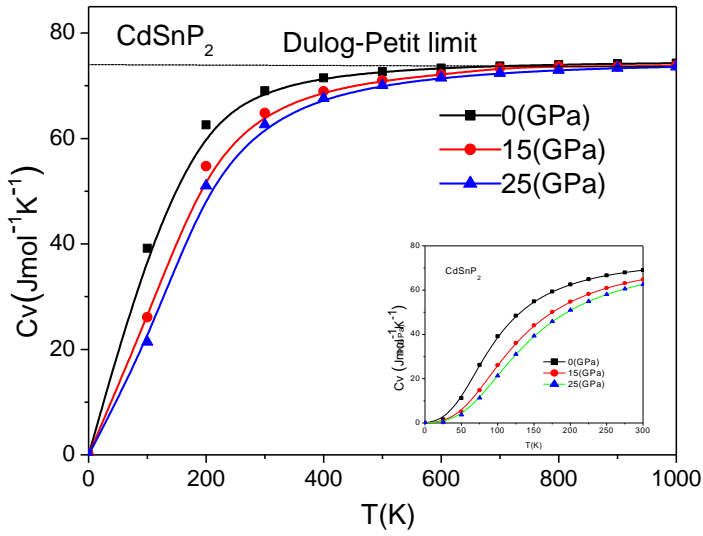
Şekil 5.42. ZnSnSb_2 bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi (Dulong–Petit limit değeri $75 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)



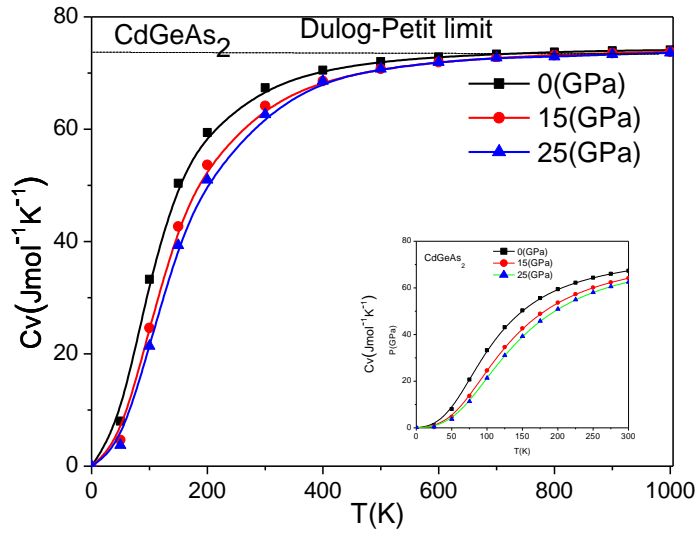
Şekil 5.43. ZnSnP_2 bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi (Dulong–Petit limit değeri $71,2 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)



Şekil 5.44. CdSnAs_2 bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi (Dulong–Petit limit değeri $74,66 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)



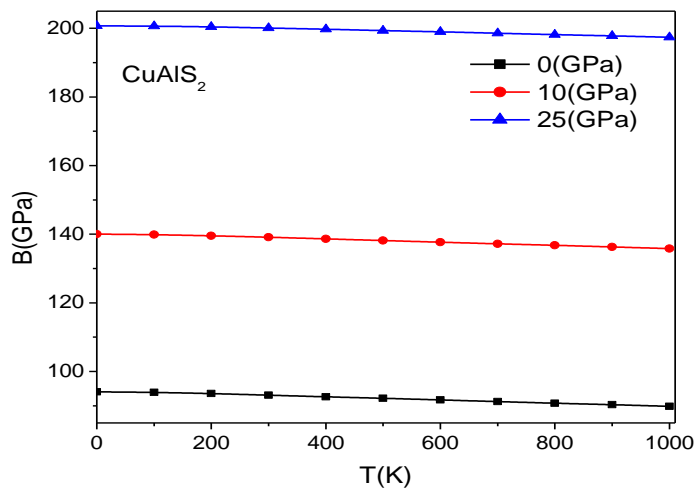
Şekil 5.45. CdSnP_2 bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi (Dulong–Petit limit değeri $73,78 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)



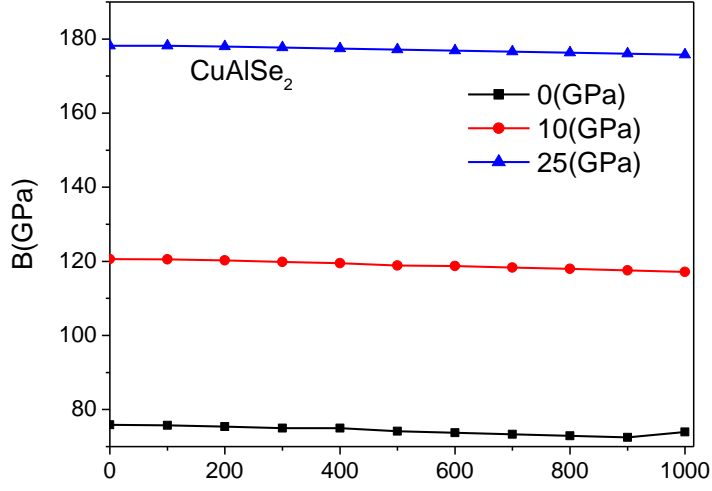
Şekil 5.46. CdGeAs₂ bileşiğinin ısı kapasitesinin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi (Dulong–Petit limit değeri 74 Jmol⁻¹K⁻¹)

Bulk modülünün farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi

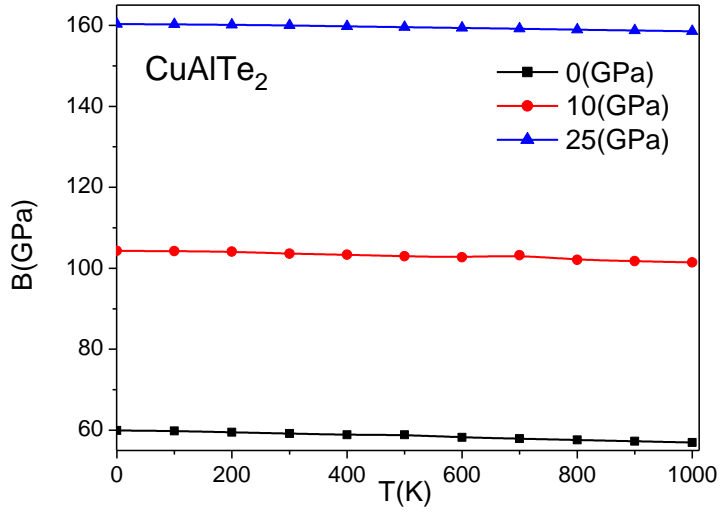
Bulk modülünün farklı basınçlarda sıcaklıkla ilişkisi tüm bileşikler için elde edildi ve sonuçlar Şekil 5.47-5.56’da verilmiştir. Bu tüm şekillerde bulk modülünün sıcaklıkla çok az azaldığı basınçla ise hızla arttığı görülmüştür.



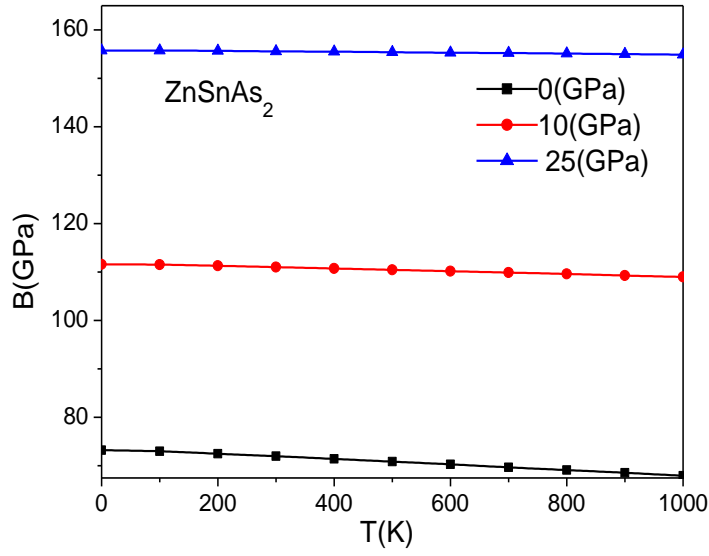
Şekil 5.47. CuAlS₂ bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi



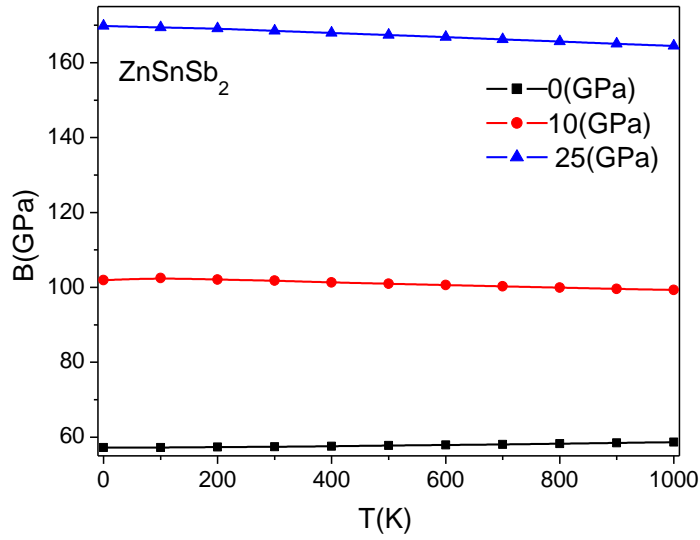
Şekil 5.48. CuAlSe_2 T (K) için farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi



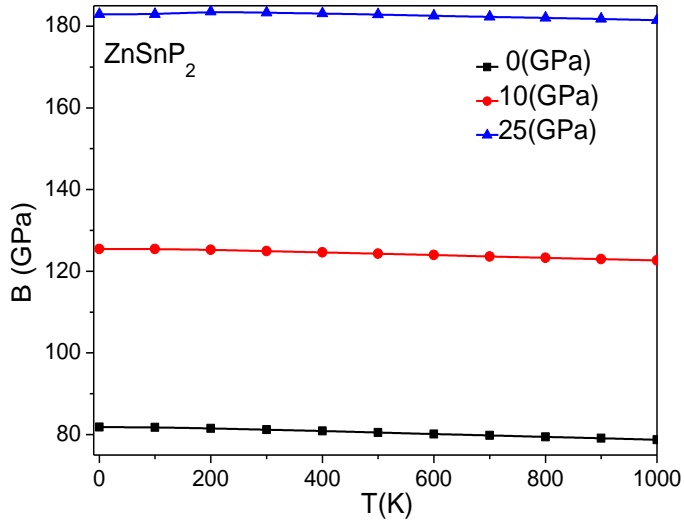
Şekil 5.49. CuAlTe_2 için farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi



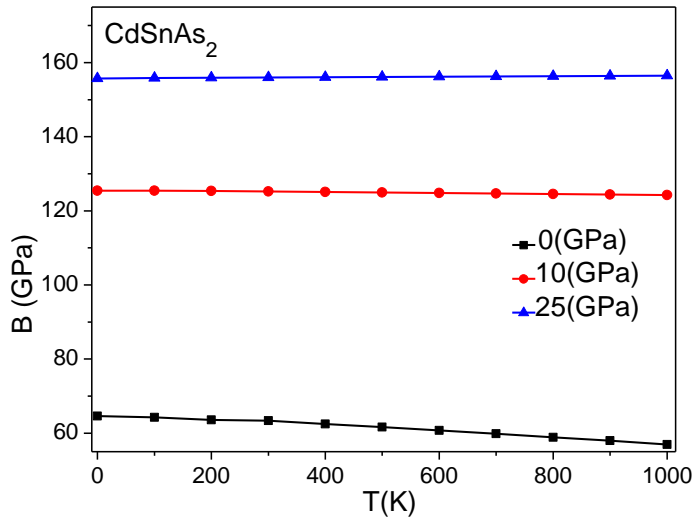
Şekil 5.50. ZnSnAs_2 için farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi



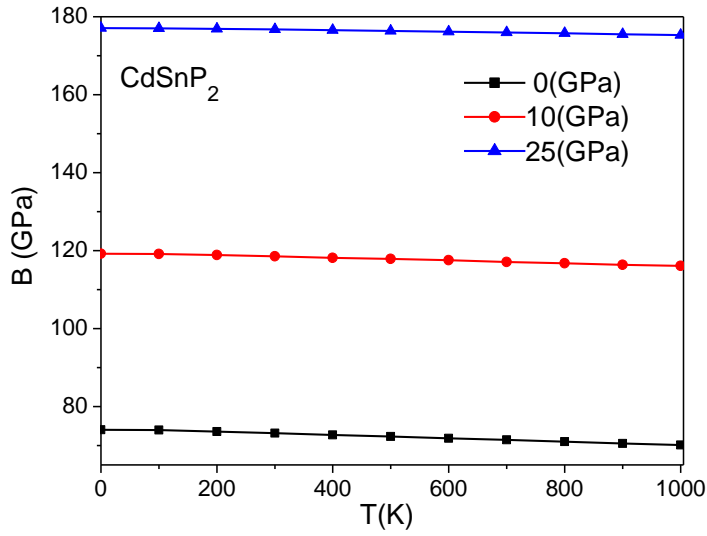
Şekil 5.51. ZnSnSb_2 için farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi



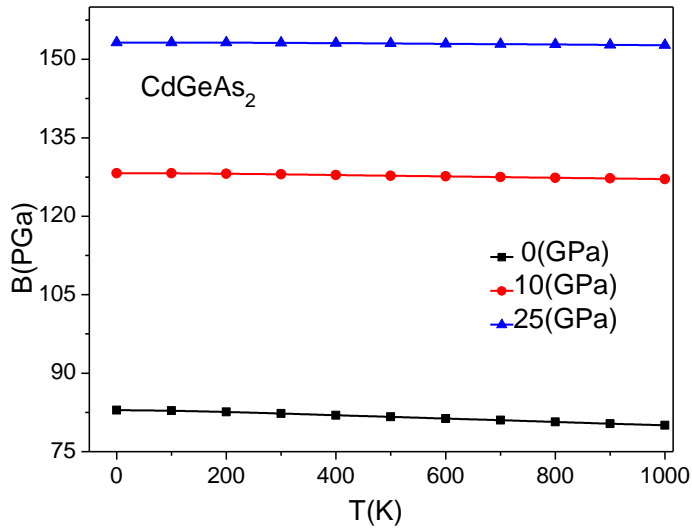
Şekil 5.52. ZnSnP_2 için farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi



Şekil 5.53. CdSnAs_2 için farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi



Şekil 5.54. CdSnP_2 bileşiğinin bulk modülünün farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi

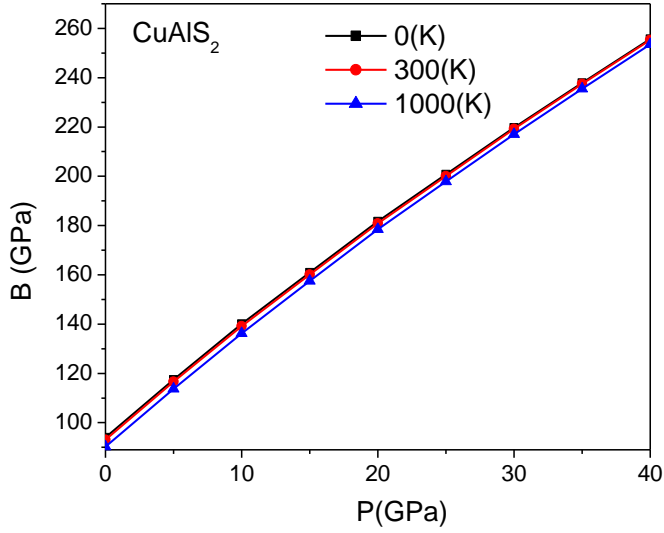


Şekil 5.55. CdGeAs_2 bileşiğinin farklı basınçlarda bulk modülünün sıcaklıkla

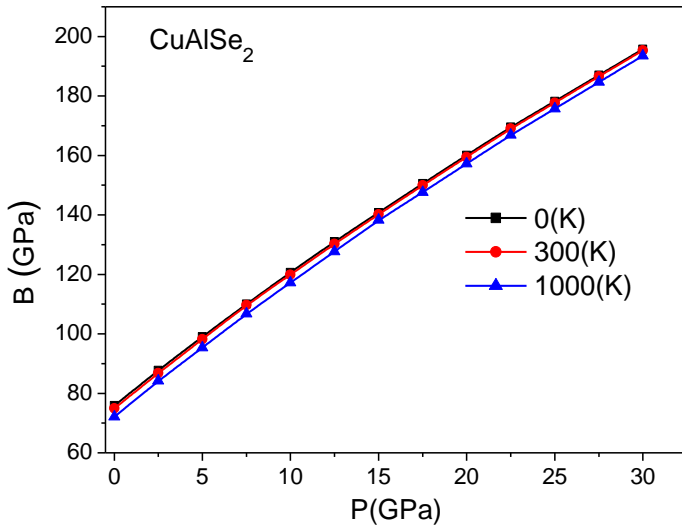
Bulk modülünün farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi

Tüm bileşikler için bulk modülünün farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi araştırılmış ve elde edilen veriler için çizilen grafikler Şekil 5.56-5.64'de verilmiştir. Tüm bileşikler için bulk modülünün artan basınçla doğrusal arttığı gözlenmiştir. Bulk

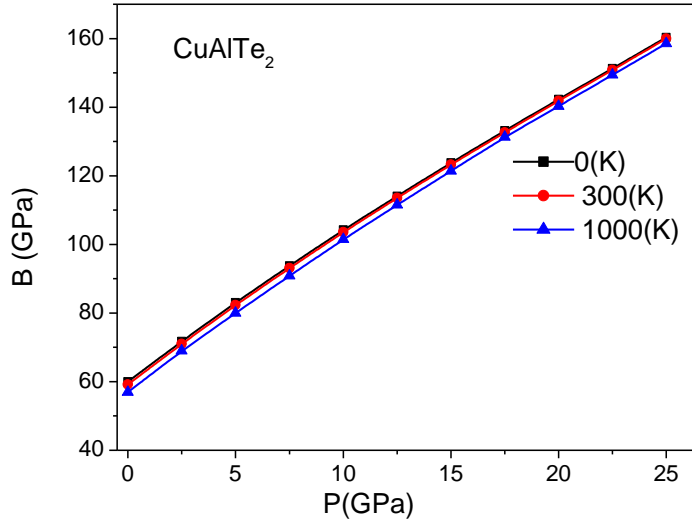
modülü-sıcaklık eğrilerinin birbirine neredeyse bitişmesi, bulk modülünün sıcaklığa çok fazla bağlı bir değişken olmadığını göstermektedir.



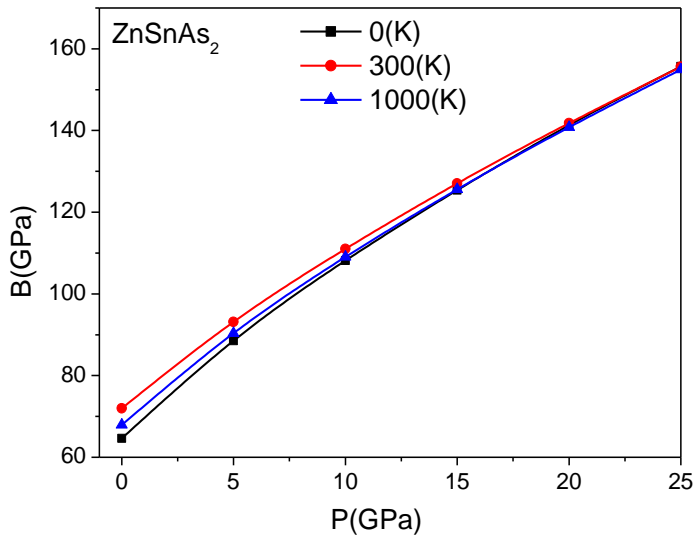
Şekil 5.56. CuAlS₂ bileşiğinin bulk modülünün farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



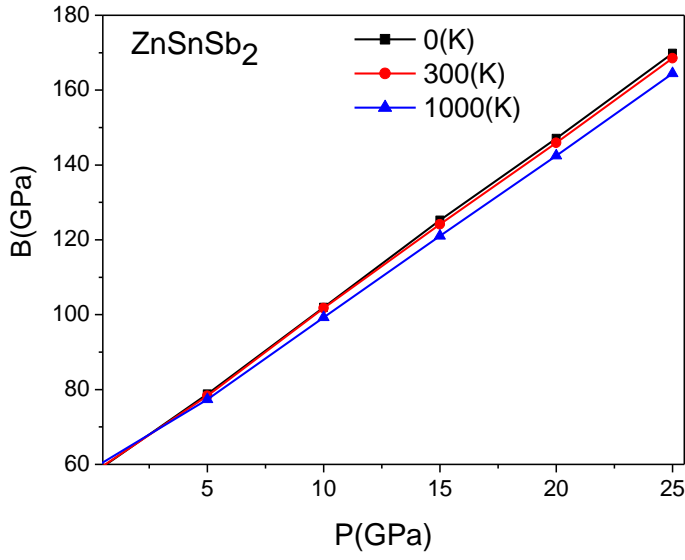
Şekil 5.57. CuAlSe₂ için bulk modülünün farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



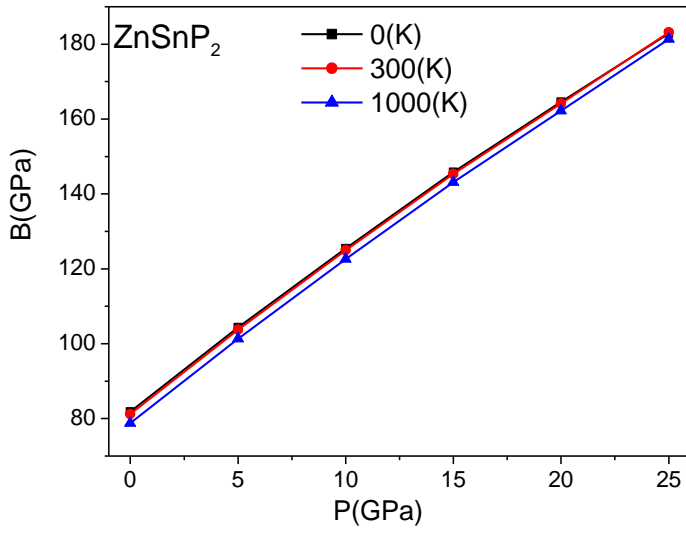
Şekil 5.58. CuAlTe_2 için bulk modülünün farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



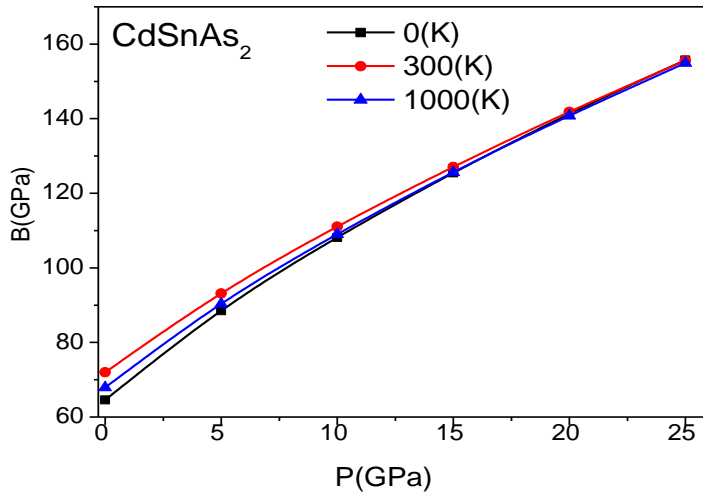
Şekil 5.59. ZnSnAs_2 için bulk modülünün farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



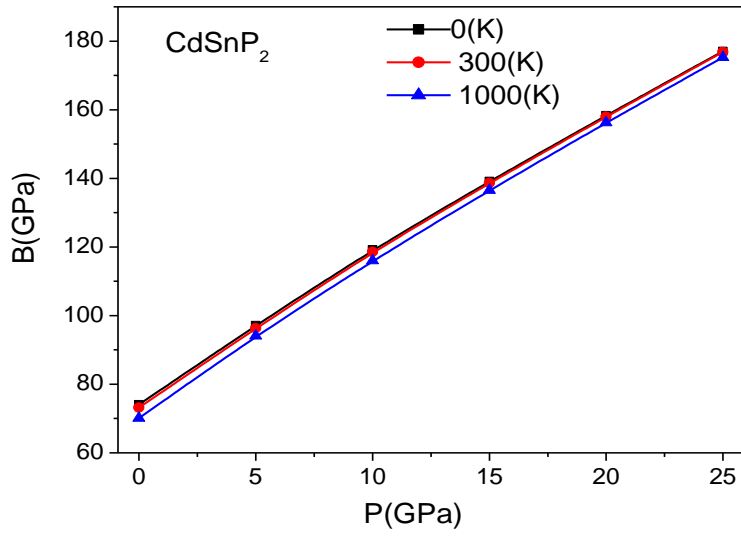
Şekil 5.60. ZnSnSb₂ için bulk modülünün farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



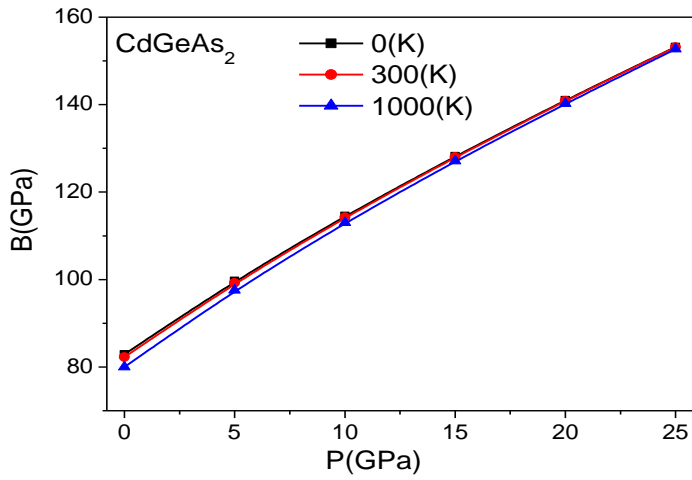
Şekil 5.61. ZnSnP₂ için bulk modülünün farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



Şekil 5.62. CdSnAs₂ için bulk modülünün farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



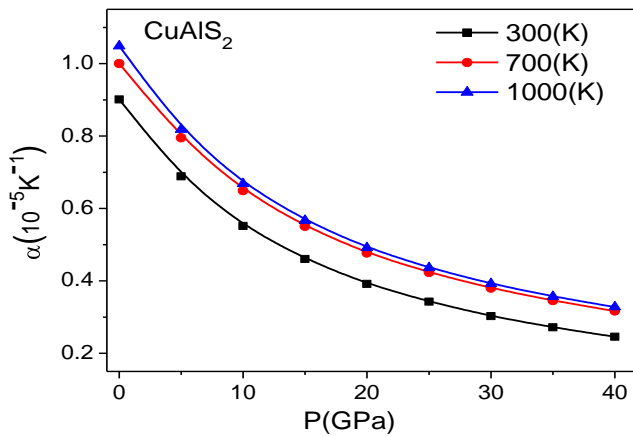
Şekil 5.63. CdSnP₂ için bulk modülünün farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



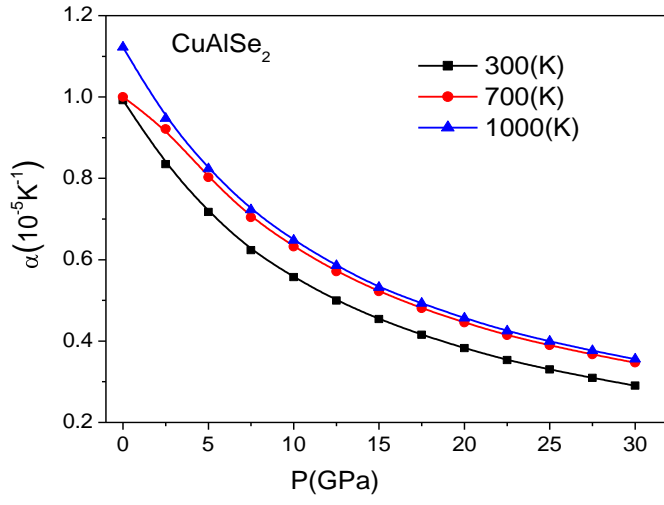
Şekil 5.64. için bulk modülünün farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi

Farklı sıcaklıklarda çizgisel termal genleşme katsayısının basınçla değişimi

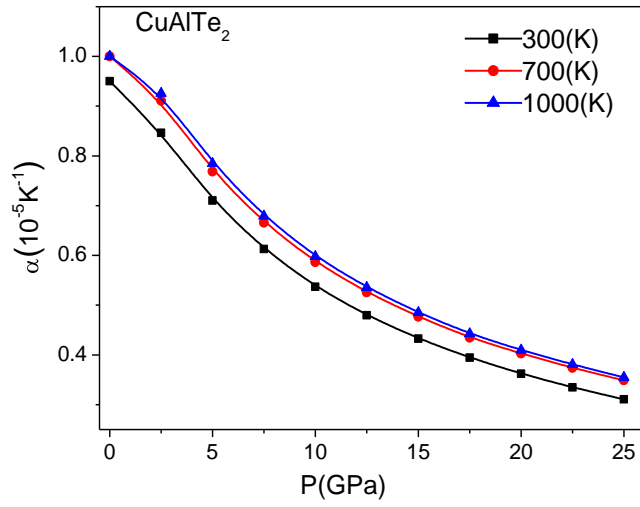
Çizgisel termal genleşme katsayısının (α)'nın basınca bağlı değişimi farklı sıcaklık etkisinde tüm bileşikler için araştırıldığında, sıcaklık artışıyla verilerinde artma, basınç artışıyla verilerinde azalma gözlenmiştir. Sıcaklık artışı ile α 'nin basınçla değişimi eğrileri birbirine yaklaşıma eğilimdedir. Yani, 300K sıcaklıktaki eğrisi ile 700K ve 1000K sıcaklıktaki eğriler kadar birbirine yakın değildir. İncelen tüm bileşikler için ulaşılan sonuçlar Şekil.5.65-5.73'de verilmiştir.



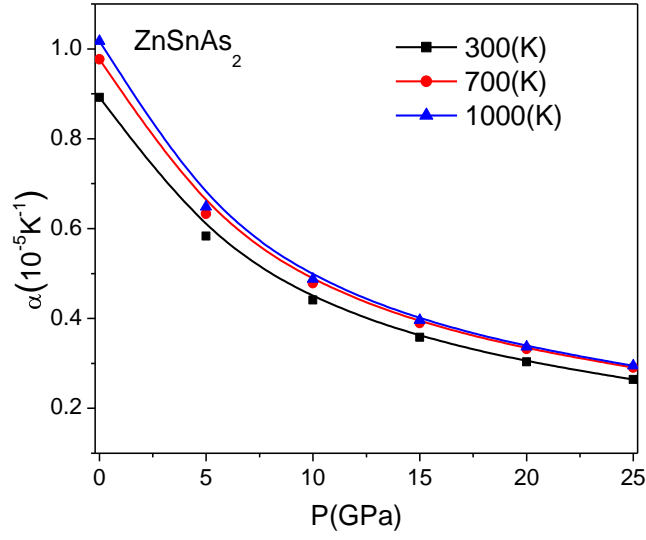
Şekil 5.65. CuAlS₂ için (α)'nın farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



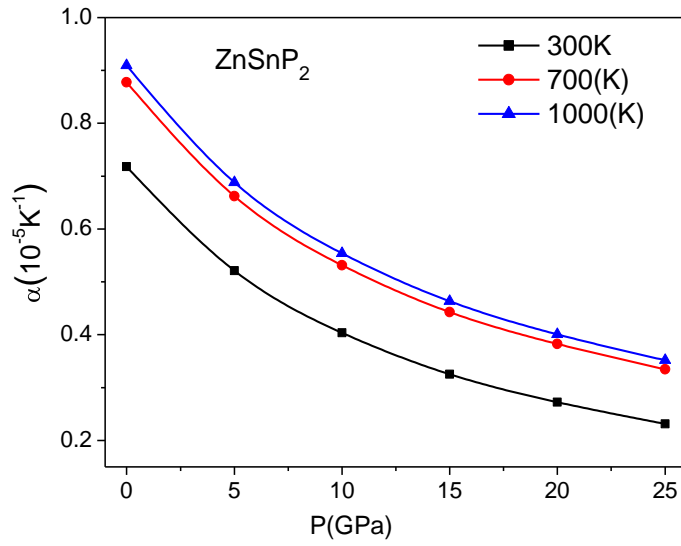
Şekil 5.66. CuAlSe_2 için α 'nın farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



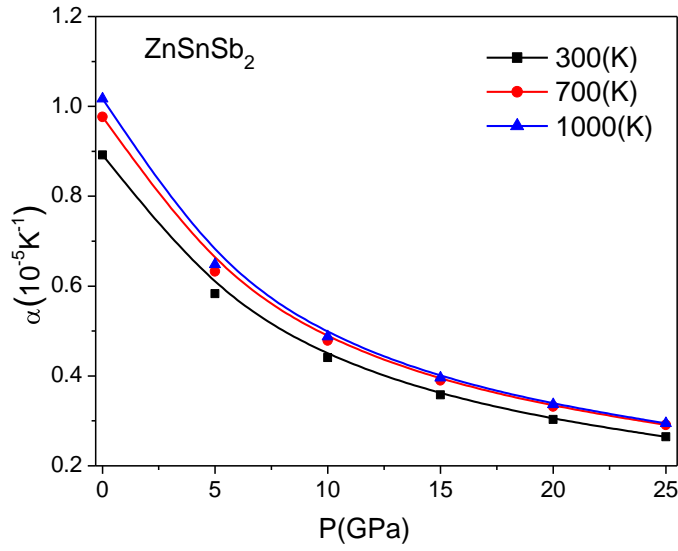
Şekil 5.67. CuAlTe_2 için α 'nın farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



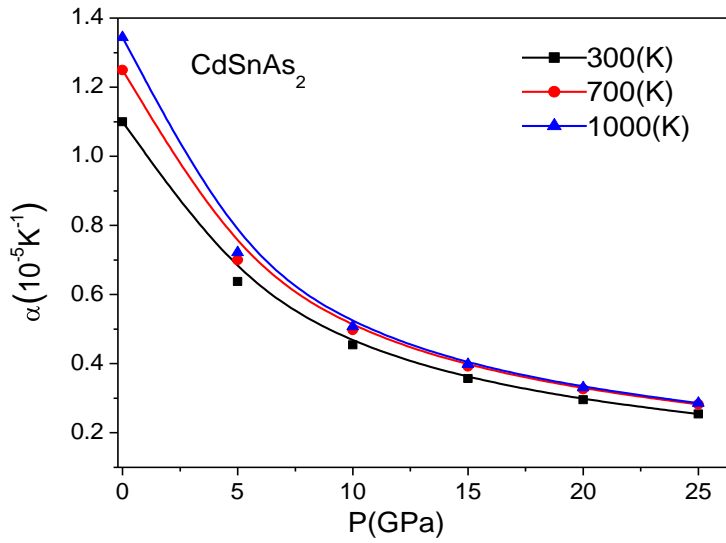
Şekil 5.68. ZnSnAs_2 için α ()'nin farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



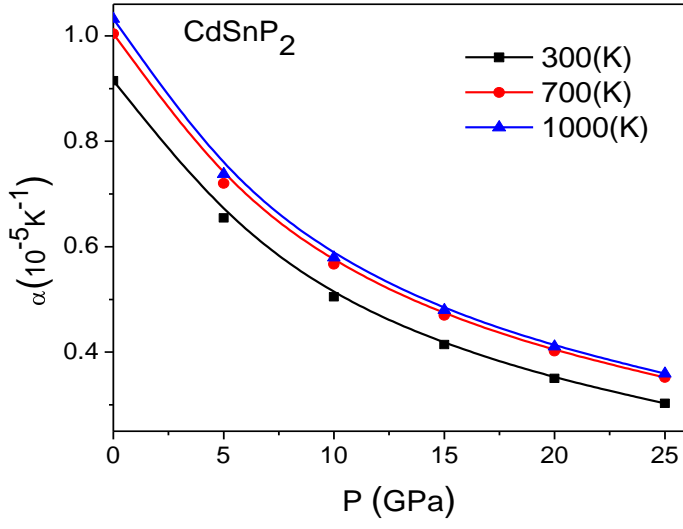
Şekil 5.69. ZnSnP_2 için α ()'nin farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



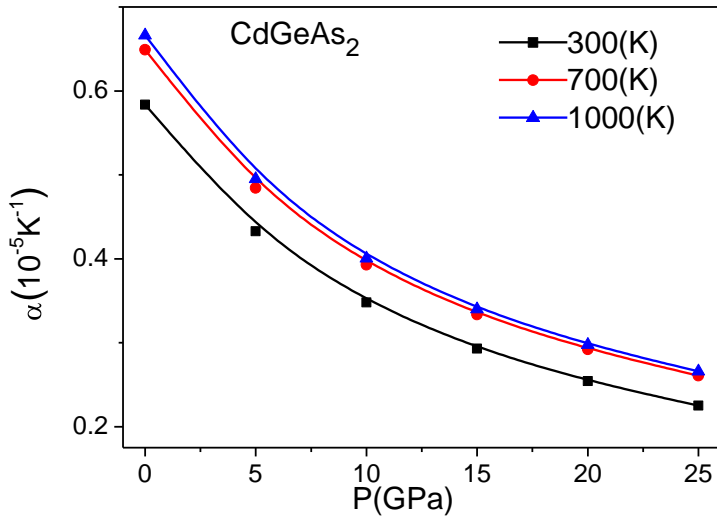
Şekil 5.70. ZnSnSb_2 bileşiğinin α 'nın farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



Şekil 5.71. CdSnAs_2 için α 'nın farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



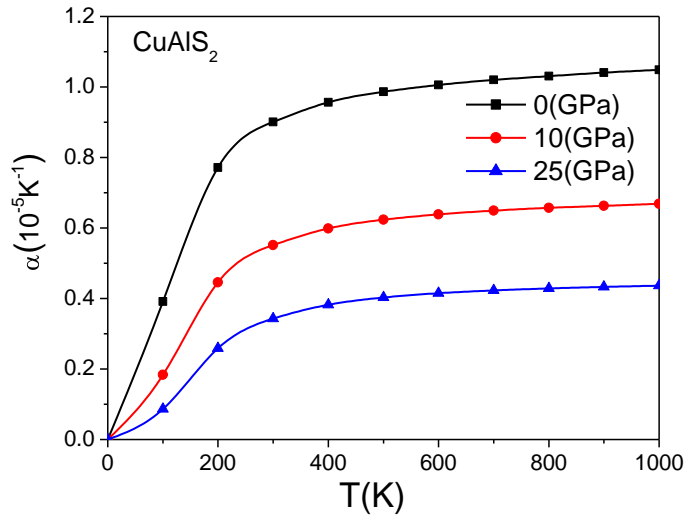
Şekil 5.72. CdSnP_2 için α 'nın farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi



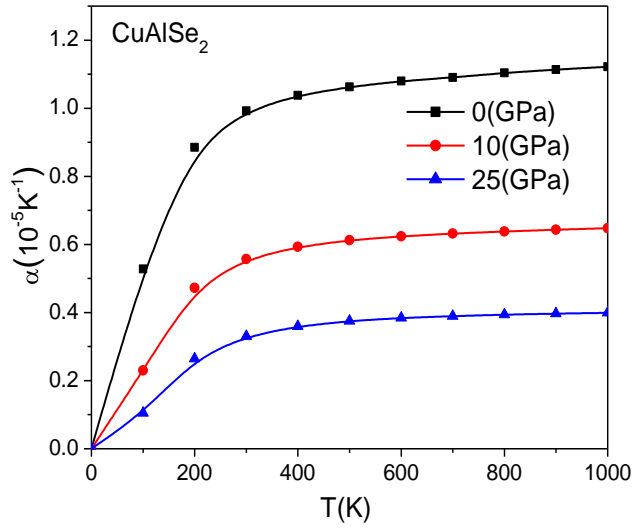
Şekil 5.73. CdGeAs_2 için α 'nın farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi

Farklı basınçlarda çizgisel termal genişleme katsayısının sıcaklıkla değişimi

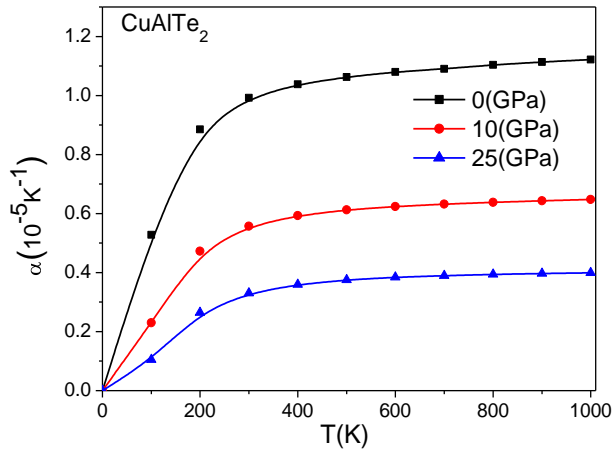
Tüm bileşikler için çizgisel termal genişleme katsayısının farklı basınçlarda sıcaklıkla ilişkisi incelenerek, yapılan hesaplamalar grafikler çizilerek Şekil.5.74-5.82’de gösterilmiştir. Tüm bileşiklerin grafiklerinde $T < 300\text{K}$ sıcaklıklarda ()’da devamlı artma, basınç arttıkça azalma ve $T > 400\text{K}$ sıcaklıklarda () verilerinin sabit değerlere ulaştığı hesaplanmıştır. ()’nın sıcaklıkla artışı sırasıyla 0, 10 ve 25GPa, basınçlarda hesaplanmıştır. ()’nın farklı basınçlarda sıcaklığa karşı grafiklerinin, ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişim grafiklerine benzediği gözlemlenmiştir.



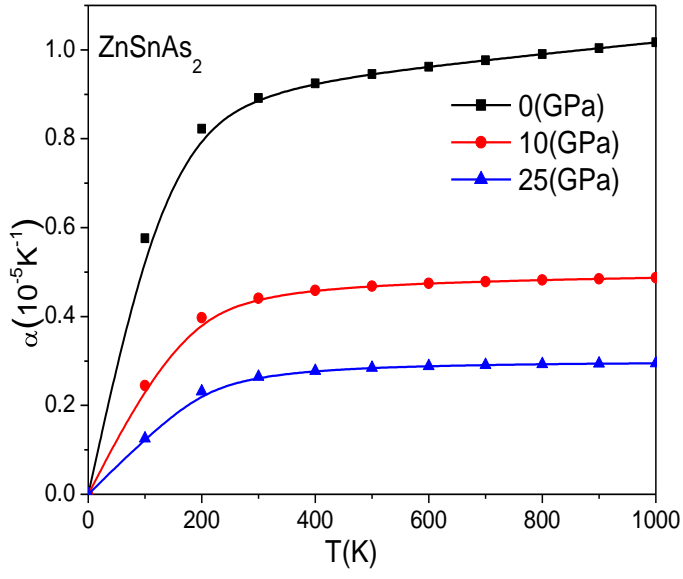
Şekil 5.74. CuAlS₂ için ()’nın farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi



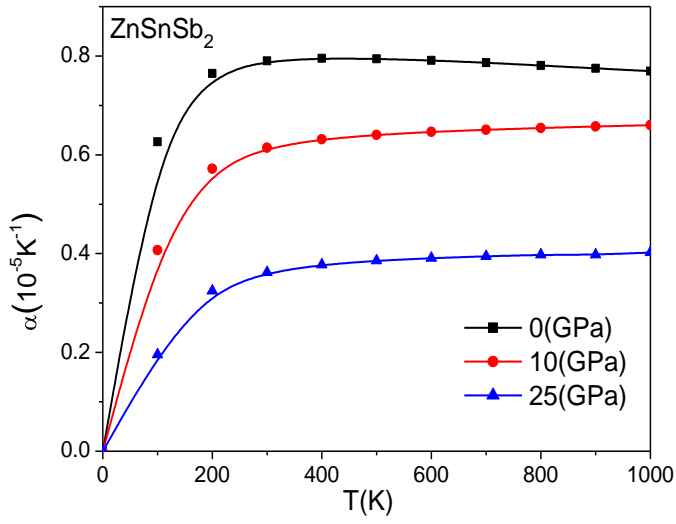
Şekil 5.75. CuAlSe₂ için α 'nın farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi



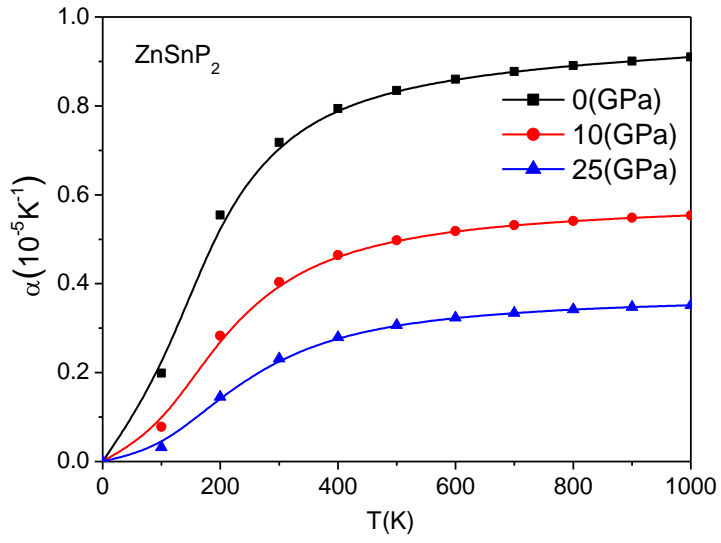
Şekil 5.76. CuAlTe₂ için α 'nın farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi



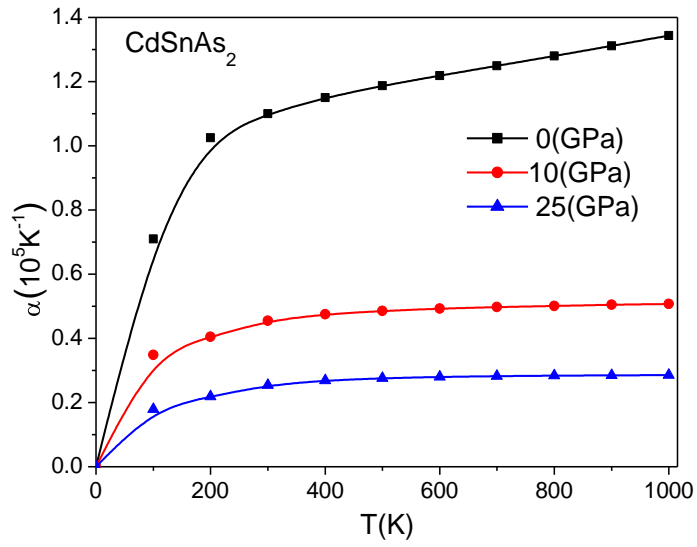
Şekil 5.77. ZnSnAs_2 için α (10⁻⁵K⁻¹)'nin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi



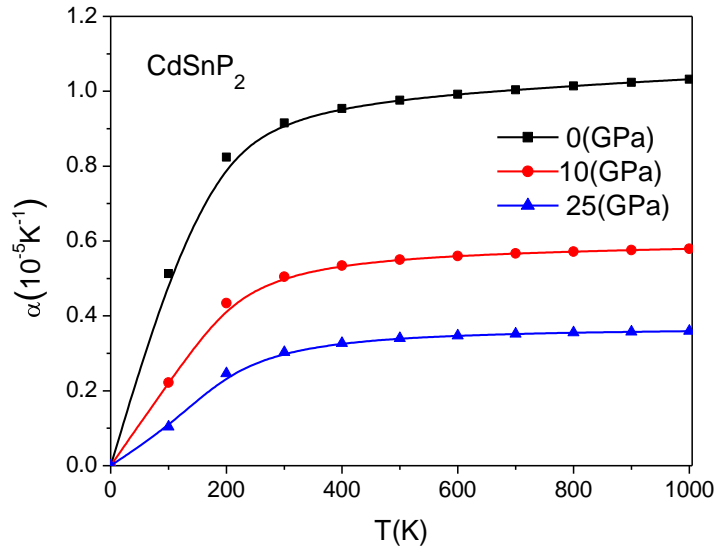
Şekil 5.78. ZnSnSb_2 için α (10⁻⁵K⁻¹)'nin farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi



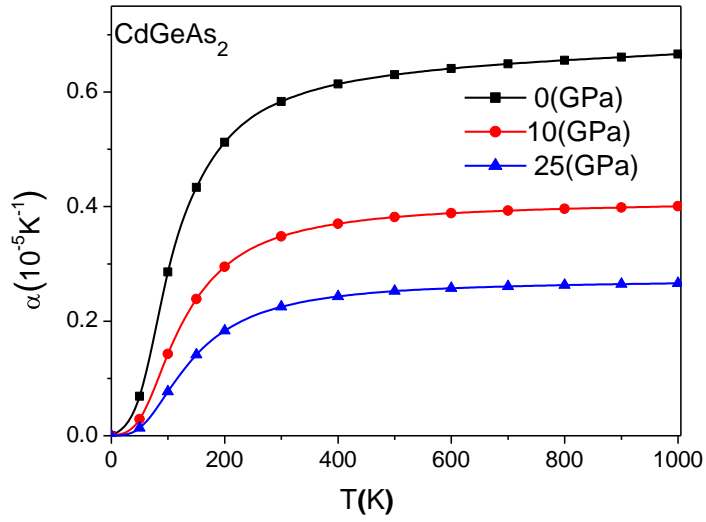
Şekil 5.79. ZnSnP₂ için α)'nın farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi



Şekil 5.80. CdSnAs₂ için α)'nın farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi



Şekil 5.81. CdSnP_2 için α)'nın farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi



Şekil 5.82. CdGeAs_2 için α)'nın farklı basınçlarda sıcaklıkla değişimi

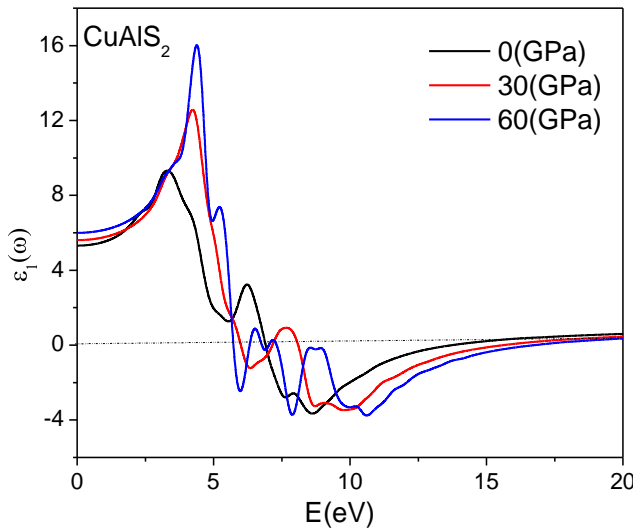
5.5. Optik Özellikler

5.5.1. Dielektrik fonksiyonu, kırılma indisi, sönüm, soğurma ve yansiyabilirlik katsayılarının hesabı

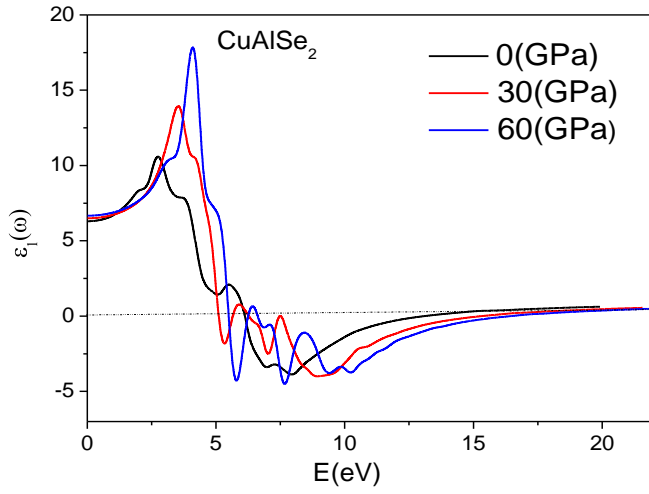
Dielektrik fonksiyonu reel $\epsilon_1(\omega)$ ve sanal $\epsilon_2(\omega)$ olmak üzere iki kısımda incelenir.

Dielektrik fonksiyonu reel kısmı $\epsilon_1(\omega)$

Tüm bileşikler için $\epsilon_1(\omega)$ 'nin foton enerjisine karşı grafikleri Şekil 5.83-5.92'de verilerek, $\epsilon_1(\omega)$ 'nin sıfır enerji değeri olan statik dielektrik sabiti $\epsilon_1(0)$ hesaplanmıştır. Grafiklerin tamamında $\epsilon_1(0)$ 'nin karşılık geldiği enerji değerlerinde yansiyabilirliklerin azaldığı görülmüştür. CuAlS₂ için statik dielektrik sabiti $\epsilon_1(0)$, 0, 30 ve 60 GPa basınçlar için sırasıyla 5,31 5,62 ve 6,02eV ve $\epsilon_1(\omega)$ 'nin minimum enerji değerleri aynı basınçlar için sırasıyla 7,92, 9,87 ve 10,63eV olarak hesaplandı. $\epsilon_1(\omega)$ 'nin ana pikleri 0, 30, 60GPa basınçlar için sırasıyla 3,28 4,2 ve 4,34eV olarak hesaplanmıştır.

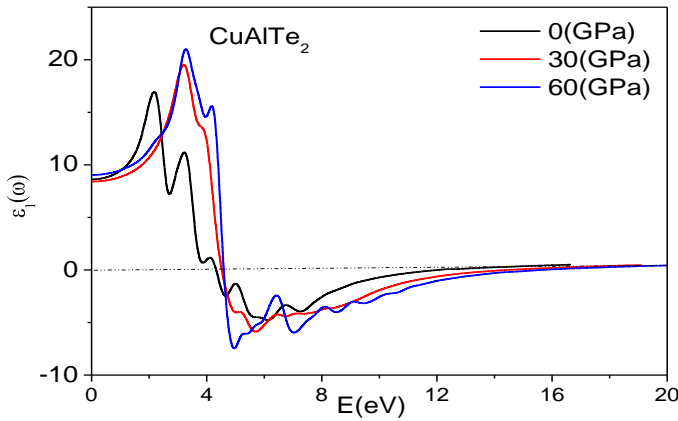


Şekil 5.83. CuAlS₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\epsilon_1(\omega)$



Şekil 5.84. CuAlSe₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\epsilon_1(\omega)$

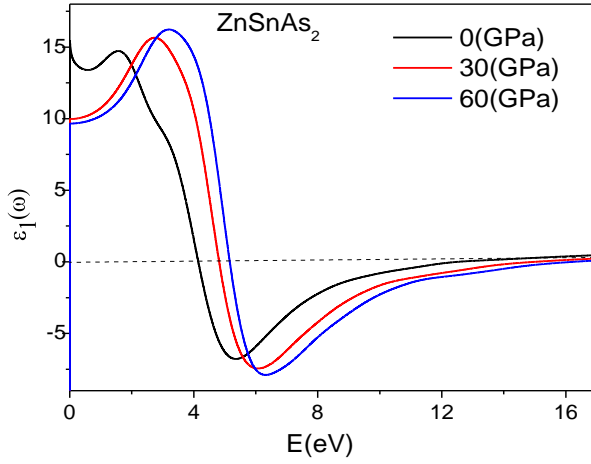
CuAlSe₂ için, $\epsilon_1(0)$ statik dielektrik sabiti, 0, 30 ve 60 GPa basınçlar için sırasıyla 6,38 6,43 ve 6,75eV ve $\epsilon_1(\omega)$ 'nin minimum enerji değerleri aynı basınçlar için sırasıyla 7.12, 8.95 ve 5,78 eV olarak hesaplandı. $\epsilon_1(\omega)$ 'nin ana pikleri 0, 30, 60 GPa basınçlar için sırasıyla 2,61, 3,7 ve 4,04eV olarak bulundu.



Şekil 5.85. CuAlTe₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\epsilon_1(\omega)$

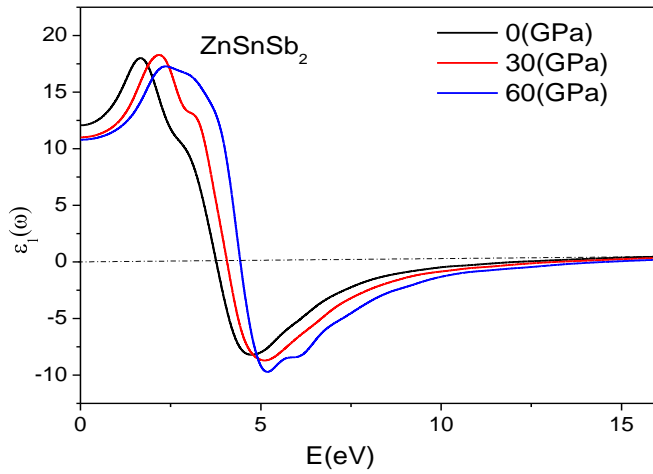
CuAlTe₂ için $\epsilon_1(0)$, 0, 30, 60 GPa basınçlar için sırasıyla 9,07, 8,16 ve 8,62 eV ve $\epsilon_1(\omega)$ 'nin minimum enerji değerlerine karşılık gelen fotonun enerji değerleri aynı basınçlar için sırasıyla 7,27, 5,79 ve 4,88eV olarak bulundu. Sonuçlara göre basınç

artışı $\epsilon_1(0)$ ve $\epsilon_1(\omega)$ 'nin değerlerinde azalma belirlenmiştir. $\epsilon_1(\omega)$ 'nin ana pikleri 0, 30, 60 GPa basınçlar için sırasıyla 1,69, 2,75 ve 3,2 eV olarak hesaplanmıştır.



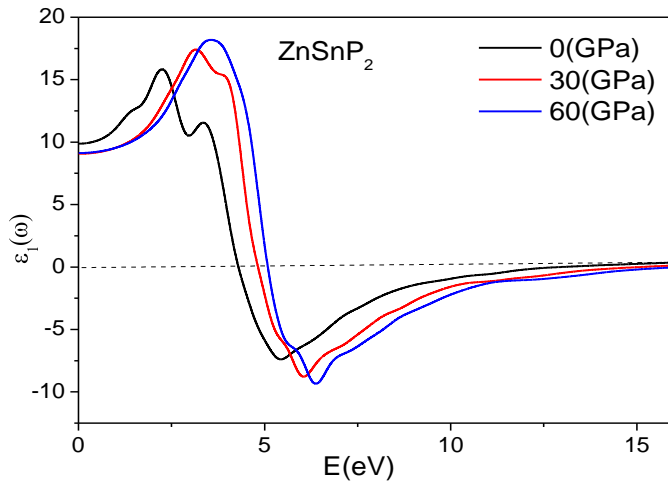
Şekil 5.86. ZnSnAs₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\epsilon_1(\omega)$

ZnSnAs₂ için, $\epsilon_1(0)$, 0, 30 ve 60 GPa için sırasıyla 14, 6, 9,87 ve 9,6 eV ve $\epsilon_1(\omega)$ 'nin minimum enerji değerleri aynı basınçlar için sırasıyla, 5,37, 6,09 ve 6,42eV olarak hesaplandı. $\epsilon_1(0)$ ve $\epsilon_1(\omega)$ 'nin minimum enerji değerlerinde sırasıyla basınç arttıkça azalma ve artma görülmüştür. $\epsilon_1(\omega)$ 'nin enerjiye karşı değişim eğrilerinde basınç artışı ile sağa doğru kayma gözlenmiştir. $\epsilon_1(\omega)$ 'nin ana pikleri 0, 30, 60 GPa basınçlar için sırasıyla 1,69, 2,75 ve 3,2eV olarak hesaplanmıştır.



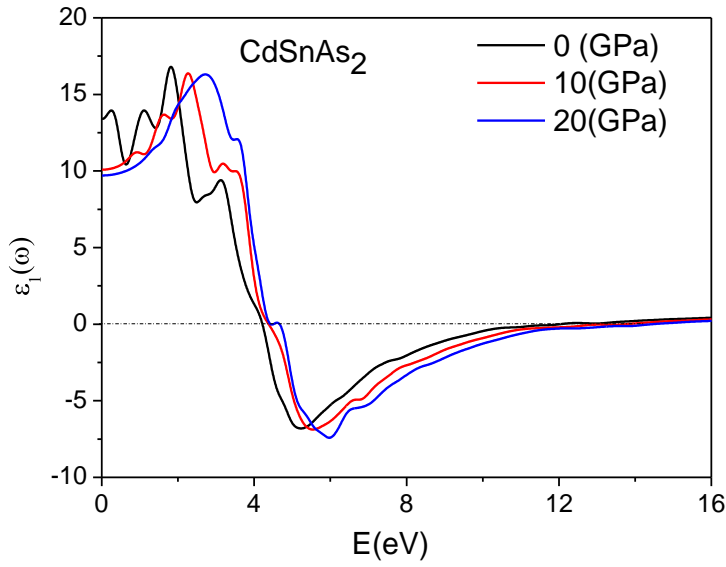
Şekil 5.87. ZnSnSb₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\epsilon_1(\omega)$

ZnSnSb₂ için $\epsilon_1(0)$ 'nin değerleri, 0, 30 ve 60GPa basınçlar için sırasıyla 12.03, 10.95 ve 10.78 eV'dir. $\epsilon_1(\omega)$ 'nin ana pikleri 0, 30, 60GPa basınçlar için sırasıyla 1.64, 2.18 ve 2.30 eV'dir. $\epsilon_1(\omega)$ 'nin minimum enerji değerleri 0, 30, 60GPa basınçlar için sırasıyla 4.69, 5.10 ve 5.18eV olarak hesaplanmıştır. Bulgulara göre basınç artıkça $\epsilon_1(\omega)$ 'nin minimum enerji ve $\epsilon_1(0)$ 'nin değerlerinde artma görülmüştür.



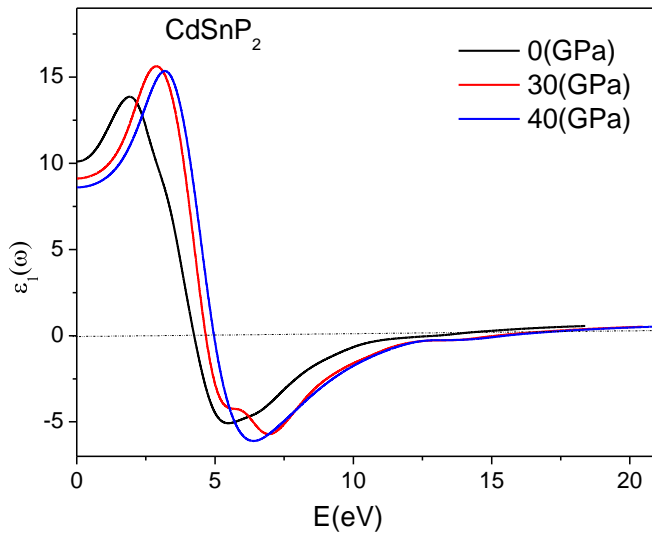
Şekil 5.88. ZnSnP₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\epsilon_1(\omega)$

ZnSnP₂ için $\epsilon_1(0)$; 0, 30, 60 GPa basınçlar için sırasıyla 9, 93, 8.98 ve 9.05 eV olarak, $\epsilon_1(\omega)$ 'nin minimum enerji değerleri 0, 30, 60 GPa basınçlar için sırasıyla 4.69, 5.10 ve 5.18 eV olarak hesaplandı. $\epsilon_1(\omega)$ 'nin ana pikleri, 0, 30, 60 GPa basınçlar için sırasıyla 2,09, 3,25 ve 3,56eV olarak hesaplanmıştır. Bulgulara göre basınç fazlaştıkça $\epsilon_1(\omega)$ 'nin minimum enerji ve $\epsilon_1(0)$ 'nin değerlerinde artma görülmüştür.



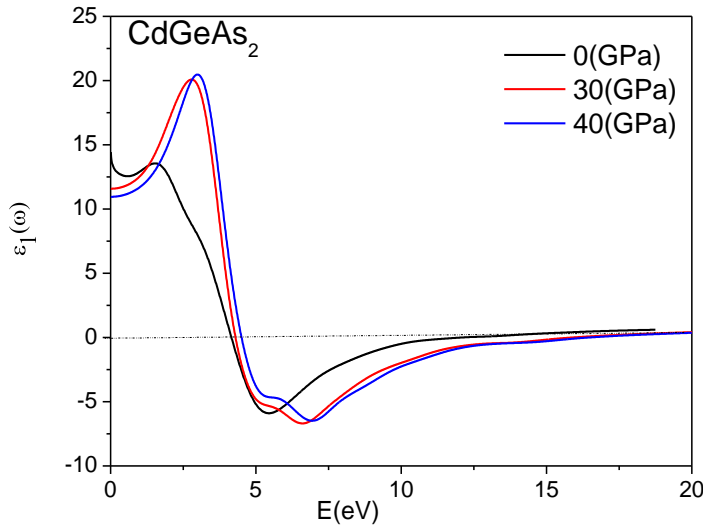
Şekil 5.89. CdSnAs₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\epsilon_1(\omega)$

CdSnAs₂ için, $\epsilon_1(0)$; 0, 30 ve 60GPa basınçlar için sırasıyla 13,12, 10,01 ve 9,46 eV ve $\epsilon_1(\omega)$ 'nin minimum enerji değerleri aynı basınçlar için sırasıyla 5,15, 5,56 ve 5,95eV olarak hesaplanmıştır. $\epsilon_1(\omega)$ 'nin ana pikleri 0, 30 ve 60GPa basınçlar için sırasıyla 1,79, 2,25 ve 2,72 eV olarak hesaplanmıştır. Sonuçlara göre basınç arttıkça $\epsilon_1(\omega)$ 'nin minimum enerji ve $\epsilon_1(0)$ 'nin değerlerinde artma görülmüştür.



Şekil 5.90. CdSnP₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\epsilon_1(\omega)$

CdSnP₂ için, $\epsilon_1(0)$; 0, 30, 60 GPa basınçlar için sırasıyla 10.14, 9.07 ve 8.60eV ve $\epsilon_1(\omega)$ 'nin minimum enerji değerleri aynı basınçlar için sırasıyla 5.41, 7.0 ve 6.37 eV olarak hesaplanmıştır. $\epsilon_1(\omega)$ 'nin ana pikleri aynı basınçlar için sırasıyla 1.87, 2.88 ve 3.26 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlara göre basınç artıkça $\epsilon_1(\omega)$ 'nin minimum enerji ve $\epsilon_1(0)$ 'nin değerlerinde azalma görülmüştür.

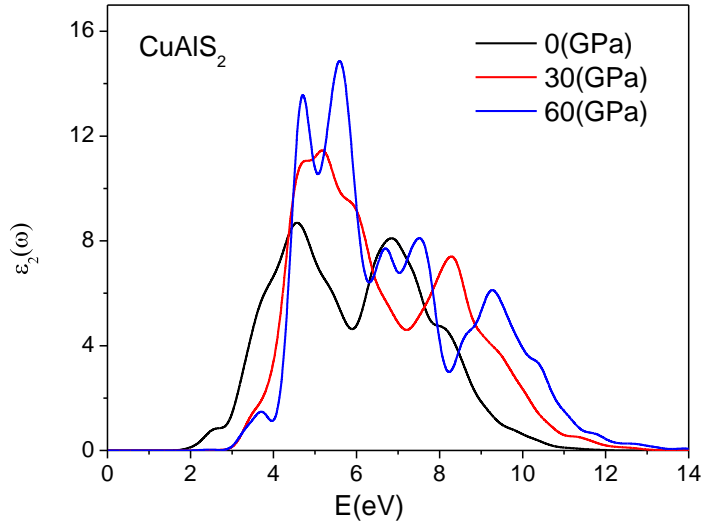


Şekil 5.91. CdGeAs₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\epsilon_1(\omega)$

CdGeAs₂ için, $\epsilon_1(0)$; 0, 30, 60 GPa basınçlar için sırasıyla 13.63, 11.09 ve 10.74 eV ve $\epsilon_1(\omega)$ 'nin minimum enerji değerleri aynı basınçlar için sırasıyla 5.36, 6.55 ve 6.59 eV olarak bulundu. $\epsilon_1(\omega)$ 'nin ana pikleri 0, 30, 60 GPa basınçlar için sırasıyla 1.66, 2.82 ve 2.95eV olarak hesaplanmıştır. Sonuçlara göre basınç artıkça $\epsilon_1(\omega)$ 'nin minimum enerji ve $\epsilon_1(0)$ 'nin değerlerinde azalma görülmüştür. Tüm bileşikler için, basınç artıkça $\epsilon_1(\omega)$ eğrilerinin sağa doğru kaydığı gözlenmiştir.

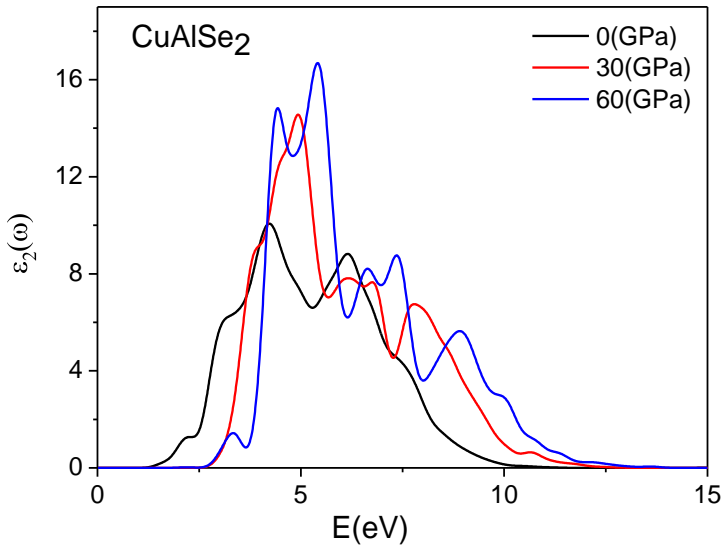
Dielektrik fonksiyonun sanal kısmı $\epsilon_2(\omega)$

Şekil 5.92-5.99'da verilen $\epsilon_2(\omega)$ grafiklerinde her bir bileşik üzerine gönderilen ışınımın soğrulmaya başladığı enerji değerleri belirlenmiştir. Bu enerji değerleri iletkenlik bandından valans bandına doğrusal optik geçişi için gereklidir ve yasak enerji aralığı ile uyumludur. (Bkz.Çizelge 5.5-5.7).



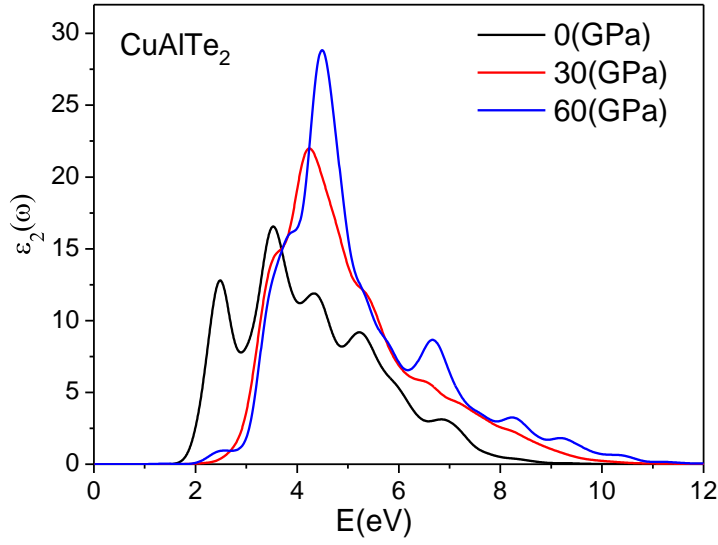
Şekil 5.92. CuAlS₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun sanal kısmı $\epsilon_2(\omega)$

CuAlS₂ bileşiğinin ışınım soğurmaya başladığı enerji değerleri 0, 30 ve 60 GPa basınçlarda sırasıyla 1.62, 2.26 ve 2.25 eV olarak hesaplanmıştır.



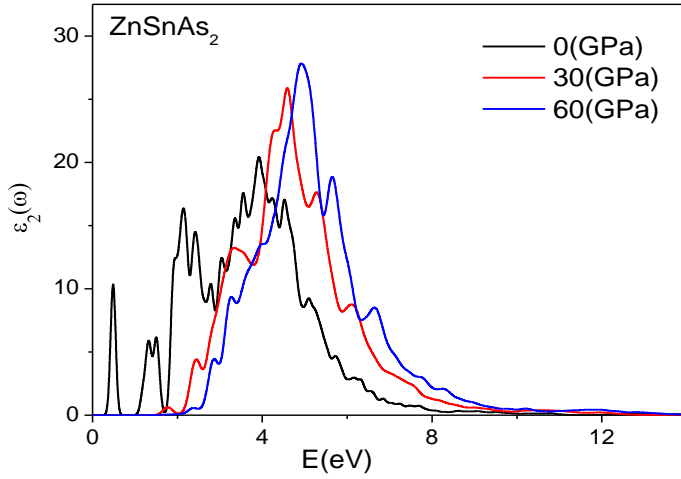
Şekil 5.93. CuAlSe₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun sanal kısmı $\epsilon_2(\omega)$

CuAlSe₂ bileşiğinin ışınım soğurmaya başladığı enerji değerleri 0 GPa basınçta 1.44 eV, 30 ve 60 GPa basınçlar için 2.61 eV olarak hesaplandı.



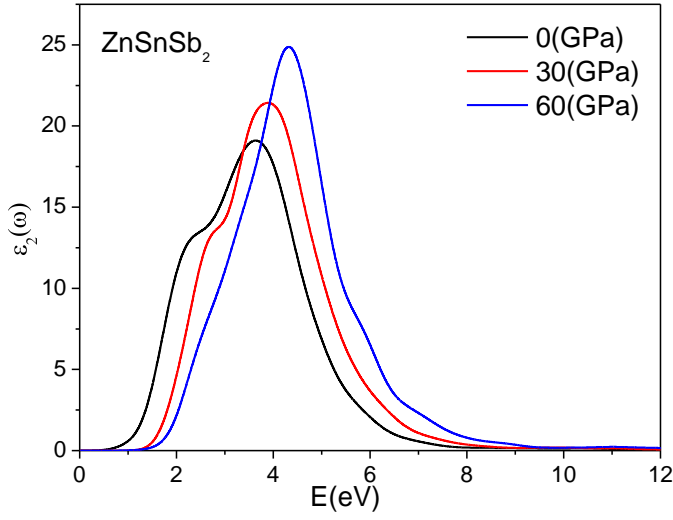
Şekil 5.94. CuAlTe₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun sanal kısmı $\epsilon_2(\omega)$

CuAlTe₂ için, bileşiğin ışınım soğurmaya başladığı enerji değerleri 0, 30 ve 60GPa basınçlarda sırasıyla 1.67, 2.0 ve 2.24 eV olarak hesaplandı.



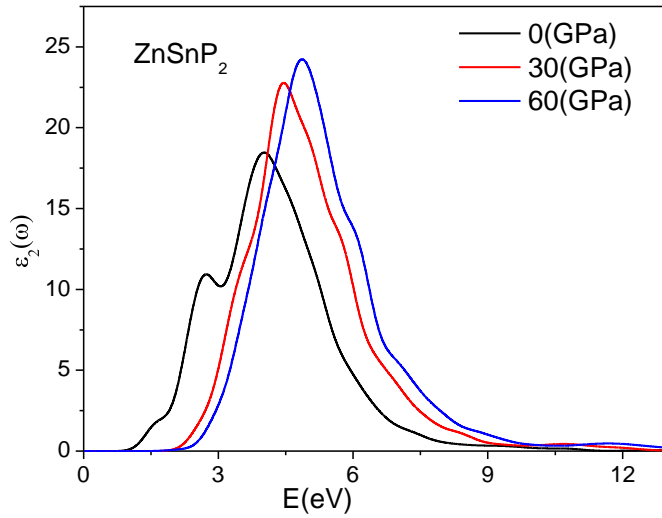
Şekil 5.95. ZnSnAs₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun sanal kısmı $\epsilon_2(\omega)$.

ZnSnAs₂ için, 0, 30 ve 60GPa basınçlar için sırasıyla 0.32, 1.44 ve 2.0eV civarlarında bileşiğin ışınım soğurma başladığı enerjileri değerleridir.



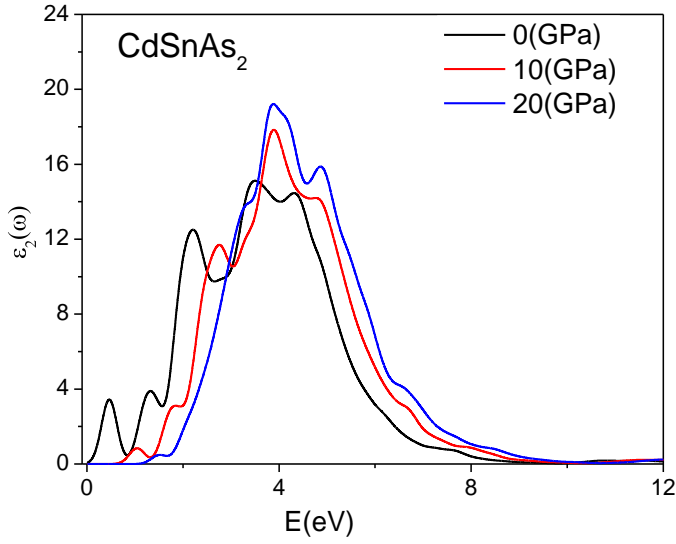
Şekil 5.96. ZnSnSb₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun sanal kısmı $\epsilon_2(\omega)$

ZnSnSb₂ bileşiğin ışınım soğurmaya başladığı enerji değerleri 0GPa basınçta 0.68, 30 ve 60GPa basınçlarda 1.37eV olarak hesaplandı.



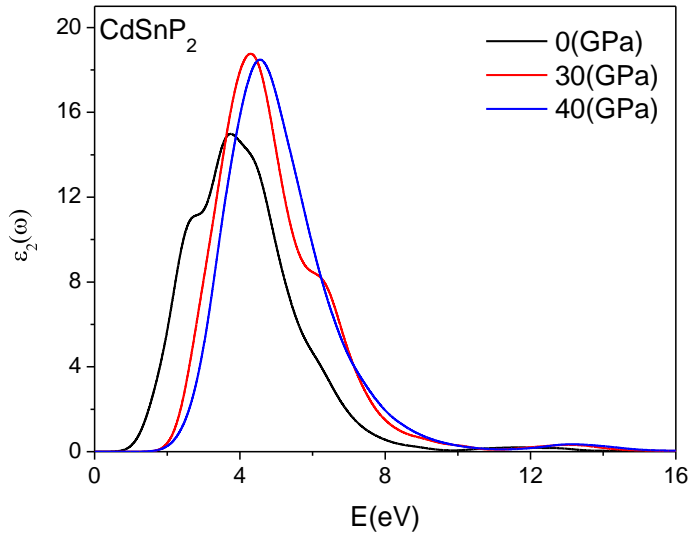
Şekil 5.97. ZnSnP₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun sanal kısmı $\epsilon_2(\omega)$

ZnSnP₂ bileşiğin ışınım soğurmaya başladığı enerji değerleri 0GPa basınçta 0.98, 30 ve 60 basınçlarda 1.99 eV olarak hesaplandı.



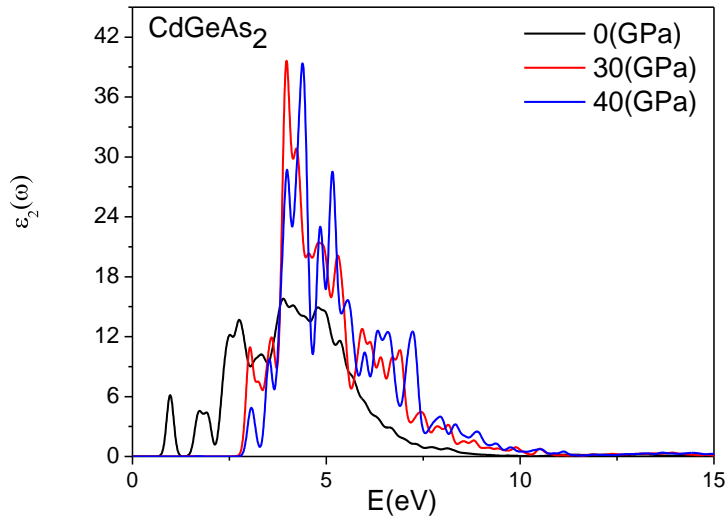
5.98. CdSnAs₂ bileşinin dielektrik fonksiyonun sanal kısmı $\epsilon_2(\omega)$

CdSnAs₂ bileşinin ışınım soğurmaya başladığı enerji değerleri 0, 10 ve 20GPa basınçları için sırasıyla 0.06, 0.68 ve 1.24 eV olarak hesaplandı.



Şekil 5.99. CdSnP₂ bileşinin dielektrik fonksiyonun sanal kısmı $\epsilon_2(\omega)$

CdSnP₂ bileşinin ışınım soğurmaya başladığı enerji değerleri, 0GPa basınçta 0.89 eV, 30 ve 40GPa basınçlarda 1.63 eV olarak bulundu.

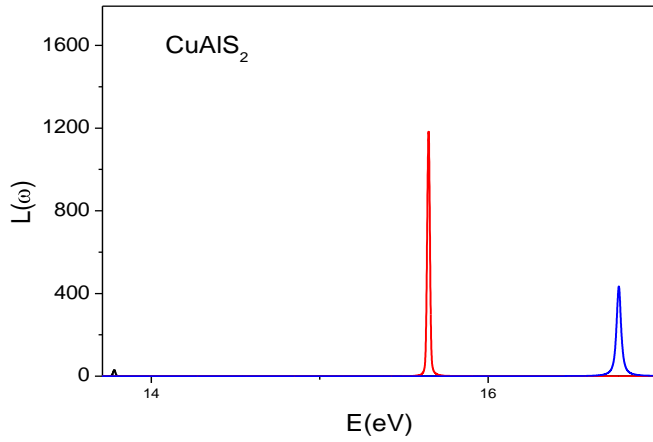


Şekil 5.100. CdGeAs₂ bileşiğinin dielektrik fonksiyonun sanal kısmı $\epsilon_2(\omega)$

CdGeAs₂ bileşiğın ışınım soğurmaya başladığı enerji değerleri 0, 30 ve 40GPa basınçlar için sırasıyla 0.7, 2.71 ve 2.71eV olarak bulundu.

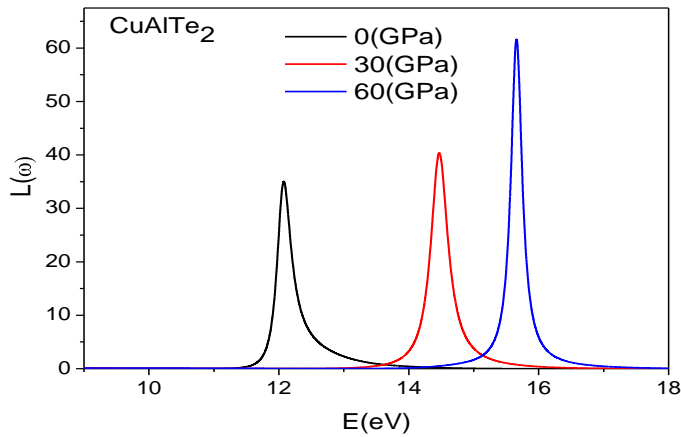
Kayıp enerji fonksiyonu

Kayıp enerji fonksiyonu $L(\omega)$, iletkenlik bandının en üst yörüngesindeki bir elektronun valans bandının en alt yörüngesine geçerken kaybettiği enerji değişimidir. Buradaki ana pik değeri Plazmon frekansı olarak bilinir. Maksimum pik değerleri hangi nokta ile çakışıyor ise bu noktalar materyaller için metalik özellikten dielektrik (yalıtkan) özelliğe geçişleri gösterir. Çünkü kayıp enerji değerinin yüksek olduğu noktalarda boş bant sayısı artar. Tüm bileşikler için hesaplanan $L(\omega)$ ve Plazmon frekansları Şekil 5.101-5.109 arasında verilmiştir.



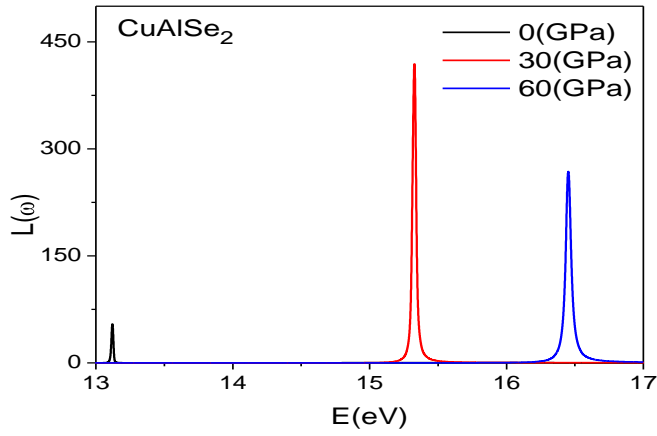
Şekil 5.101. CuAlS₂ bileşiğinin farklı basınçlarda kayıp fonksiyonun $L(\omega)$

CuAlS₂ bileşiği için $L(\omega)$ grafiklerinde 0, 30 ve 60 GPa basınçlar için sırasıyla 0-13.75, 0-16.66 ve 0-15.57 eV aralıklarına kadar ışınım soğrulması gözlenmez. Bunun sebebi; dielektrik fonksiyonun sanal kısmının hala bu frekanslarda ışınım soğurmasıdır [162]. $L(\omega)$ 'nın foton enerjine karşı değişim gösterdiği enerji aralıkları aynı basınçlar için sırasıyla 13.75-13.79, 16.66-16.87 ve 15.57-15.72 eV olarak hesaplanmıştır. Bu aralıktaki frekanslarda dielektrik fonksiyonun değeri küçüktür. Plasmon frekansı 0, 30 ve 60 GPa basınçlar için sırasıyla 13.77, 15.64 ve 16.77 eV olarak hesaplanmıştır.



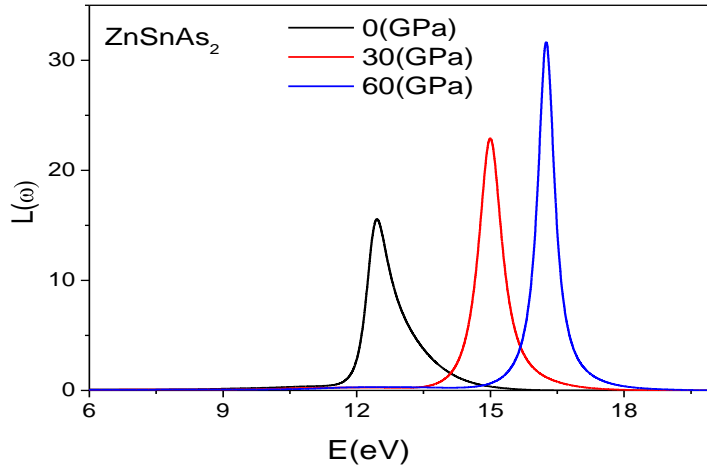
Şekil 5.102. CuAlTe₂ bileşiğinin farklı basınçlarda kayıp fonksiyonun $L(\omega)$

CuAlTe₂ için, 0, 30 ve 60 GPa basınçlar için sırasıyla 0-11.52, 0- 12.95 ve 0-17.09 eV enerji aralıklarında ışınım soğrulması gözlenmez. $L(\omega)$ 'nın değişim gösterdiği aralıklar aynı basınçlar için sırasıyla 11.52-14.29 eV, 12.95-16.04 eV ve 14.6-17.09eV olarak, Plasmon frekansında aynı basınçlar için sırasıyla 12.07, 14.43 ve 15.63eV olarak hesaplanmıştır.



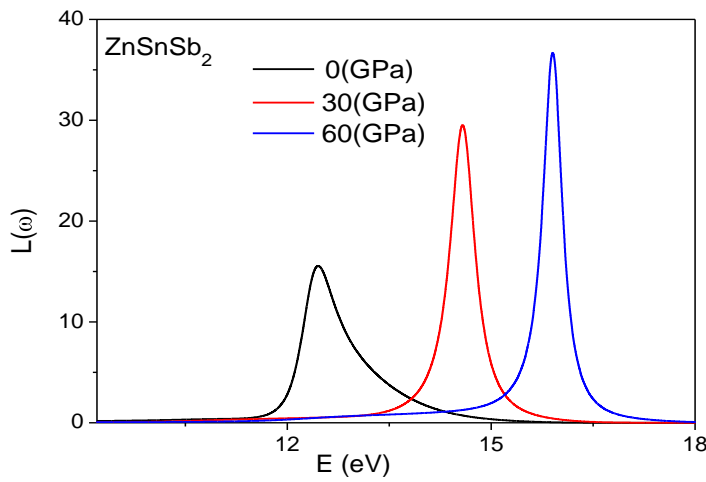
Şekil 5.103. CuAlSe₂ bileşiğinin farklı basınçlarda kayıp fonksiyonun $L(\omega)$

CuAlSe₂ için 0, 30 ve 60 GPa basınçlar için sırasıyla 0-13.08, 0- 15.21 ve 0-16.20eV enerji aralıklarında ışınım soğrulması gözlenmez. $L(\omega)$ 'nın değişim gösterdiği enerji aralıkları aynı basınçlar için sırasıyla 13.08-13.16, 15.21-15.48 ve 16.20-16.72eV olarak hesaplandı. Plasmon frekansı aynı basınçlar için sırasıyla 13.12, 15.33 ve 16.44eV olarak hesaplanmıştır.



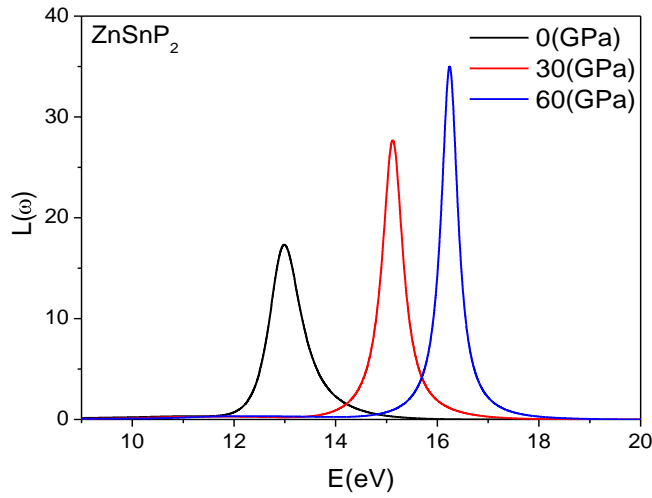
Şekil 5.104. ZnSnAs_2 bileşiğinin farklı basınçlarda kayıp fonksiyonun $L(\omega)$

ZnSnAs_2 için, $L(\omega)$ 'nın 0, 30 ve 60 GPa basınçlar için sırasıyla 0-11.36, 0- 13.55 ve 0-14.4eV enerji aralıklarında ışınım soğrulması gözlenmez. $L(\omega)$ 'nın değişim gösterdiği enerji aralıkları aynı basınçlar için sırasıyla 11.36-15.18 eV, 13.55-17.24eV ve 14.4-18.32eV olarak, Plazmon frekansı aynı basınçlar için sırasıyla 12.46, 14.96 ve 16.2eV olarak hesaplanmıştır.



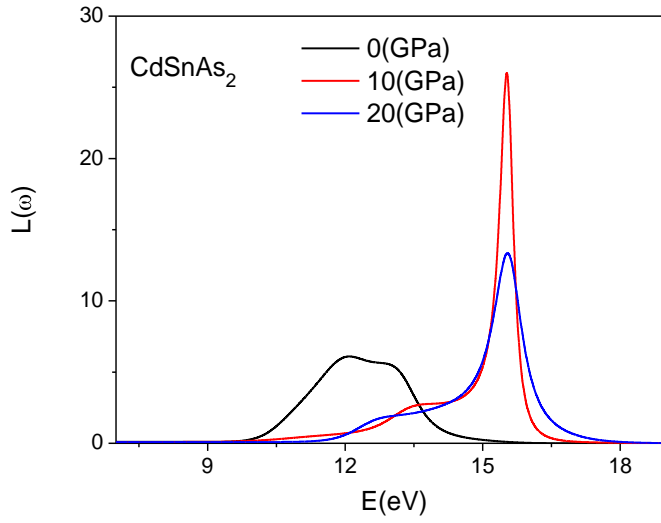
Şekil 5.105. ZnSnSb_2 bileşiğinin farklı basınçlarda kayıp fonksiyonu $L(\omega)$

ZnSnSb₂ için, $L(\omega)$ 'nın 0,30 ve 60 GPa basınçlar için sırasıyla 0-12.46, 0- 11.53 ve 0-12.06eV enerji aralıklarında ışınım soğrulması gözlenmez. $L(\omega)$ 'nın foton enerjisine karşı değişim gösterdiği enerji aralıkları 0, 30 ve 60 GPa basınçlar için sırasıyla 12.46-15.17, 11.53-16.12 ve 12.06-17.33 eV olarak hesaplanmıştır. Plasmon frekansı için 0, 30 ve 60GPa basınçlar için sırasıyla 12.43, 14.59 ve 15.93 eV olarak hesaplanmıştır.



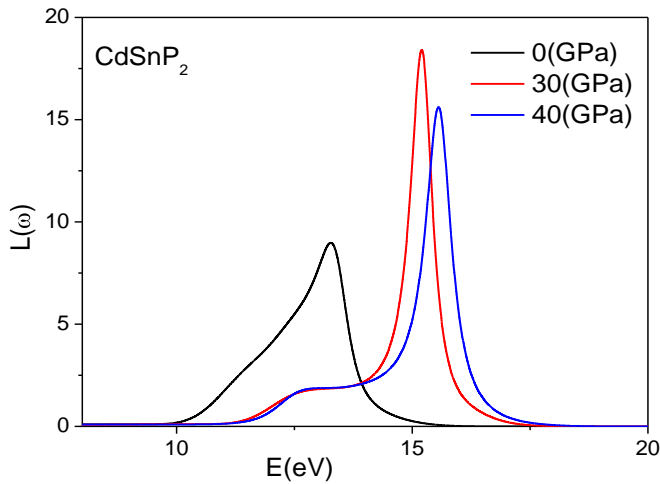
Şekil 5.106. ZnSnP₂ bileşiğinin farklı basınçlarda kayıp fonksiyonu $L(\omega)$

ZnSnP₂ için, $L(\omega)$ 'nın 0,30 ve 60 GPa basınçlar için sırasıyla 0-11.86, 0- 13.75ve 0-14.46 eV enerji aralıklarında ışınım soğrulması gözlenmez. $L(\omega)$ 'nın foton enerjisine karşı değişim gösterdiği enerji aralıkları 0, 30 ve 60 GPa basınçlar için sırasıyla 11.86-15.17, 13.75-16.84 ve 14.46-18.02eV olarak hesaplandı. Plasmon frekansı 0, 30 ve 60GPa basınçlar için sırasıyla 13.01, 15.14 ve 16.24 eV olarak hesaplanmıştır.



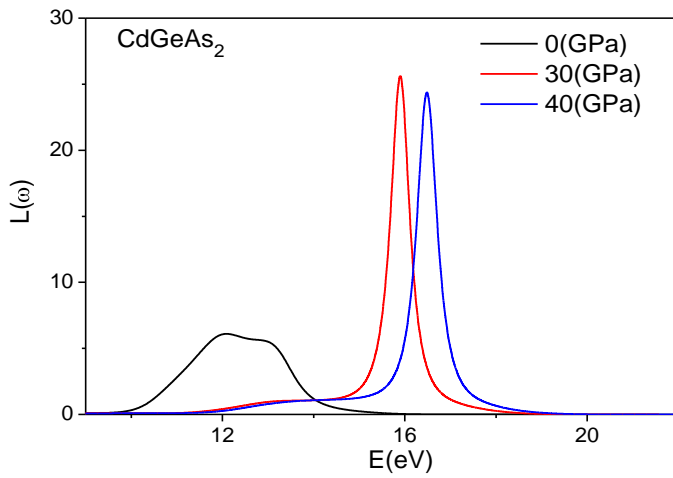
Şekil 5.107. CdSnAs₂ bileşiğinin farklı basınçlarda kayıp fonksiyonu L(ω)

CdSnAs₂ için, L(ω)'nın 0, 10 ve 20GPa basınçlar için sırasıyla 0-9.93, 0- 10.08 ve 0- 11.96eV enerji aralıklarında ışınım soğrulması gözlenmez. L(ω)'nun foton enerjisine karşı değişim gösterdiği enerji aralıkları 0, 10 ve 20GPa basınçlar için sırasıyla 9.93- 15.47, 10.08-17.94eV ve 11.96-18.0eV olarak hesaplanmıştır. Plazmon frekansı 0, 10 ve 20 GPa basınçlar için sırasıyla 12.06, 15.51 ve 15.53eV olarak bulunmuştur.



Şekil 5.108. CdSnP₂ bileşiğinin farklı basınçlarda kayıp fonksiyonu L(ω)

CdSnP₂ için $L(\omega)$ grafiklerinden 0, 30 ve 40GPa basınçlar için sırasıyla 0-10.04, 0-11.04 ve 0-11.06eV enerji aralıklarında ışınım soğrulması gözlenmez. $L(\omega)$ 'nin foton enerjisine karşı değişim gösterdiği enerji aralıkları 0, 30 ve 40 GPa basınçlar için sırasıyla 10.04-15.32, 11.04-17.5 ve 11.06-17.7eV olarak hesaplanmıştır. Plazmon frekansı 0, 30 ve 40GPa basınçlar için sırasıyla 13.29, 15.26 ve 15.55eV olarak hesaplanmıştır.

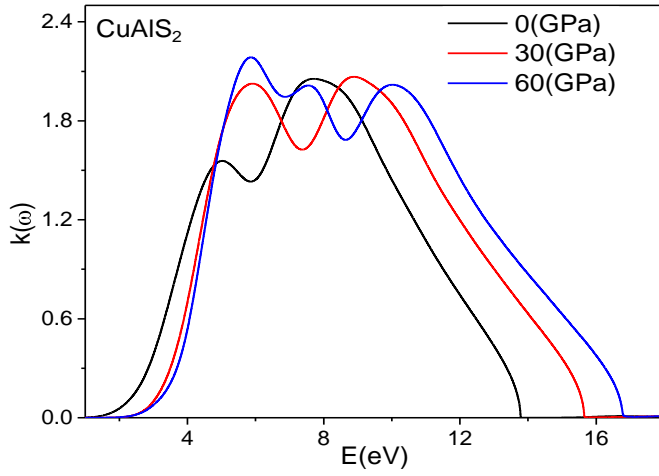


Şekil 5.109. CdGeAs₂ bileşiğinin farklı basınçlarda kayıp fonksiyonu $L(\omega)$

CdGeAs₂'in $L(\omega)$ 'nin foton enerjisine karşı değişim gösterdiği enerji aralıkları 0, 30 ve 40GPa basınçlar için sırasıyla 9.84-15.38, 11.32-18.17 ve 11.3-18.18eV olarak hesaplanmıştır. Plazmon frekansı 0, 30 ve 40GPa 12.05, 15.91 ve 16.49 eV olarak hesaplanmıştır.

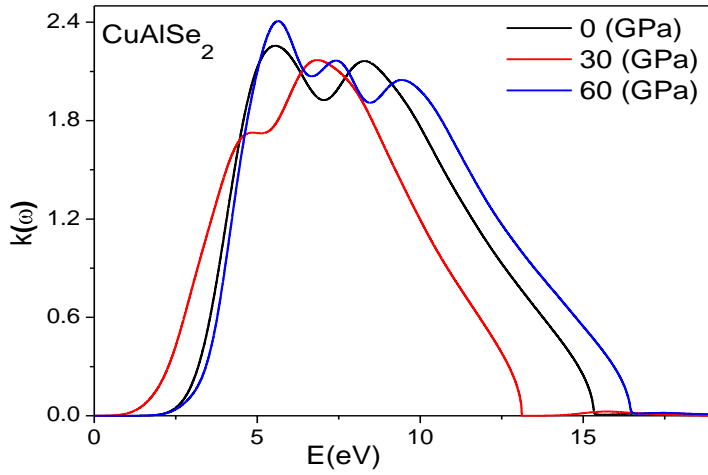
Sönüm katsayısı

Tüm bileşikler için sönüm katsayısı $k(\omega)$ 'nin maksimum değerleri, $\epsilon_1(\omega)$ 'nin sıfır değerine karşılık gelen statik dielektrik sabiti ile uyumludur.



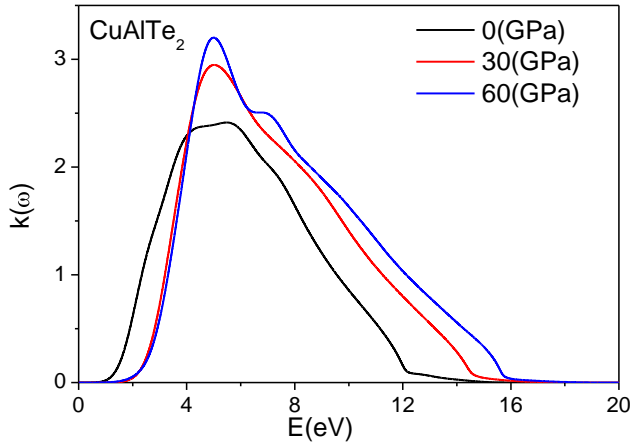
Şekil 5.110. CuAlS₂ bileşiği için sönüm katsayısı $k(\omega)$

CuAlS₂ için, $k(\omega)$ 'nın karşılık geldiği maksimum enerji değerleri, 0, 30 ve 60GPa basınçlar için sırasıyla 7.76, 5.83 ve 5.80eV olarak bulunmuştur. Basıncıdaki artış ile bu enerji değerlerinde azalma görülmüştür.



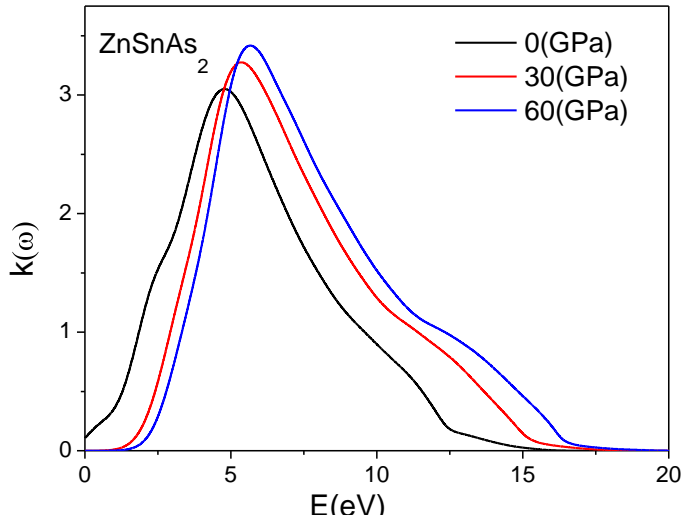
Şekil 5.111. CuAlSe₂ bileşiği için için sönüm katsayısı $k(\omega)$

CuAlSe₂ için, $k(\omega)$ 'nın karşılık geldiği maksimum enerji değerleri, 0, 30 ve 60GPa basınçlar için sırasıyla 5.52eV, 6.81eV ve 5.64eV olarak hesaplanmıştır.



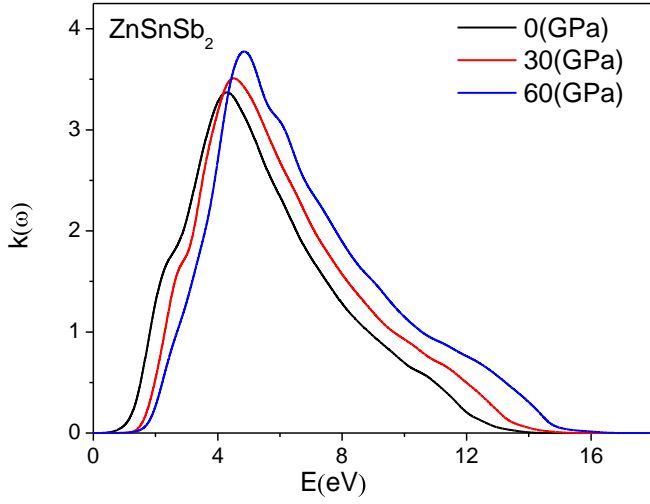
Şekil 5.112. CuAlTe₂ bileşiği için sönüm katsayısı $k(\omega)$

CuAlTe₂ için, $k(\omega)$ 'nın karşılık geldiği maksimum enerji değerleri, 0, 30 ve 60GPa basınçlar için sırasıyla sönüm katsayıları, 5.0, 5.05 ve 4.95eV olarak bulunmuştur. Basıncıdaki artış ile enerji değerindeki artma 30GPa kadar görülmüştür.



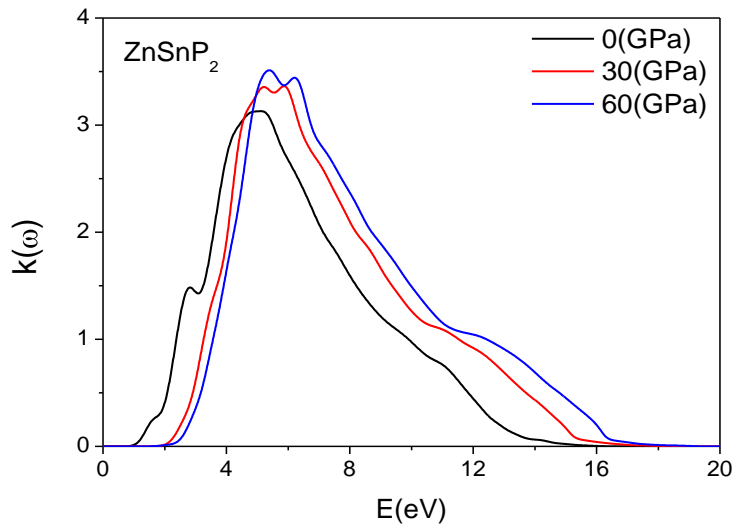
Şekil 5.113. ZnSnAs₂ bileşiği için sönüm katsayısı $k(\omega)$

ZnSnAs₂ için, $k(\omega)$ 'nın karşılık geldiği maksimum enerji değerleri, 0, 30 ve 60GPa basınçlar için sırasıyla 4.76, 4.94 ve 5.34eV'dir. Basıncıdaki artış ile enerji değerlerinde artma görülmüştür.



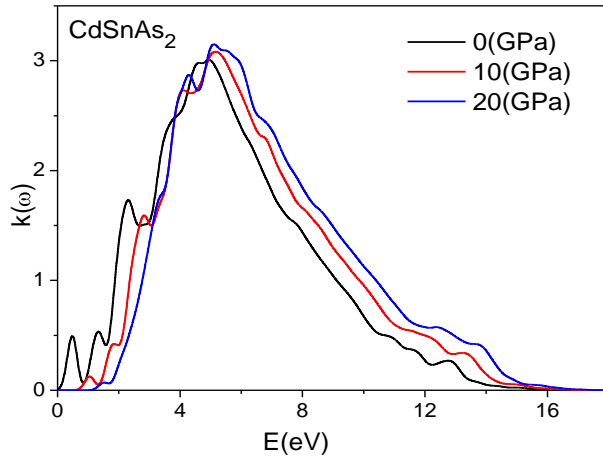
Şekil 5.114. ZnSnSb_2 bileşiği için sönüm katsayısı $k(\omega)$

ZnSnSb_2 için, $k(\omega)$ 'nın karşılık geldiği maksimum enerji değerleri, 0, 30 ve 60 GPa basınçlar için sırasıyla 4.24, 4.49 ve 4.83 eV olarak hesaplanmıştır. Basıncıdaki artış ile enerji değerlerinde artma görülmüştür.



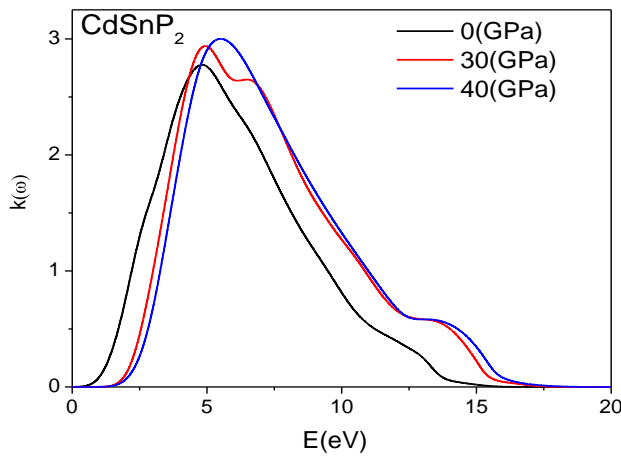
Şekil 5.115. ZnSnP_2 bileşiği için sönüm katsayısı $k(\omega)$

ZnSnP₂ için, $k(\omega)$ 'nın karşılık geldiği maksimum enerji değerleri, 0, 30 ve 60GPa basınçlar için sırasıyla 5, 5.22 ve 5.40eV olarak hesaplanmıştır. Basıncıdaki artış ile enerji değerlerinde artma görülmüştür.



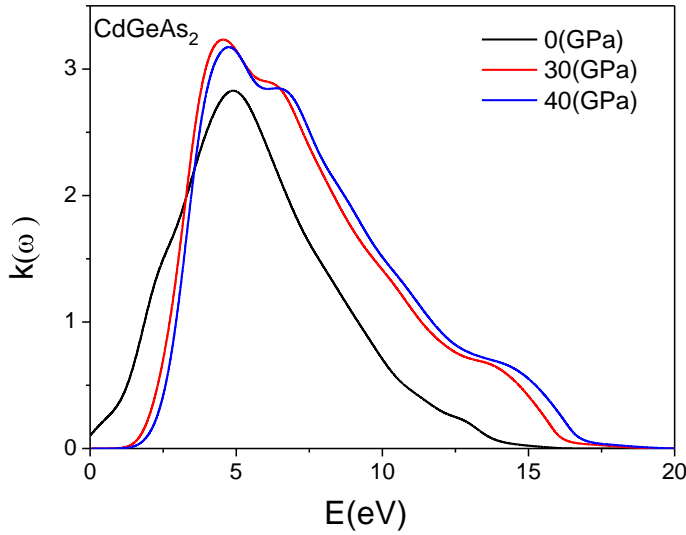
Şekil.5.116. CdSnAs₂ bileşiği için sönüm katsayısı $k(\omega)$

CdSnP₂ için, $k(\omega)$ 'nın karşılık geldiği maksimum enerji değerleri, 0, 10 ve 20GPa basınçlar için sırasıyla 4.99, 5.17 ve 5.07eV olarak hesaplanmıştır. Basıncıdaki artış ile enerji değerlerinde artma 30GPa'ya kadar görülmüştür.



Şekil 5.117. CdSnP₂ bileşiği için sönüm katsayısı $k(\omega)$

CdSnP₂ bileşiği için, $k(\omega)$ 'nın karşılık geldiği maksimum enerji değerleri, 0, 30 ve 40GPa basınçlar için sırasıyla 4.92, 4.88 ve 5.42eV olarak hesaplanmıştır. Basıncıdaki artış ile enerji değerlerinde artma görülmüştür.

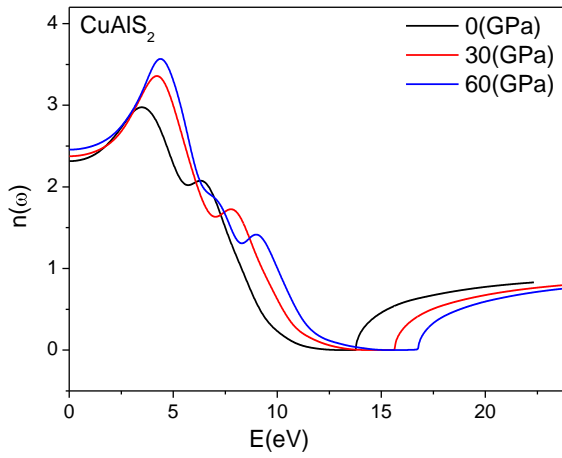


Şekil 5.118. CdGeAs₂ bileşiği için sönüm katsayısı $k(\omega)$

CdGeAs₂ için, $k(\omega)$ 'nın karşılık geldiği maksimum enerji değerleri, 0, 30 ve 40GPa basınçlar için sırasıyla 4.87, 4.52 ve 4.68eV olarak hesaplanmıştır. Basıncıdaki artış ile bu enerji değerlerinde azalma görülmüştür.

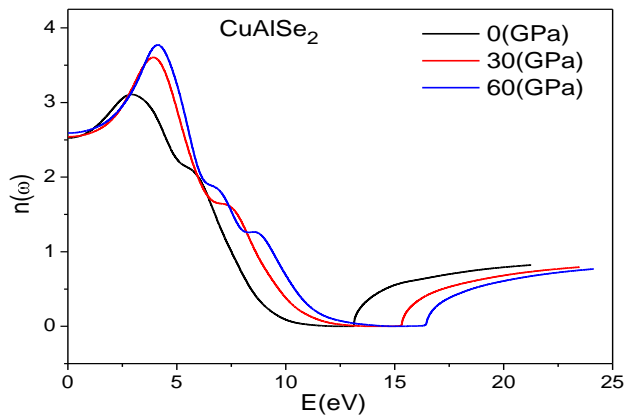
Kırılma indisi

Kırılma indisinin $n(\omega)$, maksimum olduğu bölgeler geçirgen bölgedir. $n(\omega)$ 'nin sıfır enerji değeri olan kırılma indisinin enerjinin sıfır değerine karşı gelen $n(0)$ 'nin karesi statik reel dielektrik sabitinin $\epsilon_1(0)$ değerine eşittir. Tüm bileşiklerinin $\epsilon_1(0)$ değeri ile $[n(0)]^2$ 'nin uyumluluğu görülmüştür. İncelene bileşiklerin kırılma indisi grafikleri Şekil.5.119-5.127 arasında verilmiştir.



Şekil 5.119. CuAlS₂ bileşiği için kırılma indisi $n(\omega)$

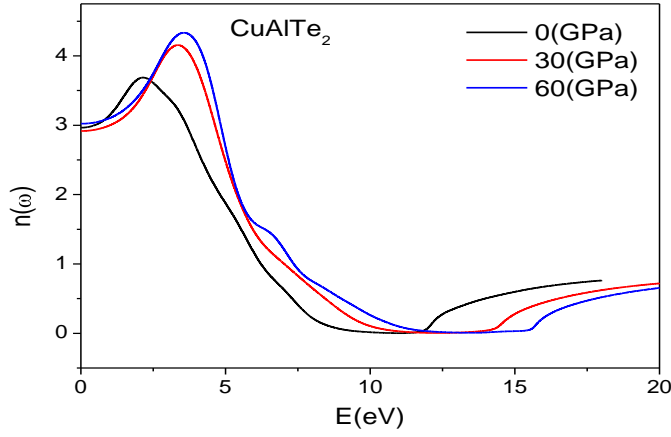
CuAlS₂ için, $n(0)$ değerleri, 0, 30 ve 60 GPa basınçlar için sırasıyla 2.28, 2.39 ve 2.47eV olarak hesaplanmıştır. ve $n(\omega)$ 'nin minimum enerji değerleri 0, 30 ve 60GPa basınçlar için sırasıyla 12.4-13.1, 14.11-15.11 ve 15.27-16.28eV olarak bulunmuştur. $n(\omega)$ 'nin karşılık geldiği maksimum enerji değerleri 0, 30 ve 60GPa basınçlar için sırasıyla 3.47, 4.16 ve 4.56eV olarak hesaplanmıştır ve basınç artışı ile enerji verilerinde artma görülmüştür.



Şekil 5.120. CuAlSe₂ için kırılma indisi $n(\omega)$

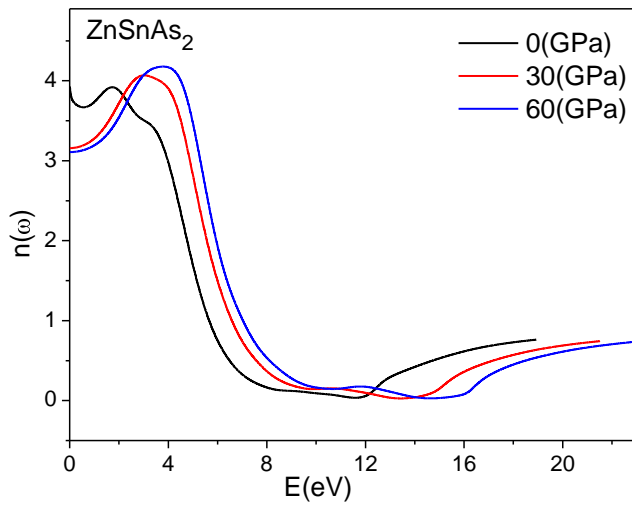
CuAlSe₂ için, $n(0)$ değerleri 0, 30 ve 60GPa basınçlar için sırasıyla 2.48, 2.54 ve 2.58eV ve $n(\omega)$ 'nin minimum enerji değerleri aynı basınçlar için sırasıyla 12.4-13.1, 14.11-15.11 ve 15.27-16.28eV olarak bulunmuştur. $n(\omega)$ 'nin karşılık geldiği

maksimum enerji değerleri aynı basınçlar için sırasıyla 3.05, 3.96 ve 4.12eV olarak hesaplanmıştır ve basınç artışı ile enerji verilerinde artma görülmüştür.



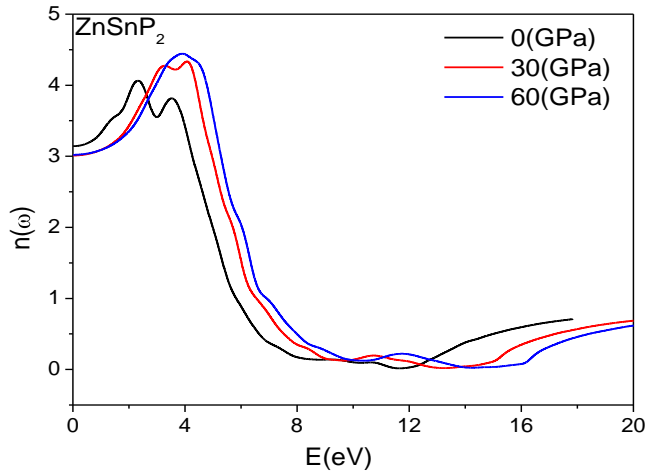
Şekil 5.121. CuAlTe₂ bileşiğinin kırılma indisi $n(\omega)$

CuAlTe₂ için $n(0)$ değerleri, 0, 30 ve 60GPa basınçlar için sırasıyla 2.98, 2.88 ve 3.0 eV, 30GPa basınçta azalma ve 60GPa basınçta artma görülmüştür. Minimum enerji değerleri aynı basınçlar için sırasıyla 10.2-11.85, 10.88-13.83 ve 12.41-15.44eV olarak hesaplanmıştır. $n(\omega)$ 'nin karşılık geldiği maksimum enerji değerleri aynı basınçlar için sırasıyla 2.01, 3.36 ve 3.56eV olarak hesaplanmıştır.



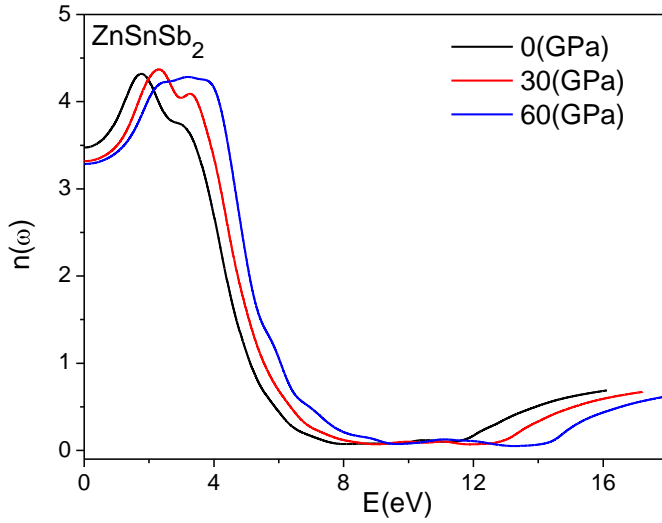
Şekil 5.122. ZnSnAs₂ bileşiğinin kırılma indisi $n(\omega)$

ZnSnAs₂ için $n(0)$ değerleri, 0, 30 ve 60 GPa basınçlar için sırasıyla 3.82, 3.17 ve 3.08eV ve $n(\omega)$ 'nin karşılık geldiği maksimum enerji değerleri aynı basınçlar için sırasıyla 1.68, 2.9 ve 3.78eV olarak hesaplanmıştır. Basınçtaki artmanın $n(0)$ 'nin değerlerinde azalmaya ve enerji verilerinde aksi gözlenmiştir. $n(\omega)$ 'nin minimum enerji değerleri 11.33-11.77, 13.76-14.42 ve 14.60-15.40 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.123. ZnSnP₂ bileşiğinin kırılma indisi $n(\omega)$

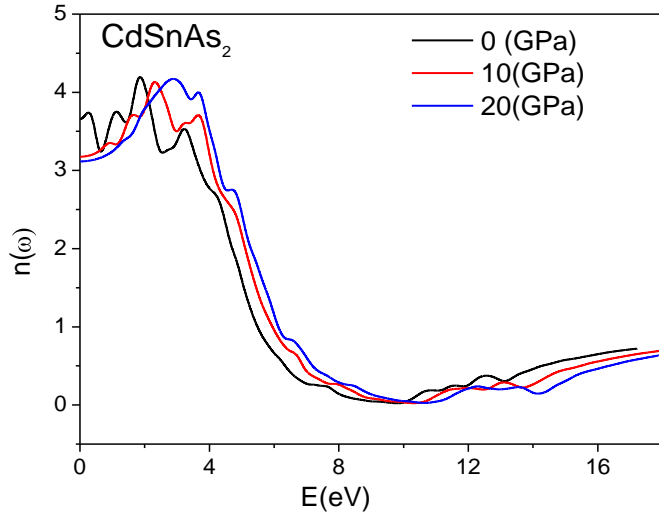
ZnSnP₂ için $n(0)$ değerleri, 0GPa basınçta 3.16eV, 30 ve 60GPa için azalan değeri 3.01eV ve $n(\omega)$ 'nin karşılık geldiği maksimum enerji değerleri aynı basınçlar için sırasıyla 3.55, 4.21 ve 4.45eV olarak hesaplanmıştır. Maksimum enerji verilerinde artma gözlemiştir. $n(\omega)$ 'nin minimum enerji değerleri 0, 30 ve 60GPa basınçları için sırasıyla 11.41-12.01, 13.50-14.76 ve 15.04-15.81eV olarak hesaplanmıştır.



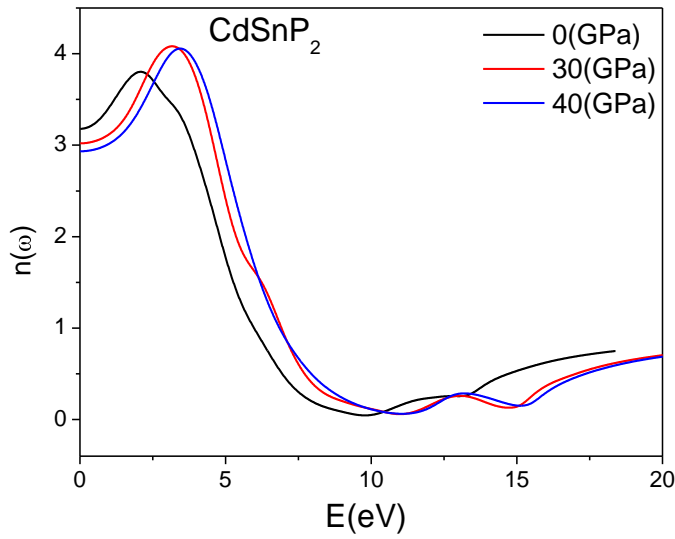
Şekil 5.124. ZnSnSb₂ bileşiğinin kırılma indisi $n(\omega)$

ZnSnSb₂ için $n(0)$ değerleri, 0, 30 ve 60 GPa basınçlar için sırasıyla 3.47, 3.34 ve 3.26 eV ve $n(\omega)$ 'nin karşılık geldiği maksimum enerji değerleri aynı basınçlar için sırasıyla 1.72, 3.31 ve 3.34 eV olarak elde edildi. Basınçtaki artışların $n(\omega)$ 'nin değerlerinde azalmaya neden olduğu görülmüştür. $n(\omega)$ 'nin minimum enerji değerleri 8.12-10.59, 8.48-1.32 ve 13.67- 14.19eV olarak bulundu.

Şekil 5.125'deki CdSnAs₂ için kırılma indisi dispersiyon eğrisinden $n(0)$; 0, 10 ve 20 GPa basınçlar için sırasıyla 3.67, 3.17 ve 3.11eV ve $n(\omega)$ 'nin karşılık geldiği maksimum enerji verileri aynı basınçlar için sırasıyla 4.19, 4.11 ve 4.16eV olarak hesaplanmıştır. Basınçtaki artışların $n(\omega)$ 'nin değerlerinde azalmaya neden olduğu ancak 20GPa değerinde artma görülmüştür. $n(\omega)$ 'nin minimum enerji değerleri 0, 10 ve 20GPa basınçlar için sırasıyla 9.19-10.8,9.74-10.71 ve 10.26-11.26eV'dir.



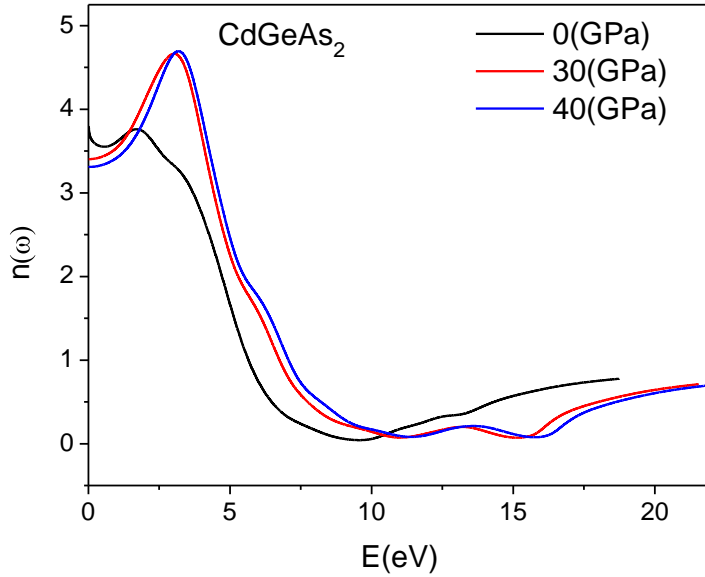
Şekil 5.125. CdSnAs₂ bileşiğinin kırılma indisi $n(\omega)$



Şekil 5.126. CdSnP₂ bileşiğinin kırılma indisi $n(\omega)$

CdSnP₂ için, kırılma indisi $n(0)$, 0, 30 ve 40GPa basınçlar için sırasıyla 3.15, 2.97 ve 2.93eV olarak bulunmuştur. $n(\omega)$ 'nin karşılık geldiği maksimum enerji değerleri aynı basınçlar için sırasıyla 3.18, 3.0 ve 2.92eV olarak bulunmuştur. Kırılma indisi grafiklerinin minimum enerji değerleri, 0GPa için 9.53-10.21-eV, 30 ve 40GPa basınçlar için 10.81-11.57eV eşit değerlerdir. Başka bir çalışmada ışığın ilerme yönü

elektrik alana dik olduğu durumda $n(0) = 3.561$ elektrik alana paralel olduğu durumda $n(0) = 3.624$ [32] olarak bulundu. Bu çalışmada polarizasyon elektrik alana dik alındı.

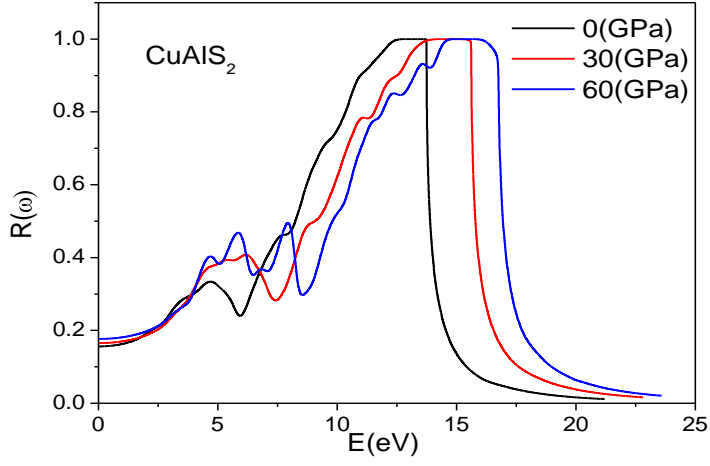


Şekil 5.127. CdGeAs₂ bileşiğinin kırılma indisi $n(\omega)$

CdGeAs₂ için, $n(0)$, 0, 30 ve 40 GPa basınçlar için sırasıyla 3.69, 3.44 ve 3.31 eV'dir. $n(\omega)$ 'nin karşılık geldiği maksimum enerji değerleri aynı basınçlar için sırasıyla 1.62, 3.60 ve 3.60 eV olarak bulunmuştur. Kırılma indisi grafiklerinin minimum enerji değerleri 0 GPa için 9.26-10.11 eV, 30 ve 40 GPa basınçlar için 11.81 -12.41 eV olarak bulunmuştur.

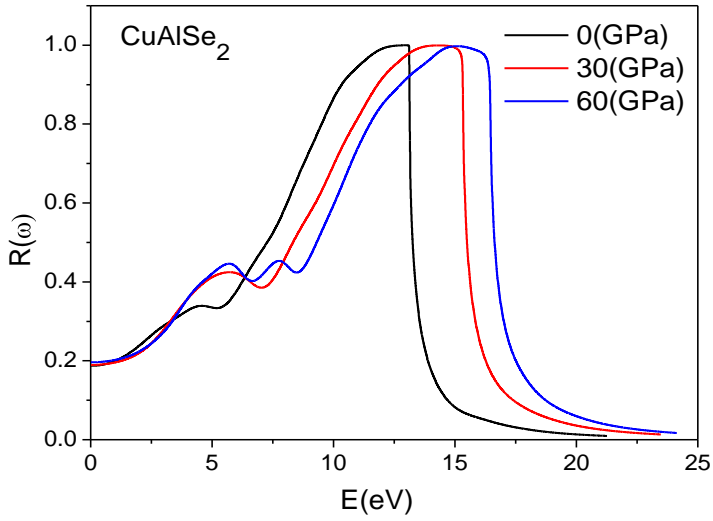
Yansıtılabilirlik spektrumu

Yansıtılabilirlik spektrumları tüm bileşikler için Şekil.5.128-5.136'da verilmiştir. Yansıtılabilirliğin pik yaptıktan sonra azaldığı değerler kayıp fonksiyonun maksimum olduğu bölgelerle çakışmaktadır [163]. Tüm bileşikler için yansıtılabilirlik spektrumlarının daha yüksek enerji bölgelerine pikler yaparak kaydığı görülmüştür. Yansıtılabilirlik spektrumlarında basınç artışı ile yansıtılabilirlik pikleri artar, bu durum farklı basınçlarda dielektrik özelliklerinin değişimine katkıda bulunur.



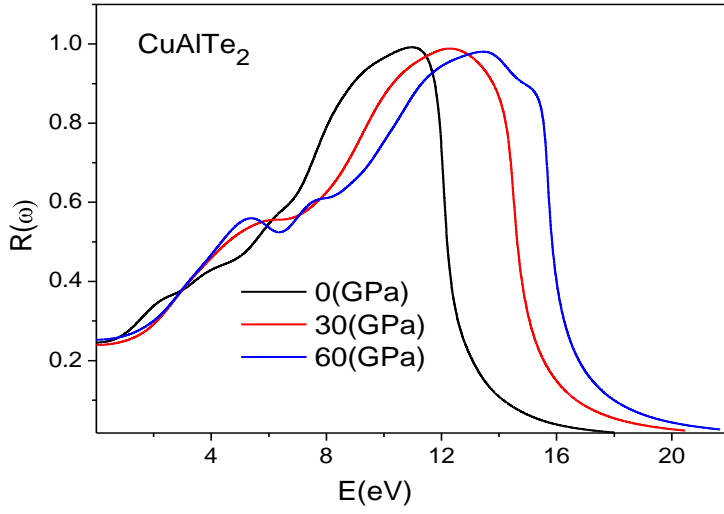
Şekil 5.128. CuAlS_2 bileşiğinin yansiyabilirlik spektrumu $R(\omega)$

Yansiyabilirlik CuAlS_2 için 0, 30 ve 60GPa basınçlar için sırasıyla 13.05, 14.33 ve 15.39 eV'luk enerji değerlerine karşılık geldiği hesaplandı.



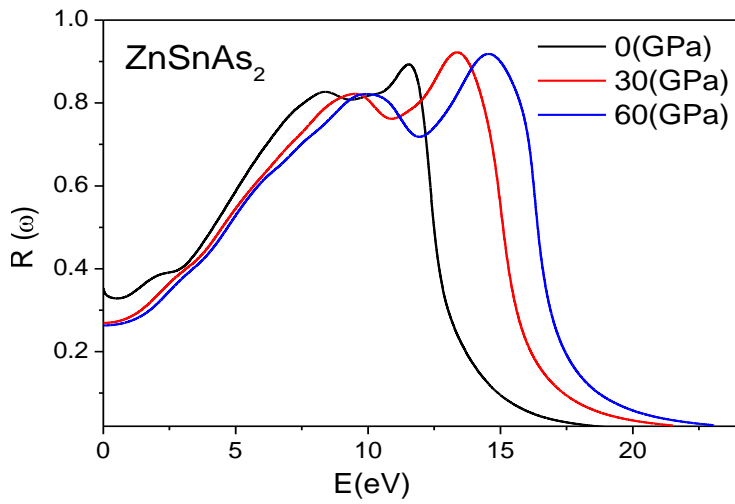
Şekil.5.129. CuAlSe_2 bileşiğinin yansiyabilirlik spektrumu $R(\omega)$

Yansiyabilirlik CuAlSe_2 için 0, 30 ve 60 GPa basınçlar için sırasıyla 12.44, 13.69 ve 15,43 eV'luk enerji değerlerine karşılık geldiği hesaplandı.



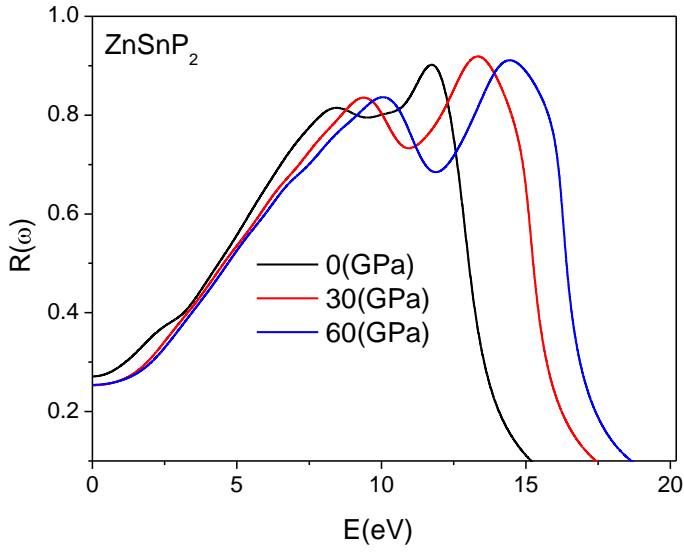
Şekil. 5.130. CuAlTe_2 bileşiğinin yansiyabilirlik spektrumu $R(\omega)$

Yansiyabilirlik CuAlTe_2 için 0, 30 ve 60 GPa basınçlar için sırasıyla 10.95, 12.23 ve 13.39 eV'luk enerji değerlerine karşılık geldiği hesaplandı.



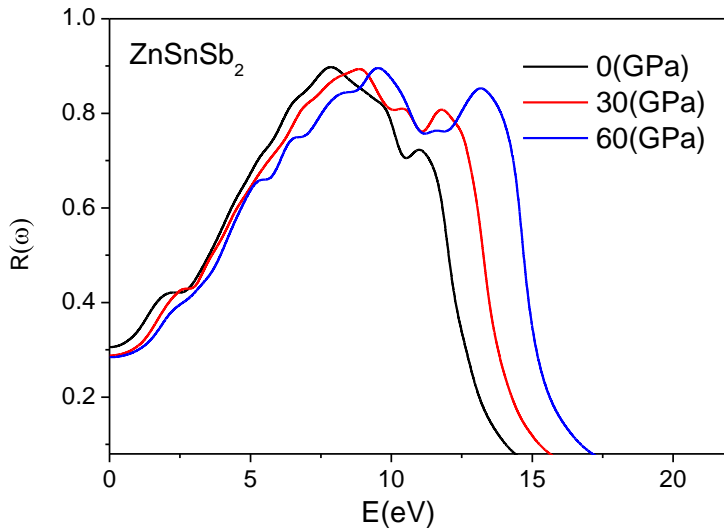
Şekil. 5.131. ZnSnAs_2 bileşiğinin yansiyabilirlik spektrumu $R(\omega)$

Yansiyabilirlik ZnSnAs_2 için 0, 30 ve 60GPa basınçlar için sırasıyla 11.57, 13.32 ve 14.57 eV'luk enerji değerlerine karşılık geldiği hesaplandı.



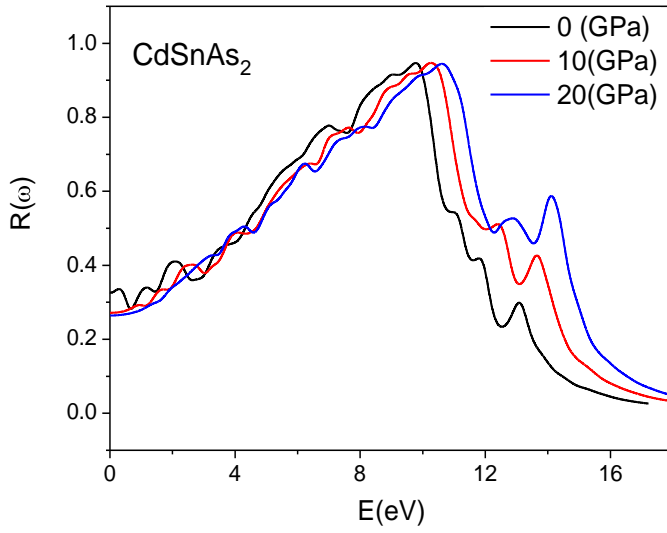
Şekil. 5.132. ZnSnP₂ bileşiğinin yansiyabilirlik spektrumu R(ω)

Yansiyabilirlik ZnSnP₂ için 0, 30 ve 60GPa basınçlar için sırasıyla 11.07, 13.33 ve 14.43 eV'luk enerji değerlerine karşılık geldiği hesaplandı.



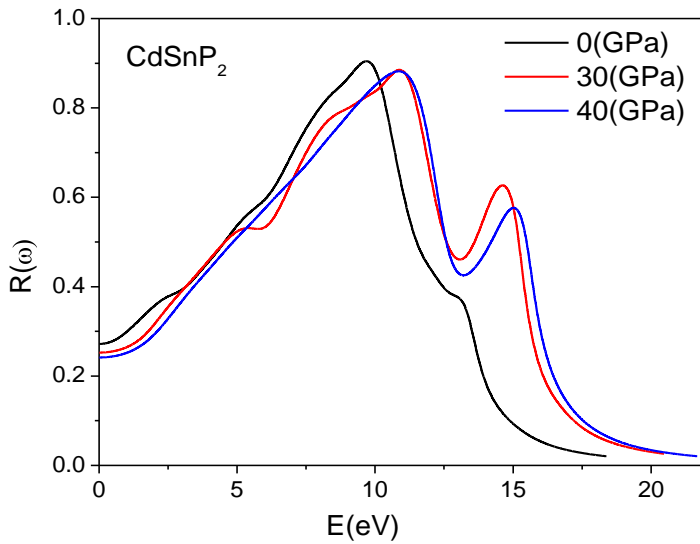
Şekil. 5.133. ZnSnSb₂ bileşiğinin yansiyabilirlik spektrumu R(ω)

ZnSnSb₂ için, yansiyabilirlik 0, 30 ve 60GPa basınçlar için sırasıyla 7.79, 8.89 ve 9.47 eV'luk enerji değerlerine karşılık geldiği hesaplandı.



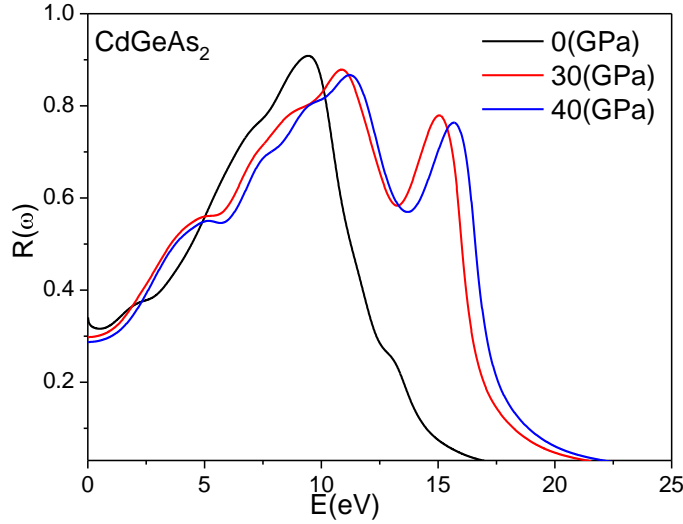
Şekil. 5.134. CdSnAs₂ bileşiğinin yansiyabilirlik spektrumu R(ω)

Yansiyabilirlik CdSnAs₂ için 0, 10 ve 20GPa basınçlar için sırasıyla 9.77, 10.2 ve 10.67 eV'luk enerji değerlerine karşılık geldiği hesaplandı.



Şekil. 5.135. CdSnP₂ bileşiğinin yansiyabilirlik spektrumu R(ω)

Yansiyabilirlik CdSnP₂ için 0GPa basınçta 9.76eV, 30 ve 40GPa basınçlarda 10.94 eV'luk enerji değerlerine karşılık geldiği hesaplandı.

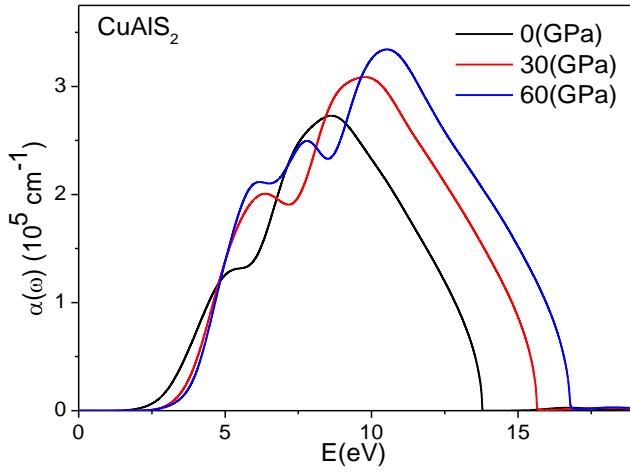


Şekil. 5.136. CdGeAs₂ bileşiğinin yansiyabilirlik spektrumu R(ω)

Yansiyabilirlik CdGeAs₂ için 0, 30 ve 40GPa basınçlar için sırasıyla 9.46, 10.43 ve 11.2 eV'luk enerji değerlerine karşılık geldiği hesaplandı.

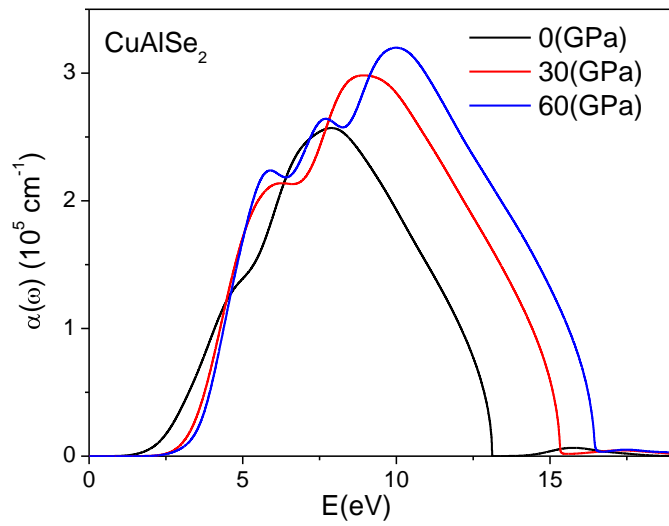
Soğurma katsayısı

Soğurma katsayısı, materyalin birim uzunluğu başına üzerine düşen ışığı yok etmesi yutmasını ifade eder. Gönderilen ışığın materyal tarafından soğurulması için materyalin atomlarının uyarılma seviyelerinin enerjilerinden birine tam eşit olması gerekir. Aksi takdirde foton soğurulmadan atomu terk eder ya da yansır. Ayrıca malzemenin karakterine göre gelen ışınım soğurulması belirli sınırlara sahiptir. Soğurma sınırının nedeni malzemenin temel bant aralıklarında optik geçişlerin olmasıdır. Bantlar arası soğurma, katı bir maddenin bantları arasındaki elektronların optik geçiş yaparak uyarılmasıdır. Bantlar arası geçiş bütün katılarda gözlenir. Sonuç olarak bir malzemenin optik özellikleri o malzemenin bant yapısı ve geçiş durumlarındaki yoğunlukla ilgilidir. Bu temel bilgiler dikkate alınarak, tüm bileşiklerin soğurma katsayıları grafikleri Şekil 5.137-5.145'de verilmiştir. Bu şekillerdeki eğrilerin ani düşüşün yarıiletkenlerin karakteristik özelliğinden kaynaklandığı belirlenmiştir.



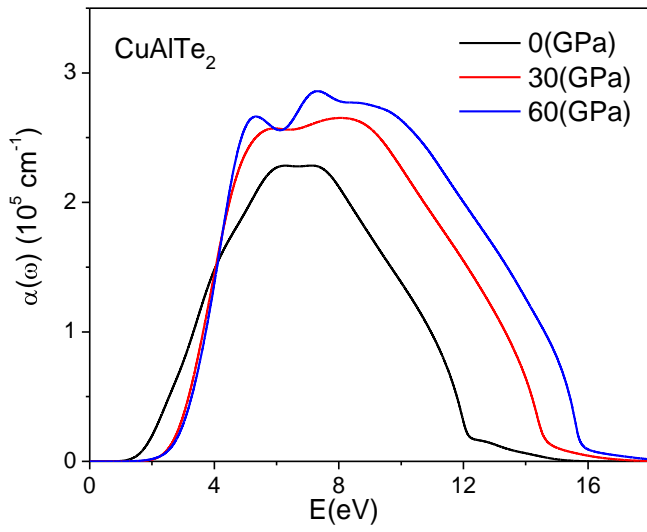
Şekil.5.137. CuAlS₂ bileşiğinin soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$

Soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$ CuAlS₂ için, 0GPa basınçta 1.99eV, 30 ve 60GPa basınçlarda 2.64 eV'luk enerji değerlerine karşılık geldiği hesaplandı.



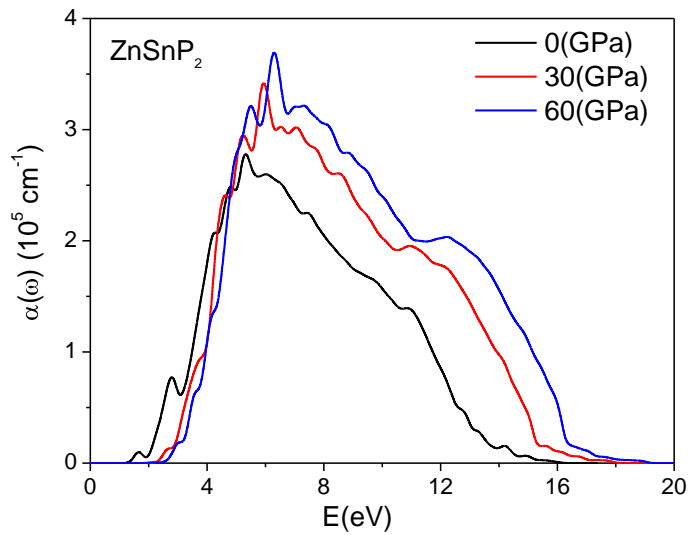
Şekil. 5.138. CuAlSe₂ bileşiğinin soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$

CuAlSe₂ için, $\alpha(\omega)$ 0GPa 1.31eV, 30 ve 60GPa basınçlar için 2.39 eV'luk enerji değerlerine karşılık geldiği hesaplandı.



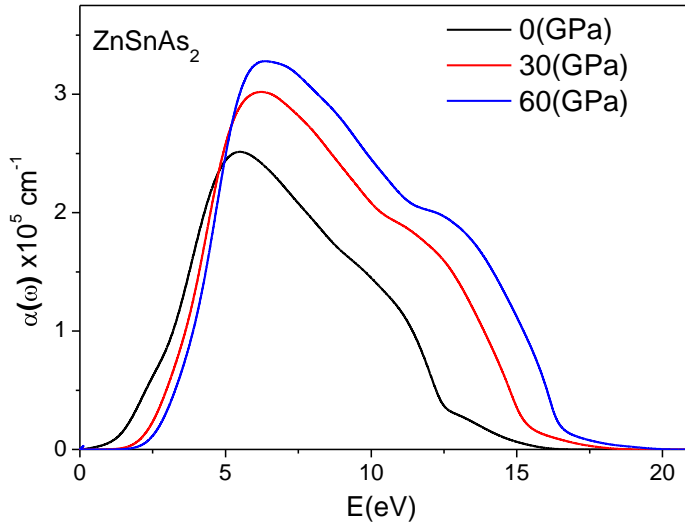
Şekil 5.139. CuAlTe₂ bileşiğinin soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$

CuAlTe₂ için, $\alpha(\omega)$,0GPa basınçda 1.2eV, 30 ve 60GPa basınçlar için 1.66eV'luk enerjiye değerlerine karşılık geldiği hesaplandı.



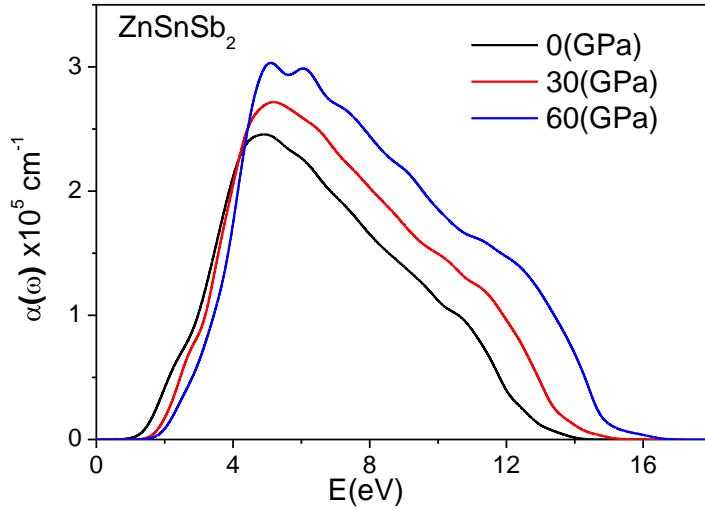
Şekil 5.140. ZnSnP₂ bileşiğinin soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$

ZnSnP₂ bileşiği için, $\alpha(\omega)$, 0, 30 ve 60GPa basınçlar için sırasıyla 0.83, 1.68 ve 1.91eV'luk enerji değerlerine karşılık geldiği hesaplandı.



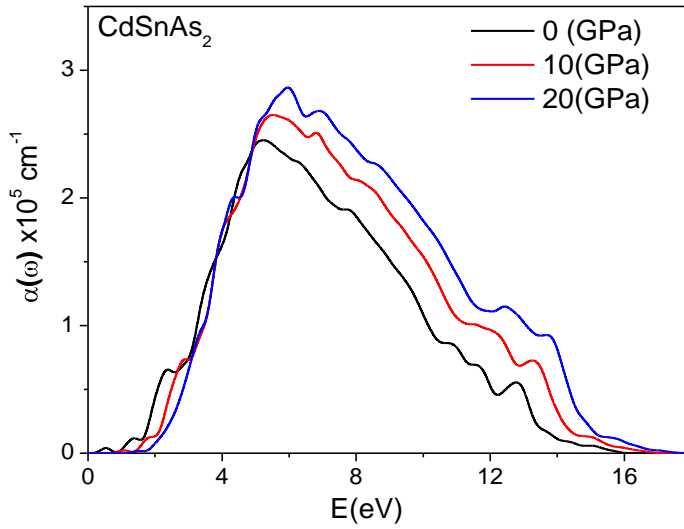
Şekil. 5.141. ZnSnAs₂ bileşiğinin soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$

ZnSnAs₂ bileşiği için, $\alpha(\omega)$ 0GPa basınçta 0.54eV, 30 ve 60GPa basınçlar için 1.66 eV'luk enerji değerlerine karşılık geldiği hesaplandı.



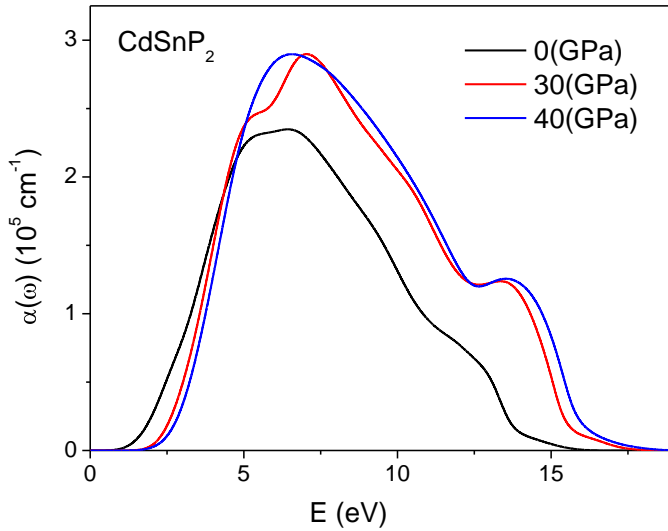
Şekil. 5.142. ZnSnSb₂ bileşiğinin soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$

ZnSnSb₂ için, $\alpha(\omega)$, 0GPa basınçta 0.92eV, 30 ve 60GPa basınçlarda 1.51eV'luk enerji değerlerine karşılık geldiği hesaplandı.



Şekil 5.143. CdSnAs₂ bileşiğinin soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$

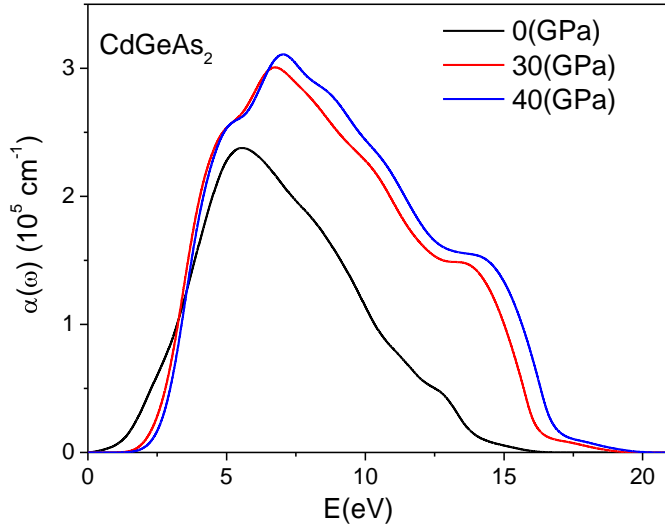
CdSnAs₂ bileşiğinin soğurma katsayısı 0, 10 ve 20GPa basınçlar için sırasıyla 0.17, 1.43 ve 1.45 eV'luk enerji değerlerine karşılık geldiği hesaplandı.



Şekil. 5.144. CdSnP₂ bileşiğinin soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$

CdSnP₂ bileşiğinin soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$, 0GPa basınçta 0.9eV, 30 ve 40GPa basınçlar için 1.75 eV'luk enerji değerlerine karşılık geldiği hesaplandı. CdGeAs₂

için soğurma katsayısı, 0GPa basınçta 0.74 eV, 30 ve 40GPa basınçlar için 1.65 eV'luk enerji değerlerine karşılık geldiği hesaplandı.



Şekil. 5.145. CdGeAs₂ bileşiğinin soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$

İncelenen tüm bileşikleri için 0GPa basınç ve 0K sıcaklık için dielektrik sabitleri ve kırılma indisleri Çizelge 5.33'da verilmiştir.

Çizelge 5.33. Tüm bileşiklerin 0GPa basınçta ve 0K sıcaklıkta dielektrik sabitleri $\epsilon(0)$ ve $n(0)$ kırılma indisleri diğer teorik çalışmalar statik

	CuAlS ₂	CuAlSe ₂	CuAlTe ₂	ZnSnAs ₂	ZnSnSb ₂	ZnSnP ₂	CdSnAs ₂	CdSnP ₂	CdGeAs ₂
$\epsilon(0)$	5,31 5,769 ^a 5,768 ^b 5,945 ^o	6,38 6,574 ^p 6,584 ^o 6,430 ^b	9,07 7,182 ^p 7,544 ^o 7,452 ^b	14,6 10,30 ^c 13,02 ^d 10,62 ^b	12,03	9,93 9,789 ^c 9,747 ^d 9,904 ^b	13,12 10,72 ^c 13,15 ^d 11,38 ^b	4,57 2,55 ^k 5,31 ^p 12,68 ^e	13,63 10,72 ^c 13,15 ^d 11,38 ^b
$n(0)$	2,28 2,40 ^s	2,48 2,60 ^s	2,98 3,30 ^s	3,82	3,47	3,16 2,90 ^s 2,75 ^m 3,06 ⁿ 3,26 ^k	3,67 3,70 ^s	3,15 3,10 ^s	3,69 3,40 ^s

^aTeori [25]. ^cTeori [32] ^dTeori [166] ^eTeori [147] ^bTeori [116] ^oTeori [119] ^aTeori [164] ^cTeori [165]

^mTeori [132] ^kTeori [136]

Elde edilen sonuçlar genellikle diğer teorik sonuçlarla uyumlu bulunmuştur.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, DFT kullanılarak CuAlX_2 ($X = \text{S, Se, Te}$), ZnSnX_2 ($X=\text{Sb, As, P}$) CdSnX_2 ($X=\text{As, P}$) ve CdGeAs kalkopirit yarıiletken bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, mekanik termodinamik ve optik gibi bazı fiziksel özellikleri temel prensiplere dayanan CASTEP yazılım programı kullanılarak araştırıldı. Bileşiklerinin BCT ve B1 yapıları incelenerek ve elde edilen bulgular özetlenirse;

1. Hesaplanan örgü sabitleri, bulk modülleri ve bulk modüllerinin basınca göre birinci türevleri mevcut teorik ve deneysel çalışmalar ile karşılaştırıldığında genellikle uyumlu olduğu gözlemlendi.
2. Tüm bileşiklerin oluşum enerjileri verilerinin literatürde ki benzer deney ve teorik verilerinden küçük olduğu belirlendi. Bileşiklerin en kararlısı CuAlS_2 olarak belirlenmiştir.
3. Tüm bileşiklerin BCT yapısında, B1 yapıya göre daha kararlı olduğu görüldü. BCT-B1 yapılarına ait geçiş basınçları Çizelge 5.4'de verilmiştir.
4. Elde edilen bant ve bunlara uyumlu DOS eğrilerinin görünüşlerinin, mevcut teorik ve deneysel çalışmalar ile karşılaştırıldığında genellikle uyumlu olduğu görüldü. Bileşiklerin birinci Brillouin bölgesindeki yüksek simetri yönlerindeki elektronik band yapısına göre direkt band aralığına sahip oldukları görülmüştür. Direkt bir bant aralığı hesaplanan enerji bant aralıkları deneysel değerlerden daha küçük bulundu. Bu sonuç LDA çalışmalarında beklenen bir durumdur. İncelenen bileşiklerin yarıiletken karektere sahip olduğu gözlemlendi. Ayrıca BCT yapıları için kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrilerinden atomların ayrı ayrı s,p,d orbitallerinden DOS'a gelecek katkıları incelendi. Kovalentliği en fazla olan bileşiklerin kadmiyum bazlı bileşikler olduğu ve iyonikliği en fazla olan bileşiğin CuAlTe_2 olduğu belirlenmiştir.

5. Tüm bileşiklerinin farklı basınçlar etkisinde yasak enerji aralıklarının değerleri hesaplandı. Basınç altında tüm bileşiklerinin valans bantlar ile iletkenlik bantlarının birbirine yaklaştığı, bazı bileşikler için birleştiği gözlenmiştir. Dolayısıyla yasak enerji aralığının kapandığı gözlenlenmiştir. CuAlX_2 ($X=\text{S, Se, Te}$) bileşikleri için yasak enerji aralığının yalnızca CuAlTe_2 bileşiği için 80GPa basınçta kapandığı gözlenlenmiştir. ZnSnAs_2 için 60GPa basınçta ZnSnSb_2 için 30GPa basınçta ve ZnSnP_2 için 80GPa basınçta yasak enerji aralığının birleştiği gözlenlenmiştir. Bu durumda bileşikler iletkenlik özelliği gösterir.

CdSnAs_2 'nin verileri incelendiğinde 20GPa basınçtan sonra yasak enerji aralığının kapandığı görülmüştür. CdSnP_2 'nin verileri incelendiğinde E_g aralığında 35GPa basınçta ve sonrasında E_g aralığının kapandığı görülmüştür. CdGeAs_2 'nin verileri incelendiğinde, basınç artışı ile E_g aralığında azalma, ancak 20GPa, 30GPa ve 35GPa basınçlarında bant aralığının kapandığı 50GPa basınçta bir önceki veriden daha büyük olduğu görülmüştür.

6. 0GPa basınçta elektronik yük yoğunluğu haritaları çizilen bileşiklerinin farklı basınçlar etkisinde Mulliken popülasyon analizleri yapıldı. Elde edilen haritalar ve popülasyon analiz sonuçlarına göre; tüm bileşiklerinin atomları arasındaki bağlanma iyonik ve kovalent bağlanma olduğu belirlenmiştir. Bağ uzunluklarının uygulanan basınç artıkça azaldığı belirlenmiştir.

7. Bu tez çalışmasında, CuAlX_2 ($X=\text{S, Se, Te}$), ZnSnX_2 ($X=\text{Sb, As, P}$) ve CdSnX_2 ($X=\text{As, P, CdGeAs}$) bileşiklerinin elastik sabitlerin hesabı için literatürde "hacim-korumalı" (norm-conserving) yöntem kullanıldı. Yöntemde uygulanan deformasyon ve strain (zorlanma) matrisleri ile kristalin birim hücrenin hacmi korunmaktadır. Uygulanan deformasyon %1-2 civarındadır. CuAlS_2 için elastik sabitleri diğer teorik çalışmaya göre %2-%12 arasında daha küçüktür. CuAlSe_2 için elastik sabitleri diğer çalışmalara teorik çalışmaya göre %2.3-%13 arasında daha küçüktür. CuAlTe_2 için elastik sabitleri diğer teorik çalışmaya göre genelde %3-%28 arasında daha büyüktür.

ZnSnP₂ için elastik sabitleri diğer çalışmalara göre %12-%120 arasında daha büyüktür. CdSnP₂ elastik sabitleri diğer teorik çalışmalara göre %12-%120 arasında daha büyüktür. CdGeAs₂ elastik sabitleri diğer deneysel çalışmaya göre %9 daha büyüktür. CdGeAs₂ elastik sabitleri diğer deneysel çalışmaya göre %6-%40 daha büyüktür.

8. Tüm bileşiklerin sertliği Simunek metodu kullanılarak hesaplandığında elde edilen verilere göre en sert bileşik ZnSnP₂'dir. ZnSnX₂ (X=Sb, As, P) ve CdSnX₂ (X=As, P) ve CdGeAs₂ bileşikleri için hesaplanan sertlik değerler başka çalışmalar ile karşılaştırıldığında en sert bileşik yine ZnSnP₂'dir.

9. Hesaplamalarda 0-1000K sıcaklığı aralığı ve kristal yapılarının bozulmaması için 0-25GPa basınç aralığı seçilmiştir. Elde edinilmiş sonuçlar irdelendiğinde tüm bileşikler için basınç artışıyla $\Theta(K)$ değerlerinde artma, (C_v) ve (γ) parameteresi değerlerinde azalma gözlenmiştir. Tüm bileşikler için sıcaklık artışıyla $\Theta(K)$ ve (γ) değerlerinde azalma (C_v) değerlerinde artma tespit edilmiştir.

10. Tüm bileşikler için sıcaklık $T < 300$ K olduğunda C_v 'nin sıcaklıkla hızlı olarak arttığı, $T > 400$ K olduğunda C_v 'nin artışının sıcaklıkla yavaş arttığı ve yüksek sıcaklıklar için Dulong-Petit limit değeri belirlenmiştir.

11. Bulk modülünün sıcaklık artışı ile çok az azaldığı, basınç artışı ile arttığı görülmüştür. Bulk modülünün sıcaklığa fazla bağlı bir değişken olmadığı tespit edilmiştir. Zener Anizotropi Faktörü, Poisson oranı ν , Shear (kayma) Modülü ve B/G oranı ilk defa bu çalışmada hesaplandığı için elde edilen sonuçlar başka çalışmalar ile karşılaştırılmadı.

12. (γ) 'nın farklı basınçlarda sıcaklığa karşı grafiklerinin, ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişim grafiklerine benzediği gözlemlenmiştir. Tüm bileşiklerin için sıcaklık artışıyla verilerinde artma, basınç artışıyla verilerinde azalma gözlenmiştir.

13. Tüm bileşikler için, dielektrik sabitinin reel $\epsilon_1(\omega)$ ve sanal $\epsilon_2(\omega)$ kısımlarının enerjiye karşı grafikleri incelendiğinde, $\epsilon_1(\omega)$ 'nin sıfır enerji değerine karşılık gelen statik dielektrik sabiti $\epsilon_1(0)$ belirlenmiş ve kırılma indisinin karesine eşit olduğu görülmüştür. $\epsilon_2(\omega)$ grafiklerinden ışınımın soğurulma enerji değeri her bir bileşik için belirtilmiştir. Bütün bileşikler için, oluşum enerji değerleri, kayıp fonksiyonu grafiklerinden okunan Plazmon frekansının değerinin eşitlik 2.61'de yerine yazılmasıyla hesaplanmıştır. Kararlı olan bileşiklerin oluşum enerji değeri ile belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Verma, A. S., Bhardwaj, S. R., “Correlation between ionic charge and the mechanical properties of complex structured solids” *J. Phys. Condens. Matter.*, 19: 026213 (2007).
2. Shay, J. L., Wernick, J. H., “Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications” *Pergamon*, Oxford: 73 :11-12 (1975).
3. Alonso, M. I., Wakita, K., Pascual, J., Garriga M., Yamamoto, N., “Optical functions and electronic structure of CuInSe₂, CuGaSe₂, CuInS₂, and CuGaS₂” *Phys. Rev. B.*, 63 :75203 (2001).
4. Jiang, X., Lambrecht, W. R. L., “Electronic band structure of ordered vacancy defect chalcopyrite compounds with formula II-III₂-VI₄ ” *Phys. Rev. B.*, 69:035201 (2004).
5. Hasse, M. A., Qiu, J., DePuydt, J. Cheng, M. H., “Blue green laser diodes ” *Appl. Phys. Lett.*” 59: 1272 (1991).
6. Chemla, D. S., Kupecek, P. J., Robertson, D. S., Smith, R. C., “Silver thiogallate, A new material with potential for infrared devices” *Opt. Commun.* 3: 29 (1971).
7. Ogino, T., Aoki M., “Mechanism of Yellow Luminescence in GaN” *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19: 2395. (1980).
8. Levine, B. F., “Bond-Charge Calculation of Nonlinear Optical Susceptibilities for Various Crystal Structures” *Phys. Rev. B.*, 7: 2600 (1973).
9. Marquez, R., Rincon, C., “On the Dielectric Constants of AIBIIIICIV₂ Chalcopyrite Semiconductor Compounds ” *Phys. Stat. Solidi (b)*, 191: 115 (1995).
10. Van der Walle, C. G., “Wide Band-Gap Semiconductors”, *North-Holland*, Amsterdam, (1993).
11. Xu B., Han, H., Sun, J., Yi, L., “The structural, electronic and optical properties of the chalcopyrite semiconductor ZnSiAs₂” *Physica B.*, 404: 1326 (2009).
12. Jeon, H., Ding, J., Patterson, W., Nurmikko, A. V., Xie W., Grillo D. C., Kobayashi, M., ve Gunshor, R. L., *Appl. Phys. Lett.*, 59: 3619 (1991).
13. Eisen, Y., Shor, A., “CdTe and CdZnTe materials for room-temperature X-ray and gamma ray detectors” *J. Cryst. Growth.*, 184:302 (1998).

14. Melnikov, A. A., Sigov, A. S., Vorotilov, K. A., Davydov, A.A., Topalova, L. I., Zhavoronkov, N. V., “Growth of CdZnTe single crystals for radiation detectors” *J. Cryst. Growth.*, 197: 666-669 (1999).
15. Hannachi, L., Bouarissa, N., “Electronic structure and optical properties of CdSe_xTe_{1-x} mixed crystals” *Superlattice Microstructure*, 44:794–801 (2008).
16. Chichibu, S., Shirakata, S., “Photoreflectance of Cu-based I–III–VI₂ heteroepitaxial layers grown by metalorganic chemical vapor deposition” *J. of App. Phys.* 15: (1996).
17. Chichibu, S., Shirakata, S., I., Nakanishi, H., “Visible and Ultraviolet Photoluminescence from Cu–III–VI₂ Chalcopyrite Semiconductors Grown by Metalorganic Vapor Phase Epitax” *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36:1703-1714 (1997).
18. Amir, F. Z., Clark, K., Maldonado, E., Kirk, W., P., Jiang, J. C., Ager, J. W., Yu, K. M., Walukiewicz, W. “Epitaxial growth of CdSe_xTe_{1-x} thin films on Si(1 0 0) by molecular beam epitaxy using lattice mismatch graded structures” *J. Cryst. Growth.*, 310: 1081 (2008).
19. Mickelsen, R. A., W. S., Chen, Proceedings of the 15th IEEE *Photovoltaic Specialists Conference*, New York, 81 :800 (1981).
20. Van, S., M., C., Timothy, J., Newman, N., “Thin film tandem photovoltaic cell from II-IV-V chalcopyrites.”, *App.Phys. Let.*, 96:143503-3 (2010).
21. Devaney, W. E., Mickelsen R.A., Chen, W. S., Proceedings of the 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, *Las Vegas*, NV, 1733 (1985).
22. Venkatachalam, J., Subramanian, D., Murugan, R., Palanivel, B., “Electronic structure and structural phase stability of CuAlX₂ (X=S, Se, Te) under pressure” *J. Phys.and Chem. Solids.*, 67: 669–674 (2006).
23. Reshak, A. H., Auluck, S., “Electronic properties of chalcopyrite CuAlX₂ (X=S, Se, Te) compounds” *Solid State Commun.* 145: 571 (2008).
24. Abdellaoui, A. Ghaffour, M., Bouslama, M., Benalia, S., Ouerdane, Abidri, B. Monteil, Y., “Structural phase transition, elastic properties and electronic properties of chalcopyrite CuAlX₂ (X=S, Se, Te)” *J. Alloys Compd.* ,487: 206-213 (2009).
25. Huitle, T. H., Baquero, R., “(100) ideal-surface band structure for the series of Cu-based AIBIIICVI₂ chalcopyrites” *J. Phys. Chem. Solids.*, 68:1-9. (2007).
26. He-Gen, Z., H., Chen, D., Yi, L., Kai-Ning, D., Xin, H., Yong-Fan, Z., “Electronic Structures and Optical Properties of CuAlX₂(X=S,Se,Te)

Semiconductors with a Chalcopyrite Structure” *Acta Physico-Chimica*; (2011).

27. Loferski J., Sewchum R., J., Beaulieu B., Pleskoszeski R., J., Gorska M., G. Chapman, Proceedings of the 13th IEEE, *Photovoltaic Specialists Conference*, 190: (1978).
28. Chiker, F., Abbar, B., Bresson, S., Khelifa, B., Mathieu, C., Tadjer, A. ,“The reflectivity spectra of $ZnXP_2$ (X=Si, Ge, and Sn) compounds” *J. Solid State Chem.*, 177: 3859–3867 (2004).
29. Lazewski J., Parlinski K., “Dynamical properties of pnictide $ZnSnP_2$ from ab initio calculations”, *J.of Alloys and Comp.*, 328:162-1650 (2001).
30. Sahin S., Ciftci Y.O., Colakoglu K., Korozlu N., “First principles studies of elastic, electronic and optical properties of chalcopyrite semiconductor $ZnSnP_2$ ” *J. of Alloys and Comp.*, 529:1–7 (2012).
31. Chiker, F., Abbar, B. S., Bresson, Khelifa, B., Mathieu,C. Tadjer, A.“Electronic structure and optical properties of ternary $CdXP_2$ semiconductors (X=Si, Ge and Sn) under pressure” *Physica B: Condens. Matter.*, 349: 181–191 (2004).
32. Chiker, F., Abbar, B. ,Bresson, S., Khelifa, B., Mathieu,C., Tadjer, A. Tadjer “Ab initio total energy calculations of the optical properties of the $CdSnP_2$ ternary pnictide semiconductor ” *Chem. Phys.* 298 :135–140. (2004).
33. Zapol, P., Pandey, R., Recio, M. S., Melvin, C O., “Density functional study of the structure, thermodynamics and electronic properties of $CdGeAs_2$ ” *J. Phys. Condens. Matter*, 11: 4517–4526 (1999).
34. Rita J.,“ Investigation on some of the salient features of II-IV-V2 pnictides using band structure calculation as a tool” *Comp. Material Science.*, 44: 106-110 (2008).
35. Segall, M. D., Philip, J. D., Lindan, Probert,M. I. J., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark, J., Payne, M. C., “First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code” *J. Phys. Condens. Matter.*, 14: (2002).
36. Blanco, M. A., Francisco, E., Luano, V., “ Gibbs isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model ” *Comp. Phys. Commn.*, 158: 57 (2004).
37. Thangavel, R., Rajagopalan, M., Kumar, J., “First-principle calculations of structural stability of $II-O_{1-x}VI_x$ (II-Zn,Cd and VI-S, Se, Te) ordered chalcopyrite semiconductors ” *Physica B.*, 403: 2851 (2008).

38. İnternet: U.S. Naval Research Laboratory “Yüksek simetri noktaları”
<http://cst-www.nrl.navy.mil/~mehl/phonons/> (2007).
39. Dikici, M., “Katıhal Fizigine Giriş” *Ondokuz Mayıs Üniv.*, Samsun, 1-21 (1993).
40. Kittel, C. “Introduction to Solid State Physics 8th ed.” **Wiley, NY**,(2004)
41. Murnaghan, F. D., “The compressibility of media under extreme pressures”,
Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 50: 244-247 (1944).
42. Wang J., Yip S., Phillpot S. R. and Wolf D., “Crystal instabilities at finite strain”, *Phys. Rev. Lett.*, 71: 4182-4185 (1993).
43. Bouchet, J., Albers, R. C., “Elastic properties of the light actinides at high pressure ” *J. Phys. Condens. Matter.*, 23: 215402 (2011).
44. Wang, S. Q. ,Ye, H. Q., “First-principles study on elastic properties and phase stability of III-V compounds”, *Phys. Status Solidi B*, 240: 45-54 (2003).
45. Mehl, M. J.,“Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds”, *Phys. Rev .B.*, 47: 2493-2500 (1993).
46. Nguyen-Manh, D. D., Pettifor, G., “Electronic structure, phase stability and elastic moduli of AB transition metal aluminides” *Intermetallics*, 7: 1095-1106 (1999).
47. Deligöz, E., “Bazı İkili (CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi, BBi) Bileşiklerin Yapısal, Elektronik, Elastik, Termodinamik ve Titreşimsel Özelliklerinin Ab Initio Yöntemle İncelenmesi” Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 155 (2007).
48. Fu, H., Li, D., Peng, F. Gao, T., Cheng, X., *Comput. Mater. Sci.* ,44 : 774 (2008).
49. Mayer, B., Anton, H., Bott, E. Methfessel, M., Sticht, J., Schmidt, P. C., *Intermetallics*, 11: 23 (2003)
50. Wang, J. Y., Zhou.,Y. C. “Polymorphism of Ti₃SiC₂ ceramic: First-principles investigations” *Phys.Rev. B* ., 69: 1441088 (2004).
51. Gao, F., He, J., Wu, E., Liu, S., Yu, D., Li, D., Zhang, S., Tian, Y., “Hardness of covalent crystals”, *Phys.Rev.Lett.*, 91: 015502 (2003).
52. Simunek, A., Vackar, J., “Hardness of covalent and ionic crystals first principles calculations ”, *Phys.Rev.Lett.*, 96: 085501 (2006).

53. He, J., Wu, E., Wang, H., Liu, R., Tian, Y., “Ionicities of Boron-Boron bonds in B12 icosahedra”, *Phys.Rev.Lett.*, 94: 015504 (2005).
54. Levine, B. F., “Bond susceptibilities and ionicities in complex crystal structures ” *J.Chem.Phys.*, 59: 1463 (1973).
55. Simunek, A., “How to estimate hardness of crystals on a pocket calculator”, *Phys. Rev. B.*, 75: 172108 (2007).
56. Grimvall, G., “Thermophysical Properties of Materials”, *North-Holland*, Amsterdam 28: (1986).
57. Marder, M. P., “Condensed Matter Physics” **John Wiley and Sons**, New York, 529 (2000).
58. Blanco, M. A., Francisco, E. Luano, V., “GIBBS isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model” *Comp. Phy. Communications*, 158: 57-72 (2004).
59. Peng, F., Fu, H. Z., Cheng, X. L., “First-principles calculations of thermodynamic properties of TiB₂ at high pressure. ” *Physica B* , 83: 400 (2007).
60. Peng, F., Fu, H. Z. Yang, X. D., “Transition phase and thermodynamic properties of PtC from first-principles calculations” *Solid State Commun.*, 91: 145 (2008).
61. Peng, F., H., Fu, Z., Yang, X. D., “Ab initio study of phase transition and thermodynamic properties of PtN” *Physica B* , 403: 2851 (2008).
62. Blanco, M. A., Pendàs, A. M., Francisco, E., Recio, J., Franko, M. R., “Thermodynamical properties of solids from microscopic theory applications to MgF₂ and Al₂O₃ ” *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 368: 245 (1996).
63. Flórez, M., Recio, J. M., Francisco, M., Blanco, M. A., Pendàs, A.M., “ First-principles study of the rocksalt-cesium chloride relative phase stability in alkali halides” *Phys. Rev. B.*, 66144112 (2002).
64. Francisco, E., Recio, J. M., Blanco, M. A., Pendàs, A. M., Costales, M. A. “Quantum-Mechanical Study of Thermodynamic and Bonding Properties of MgF₂”, *J. Phys. Chem.*, 102:1595 (1998).
65. Hill, R. “The elastic behaviour of a crystalline aggregate” *Proc. Phys Soc. A.*, 65: 349 (1952).
66. Porter, D. A., Eastering, K. E., “Phase Transromation in Metals and Alloys” *Chapman &Hall, U.K.*, 140-142 (1992).

67. Haasen, P., “Physical Matallurgy” *Cambridge Univer., U.K.*, 78: (1992).
68. Kittel, C., “Introduction to Solid State Physics”, *John Wiley and Sons*, Newyork, 1-19 (1996).
69. Kumar, V., Sastry, B. S. R., “Heat of formation of ternary chalcopyrite semiconductors ” *J. Phys. Chem. Solids.*, 66: 99–102 (2005).
70. Aversa, C., Sipe, J. E., “Nonlinear Optical Susceptibilities of Semiconductors: Results with a length-gauge analysis.” *Phys. Rev. B*, 52: 14636–14645 (1995).
71. Sharma, S., Dewhurst, J. K., Ambrosch-draxl C., “Linear and second-order optical response of III-IV monolayer superlattices” *Phys. Rev. B*, 67: 165332 (2003).
72. Eyi, E. E., “NaTaO3 Kristalinin elektronik ve çizgisel optik özelliklerinin incelenmesi” Yüksek lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2009).
73. Nye, J. F., “ Physical Properties of Crystals. Clarendon” , *Oxford*, 315: (1957).
74. Pines, D., “Elemantary Excitations in Solids”. *Benjamin Inc.*, NY-amsterdam, 299 (1963).
75. Saha, S., Sinha, T.P., Mookerjee, A., *Phys. Rev. B*, 62:8828. (2000).
76. S. Adachi, “Properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors”., *John Wiley and Sons*, (2005).
77. Dadsetani, M., Pourghazi, A., *Phys. Rev. B*, 73: 195102 (2006).
78. Akkuş, H., “SbSI Kristalinin elektronik ve optik özelliklerinin yoğunluk fonksiyoneli teorisinin uygulaması” Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (2007).
79. Sipe, J. E., Ghahramani, E., Nonlinear optical response of semiconductors in the independent-particle approximation. *Phys. Rev. B.*, 48: 11705-11722 (1993).
80. Hughes, J. L. P., Sipe, J. E. ,“Calculation Of Second-Order Optical Response in Semiconductors”. *Phys. Rev. B*, 53: 10751–10763 (1996).

81. Wang, C. S., Klein, B. M., “First-principles electronic structure of Si, Ge, GaP, GaAs, ZnS, and ZnSe. II. Optical properties” *Phys. Rev. B.*, 24: 3417-3429.(1981).
82. David, S. S., Steckel, J. A., “Density Functional Theory: A Practical Introduction” *John Wiley and Sons .*, Newyork, (2009).
83. Born, M., Oppenheimer R., *Zur Quantentheorie der Molekeln. Ann. Phys.*, 84: 457-460 (1927).
84. Hartree, D. R., “The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods.” *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24: 89-110 (1928).
85. Fock, V., “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems” *Z. Phys.*, 61: 126-148 (1930).
86. Jean-Rene Moret “Density Functional Theory description of II-VI compounds” Yüksek lisans Tezi, (2009).
87. Slater, J. C., “Note on Hartree's Method”, *Phys. Rev.*, 35-211 (1930).
88. Fermi, E., “A statistical method for determining some properties of the atom”, *Rend. Accad.*, 6: 602-7 (1927).
89. Thomas, L. H., “The calculation of atomic fields”, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 23: 542-550 (1927).
90. İnternet:Dokuz Eylül Ü.“Yoğunluk fonksiyoneli teorisi” <http://kisi.deu.edu.tr/umit.akinci/kmc/node1.html> (2007).
91. Hohenberg, P., Kohn, W.,“Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.*, 136:864-871 (1964).
92. Kohn, W., Sham, L. J.,“Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.*, 140: 1133-1138 (1965).
93. Ceperley, D. M., Alder, M., “Ground state of the electron gas by a stochastic method” *J Phys. Rev. Lett .*, 45 566 (1980).
94. Srivastava, G. P., “The physics of phonons”, *Adam Hilger*, Bristol, 1-54 (1990).
95. Becke, A. D., “A new mixing of Hartree-Fock and local density–functional theories”, *J.Phys.Chem.Phys.*, 98:1392-1377(1993)

96. Phillips, J.C. , Kleinman L., “New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules”, *Phys. Rev. B.*, 116:287-294 (1959).
97. Segall, M. D., Clark, S.J., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Probert, M. I. J., Refson, K., Payne, M. C., “First principles methods using CASTEP ” *Z. Kristallogr.* 220: 567–570 (2005).
98. Perdew, J. P., Wang, Y., “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy ” *Phys.Rev. B.*, 45 :13244-13249 (1992).
99. Parlinski, K., Li, Z.Q., Kawazoe, Y., “First-Principle Determination of the soft Mode in cube ZrO_2 ” *Phys . Rev. Lett.*, 78: 4063 -4066 (1997).
100. Korozlu, N., “ $Cd_xZn_{1-x}X$ (Se, Te,) alaşımlarının ve WP, $CdX(Bi,Sb)$ bileşiklerinin temel fiziksel özelliklerinin DFT’ne dayalı yöntemlerle hesaplanması” Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2009).
101. Marder, M. P., “Condensed Matter Physics”, *John Wiley&Sons*, NewYork, 229 (2000).
102. Payne, M.C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., Joannopoulos, J. D. “Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients”, *Rev. Mod. Phys.*, 64: 1045-1097 (1992).
103. Troullier, N., Martin, J. L., “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculation” *Phys. Rev. B.*, 43:1993-2006 (1991).
104. Vanderbilt, D., “Soft ,self-consistent pseudopotential in a generalized eigenvalue formalism” *Phys. Rev. B.*, 41: 7892-7895 (1990).
105. Monkhorst, H. J. ,Pack, J. D., “Special Points for Brillouin-zone Integrations”., *Phys. Rev. B.*, 13: 5188 (1976).
106. Murnaghan F. D., “The compressibility of media under extreme pressures”, *Proc. Nat. Acad. Sci. Usa*, 50: 244-247 (1944).
107. Feng, J., Xiao, B., Chen, J. C., Zhou, C. T., “Theoretical study on the stability and electronic property of Ag_2SnO_3 ”, *Solid State Sci.*, 11: 259-264 (2009).
108. Hahn, H., Frank G., Klingler, W., Meyer, A., G., Storger, Z. “Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. V. Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur” *Anorg. Chem.*, 271: 153 (1953).

109. Spiess, H. W., Haeblerl, V., Brandt, G., Rauber, A., Schneider, J., *Phys. Status Solidi B.*, 62: 183 (1974).
110. Brandt, G., Rauber, A. A., Schneider, J., *Solid state comm.*, 12: 481 (1973).
111. Jaffe, J. E. Zunger, A., “Anion displacements and the band-gap anomaly in ternary ABC₂ chalcopyrite semiconductors” *Phys. Rev. B*, 27: 5176 (1983).
112. Roa, L., Chervin, C. J., Itie, P. J., Polian, A., Gauthier, M., Chevy, A., *Phys. Status Solidi (b)*, 211: 455 (1999).
113. Ravhi S., Kumar, A., Sekar, N., Jaya, V., Natarajan, S., Chichibu. S., *J. Alloys Compd.*, 312 : 4–8 (2000).
114. Shay, L. J., Tell, B., Kasper, M.H, Schiavone, M. L., *Phys. Rev. B.*, 7: 4485 (1973).
115. Stolyarenko, N. A. V., Gu, T., Lu, W., Baikon, A. A., “Computer-aided design of new wide bandgap semiconductors with chalcopyrite structure” *Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS* (2009).
116. Verma, A. S., Bhardwaj, S., R., “Mechanical and optical properties of AIBIVC₂V and AIBIIC₂VI semiconductors” *Phys. Stat. sol. (b)* 243: 2858–2863 (2006).
117. Neumann, H., *Cryst. Res. Tec.*, 18: 1567 (1983).
118. Reddy, R. R., Nazeer A., Y., Rama G., K., “Optical electronegativity, bulk modulus and electronic polarizability of materials ”, *Optical Materials*, 14: 355–358 (2000).
119. Kumar V., Sastry B.S.R., “Relationship between the thermal expansion coefficient, plasmon energy, and bond length of ternary chalcopyrite semiconductors” *J. Phys. Chem. Solid*, 63: 107 (2002).
120. Verma, U., P, Sharma, M., Jensen, P., “Ab initio study of the properties of CuAlSe₂” *Zeitschrift für Kristallographie*, 226: 814–821 (2011).
121. Jayalakshmi, V., Davapriya, S. R., Murugan, B., Palanivel, J., “Electronic structure and structural phase stability of CuAlX₂ (X=S, Se, Te) under pressure” *Phys. Chem. Solids.*, 67: 669 (2006).
122. Jaffe, J. E., Zunger, A., “Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS₂, CuGaS₂, CuGaSe₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂ and CuInSe₂” *Phys. Rev. B.*, 28: 5822 (1983).

123. Gürel, T., Eryiğit, R., “Ab initio volume-dependent elastic and lattice dynamical properties of chalcopyrite CuAlSe_2 ” *J. Phys. Condens. Matter.*, 18:1413–1425 (2006).
124. Parlak, C., Eryiğit, R., “Ab initio pressure-dependent vibrational and dielectric properties of chalcopyrite” *Phys. Rev. B.*, 70: 075210 (2004).
125. Jaffe, J. E., Zunger, A., “Electronic structure of the ternary pnictide semiconductors ZnSiP_2 , ZnGeP_2 , ZnSnP_2 , ZnSiAs_2 , and MgSiP_2 ” *Phys. Rev. B.*, 30: 741 (1984).
126. Roa, L., Chervin, J. C., Itié, J. P., Polian, A., Gauthier, M., Chevy, A. “High-pressure structural study of CuAlS_2 and CuAlSe_2 ” *Phys. Status Solidi B.*, 211: 455-459 (1999).
127. Kumar, R. S., Sekar, A., Jaya, N., V., Nataraja, S., Chichibu, S., “Structural studies of CuAlS_2 and CuAlSe_2 chalcopyrite at high pressures” *J. Alloys and Compd.*, 312: 4-8 (2000).
128. Vaipolin, A. A., *Fiz. Tverd. Teal.*, 1:1430 (1973). *Sov. Phys. Solid State* 15: 965 (1973).
129. Pfister, H., *Acta Crystallogr.*, 16 :153 (1963).
130. Gasson, D. B., Holmes, P. J. Jennings, I. C., Marathe, B. R., Parrott, J. E., “The properties of ZnSnAs_2 and CdSnAs_2 ” *J. Phys. Chem. Solids.*, 23: 1291–1302 (1962).
131. Shaposhnikov, V. L., Krivosheeva, A. V., Borisenko, V. E., Lazzari, J. L., Arnaud d’Avitaya, F., “Ab initio modeling of the structural, electronic, and optical properties of AIBIVCV₂ semiconductors” *Phys. Rev. B.*, 85: 205201 (2012).
132. Neumann, H., “Microhardness scaling and bulk modulus–microhardness relationship in AIBIVCV₂ chalcopyrite compounds”, *Cryst. Res. Technol.*, 23: 97 (1988).
133. Jaffe, J. E., Zunger, A., “Theory of the band-gap anomaly in ABC₂ chalcopyrite semiconductors .” *Phys. Rev. B.*, 29: 1882 (1984).
134. Lide, D. R., “Handbook of Chem. and Phy.” *CRC., Lincoln.*, 1999-2000 (2003).
135. Kumar, V., Shrivastava, A.K., Jha, V., “Bulk modulus and microhardness of tetrahedral semiconductors” *J. Phys. and Chem. of Solids*, 71: 1513–1520 (2010).

136. Borshchevski, A. S., Goryunova, N. A., Kesamanly, F.P., Nasledov, D.N., “Compounds” *Phys.Sta.Solid B.*, 21: 9–55 (1967).
137. Vaipolin, A. A., Goryusova, N. A., Kleishchhinski, L.I. Loshakova, G. V. Osmanov, E. D., *Phys Stat. Sol.*, 29: 435 (1968).
138. Oshcherin, B. N., *Phys. Stat. Sol. A*, 51: 175–179 (1979).
139. Verma, A.S., “Correlation between ionic charge and the optical properties of zinc blende and complex crystal structured solids” *Phys. Stat. Sol. B.*, 246 :192 (2009).
140. Ashcroft, N. W., Mermin, N. D., “Solid State Physics” *Saunders College*, Philadelphia, (1976).
141. Vaipolin, A.A., Kradinova, L.V., Prochukhan, V. D., *Kristallogr.*, 15 :820 (1970) *Sov.Phys.-Crystallogr.* 15: 703 (1971).
142. Garbato, L., Rucci, A., *Philos.Mag.*, “Microhardness of ternary chalcopyrite semiconductors” 35: 1685 (1977)
143. Weast, R. C., Astle, M. J., “Handbook of Chem.and Phys. B.” Chem rubber co., *Boca Raton Fla.*, 121 (1982).
144. Abrahams, S. C., Bernstein , J. L., *J.Chem.Phys .*, 61:1140 (1974).
145. Pamplin, B. R., Kiyosawa, T., Masumoto, K., *Prog.Cryst.Growth Charact.*,1: 331 (1979).
146. Vaipolin, A. A., Osmanov, E. O., Rud, Y. V., *Fiz. Tverd. Teal* 7: 7765 (1965). (*Sov. Phys. Solid State* 7: 1833 (1966)).
147. Reddya, R. R., Gopala, K. R. , Narasimhulua, K., Reddya, L. S. S., Kumara, K. R. G., Balakrishnaiaha,. Kumarb, M. R., “Interrelationship between structural, optical, electronic and elastic properties of materials” *J. Alloys and Comp.*, 473: 28-35 (2009).
148. Korzun, B. V., Fadzeyeva, A. A., Mudryi, A. V., Schorr, S., “Growth and optical properties of CuAlTe_2 ” *Physica Status Solidi (b)* 243:8 (2006).
149. Sun, J., Wang, H.T., He J., Tian Y., “Ab initio investigations of optical properties of the high-pressure phases of ZnO” *Phys. Rev B.*, 71: 125132 , (2005).
150. Özışık, H., “NaTI, Na-As, K-AS ve Rb-As bileşiklerinin yapısal ,mekanik ve elektronik özelliklerinin Ab initio yöntemlerle hesaplanması” Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2012).

151. Brik, M. G., "First-principles study of the electronic and optical properties of CuXS_2 (X= Al, Ga, In) and AgGaS_2 ternary compounds " *J. Phys. Condens. Matter.*, 21:485502 (2009).
152. Wu, Z., Zhao, E., "Structural stability and electronic properties of Co_2N , Rh_2N and Ir_2N ", *J. Phys. and Chem. Solids*, 69: 2723-2727 (2008).
153. Hossain, F., M., Daniel, P. R., Murch, G., E., "Ab initio calculations of the electronic structure and bonding characteristics of LaB_6 " *Phy. Rev. B.*, 72: 235101 (2005).
154. He, J., Wu, E., Wang, H., Liu, R., Tian Y., "Ionicities of Boron-Boron Bonds in B12 Icosahedra." *Phy. Rev. Let.*, 94: 015504 (2005).
155. Wei-Qiang, L .V., Liang, Y., S., Zhu, C. H., Chong-Qiang, M. A, Sun ,Y.T. H., "The First Principle Calculation of Electronic Structure and Optical Properties of CdGeAs_2 " *Chinese J. Struct. Chem.*, 28:553-558 (2009).
156. Verma, A., S., Sharma, D., "Dielectric constants of AIBIICVI2 and AIIBIVCV2 chalcopyrite semiconductors" *Phys. Scr.* 76: 22–24 (2007).
157. Shay, J .L., Buehler, E., Wernick, J., H., "Electroreflectance Study of the Energy-Band Structure of CdSnP_2 " *Phys. Rev. B.*, 2: 4104–4109 (1970) .
158. Hailing, T., Saunders, G. A., Lambson, W. A., Feigelson, R. S., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 15: 1399 (1982).
159. Antropova, E. V., Kopytov, A. V., Poplavnoi, A. S., *Optica Spektroskopia*, 64: 1235 (1988).
160. Tyuterev, V. G., Skachkov, S. I., *Nuovo Cimento D.*, 14: 1097 (1992).
161. Reza, M., Richarhard, K., "Super materials ,Encyclopedia of inorganic and Bioinorganic chemistry" *John Wiley and Sons .*, Newyork, (2012).
162. Yoshida, M., Koyama, A., Sakon, K., Ochiai, T. A., "Cyclotron resonance of LaSb " *J. of the Phys.Society of Japan.*, 69: 3629-3632 (2000).
163. Bouhemadou, A., "Elastic, electronic and optical properties of the filled tetrahedral semiconductor $\alpha\text{-LiCdAs}$ " *Mater. Scien. in Sem. Proc.*, 12:198–205 (2009).
164. Kumar, V., *J. Phys. Chem. Solids.*, 48: 827 (1987).
165. Kumar ,V., *Phys. Rev. B.*, 36: 5044 (1987).

166. Levine, B. F., “Bond susceptibilities and ionicities in complex crystal structures”, *J. Chem. Phys.*, 59: 1463 (1973).
167. Mulliken, R. S., “Electronic Population Analysis on LCAO Molecular Wave Functions”, *J. Chem. Phys.*, 23:1833-1846 (1955).
168. Teter, D. M., Bullettin, M. R.S., “The search for new superhard materials” *Computational alchemy*, 23: 22-27 (1998)
169. Zhao, J., Jiang, J., *Comp.Mater.Sci*, 50:2287 (2011).
170. Haddadi, K., Bouhemadou, A., Louail, L. , Maamache, M., “Density functional study of the structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of ACRu3 compounds” *Intermetallics*, 19 : 476-485 (2011).
171. Aydın, S., “Bor tabanlı kristal yapıların fiziksel özellikleri” Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2012).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ŞAHİN, Sema
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 24.02.1969, YOZGAT
 Medeni hali : Bekâr
 e-mail : semasahin35@mynet.com

Eğitim durumu

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi /Fen Fak/ Fizik Bölümü	2012
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/ Eğitim Fak/Fizik Bölümü	1994
Lisans	Gazi Üniversitesi /Fen Fak/ Fizik Bölümü	1990
Lise	Yerköy L./ Yozgat	1986

İş Deneyimleri

Tarih	Yer	Görev
1990-1992	G. Ü. /Fizik Bölümü	Görevli Asistanlık
1992-2000	GATEM Lisesi/Ank.	Fizik Öğr.
2000-2001	Gazi Anad. L. /Ank.	Fizik Öğr.
2002-2004	ATATÜRK Anad. L./Ank.	Fizik Öğr.
2005-2006	MEB T.T.K.B Fizik Programlarını Geliştirme Komisyonu /Ankara	Yazar
2006-	M. R. Uzel And.Tek ve Mes L./Ank.	Fizik Öğr

Yabancı Dil : İngilizce

YAYINLAR

SCI Dergileri

1.Şahin, S., Çiftci Y., Çolakoglu K., Korozlu, N., “First principles studies of elastic, electronic and optical properties of chalcopyrite semiconductor $ZnSnP_2$ ” *Journal of Alloys and Compounds*,, 529:1–7 (2012).

2. Şahin, S., Çiftci Y., Çolakoglu K., .Korozlu, N., “First principles studies of elastic, electronic and optical properties of chalcopyrite semiconductor $CuAlX_2$ ” (Hakemlerde)

3. Şahin, S., Çiftci Y., Çolakoglu K., “First principles studies of elastic, electronic and optical properties of chalcopyrite semiconductor $ZnSnAs_2$ ” *Journal of Alloys and Compounds*, (Hakemlerde)

4. Şahin, S., Y.O. Ciftci, K. Colakoglu, E. Deligoz, “First – Principles Studies $ZnSnSb_2$ ”, (Yayına Hazırlanıyor)

Kongre Sunumları

1. Şahin, S., Çiftci Y. Ö., Çolakoglu K. , Korozlu, N. , “A-ınitio study of elastic, electronic and opytic properties of $ZnSnP_2$ compound ”, **Türk Fizik Derneği, 2. Uluslararası Fizik Kongresi**, 24-27 Eylül 2011, Bodrum/Muğla, Türkiye.
2. Şahin, S., Çiftci Y. Ö., Çolakoglu K. ,S. Aydın ve E. Deligöz “ Üçlü $ZnSnAs_2$ Yarıiletken Bileşiğın Elektronik, Termodinamik ve Optik Özelliklerinin Ab inito Metot ile Hesaplanması ”, 17. **Yoğun Madde Fiziği**, Ankara Toplantısı, ODTÜ , 5 Kasım 2010.
3. Şahin, S., Çiftci Y. Ö., Çolakoğlu K., “ First principles studies of elastic and thermodynamic properties of the ternary chalcopyrite semiconductors $CuAlX_2$ (X = S, Se, Te) ” **2nd International Conference on Computation for Science and technology** , 9-11 Temmuz 2012 Niğde / Türkiye.
4. Şahin, S., Büyükata, M., Civi, M, Güvenç, Z.B., Jellinek, J., “Fragmentation of Pd_n (n=4-6) microclusters: molecular dynamics study”., sözlü bildiri **Türk Fizik Derneği, 19. Fizik Kongresi**, 26-29 Eylül 2000 Fırat Üniversitesi, Elazığ.