GAZİ ÜNİVERSİTESİ

Gazi

1926

XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK, FONON, TERMODİNAMİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Sinan YÜZLÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAZİRAN 2021

ETİK BEYAN

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

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

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

Sinan YÜZLÜ

01/06/2021

XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK, FONON, TERMODİNAMİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Sinan YÜZLÜ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2021

ÖZET

XIn_2O_4 (X = Mg, Zn, Cd) spinel tipi bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik, fonon, termodinamik ve optik özellikleri, yoğunluk fonksiyonel teorisine (YFT) dayalı ilk prensip hesaplamaları kullanılarak araştırıldı. Değiş-tokuş terimi için genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY) ve yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) olmak üzere iki yaklaşım kullanıldı. Toplam enerji, hem Methfessel-Paxton (M-P) yöntemi hem de lineer tetrahedron (L-T) yöntemi kullanılarak hesaplandı. Örgü parametreleri mevcut teorik ve deneysel sonuçlarla uyumludur. Elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu elde edildi ve mevcut teorik hesaplamalar ile karşılaştırıldı. Bu üç bileşik yarıiletkendir. Tek kristal elastik sabitleri, zor-zorlanma yaklaşımı kullanılarak bulundu. XIn_2O_4 (X = Mg, Zn, Cd) için fonon spektrumunu sunuldu. Hesaplanan sonuçlar, kübik spinel yapıdaki bu bileşiklerin hem dinamik hem de mekanik olarak kararlı olduğunu göstermektedir. Isı kapasitesi ve Debye sıcaklığı gibi termodinamik özellikler tahmin edildi. Dielektrik fonksiyon, kırılma indisi, sönüm katsayısı ve yansıtıcılık gibi bazı optik özellikler hesaplandı.

Bilim Kodu	:	20227
Anahtar Kelimeler	:	Kübik Spinel Oksitler, Elastik Sabitler, Fonon Dağılım Eğrisi, Optik Özellikler
Sayfa Adedi	:	75
Danışman	:	Prof. Dr. Şule UĞUR

THEORETICAL INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL, ELECTRONIC, ELASTIC, PHONON, THERMODYNAMIC AND OPTIC PROPERTIES OF XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) COMPOUNDS

(M. Sc. Thesis)

Sinan YÜZLÜ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2021

ABSTRACT

The structural, electronic, elastic, phonon, thermodynamic and optic properties of XIn_2O_4 (X = Mg, Zn, Cd) spinel-type compounds are investigated using first-principles calculations based on the density functional theory (DFT). The exchange-correlation term is treated using two approximations generalized gradient approximation generalized (GGA) and local density approximation (LDA). The total energy was calculated using both the Methfessel-Paxton method and the linear tetrahedron method. Lattice parameters are in good agreement with the available theoretical and experimental results. Electronic band structure and density of states have been obtained and compared with the available theoretical calculations. These three compounds are semiconductors. We have predicted the single-crystal elastic constants using stress-strain approach. We have presented phonon spectrum for XIn_2O_4 (X = Mg, Zn, Cd). The calculated results show that these compounds in the cubic spinel structure are both dynamically and mechanically stable. The thermodynamic properties, such as the heat capacity and the Debye temperature were predicted. Some optical properties like dielectric function, refractive index, extinction coeffcient and reflectivity were calculated.

Science Code	:	20227
Key Words	:	Cubic Spinel Oxides, Elastic Constants, Phonon Dispersion Curves, Optical Properties
Page Number	:	75
Supervisor	:	Prof. Dr. Şule UĞUR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim, tez çalışma sürecinin yürütülmesi, tamamlanması ve karşılaştığım her türlü problemde desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Şule UĞUR'a

Tüm eğitim hayatım boyunca üzerimde emekleri olan değerli hocalarıma ve birlikte eğitim aldığım çalışma arkadaşlarıma,

Hayatımın her anında desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili annem Nahide YÜZLÜ ve babam Hayri YÜZLÜ'ye sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ ix

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xi

SİMGELER VE KISALTMALAR xiii

1. GİRİŞ 1

2. KURAMSAL TEMELLER 5

2.1. Çok Cisim Problemi 5

2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı 6

2.3. Hartree Yaklaşımı 6

2.4. Hartree-Fock (HF) Yaklaşımı 7

2.5. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) 7

2.6. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) 9

2.7. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) 9

2.8. Pseudo-Potansiyel Yöntemi (PP) 10

3. MATERYAL VE METOT 11

3.1. Kübik Spinel Oksitlerin Kristal Yapısı 11

3.2. Yüzey Merkezli Kübik (fcc) Örgünün Temel Simetri Noktaları 11

3.3. Yarıiletkenlerde Elektronik Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu 12

3.4. Materials Design (MedeA) Paket Programı 13

3.4.1. VASP modülü 14

3.4.2. MT modülü (elastik ve termodinamik özellikler) 16

Sayfa

3.4.3. PHONON modülü (fonon özellikleri) 18

4. BULGULAR VE TARTIŞMA 21

4.1. XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Yapısal Özellikleri 23

4.2. XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Elektronik Özellikleri 25

4.3. XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Optik Özellikleri 43

4.4. XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Elastik ve Termodinamik Özellikleri.... 49

4.5. XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Fonon Özellikleri 58

5. SONUÇ VE ÖNERİLER 65

KAYNAKLAR 67

ÖZGEÇMİŞ 75

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 4.1. Hesaplamalarda kullanılan XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin E_{kesme}, k-noktaları ve smearing değerleri 22

Çizelge 4.2. XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin GGY ve YYY yaklaşımları altında hesaplanan örgü a_0 (Å), içyapı (u) sabitleri ve Bulk modülleri (B) 24

Çizelge 4.3. XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin eV cinsinden hesaplanan Fermi enerji değerleri 25

Çizelge 4.4. GGY ve YYY yaklaşımları altında $MgIn_2O_4$ bileşiğinin eV cinsinden hesaplanan bant aralık değerleri 28

Çizelge 4.5. GGY ve YYY yaklaşımları altında $ZnIn_2O_4$ bileşiğinin eV cinsinden hesaplanan bant aralık değerleri 34

Çizelge 4.6. GGY ve YYY yaklaşımları altında $CdIn_2O_4$ bileşiğinin eV cinsinden hesaplanan bant aralık değerleri 37

Çizelge 4.7. GGY ve YYY yaklaşımları altında $MgIn_2O_4$ bileşiğinin hesaplanan Bulk modülü (B), Shear modülü (G), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) elastik modülleri, elastik sabitleri (C_{11}, C_{12} ve C_{44}), Young modülü (E), elastik anizotropi faktörü (A) ve Poisson oranı(σ), (B/G) oranı değerleri..... 50

Çizelge 4.8. GGY ve YYY yaklaşımları altında $ZnIn_2O_4$ bileşiğinin hesaplanan Bulk modülü (B), Shear modülü (G), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) elastik modülleri, elastik sabitleri (C_{11}, C_{12} ve C_{44}), Young modülü (E), elastik anizotropi faktörü (A) ve Poisson oranı(σ), (B/G) oranı değerleri..... 52

Çizelge 4.9. GGY ve YYY yaklaşımları altında $CdIn_2O_4$ bileşiğinin hesaplanan Bulk modülü (B), Shear modülü (G), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) elastik modülleri, elastik sabitleri (C_{11}, C_{12} ve C_{44}), Young modülü (E), elastik anizotropi faktörü (A) ve Poisson oranı(σ), (B/G) oranı değerleri..... 54

Çizelge 4.10. GGY ve YYY yaklaşımları altında $MgIn_2O_4$ bileşiğinin hesaplanan boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları, yoğunluğu (ρ) ve Debye sıcaklığı (θ_D) 55

Çizelge 4.11. GGY ve YYY yaklaşımları altında $ZnIn_2O_4$ bileşiğinin hesaplanan boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları, yoğunluğu (ρ) ve Debye sıcaklığı (θ_D) 56

Çizelge 4.12. GGY ve YYY yaklaşımları altında $CdIn_2O_4$ bileşiğinin hesaplanan boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları, yoğunluğu (ρ) ve Debye sıcaklığı (θ_D) 56

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 4.13. GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile BBB'nin merkezindeki (Γ) XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin hesaplanan optik fonon frekansları (THz) 63

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 3.1. Normal kübik spinel oksitlerin kristal yapısı 11

Şekil 3.2. Yüzey merkezli kübik (fcc) örgünün BBB ve temel simetri noktaları 12

Şekil 3.3. BBB'de bulunan elektronunun enerjisinin (E), dalga vektörüne (k) göre değişimi 13

Şekil 4.1. XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin kristal yapısı 21

Şekil 4.2. GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan $MgIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri 26

Şekil 4.3. GGY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan $MgIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri 27

Şekil 4.4. YYY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan $MgIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri 29

Şekil 4.5. YYY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan $MgIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri 30

Şekil 4.6. GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan $ZnIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri 32

Şekil 4.7. GGY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan $ZnIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri 33

Şekil 4.8. YYY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan $ZnIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri 35

Şekil 4.9. YYY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan $ZnIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri 36

Şekil 4.10. GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan $CdIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri 38

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.11. GGY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan $CdIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri 39

Şekil 4.12. YYY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan $CdIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri 41

Şekil 4.13. YYY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan $CdIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri 42

Şekil 4.14. Kübik $MgIn_2O_4$ bileşiği için GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımları 43

Şekil 4.15. Kübik $ZnIn_2O_4$ bileşiği için GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımları 44

Şekil 4.16. Kübik $CdIn_2O_4$ bileşiği için GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımları 45

Şekil 4.17. GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin kırılma indisleri 46

Şekil 4.18. GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin sönüm katsayıları 47

Şekil 4.19. GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin yansıtıcılıkları 48

Şekil 4.20. GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin ısı sığalarının sıcaklıkla değişimi 57

Şekil 4.21. GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan $MgIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrileri 59

Şekil 4.22. GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan $ZnIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrileri 61

Şekil 4.23. GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan $CdIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrileri 62

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	**Açıklamalar**
$\varepsilon_1(\omega)$	Dielektrik fonksiyonun gerçek kısmı
$\varepsilon_2(\omega)$	Dielektrik fonksiyonun sanal kısmı
$\vec{r}_i$	Elektronun koordinatı
$\vec{R}_I$	Çekirdeğin koordinatı
N_A	Avogadro sayısı
v_m	Ortalama ses hızı
θ_D	Debye sıcaklığı
A	Elastik anizotropi faktörü
a_0	Örgü sabiti
B	Bulk modülü
C_{ij}	Elastik sabitleri
C_v	Isı sığası
E	Young modülü
E_F	Fermi enerjisi
E_g	Bant aralığı
E_{kesme}	Kesilim enerjisi
fcc	Yüzey merkezli kübik örgü
G	Shear modülü
H	Hamiltonyen operatörü
$k(\omega)$	Sönüm katsayısı
$n(\omega)$	Kırılma indisi
$R(\omega)$	Yansıtma
u	İçyapı sabiti
V	Hacim
$V_{dış}(\vec{r})$	Dış potansiyeli
$V_{K\text{-}S}$	Kohn-Sham potansiyeli
Ψ	Dalga fonksiyonu

Simgeler	Açıklamalar
$\boldsymbol{\rho}(\vec{\boldsymbol{r}})$	Elektron yoğunluğu
$\boldsymbol{\sigma}$	Poisson oranı

Kısaltmalar	Açıklamalar
ABINIT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi kullanan yazılım
BBB	Birinci Brillouin Bölgesi
CASTEP	Cambridge Sequential Total Energy Package
CRYSTAL14	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi kullanan yazılım
DOS	Durum yoğunluğu
EV-GGA	Engel and Vosko GGA yaklaşımı
FP-LAPW	Doğrusallığı artırılmış tam potansiyel düzlem dalga
GGY	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
HF	Hartree-Fock
LO	Boyuna optik mod
L-T	Lineer tetrahedron
mBJ	modifiye Becke-Johnson
medeA	Materials design programı
M-P	Methfessel ve Paxton
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PP	Pseudo-potansiyel
SCF	Öz uyum alan metodu
TB-mBJ	Tran-Blaha modifiye Becke-Johnson
TO	Enine optik mod
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package
YFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
YYY	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

1. GİRİŞ

Elektronik, mekanik, manyetik, termal, optik ve kataliz özelliklerinden dolayı spinel bileşikler; biyoteknoloji, sensör veri depolama, lazer enerji depolama ve dönüştürme gibi pek çok alanda [1-9] kullanılmaktadır. Spineller, süperiletken, opto-elektronik, termo-elektronik ve yüksek frekans aygıtlarında son yıllarda çok tercih edilen materyaller arasında yer almaktadır [10].

Spinel bileşiklerinin genel formülü AB_2C_4 şeklindedir. Burada A= Mg, Zn, Cd, Co, Fe, Ni, Cu, Ca, Li, Ge, Ba, Mn vb elementler, B= Cr, Fe, Ni, Al, In, Ga, Mo, Co, Mn vb ve C= Se, S, Te, O, N vb elementlerden oluşabilmektedir [11]. Kristal yapıda A katyonları tetrahedral yapının merkezine, B katyonları oktehedral yapının merkezine ve C anyonları polihedral yapının köşelerine yerleşirler. Genellikle tetrahedral boşluklar, oktahedral boşluklardan daha küçüktür. Bu yüzden küçük yarıçaplı katyonlar A ile belirtilen yerleri, daha büyük yarıçaplı katyonlar B ile belirtilen yerleri doldururlar. C ile belirtilen yerlerde bulunan anyonların oksidasyon sayısı genellikle -2' dir. Değerlik dengesini korumak için katyon A, +2 veya +4 oksidasyon sayısında ve buna karşılık gelen katyon B, +3 veya +2 oksidasyon sayısında olabilir. Bu olasılıklar $A^{2+}B_2^{3+}C_4^{2-}$ ve $A^{4+}B_2^{3+}C_4^{2-}$ dir [12]. Bu duruma uyan 180'den fazla ikili ve üçlü spinel bileşiklerin parametrelerini Brik ve arkadaşları ayrıntılı olarak incelemişlerdir [13].

Spinellerde, A (tetrahedral) ve B (oktahedral) katyonlarının farklı oranlarda dağılımları mevcuttur [14-15]. Bu dağılım durumlarına bağlı olarak spinel yapılar, normal, ters ve karmaşık olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Bu üç grubu birbirinden ayırt etmek için, $A_{1-\alpha}B_\alpha(A_\alpha B_{2-\alpha})C_4$ şeklinde yazılan genel kimyasal formülü kullanılır [10]. Parantezin önündeki iyonlar tetrahedral bölgelerde, parantezin içindeki iyonlar ise oktahedral bölgelerde bulunur. Formüldeki $\alpha = 0$ durumu "normal" spinel, $\alpha = 1$ durumu "ters" spinel ve $0 < \alpha < 1$ durumu ise "karmaşık" spinel yapıya karşılık gelir. Normal spinel bileşiğe $MgNi_2O_4$ örnek gösterilebilir. Burada Mg^{2+} katyonları tetrahedral bölgede Ni^{3+} katyonları ise oktahedral bölgede bulunurlar. Ters spinellere örnek olarak $NiFe_2O_4$ bileşiği ele alındığında, yukarıdaki kimyasal förmülde $\alpha = 1$ durumu için $B(AB)C_4$ elde edilir. Bu da $Fe(NiFe)O_4$ şeklinde ifade edilir. Burada Fe^{3+} katyonlarının yarısı tetrahedral bölgelere, Ni^{2+} ve Fe^{3+}'nin geri kalan yarısı oktahedral bölgeleri işgal ederler. Son olarak karmaşık spinellere $CuAl_2O_4$ bileşiği örnek olarak verilebilir. Burada Cu^{2+} ve Al^{3+} katyonları hem

oktahedral hem de tetrahedral bölgeleri kısmen doldururlar ($Cu_{1-\alpha}$ Al_{α} (Cu_{α} $Al_{2-\alpha}$) O_4). Bu üç tür spinel bileşiklerdeki katyonların dağılımlarını belirleyen faktörler arasında; katyon yarıçapı, katyonlar arasındaki Coulomb etkileşimleri ve katyonların oktahedral bölge tercih enerjisinin kristalin alan etkisi sayılabilir [10].

Bu tezde, α =0 durumuna karşı gelen XIn_2O_4 (X = Mg, Zn, Cd) normal spinel bileşikleri çalışılmıştır. Bu bileşiklerde Mg^{2+}, Zn^{2+} ve Cd^{2+} katyonları tetrahedral bölgeye, In^{3+} katyonu oktahedral bölgeye ve O^{2-} anyonu polihedral yapının köşelerine yerleştirilmişlerdir. Atomik yarıçaplar Mg için 0,57 Å, Zn için 0,60 Å, Cd için 0,78 Å, In için 0,80 Å ve O için ise 1,40 Å' dır [16]. Atomik yarıçaplar gözönüne alındığında; küçük yarıçaplı katyonlar (Mg, Zn, Cd) A ile belirtilen, daha büyük yarıçaplı katyon (In) B ile belirtilen konumlara yerleşmişlerdir. Spinel oksit olarak isimlendirilen bileşiklerde C ile belirtilen konumları Oksijen anyonu doldurur.

Son yıllarda yüksek erime sıcaklığı, yansıtma, dayanım, elektriksel direnç, taşıyıcı hareketliliğine sahip elektronların taşıyıcı konsantrasyonu [2, 4, 7, 8, 10] özelliklerinden dolayı bu teze konu olan XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) normal spinel oksitler pek çok araştırmacı tarafından teorik ve deneysel olarak çalışılmıştır [17-35]. Deneysel olarak $MgIn_2O_4$ bileşiğinin optik bant aralığının 3,4 eV olarak ölçüldüğü çalışmada [17], ayrıca elektriksel iletkenlik 10^{-2} Ω-cm bulunmuştur. Bu çalışmada iletkenlik, oksijen boşluklarından gelen elektronlardan kaynaklandığı ortaya konulmuştur. Koffyberg ve arkadaşları [18] foto-elektroliz spektrumlarından $CdIn_2O_4$ bileşiğinin optik bant aralığını 2,12 eV ve elektriksel iletkenliğini $9{,}3.10^{-3}$ Ω-cm olarak ölçmüşlerdir. Şimdiye kadar $ZnIn_2O_4$ bileşiğinin bant aralığını ölçmek için bir deneysel çalışma yapılmamıştır. Ancak yoğunluk fonksiyonel teorisini (YFT) kullanan ABINIT kodu ile bu bileşiğin bant aralığı 1,71 eV olarak hesaplanmıştır [19]. Yapılan bu çalışmada Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) kullanılmış ve dolaylı bir bant aralığı (Γ-K) olduğu gösterilmiştir [19]. Çok yakın bir zamanda XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) spinel oksitlerinin opto-elektronik ve termoelektrik özellikleri Mahmood ve arkadaşları [20] tarafından teorik olarak araştırılmıştır. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) ve Wien2k kodu kullanılarak hesaplanan bant aralıkları $MgIn_2O_4$ için 1,98 eV, $CdIn_2O_4$ için 0,44 eV ve $ZnIn_2O_4$ için 0,91 eV bulunmuştur [20].

AB_2X_4 spinel bileşiklerinin CRYSTAL14 kodu kullanılarak katyon ve anyon değişimlerinin yapısal, elastik ve elektronik özellikleri üzerindeki etkisinin araştırıldığı makalede [21] örgü sabitlerini ve bulk modüllerini tahmin etmek için bazı doğrusal denklemler önerilmiştir.

Boujnah ve arkadaşları [22] yeni bir potansiyel yaklaşımı (Tran-Blaha modifiye Becke-Johnson (TB-mBJ)) kullanarak $CdAl_2O_4$, $CdGa_2O_4$ ve $CdIn_2O_4$ spinellerinin opto-elektronik özellikleri ayrıntılı bir şekilde tartışılmıştır. Yazarlar elde ettikleri optik parametrelerden, bu malzemelerin opto-elektronik aygıtlarda verimli bir şekilde kullanılabileceğini önermişlerdir.

$MgIn_2O_4$ ince filmi ile yapılan bir deneysel çalışmada maksimum elektriksel iletkenlik $0{,}8.10^4$ Ω-m ve bant aralığı 3,82 eV olarak ölçülmüştür [23]. Aynı malzeme için başka bir deneysel çalışmada bant aralığı yaklaşık olarak 3,3 eV olarak ölçülmüştür [24]. $CdIn_2O_4$ spinel bileşiği için iki farklı deneysel araştırmada, bant aralıkları yaklaşık 3 eV ölçülmüştür [25-26].

Segev ve arkadaşları $SnZn_2O_4$, $SnCd_2O_4$ ve $CdIn_2O_4$ bileşiklerinin en düşük enerjili fazlarını teorik olarak incelemişler ve deneysel sonuçlara yakın değerler elde etmişlerdir [27]. Çalışılan bu üç bileşik içinde $CdIn_2O_4$'ün yeni bir ters ortorombik yapısını bulmuşlardır. Ayrıca yapısal kararlılığı; bileşik içindeki elementlerin Coulomb enerjisi, atom boyutu ve kimyasal özellikleri ile açıklamışlardır. Dört farklı yaklaşım (YYY, GGY, EV-GGA, mBJ) kullanılarak yapılan teorik bir çalışmada $CdIn_2O_4$ bileşiği için doğrudan bant aralıkları hesaplanmış ve diğer çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Hesaplanan yük yoğunluğu grafiklerinden bu bileşiğin kovalent bağlı karakter gösterdiği ortaya konulmuştur [28].

CdX_2O_4 (X= Al, Ga, In) spinel oksitlerin basınç altında yapısal ve elastik özelliklerinin teorik olarak çalışıldığı araştırmada CASTEP kodu ve GGY yaklaşımı kullanılmıştır. Hesaplanan elastik sabitler kullanılarak bulunan anizotropi parametresi, bu malzemelerin anizotropik özellik gösterdiğini ortaya koymuştur [29]. Ayrıca $CdIn_2O_4$ bileşiği 0-131 GPa aralığında mekanik olarak kararlılık göstermiştir [29]. Yapısal, elektronik ve optik özelliklerinin araştırıldığı [30] $CdIn_2O_4$ bileşiğinin Wien2k kodu ile değişik simetri yönlerinde hesaplanan bant aralığı deneysel çalışma [31] ile karşılaştırılmış ve

tartışılmıştır. Zerarga ve arkadaşları Wien2k kodu ile ZnX_2O_4 (X= Al, Ga, In) spinel oksit malzemeleri için yaptıkları iki ayrı araştırmanın ilkinde; yapısal, elastik ve termodinamik özelliklerini [32] YYY yaklaşımı kullanarak, ikincisinde ise elektronik ve optik özelliklerini [33] GGY-EV yaklaşımını kullanarak incelemişlerdir. $ZnIn_2O_4$ spinel yapısındaki bileşiğin optik ve elektronik özelliklerinin incelendiği başka bir teorik çalışmada [34] hem YYY hem de YYY+U yaklaşımları kullanılmıştır. VASP kodu ile $ZnIn_2O_4$ için hesaplanan optik bant aralıkları YYY için 3,37 eV ve YYY+U için 3,42 eV iken temel bant aralıkları YYY için 1,41 eV ve YYY+U için 1,42 eV'dur. Basınç altında CASTEP kodu ile $MgAl_2O_4$, $MgGa_2O_4$ ve $MgIn_2O_4$ spinel bileşiklerinin elastik özelliklerinin çalışıldığı makalede tüm bileşiklerin yüksek anizotropik özellik gösterdikleri ve $MgIn_2O_4$ için anizotropi parametresi 1,58 olarak bulunmuştur [35].

XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin hem normal hem de ters spinel kristal yapıda bant aralıklarının teorik olarak hesaplandığı çalışmada [36] katyon dağılımlarının, elektronik bant yapılarını etkilediği ortaya konulmuştur. Ayrıca hesaplanan normal spinellerin bant aralıkları ters spinellere göre daha büyüktür.

Bu tez çalışmasında, YFT'yi temel alan medeA paket programı kullanılarak, GGY ve YYY yaklaşımları ile kübik yapıdaki XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) normal spinel oksitlerinin yapısal, elektronik, elastik, fonon, termodinamik ve optik özellikleri araştırıldı. Bu yaklaşımları herbiri için ayrıca M-P ve L-T yöntemleri kullanıldı. Tezin ikinci bölümünde YFT hakkında kuramsal bilgiler, üçüncü bölümünde ise çalışılan bileşiklerin kristal yapısı ve kullanılan paket program hakkında ayrıntılı bilgiler verildi. Dördüncü bölümde elde edilen bulgular yorumlanarak, diğer çalışmalarla karşılaştırıldı. Beşinci ve son bölümde ise sonuçlar özetlenerek sunuldu.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Çok Cisim Problemi

Yoğun madde fiziğinin ve kuantum kimyasının temel problemlerinden biri, elektronik özelliklerin teorik olarak incelenmesidir. Kuantum mekaniksel olarak dalga fonksiyonlarının çözümleri, madde içinde iyonların veya atomların özelliklerini açıklamada gereklidir. Elektronlar kuantum mekanik yasalarına uyduğundan, çekirdeklerin sabit olduğunu varsayarsak çok elektron sistemi Schrödinger denklemi [37] ile tam olarak tanımlanabilir. Ancak, bu sistemin sayısal çözümü, çok sayıda parçacık için oldukça zordur.

Yapısal özellikler için, sistemin temel durum toplam enerjisi yeterlidir ve temel durum enerjisi zamandan bağımsızdır. Zamandan bağımsız Schrödinger dalga denklemi,

$$H\Psi\left(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_I\}\right) = E\Psi\left(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_I\}\right) \tag{2.1}$$

ile ifade edilir. Burada H çok parçacıklı sistemin hamiltoniyeni, E sistemin toplam enerjisi ve $\Psi\left(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_I\}\right)$ dalga fonksiyonudur. Elektron ve çekirdekten oluşan çok parçacıklı bir sistemi göz önüne aldığımızda dış alandaki bir kristal için hamiltoniyen,

$$H = -\sum_{i=1}^{N_e}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_i}\frac{1}{2M_I}\nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{I=1}^{N_i}\frac{Z_I}{|\vec{r}_i-\vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j>1}^{N_i}\frac{1}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|} + \sum_{I=1}^{N_i}\sum_{J>1}^{N_i}\frac{Z_I Z_j}{|\vec{R}_I-\vec{R}_j|} \tag{2.2}$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\vec{r}_i$ elektronun, $\vec{R}_I$ ise çekirdeğin koordinatıdır. M_I kütleyi ve Z_I atom sayısını göstermektedir. Hamiltoniyen ifadesindeki birinci ve ikinci toplamlar sırasıyla elektronun ve çekirdeğin kinetik enerjisini göstermektedir. Üçüncü toplam elektronlar ve çekirdek arasındaki Coulomb çekim alanı ile ilgili terimdir. Dördüncü ve beşinci toplamlar sırasıyla elektronlar arasındaki Coulomb itme etkileşimini ve çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşimini ifade eder [38].

(2.1) denklemiyle verilen zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümünü daha basit yapıya indirgemek için aşağıda ayrıntıları verilen bazı yaklaşımlar kullanılmaktadır.

2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Atom çekirdeklerinin kütlelerinin, elektronlarınkinden daha büyük olduğu gerçeğinden hareketle Born ve Oppenheimer [39], çekirdeklerin hızlarının çok daha düşük olduğunu varsaydı. Bu yaklaşımda çekirdek hareketsiz olarak kabul edilip kinetik enerjisi sıfır alınır ve sadece elektronların hareketi incelenir. Bu durumda Eş. 2.2' de verilen hamiltoniyendeki 2. toplam ifadesi ihmal edilebilir. Ayrıca son toplamdaki ifade sabit alınabilir. Artık Born-Oppenheimer yaklaşımında sistemin hamiltoniyen ifadesi

$$H_e = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{\vec{r}_i - \vec{R}_I} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{1}{\vec{r}_i - \vec{r}_j} \tag{2.3}$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifade, N_e tane elektronun N_i tane çekirdeğin bölgesindeki hareketini tanımlar. Buna göre Hamiltonyen;

$$H = T_{elektron} + V_{coulomb} + V_{çekirdek} \tag{2.4}$$

şeklinde yazılabilir. Çok parçacıklı sistemler için bu haliyle bile çözülmesi mümkün olmadığından yeni yaklaşımlar öne sürülmüştür. Hartree-Fock yaklaşımı bu problemin çözümünde çok sık olarak kullanılan yaklaşımlardan bir tanesidir.

2.3. Hartree Yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımında olduğu gibi, çok elektronlu bir sistem için zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözülmesinde kullanılan Hartree yaklaşımında [40], çok cisim dalga fonksiyonları, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak ifade edildi. Bu dalga fonksiyonları, homojen, değişmeyen bir sistem için basit düzlem dalgalar olarak alınır. Ancak bu yaklaşımda, elektron-elektron etkileşimi sıfır kabul edilir. Ayrıca Hartree dalga fonksiyonları simetrik bir özelliğe sahiptir ve bu yaklaşım, Pauli dışarlama ilkesini ihmal eder. Bu yaklaşımda çok cisim dalga fonksiyonu,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^{N} \Psi_i(r_i) \tag{2.5}$$

şeklinde tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır.

2.4. Hartree-Fock (HF) Yaklaşımı

Hartree-Fock yaklaşımında [41] sistemin dalga fonksiyonu, elektronik orbitallerin anti simetrik çarpımı olarak yazılarak, Hartree yaklaşımındaki eksiklik (Pauli dışarlama ilkesini sağlamaması) giderildi. Bu yaklaşımda sistemin antisimetrik dalga fonksiyonu,

$$\Psi\left(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots\right) = -\Psi\left(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots\right) \tag{2.6}$$

şeklinde alınır. Böylece yukarıdaki eşitliği sağlayan basit dalga fonksiyonu Slater determinantı [42] ifadesi ile,

$$D(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \tag{2.7}$$

şeklinde tanımlanabilir. Hartree-Fock yaklaşımı etkileşmeyen elektronlar sistemi için çözüm vermesine rağmen sayısal olarak katı cisimler için oldukça karmaşık bir çözüme sahiptir [43]. Bu yaklaşım, “öz-uyum alanı” (SCF) metodu olarak isimlendirilir [44].

2.5. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT)

Çok parçacık problemini çözmek için kullanılan bir yöntem olan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT), katıların yapısal özelliklerini belirlemede oldukça başarılıdır. YFT, dalga fonksiyonu yerine ana değişken olarak elektronik yük yoğunluğunu kullanır. Bu teori, hem Hohenberg ve Kohn teoremleri [45] hem de Kohn–Sham teoremleri [46] üzerine kurulmuştur. Thomas ve Fermi çalışmalarını [47-49] temel alan Hohenberg ve Kohn teoremleri [45] ile, bir dış potansiyel altında temel değişken olarak alınan elektron yoğunluğunun, tek parçacık probleminin temeli olan yük yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak ifade edildi [50]. Bu teorem elektron sisteminin toplam enerjisi E’nin tam olarak elektron yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyoneli var olduğunu belirtmekle birlikte, bu fonksiyonelin ne olduğunu veya nasıl bulunabileceğini belirtmekte başarısızdır. Oysa çok

elektronlu sistemlerde değişim ve korelasyon etkileri, Kohn ve Sham teorisi [51] ile açıklanabilir. Birbiri ile etkileşmeyen parçacıklar için kinetik enerji ifadesi, Kohn-Sham denklemlerinin çözümü ile hesaplanabilir. Sistemin temel durum özelliklerini içeren Schrödinger denklemi,

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2(\vec{r_i}) + V_{dış}(\vec{r_i}) + \frac{e^2}{2}\sum_{i\neq j}\frac{1}{|\vec{r_i}-\vec{r_j}|}\right]\psi = E\psi \tag{2.8}$$

ile verilir. Eşitlikteki $\vec{r_j}$ parçacıkların koordinat ve spin bigilerini içerir. Temel durumda sistemin herhangi bir fiziksel özelliği,

$$E[\rho] = \min\left(F[\rho] + \int V_{dış}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}\right) \tag{2.9}$$

şeklinde, elektron yoğunluğunun fonksiyonu olarak ifade edilebilir. Sabit değerde olan toplam elektron sayısı $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N$ dir. $V_{dış}(\vec{r})$ potansiyelinden bağımsız $F[\rho]$ ise, genel bir fonksiyondur ve,

$$F[\rho] = T_0[\rho] + \frac{e^2}{2}\int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|}d\vec{r}d\vec{r'} + E_{d-t}[\rho] \tag{2.10}$$

şeklindedir. Eşitlikteki $E_{d-t}[\rho]$, değiş tokuş korelasyon enerjisi olarak isimlendirilir. Eşitlikler yerine konulduğunda Schrödinger denklemi,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{K-S}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \tag{2.11}$$

şekline indirgenir. Burada V_{K-S} , Kohn-Sham potansiyelidir, ve

$$V_{K-S}(\vec{r}) = V_{elektron}(\vec{r}) + e^2\int \frac{\rho(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|}d\vec{r} + \upsilon_{d-t}(\vec{r}) \tag{2.12}$$

ifadesi ile tanımlanır.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \tag{2.13}$$

$$\upsilon_{d-t}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{d-t}(\rho)}{\delta\rho(\vec{r})} \tag{2.14}$$

Bu son iki denklem, Kohn–Sham denklemleri [51] olarak bilinir ve çok-elektron sistemlerinin özelliklerini tam olarak açıklar [50]. Kohn-Sham denklemlerinin çözülebilmesi için değiş-tokuş korelasyon ($E_{d-t}(\rho)$) enerjisinin (fonksiyonelinin) belirlenmesi gerekmektedir. $E_{d-t}(\rho)$ nin belirlenmesi için yeni ve doğru yaklaşımlar bulmak YFT halen güncel araştırma konuları arasında yer almaktadır. Değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelini belirlemede en sık kullanılan iki yaklaşımdan, ilki Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) diğeri ise Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) dır. Bu tez çalışmasında sadece YYY ve GGY yaklaşımları kullanılmıştır.

2.6. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)

YYY'da, yaklaşık değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelini tanımlayabilmek için yalnızca yerel yoğunluk kullanılır. Bu yaklaşımda, Kohn-Sham denklemleri tam olarak tanımlanır. Ayrıca sistem içinde yer alan her bir noktanın aynı elektron yoğunluğunda olduğu ve bu noktalardaki elektronların, diğer elektronlarla eşit çok cisim etkileşmesinde olduğu kabul edilir. Çoğunlukla homojen elektron gazı için kullanılan bu yaklaşımda, enerjisi;

$$E_{d-t}^{YYY} = \int \rho(r) E'_{d-t}(\rho) d^3r \tag{2.15}$$

eşitliği ile değiş-tokuş enerjisi tanınlanabilir. Eşitlikteki E'_{d-t}, ρ yoğunluklu sistemin parçacık başına düşen enerjisidir [52]. Bu tez çalışmasında, Perdew ve Zunger [53] tarafından önerilen YYY'mını kullanan yöntem kullanılarak hesaplamalar yapıldı. Vander-Waals etkileşmeleri bu yaklaşımla doğru bir şekilde tanımlanamaz. Ayrıca yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda hesaplanan yasak bant aralıklarının değerleri, deneysel değerlere göre düşüktür.

2.7. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY)

Moleküller içinde yoğunluk oldukça hızlı değişmektedir. Bu yüzden, her noktada elektronik yük yoğunluğunun yanında bu yoğunluğun gradyentinin de hesaplanması gereklidir. GGY'da [54-56] spin-polarize etkilerinin göz ardı edildiği bir sistem için değiş-tokuş korelasyon enerjisi:

$$E_{d-t}^{GGY}[\rho] = \int f[\rho(r), \vec{\nabla}\rho(r)]\, d^3r \tag{2.16}$$

şeklinde yazılır. Eşitlikteki düzeltme fonksiyonu olan *f*, elektronik yük yoğunluğunun yanısıra onun gradyentini de içerir. Literatürde yoğunluk gradyentini farklı şekilde elde eden farklı çalışmalar (Perdew ve Wang [57], Perdew [58], Becke [59], Perdew ve Vosko [60], Lee-Yang-Parr [61], Perdew-Burke ve Ernzerhof [62]) bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında, Perdew-Burke ve Ernzerhof [62] tarafından önerilen GGY ile hesaplamalar yapıldı.

2.8. Pseudo-Potansiyel Yöntemi (PP)

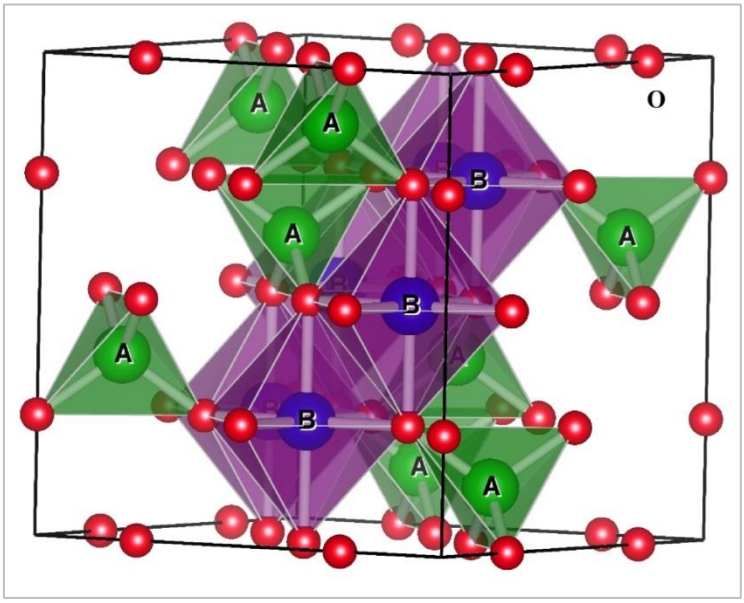
Dalga fonksiyonlarının hesabında oldukça kullanışlı olan Pseudo (sanki) potansiyel metodu, Cohen ve Heine çalışmalarında iyi bir şekilde açıklanmıştır [63]. Kohn-Sham denklemleri (Eş. 2.13 ve Eş. 2.14) bilinen baz fonksiyonlarının setiyle çözülebilir. Periyodik sistemlerde, düzlem dalgalar nümerik çözümler ortaya koyarlar. Ancak düzlem dalgalar, kor orbitallerinin yüksek titreşiminden dolayı, Kohn-Sham denklemlerinde doğrudan çözüm üretemezler. Bahsedilen yüksek titreşimlerin uygun çözümü için, büyük baz setlerine ihtiyaç vardır [38]. Bu yöntemde, elektronik dalga fonksiyonlarının genişletilmesine imkan sağlayan, daha az sayıda düzlem dalga baz seti kullanmak amaçlanmıştır [64,65]. Bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan Pseudo-potansiyel yaklaşımında, iyon korları dikkate alınmayıp, değerlik elektronları tamamen etkilidir.

3. MATERYAL VE METOT

Tezin bu bölümünde, kübik spinel oksitlerin kristal yapısı, bu bileşiklerin bazı fiziksel özelliklerinin hesaplamalarında kullanılan MedeA paket programı ve izlenilen yöntemlerle ilgili bilgiler verilmiştir.

3.1. Kübik Spinel Oksitlerin Kristal Yapısı

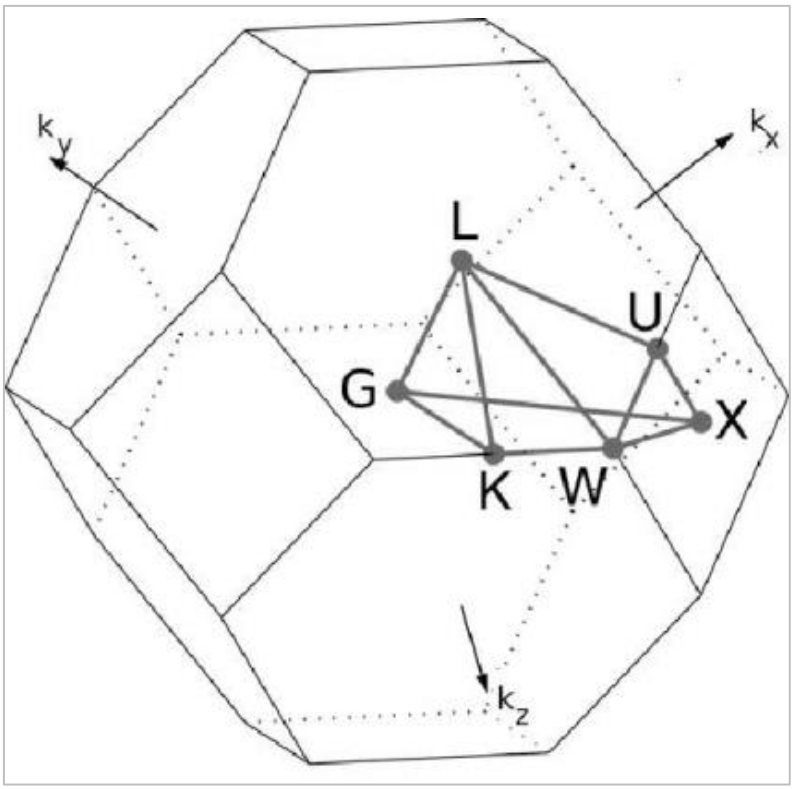
Kimyasal kompozisyonu AB_2O_4 biçiminde olan kübik spinel oksitlerin uzay grubu Fd-3m (#227)'dir. Bu tezde sadece spinel bileşiklerin normal yapısı çalışılmış olup ters ve karmaşık yapıları ele alınmamıştır. Şekil 3.1 de kristal yapısı verilen normal kübik spinel oksitlerin birim hücresinde; 32 tane polihedral yapının köşelerine yerleşen oksijen anyonları, 16 tane oktohedral B katyonu ve 8 tane tetrahedral A katyonu içermektedir [11-13].



Şekil 3.1. Normal kübik spinel oksitlerin kristal yapısı

3.2. Yüzey Merkezli Kübik (fcc) Örgünün Temel Simetri Noktaları

Ters örgünün orijininden çizilen ve ters örgü vektörlerini ortadan kesen düzlemlerin oluşturduğu en küçük hacim Birinci Brillouin Bölgesi (BBB) olarak tanımlanır. Elde edilen bu hacim Wigner-Seitz ilkel hücresi olarak isimlendirilir [66]. Yüzey merkezli kübik (fcc) örgünün BBB ve temel simetri noktaları Şekil 3.2'de verildi.

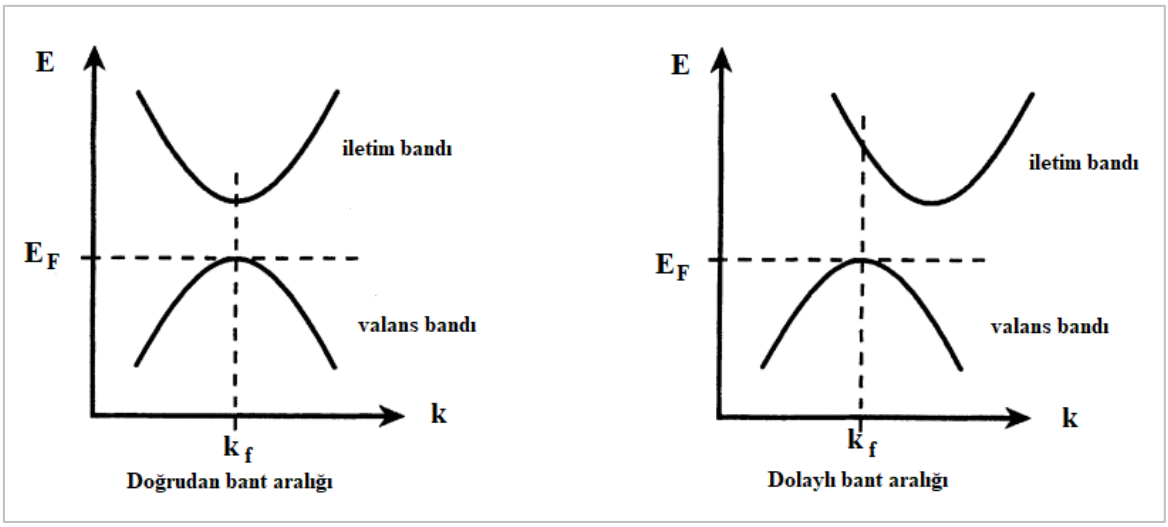


Şekil 3.2. Yüzey merkezli kübik (fcc) örgünün BBB ve temel simetri noktaları

Şekilde verilen simetri noktalarının koordinatları ters örgüde; Γ (0, 0, 0), K (3/8, 3/8, 3/4), W (1/4, 1/2, 3/4), X (0, 1/2, 1/2), U (1/4, 5/8, 5/8) ve L (1/2, 1/2, 1/2) şeklindedir [44].

3.3. Yarıiletkenlerde Elektronik Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu

Yarıiletkenler enerji bant grafiklerine göre iki gruba ayrılırlar. Bunlardan birincisi doğrudan (direk) bant aralığı gösteren yarıiletkenler, ikincisi dolaylı (indirek) bant aralığı gösteren yarıiletkenlerdir. Bir yarıiletken Şekil 3.3.' de gösterildiği gibi, BBB'de bulunan elektronunun enerjisinin (E), dalga vektörüne (k) göre değişimi ile tanımlanır. Doğrudan bant aralığı gösteren yarıiletkenlerde boşluk, değerlik bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumu aynı k dalga vektörü değerinde oluşur. İletkenlik bandı minimumu ile değerlik bandı maksimumu aynı k dalga vektörü değerinde değilse bu tür yarıiletkenlere dolaylı (indirek) bant aralıklı yarıiletken denir [66].



Şekil 3.3. BBB'de bulunan elektronunun enerjisinin (E), dalga vektörüne (**k**) göre değişimi

Durum yoğunluğu; BBB'de seçilen k dalga vektörleri içinde enerji değerlerinden ne kadar bulunduğu ile ilgilidir. Durum yoğunluğu eğrisi çizdirmek için öncelikle çok sayıda enerji değeri hesaplanır. Hesaplanan enerji değerlerinin değişmediği noktalarda oluşan tepeler BBB'de durum yoğunluğunu gösterir [50,66].

3.4. Materials Design (MedeA) Paket Programı

MedeA paket programı; malzemelerin çeşitli fiziksel özelliklerini hesaplamak amacıyla kullanılan ve hem Linux hem de Windows işletim sisteminde çalışabilen lisanslı bir bilgisayar yazılımıdır. Kristal yapı oluşturulması, hesaplamaların kurulması, verilerin görselleştirmesi ve analizi için grafik oluşturması programın avantajları arasında sayılabilir. Ayrıca güçlü mimarisi ile aynı anda binlerce hesaplama için olanak sağlar. MedeA üç ana kademeli mimariden oluşur. Bunlar grafik kullanıcı ara birimi (ana kademe), iş sunucusu (orta kademe) ve görev sunucusu (son kademe) dur. Hesaplama sonuçlarının depolandığı iş sunucusu, hesaplamalı iş denetimi yapar. Grafik kullanıcı ara birimi ile görev sunucusu birbiri ile doğrudan bağlantılı değildir. Bütün veri alışverişi iş sunucusu üzerinden gerçekleştirilir [67]. MedeA paket programı bir çok modül içerir. Bunlar arasında; VASP, PHONON, MT, GIBBS, FERMİ, LAMMPS, FORCEFIELD v.b. sayılabilir. Bu tez çalışmasındaki hesaplamalarda MedeA paket programı içinde yer alan VASP [68, 69], MT [70] ve PHONON [71] modülleri kullanıldı.

3.4.1. VASP modülü

Kuantum mekanik ve moleküler dinamik yöntemlerle, atomik ölçekte birçok fiziksel özelliklerin belirlenmesinde katılara veya moleküllere uygulanabilen VASP Programı [68,72-74], yoğunluk fonksiyonel teorisini (YFT) kullanır. YFT içerisinde pseudo-potansiyeller, düzlem dalga temel setleri kullananan bu modül sayesinde; toplam enerjiler, elektronik bant yapıları, yük yoğunluğu, Born efektif yükleri, elektronik durum yoğunluğu, dielektrik ve piezoelektrik tensörler, termodinamik, optik ve manyetik parametre bilgileri hesaplanabilir. Bu modül INCAR, POSCAR, POTCAR ve KPOINTS adı verilen dört farklı giriş dosyası kullanır. INCAR; hesaplama türünü ve gerekli parametrelerini, POSCAR; atomik pozisyonları, Bravais örgüsü ve periyodik sınır şartlarını, POTCAR; hesaplamada kullanılan pseudo potansiyelleri, KPOINTS; Brilliouin bölgesinde kaç tane *k*-noktasının olacağını içerir. Bu modülün çıkış dosyaları ise CONTCAR, CHGCAR, DOSCAR, EIGENVAL, OUTCAR, OSZICAR, PROCAR, XDATCAR, WAVECAR, LOCPOT ve şeklindedir. Brillouin bölgesi integrasyonlarını gerçekleştirmek için yaygın olarak aşağıdaki iki şema kullanılır: bunlar Lineer Tetrahedron (L-T) yöntemi [75] ve diğeri Methfessel ve Paxton (M-P) yöntemidir [76].

Bir malzemenin elektronlar tarafından işgal edilmiş en yüksek enerji durumunun seviyesi, Fermi seviyesi olarak bilinir. Bu seviye bir malzemenin, yalıtkan ya da iletken olduğunu belirler. Fermi seviyesi elektronik bant yapısındaki bir aralığın (boşluğun) içinde ise, bu malzeme yalıtkandır. Yalıtkan malzemelerde elektronik durum yoğunluğu eğrileri, bu boşluktan önce sıfıra gider. Bu durumda ve *k* noktalarının integrasyonu kolaylıkla yapılabilir. İletkenler için, Fermi seviyesindeki işgal keskindir. Fonksiyonların süreksiz bir şekilde sıfıra düşmesi, düzlem dalgalarının kullanımını ve *k* noktalarının integrasyonunu zorlaştırır. İyi bir yakınsama sonucu için daha fazla sayıda *k*-noktası gereklidir. Bu noktaların sayısının artırılması ise Fermi seviyesinin tam değeri etrafında salınmasına sebep olur. Bu durumdan kurtulmak için, *k* noktalarının kısmen işgal edilmesine izin verilir (smearing). Yani smearing parametresi ve *k*-noktaları yakından ilişkilidir. Kısmi doluluklar, doğru bir bant yapısı enerjisini hesaplamak için gereken *k*-noktalarının sayısını azaltmaya yardımcı olur. *k* noktalarının kullanımında tercih edilen yöntemlerden iki tanesi L-T [75] ve M-P [76] yöntemidir. Kullanılan VASP paketinde yarıiletkenler ve yalıkanlar için daha çok L-T yöntemi önerilmektedir. Ancak metaller için, toplam enerji hesaplanmasında M-P yöntemininde daha doğru sonuçlar verdiği bilinmektedir. Optik

özelliklerin hesaplanması için gerekli giriş parametreleri ayarlanır ve VASP programı sayesinde frekansa bağlı kompleks dielektrik fonksiyonu $\varepsilon(\omega)$ verileri üretilir. Açısal frekansa bağlı dielektrik fonksiyonu;

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\,\varepsilon_2(\omega) \tag{3.1}$$

ile tanımlanır ve dokuz bileşenli

$$\varepsilon_{ij}(\omega) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \tag{3.2}$$

tensör formundadır. Eş. 3.1'deki $\varepsilon_1(\omega)$ ve $\varepsilon_2(\omega)$ sırası dielektrik fonksiyonun gerçek ve sanal kısımlarına karşılık gelir [77]. Bir katının bazı optik sabitleri dielektrik tensörü sayesinde hesaplanabilir. Kramers-Kronig [78] bağıntıları, optikte karmaşık fonksiyonların gerçek ve sanal kısımları arasındaki ilişkiyi açıklar. Buna göre;

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{3.3}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{3.4}$$

şeklinde tanımlanır. Bu tezde çalışılan malzemelerin kristal yapıları kübik simetriye sahip olduğundan Eş. 3.2 de verilen dielektrik tensörünün tek bağımsız ($\varepsilon = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz}$) bileşeni vardır. Bir malzemenin kırılma indisi $n(\omega)$, sönüm katsayısı $k(\omega)$, soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$ ve yansıtma $R(\omega)$ gibi bazı optik özellikleri dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal ($\varepsilon_1(\omega)$ ve $\varepsilon_2(\omega)$) kısımları yardımıyla hesaplanabilir. Buna göre kırılma indisi $n(\omega)$ ve sönüm katsayısı $k(\omega)$ için;

$$n(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1{}^2(\omega) + \varepsilon_2{}^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)}{2} \right)^{1/2} \tag{3.5}$$

$$k(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1{}^2(\omega) + \varepsilon_2{}^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right)^{1/2} \tag{3.6}$$

eşitlikleri kullanılır. Soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$ ve yansıtma $R(\omega)$ için ise;

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega\left(\sqrt{\varepsilon_1{}^2(\omega) + \varepsilon_2{}^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)\right)^{1/2} \tag{3.7}$$

$$R(\omega) = \frac{(n(\omega)-1)^2 - k^2(\omega)}{(n(\omega)+1)^2 - k^2(\omega)} \tag{3.8}$$

bağıntıları kullanılır [77].

3.4.2. MT modülü (elastik ve termodinamik özellikler)

Elastik sabitleri ve bu sabitlere bağlı diğer mekanik özellikler ile termodinamik özellikleri hesaplamak için MedeA üzerine kurulu MT modülü [70] kullanıldı. Bu modül ile, ilk olarak elastik sabitlerinin elde edilmesi için kristal simetrisine bağlı olarak zorlanma tensörü üretilir. Sonra VASP programı yardımıyla zorlanma altında her bir hücre için enerji hesaplanır. Son olarak modül, hesaplanan enerjiye göre elastik özelliklerini hesaplar ve analiz eder. Ayrıca Debye modeline [70] göre termodinamik özellikleri de hesaplar. Bu programda zorlanma tensörünü üretmek için bozulmamış bravais örgü vektörlerine (R=(a,b,c)) küçük yer değiştirmeler uygulanarak,

$$R' = R\begin{pmatrix} 1 + e_{xx} & \frac{1}{2}e_{xy} & \frac{1}{2}e_{xz} \\ \frac{1}{2}e_{yx} & 1 + e_{yy} & \frac{1}{2}e_{yz} \\ \frac{1}{2}e_{zx} & \frac{1}{2}e_{zy} & 1 + e_{zz} \end{pmatrix} \tag{3.9}$$

elde edilir. Bu (R'=(a',b',c')) tensörle elde edilen yeni bir birim hücrede enerji hesaplanır. Daha sonra bu enerjiler kıyaslanarak,

$$U = E_{top} - E_0 = \frac{V_0}{2}\sum_{i=1}^{6}\sum_{j=1}^{6} C_{ij}e_ie_j \tag{3.10}$$

eşitliğinden elastik sabitleri (C_{ij}) matrisi hesaplanabilir [79,80]. Burada U, zorlanmadan kaynaklanan enerjideki değişimdir. V_0 ise birim hücrenin bozulmamış durumdaki hacmidir. Bu tezde çalışılan malzemeler kübik simetriye sahiptir ve Eş. 3.10 simetriden dolayı birbirinden bağımsız üç elastik sabiti (C_{11}, C_{12} ve C_{44}) verir. Diğer elastik özellikler MT mödülü içinde yer alan Voigt-Reuss-Hill [81-83] yaklaşımları yoluyla hesaplandı. Bu yaklaşımda Voigt ve Reuss sınır değerleri sırasıyla V ve R alt indislerini göstermek üzere, Bulk modülü ve Shear modülü kübik kristaller için;

$$B_V = B_R = \frac{C_{11}+C_{12}}{3} \tag{3.11}$$

$$G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \tag{3.12}$$

$$G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{3(C_{11}-C_{12})+4C_{44}} \tag{3.13}$$

eşitlikleri ile verilir. Katı malzemelerin sertliğini ifade eden Bulk modülü; basınç altında bir malzemenin sıkıştırılmasıyla, hacmindeki değişime karşı gösterilen direnç olarak ifade edilir. Bu tezde Bulk modülü (B),

$$B = \frac{B_V+B_R}{2} \tag{3.14}$$

bağıntısı ile hesaplandı. Sertlik ölçüsünü belirleyen Shear modülünün (G) hesaplanmasında ise;

$$G = \frac{G_V+G_R}{2} \tag{3.15}$$

eşitliği kullanıldı. Malzemelerin uygulanan kuvvet altında elastik şekil değiştirmesinin bir ölçüsü olan Young modülü (E) için ise;

$$E = \frac{9GB}{G+3B} \tag{3.16}$$

bağıntısı kullanıldı.

Bir malzemedeki enine deformasyonun boyuna deformasyona oranı olarak tanımlanan Poisson oranı (σ);

$$\sigma = \frac{1}{2}\left[\frac{B-\frac{2}{3}G}{B+\frac{1}{3}G}\right] \tag{3.17}$$

eşitliği ile verilir. Bu oran, kovalent bağlı malzemelerde 0,1 değerlerine yakın, iyonik bağlı malzemelerde ise 0,25 değerlerine yakındır [84,44]. Anizotropi faktörü (A), elastik anizotropluk derecesinin bir ölçüsüdür. Anizotropi faktörünün değeri 1 ise, madde elastik

olarak izotroptur. 1 değerinden farklı ise izotrop değildir [43]. Elastik sabitlerine bağlı olarak,

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \tag{3.18}$$

şeklinde tanımlanır [43]. Yine MT modülü yardımıyla Debye sıcaklığı (θ_D) hesaplanabilir. Düşük sıcaklıklarda fononların akustik titreşimlerin ses hızı elde edilir. Daha sonra ses hızlarından elastik sabitler hesaplanarak Debye sıcaklığı

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B}\left(\frac{6\pi^2 q}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}} v_m \tag{3.19}$$

bulunur [85-86]. Eşitlikteki v_m ortalama ses hızı, q birim hücredeki atom sayısı, V_0 hacim, $\hbar$ Plank sabiti ve k_B Boltzmann sabitidir. Ortalama (v_m) ses hızı, enine (v_l) ve boyuna (v_t) ses hızları kullanılarak;

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}}, \qquad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \qquad v_m = \left[\frac{1}{3}\left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}\right)\right]^{-1/3} \tag{3.20}$$

bağıntılarından bulunur [86]. Eşitliklerdeki ρ çalışılan malzemenin yoğunluğudur. Isı sığasının (C_V) sıcaklıkla değişimi ise,

$$C_V(T) = 9qk_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} x^4 \frac{\exp x}{(\exp x - 1)^2} dx \tag{3.21}$$

formülünden hesaplanır [86].

3.4.3. PHONON modülü (fonon özellikleri)

Parlinski [71] tarafından yazılan PHONON programı, hesaplanan kuvvet sabitlerinden yararlanarak, fonon dispersiyon eğrilerini ve durum yoğunluğu eğrilerini elde etmekte kullanılır. Program, malzemenin kristal yapısına uygun olarak, toplam enerjinin birinci türevinden türetilen Hellmann-Feynman kuvvetleri için, atomlar denge konumlarından ayrıldıklarında oluşan kuvvet sabitlerini bulur ve dinamik matrisleri oluşturur. Bu metot doğrudan (direk) metot veya süper hücre metodu olarak bilinir. Süper hücrenin periyodik

sınır şartlarından dolayı, süper hücrenin kuvvet sabitleri ile bilinen klasik kuvvet sabitleri arasında fark vardır. Periyodik sınır şartlarını kullanan MedeA içinde yer alan VASP programı sayesinde Hellman-Feynman kuvvetleri belirlenir [43]. PHONON programının kullandığı doğrudan metotta [87], taban durum enerjisi (0 K'de);

$$E(R(n,\mu),\dots R(m,v),\dots) = E_0 + \frac{1}{2}\sum_{n,\mu,m,v}\Phi(n,\mu,m,v)U(n,\mu,)U(m,v) \tag{3.22}$$

şeklinde verilir ve atomik yer değiştirmelerin bir *R (n, μ)* bir fonksiyonudur. Burada μ ve n sırasıyla kristaldeki atomu ve birim hücreyi indislemektedir. (3.22) eşitliğindeki kuvvet sabitinin matris elemanları $\Phi(n,\mu,m,v)$;

$$\Phi_{i,j}(n,\mu,m,v) = \left.\frac{\partial^2 E}{\partial R_i(n,\mu)\partial R_i(m,v)}\right|_0 \tag{3.23}$$

şeklinde ifade edilir. Burada türevlerin denge konumundaki atomlar için hesaplandığını göstermek üzere 0 indisi kullanılmıştır. Dinamik matris,

$$D(k;\mu,v) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_v}}\sum_m \Phi(0,\mu;m,v)exp\{-2\pi ik[R(0,\mu) - R(m,v)]\} \tag{3.24}$$

eşitliği ile verilir. Burada m, tüm atomlar üzerinden toplamdır. Atomların kütleleri M_μ, M_v ve k ise dalga vektörüdür. Öz değer; bu dinamik matris için,

$$\omega^2(k,j)e(k,j) = D(k)e(k,j) \tag{3.25}$$

şeklinde elde edilir. Eş. 3.25'deki $\omega^2(k,j)$, fonon frekanslarını ve $e(k,j)$ polarizasyon vektörünü vermektedir. Atomik yer değiştirmeler,

$$F(n,\mu) = -\frac{\partial E}{\partial R(n,\mu)} \tag{3.26}$$

eşitliğindeki Hellmann-Feynman kuvvetlerini oluşturur. Eş.3.22'in yukarıdaki eşitlikte yerine konulmasıyla,

$$F_i(n,\mu) = -\sum_{m,v,j}\Phi_{i,j}(n,\mu,m,v)U_j(m,v) \tag{3.27}$$

bağıntısı bulunur. Eş.3.27 kuvvet sabitleri matrisi ile oluşturan kuvvetler ve atomik yer değiştirmeler ile ilgilidir. Fonon frekanslarının hesaplanmasında öncelikle örgü sabiti ve atomik koordinatlar kullanılarak sistemin toplam enerjisi minimize edilir. Daha sonra periyodik sınır şartlarındaki süper hücredeki tüm atomlar (m + L,v) şeklinde yer değiştirmeye zorlanır. Süper hücrenin örgü sabitleri $L = (L_a\ , L_b, L_c)$ ile gösterilirse, böyle bir hücredeki tek bir atomun yer değiştirmesi,

$$F_i(n,\mu) = -\sum_L \Phi_{i,j}(n,\mu,(m+L),v)U_j(m,v) \tag{3.28}$$

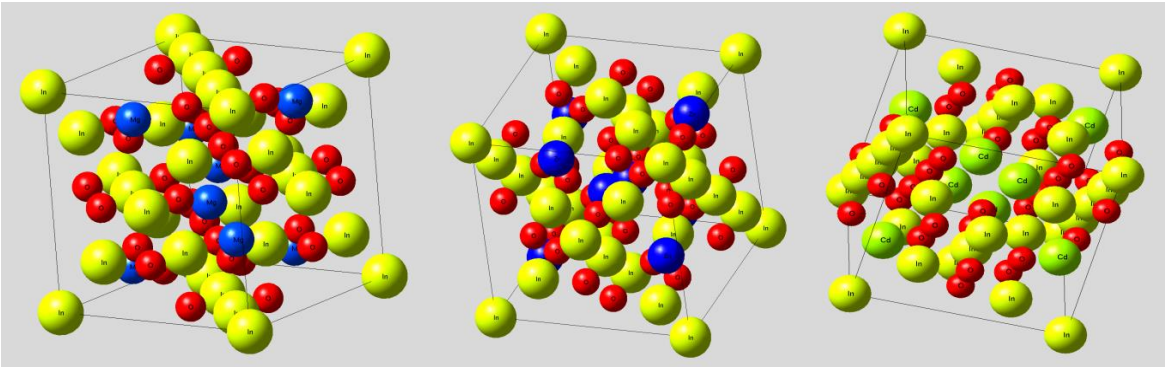
şeklinde net bir kuvvet üretir. Son olarak kuvvet sabitleri yeniden tanımından,

$$\Phi_{i,j}(n,\mu,m,v) = -\sum_L \Phi_{i,j}(n,\mu,m+L,v) \tag{3.29}$$

eşitliği bulunur [44]. Burada toplam süper hücrenin tüm atomları üzerinden alınmıştır. PHONON programı Eş. 3.28'i kuvvet sabitlerine göre çözer.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Spinel oksitler, AB_2O_4 genel formülüne sahip bir bileşikler grubudur. Spinellerin büyük çoğunluğu ilgi çekici elektronik ve manyetik özelliklere sahip olduğundan, süper iletkenler, manyetik malzemeler ve yüksek frekanslı cihazlar gibi çeşitli teknolojik uygulamalar için oldukça uygundur. Bazı spinellerin uygun elektronik bant aralığı ve aynı zamanda yüksek elektriksel iletkenliği, bu malzemeleri opto-elektronik uygulamalar için ideal kılmaktadır. Ayrıca güneş pilleri, süper sert malzemeler, yüksek sıcaklıklı seramikler, katalitik malzemeler ve nem sensörleri gibi birçok endüstriyel uygulama alanı da vardır. Bu tezde çalışılan XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) spinel oksitleri, yukarıda belirtilen özelliklerin dışında ultraviyole (UV) bölgelerindeki dalga boyları için oldukça yansıtıcıdır. Bu yüzden havacılık uygulamalarında yansıtıcı optik kaplama için aday malzemeler arasında sayılabilir. Kübik XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) spinel oksitleri, Fd-3m (#227) uzay grubundadır ve kristal yapısı Şekil 4.1. de verilmiştir. Yüz merkezli kübik (fcc) örgü yapısında olan bu bileşiklerde, X (Mg, Zn, Cd) atomları 8a (0.125, 0.125, 0.125), In atomları 16d (0.5, 0.5, 0.5) ve O atomları ise 32e (u, u, u) Wyckoff pozisyonlarına yerleşmiştir. Spinel bileşiklerde oksijen atomunun koordinatları içyapı sabiti (u) olarak isimlendirilir ve örgü sabiti (a_0) gibi yapısal parametreler arasında sayılır. Fd-3m uzay grubunda yer alan spinellerde ideal u değeri 0.25' dir. Bu ideal değerden sapmalar, kristalin kararlılığını değiştirebildiği gibi bağ uzunluklarını, boşluk hacmini, bağ açılarını ve koordinasyon simetrisini de etkileyebilir.



$MgIn_2O_4$ $ZnIn_2O_4$ $CdIn_2O_4$

Şekil 4.1. XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin kristal yapısı

Yapılan tüm hesaplamalarda MedeA programı kullanıldı. Şekil 4.1. verilen kristal yapılar, MedeA programının bir modülü olan InfoMaticA Database kullanılarak oluşturuldu. Dalga

fonksiyonlarının hesabında VASP kütüphanesinde bulunan iki farklı pseudo-potansiyel seçildi. Bunlar GGY yaklaşımını kullanan GGA [62] ve YYY yaklaşımını kullanan LDA [53] pseudo-potansiyelleridir. Program kütüphanesinde yer alan pseudo-potansiyellerin elektron dağılımı Mg ($2p^6 3s^2$), Zn ($3p^6 3d^{10} 4s^2$), Cd ($4p^6 4d^{10} 5s^2$), In ($4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$) ve O ($2s^2 2p^4$) şeklinde alındı. Ayrıca bu potansiyellerin her biri için Brillouin bölgesi integrasyonlarında Bölüm 3.4.1 de açıklanan Methfessel-Paxton(M-P), lineer tetrahedron (L-T) yöntemleri kullanıldı. Yapısal, elektronik, elastik, optik ve fonon gibi hesaplanan özelliklerin doğruluğu; düzlem dalga baz setleri, *k* uzayındaki integrallerin çeşidi (Methfessel-Paxton, lineer tetrahedron) ve *k* noktalarının sayısı gibi çeşitli parametrelere bağlıdır. Bu parametrelerin seçimi, hem araştırılan malzemeye hem de ilgili özelliklere bağlıdır. En uygun parametre değerini bulmak önemlidir, ancak elle yapılması oldukça zordur. VASP'taki en uygun parametre değerlerini (yakınsama) belirleme süreci, MedeA içinde yer alan Yakınsama (Automated Convergence) Modülü sayesinde otomatik olarak yapılır.

Çizelge 4.1. Hesaplamalarda kullanılan XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin E_{kesme}, *k*-noktaları ve smearing değerleri

Bileşik	Pseudo-Potansiyel	Yöntem	E_{kesme} (eV)	*k*-noktaları	Smearing
$MgIn_2O_4$	GGY	M-P	510	5×5×5	0,225
		L-T	510	6×6×6	
	YYY	M-P	532	7×7×7	0,053
		L-T	532	7×7×7	
$ZnIn_2O_4$	GGY	M-P	510	5×5×5	0,225
		L-T	510	5×5×5	
	YYY	M-P	510	5×5×5	0,225
		L-T	510	5×5×5	
$CdIn_2O_4$	GGY	M-P	554	6×6×6	0,169
		L-T	554	5×5×5	
	YYY	M-P	510	5×5×5	0,225
		L-T	510	5×5×5	

Bu modül kullanılarak XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) spinel oksitlerine ait en uygun parametre değerleri (kesilim enerjisi (E_{kesme}), *k* noktaları ve smearing) atomlar arası kuvvetler 0,02 eV/Å den daha az olana kadar hesaplandı ve Çizelge 4.1. de verildi. Bu çizelgede verilen

yakınsama parametreleri, XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) spinel oksitlerinin yapısal, elektronik, optik, elastik, termodinamik ve fonon özelliklerini hesaplamak için kullanıldı.

4.1. XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Yapısal Özellikleri

Çizelge 4.1. de verilen yakınsama parametreleri kullanıp ve kristallerin simetrisini değiştirmeden, VASP modülü ile kristalin toplam enerjisinin kristalin hacmine oranını minimize ederek XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) spinel oksitlerinin örgü sabitleri (a_0), içyapı sabitleri (u), Bulk modülleri (B) hesaplandı. Hesaplanan bu değerler literatürde mevcut olan çalışmalarla birlikte [19-22, 27-30, 32-36, 88] Çizelge 4.2'de verildi. Hesaplanan içyapı sabiti (u) değerleri; 0,2369 ile 0,2447 arasındadır ve spinellerde ideal değer olan 0,25'e yakındır. Bileşiklerin her biri ayrı olarak değerlendirildiğinde hem GGY hem de YYY için M-P ve L-T metotlarından hesaplanan "u" değerlerinde bir değişiklik olmamıştır. $MgIn_2O_4$ için GGY'nin M-P ve L-T yöntemlerinden hesaplanan "u" değerleri YYY'nin M-P ve L-T yöntemlerinden elde edilen "u" değerlerine göre daha büyük olmasına rağmen, $ZnIn_2O_4$ ve $CdIn_2O_4$ için daha küçüktür. YYY'den hesaplanan örgü sabitleri, GGY'den edilen örgü sabitlerine göre daha düşüktür. Bu ise YYY ve GGY teorilerin ortaya koyduğu genel bir davranıştır [38, 65]. $MgIn_2O_4$ için örgü sabiti değerleri; GGY kullanıldığında, L-T yöntemi M-P' ye göre daha büyük, YYY kullanıldığında ise M-P yöntemi L-T' ye göre daha büyük olarak bulundu. $ZnIn_2O_4$ ve $CdIn_2O_4$ için ise; hem GGY hem de YYY için; L-T yöntemi M-P' ye göre daha büyük örgü sabiti değerleri verdi. Çalışılan XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin hesaplanan örgü sabiti değerleri birbirleri ile kıyaslandığında GGY ve M-P den a_0 (X=Cd) > a_0 (X=Zn) > a_0 (X=Mg) ve GGY ve L-T den a_0 (X=Cd) > a_0 (X=Mg) > a_0 (X=Zn) şeklinde sıralanmaktadır. YYY için ise hem M-P hem de L-T için a_0 (X=Cd) > a_0 (X=Mg) > a_0 (X=Zn) şeklindedir. GGY'den hesaplanan Bulk modülleri, YYY'den hesaplananlara göre daha düşüktür. Bu sonuç aslında hesaplanan örgü sabitleri doğrudan bağlantılıdır çünkü GGY hesaplanan örgü sabitleri YYY'den hesaplananlara göre daha büyüktür.

Çizelge 4.2. XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin GGY ve YYY yaklaşımları altında hesaplanan örgü a_0 (Å), içyapı (u) sabitleri ve Bulk modülleri (B)

Bileşik		Pseudo-Potansiyel	Yöntem	a_0 (Å)	u	B (GPa)	Referanslar
$MgIn_2O_4$	Bu çalışma	GGY	M-P	9,043665	0,2444	136,97	
			L-T	9,050795	0,2444	123,46	
		YYY	M-P	8,864028	0,2438	149,46	
			L-T	8,864019	0,2438	151,19	
	Diğer Çalışmalar			8,80		140	[20]
				8,91095	0,25627	152,69	[21]
				9,1022	0,2561	125	[35] GGA
				8,9447	0,2558	147	[35] LDA
				8,8100	0,3820		[36]
$ZnIn_2O_4$	Bu çalışma	GGY	M-P	9,047417	0,2439	133,88	
			L-T	9,048111	0,2439	134,84	
		YYY	M-P	8,837878	0,2447	167,81	
			L-T	8,838394	0,2447	161,67	
	Diğer Çalışmalar			8,8420	0,2553		[19]
				8,82		160	[20]
				8,869	0,2547	182,43	[32]
				9,092	0,2555	148,70	[33]
				8,8424	0,2557	163	[34]
				9,076	0,2555	123	[88]
$CdIn_2O_4$	Bu çalışma	GGY	M-P	9,326534	0,2369	124,99	
			L-T	9,327225	0,2369	125,44	
		YYY	M-P	9,106955	0,2373	157,45	
			L-T	9,107639	0,2373	157,34	
	Diğer Çalışmalar			8,89		151	[20]
				9,324	0,2631	130	[22]
				9,12	0,388		[27]
				9,3631	0,2630	121	[29]
				9,330	0,2631	135,05	[30]

Bu bileşiklerin Bulk modülleri birbirleri ile kıyaslandığında sadece GGY ve M-P için B (X=Mg) > B (X=Zn) > B (X=Cd) şeklinde, diğer GGY; L-T ve YYY; M-P ve L-T yaklaşımlarında B (X=Zn) > B (X=Cd) > B (X=Mg) şeklinde bir sıralama vardır. XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşikleri için GGY'den elde edilen teorik sonuçlar [20], Çizelge 4.2'de hesaplanan sonuçlarla oldukça uyumludur. Bouhemadou ve ark. [35] $MgIn_2O_4$ bileşiğinin GGY ve YYY kullanarak yapısal ve elastik özellikleri üzerine yaptığı teorik çalışmada elde edilen yapısal parametreler (örgü sabitleri, içyapı sabitleri, Bulk modülleri), bu çalışmada elde edilenlerle büyük bir uyum içindedir.

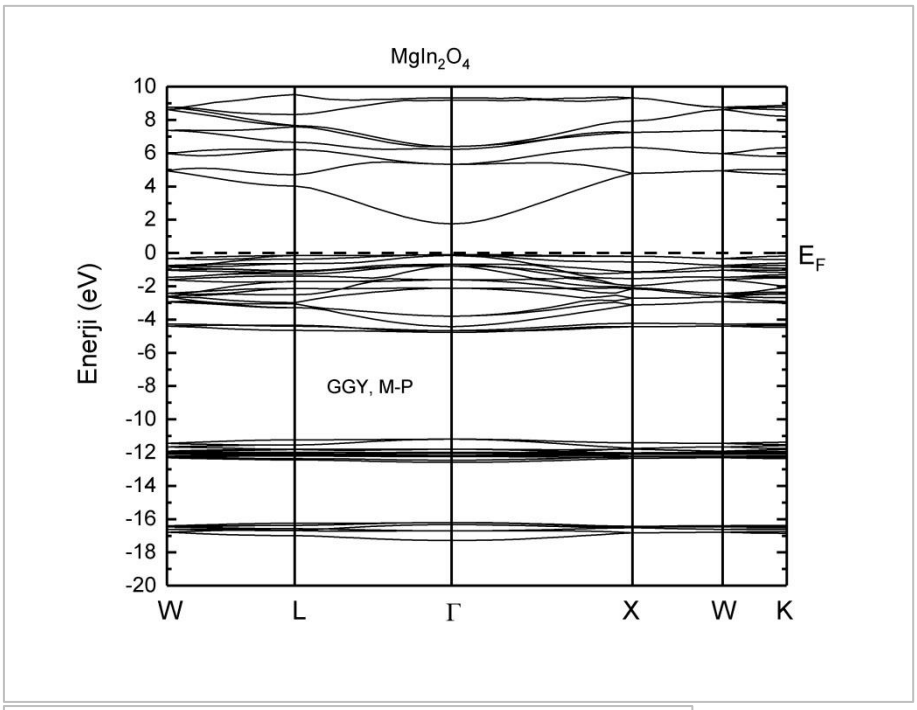
4.2. XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Elektronik Özellikleri

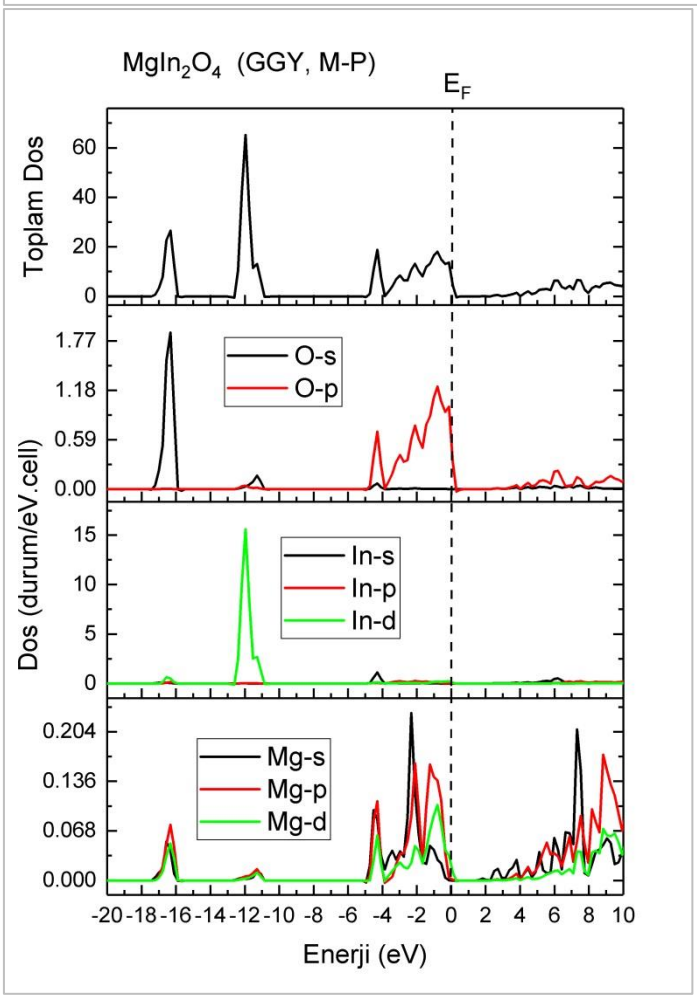
Temel simetri yönlerinde, XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) spinel bileşiklerinin GYY ve YYY yaklaşımları altında hem M-P hem de L-T yöntemleri kullanılarak, elektronik bant enerjileri hesaplandı. Daha sonra Fermi seviyesini sıfır enerji seviyesi olarak seçebilmek için ($E_F = 0$); Çizelge 4.3.de hesaplanmış değerleri verilen Fermi enerjileri, tüm simetri yönleri boyunca, bant enerjilerinden çıkartılarak elektronik bant yapı grafikleri çizdirildi. Elektronik bant yapı grafiğinin daha iyi analiz edilebilmesi içinde toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafikleri çizdirildi.

Çizelge 4.3. XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin eV cinsinden hesaplanan Fermi enerji değerleri

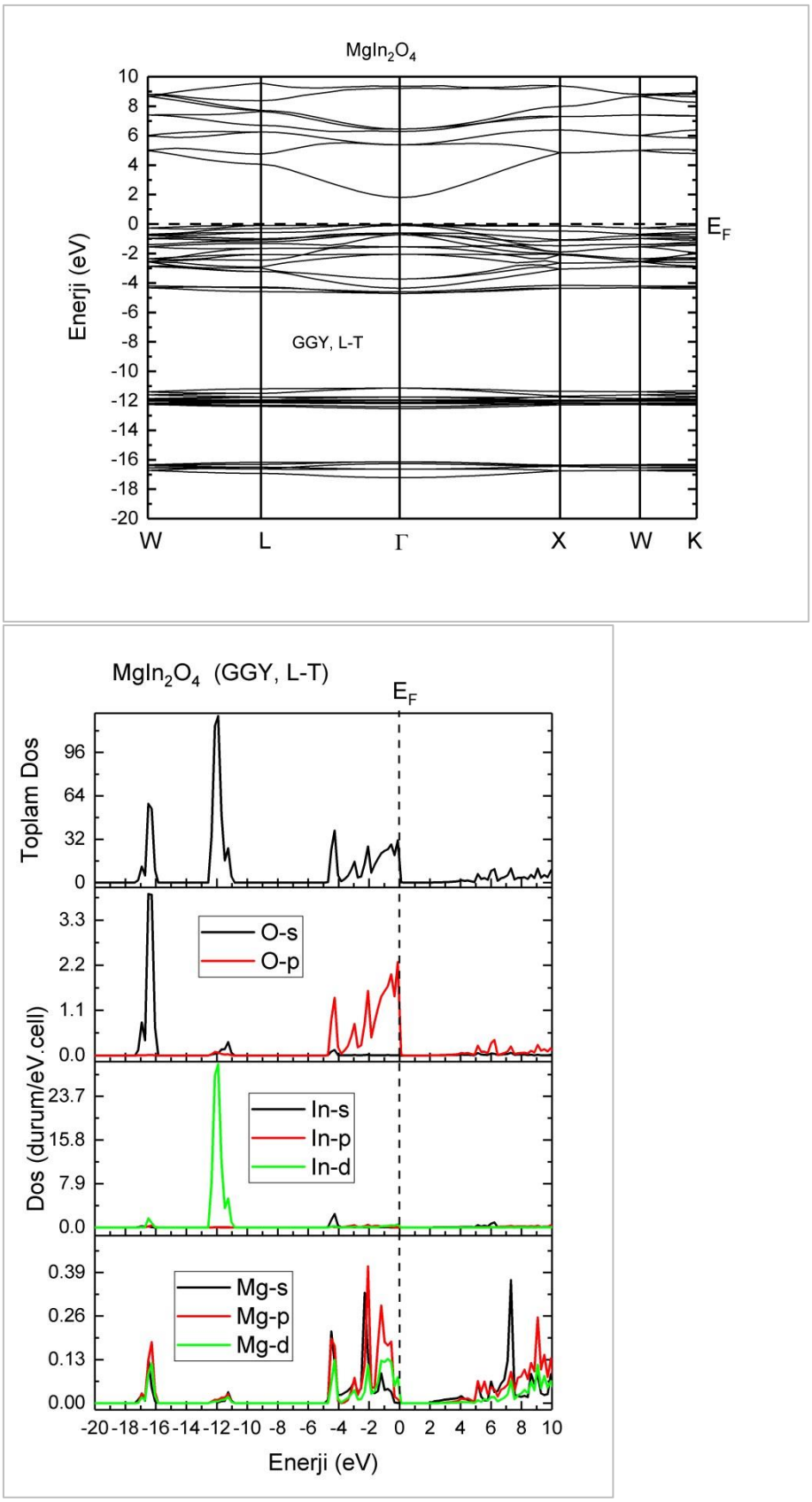
	GGY		YYY	
	M-P	L-T	M-P	L-T
$MgIn_2O_4$	3,9855	3,9780	4,3173	4,3175
$ZnIn_2O_4$	3,7231	3,7212	4,1861	4,1843
$CdIn_2O_4$	3,2015	3,2010	3,6139	3,6130

$MgIn_2O_4$ bileşiğinin; GGY yaklaşımı ile M-P ve L-T yöntemi kullanılarak elde edilen sonuçları sırasıyla Şekil 4.2 ve Şekil 4.3' de verildi. Ayrıca YYY yaklaşımı ile M-P yöntemi için Şekil 4.4 ve L-T yöntemi kullanılarak elde edilen sonuçlar ise Şekil 4.5' de verildi. Bu şekillerde Fermi seviyesi kesikli çizgilerle gösterildi. Fermi seviyesinin altında kalan bantlar değerlik bantlarıdır. Dört yöntemle elde edilen elektronik bant yapısı grafiklerine bakıldığında, değerlik bantlarının en yüksek enerjili noktası ile iletkenlik bantlarının en düşük enerjili noktasının Brillouin bölge merkezinde (Γ) olduğu görülmektedir. Bu nedenle $MgIn_2O_4$ bileşiğinin doğrudan bant aralığına sahip yarıiletken olduğu söylenebilir. Bu bileşiğin BBB'deki temel simetri yönleri için elde edilen elektronik enerji aralıkları değerleri Çizelge 4.4'de sunuldu.





Şekil 4.2. GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan $MgIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.3. GGY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan $MgIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri

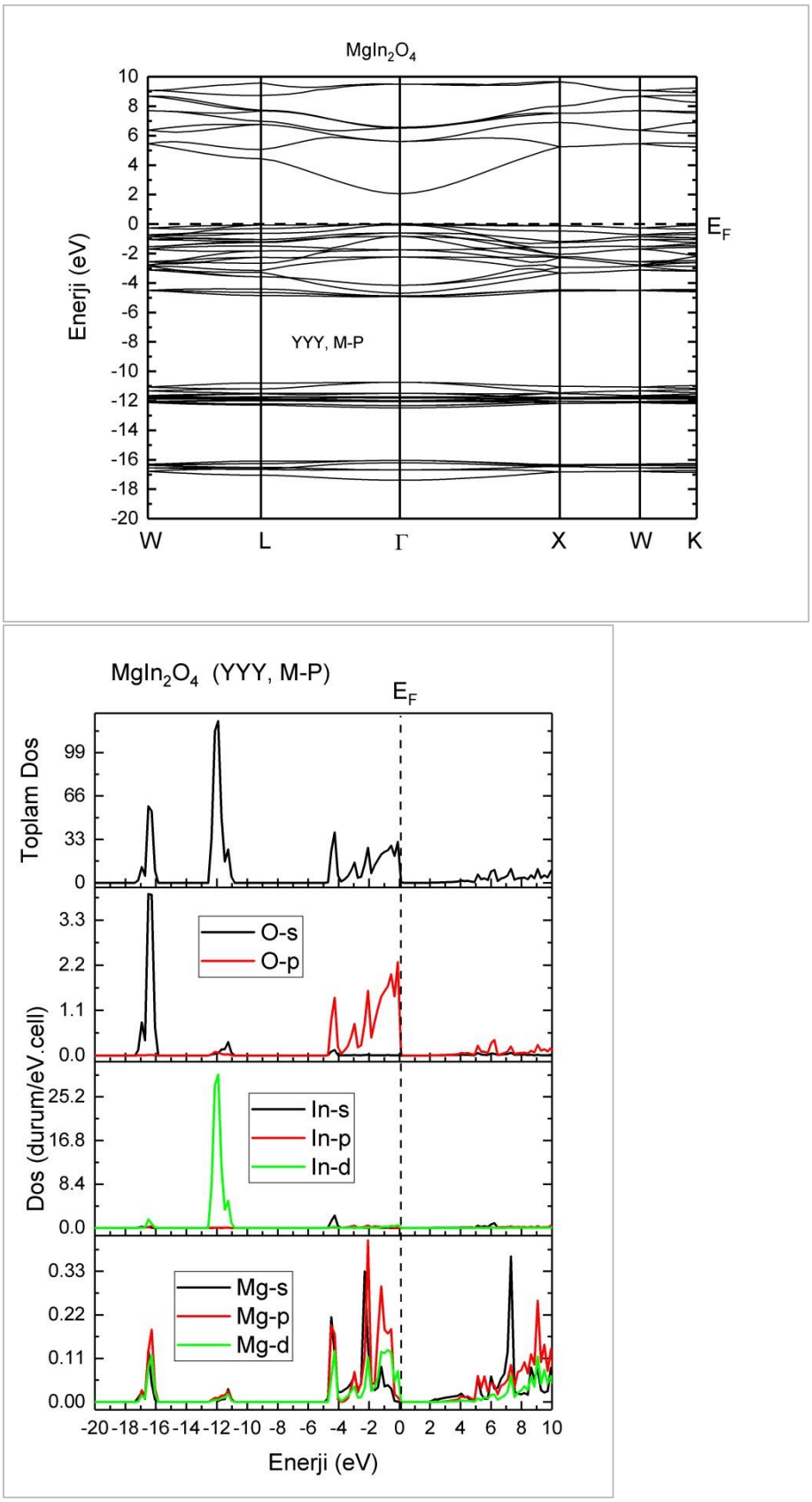
Çizdirilen elektronik bant yapısı grafiklerinden ve Çizelge 4.4'de verilen en düşük bant aralığı değerinin (Γ 'dan Γ'ya); GYY yaklaşımı için M-P ve L-T yöntemleri kullanılarak, sırasıyla 1,83 eV ve 1,84 eV; son olarak YYY yaklaşımı altında M-P ve L-T yöntemleri için sırasıyla 2,04 eV ve 2,05 eV olduğu görüldü. Bu simetri noktasında, GYY sonuçları YYY sonuçlarına göre daha düşük enerjilidir. Benzer şekilde M-P sonuçları ise L-T sonuçlarına göre daha düşük enerjilidir.

Bu bileşiğin diğer doğrudan bant aralıkları (X-X, L-L, W-W ve K-K) her iki (GGY ve YYY) yaklaşım ve yöntem (M-P, L-T) için 4,13 eV ile 5,76 eV arasındadır. Doğrudan bant aralığı için en yüksek değerler W-W simetri ekseni boyunca olup; GGY; M-P ve L-T için sırasıyla 5,26 eV ve 5,30 eV ayrıca YYY ve M-P ve L-T için sırasıyla 5,74 eV ve 5,76 eV'dur. Hesaplanan dolaylı bant aralıkları ise (K-Γ, L-Γ ve Γ-X) GGY yaklaşımı ile M-P ve L-T yöntemleri için 1,84 eV ile 4,91 eV arasında, YYY yaklaşımı için M-P ve L-T yöntemleri kullanılarak 2,11 eV ile 5,27 eV arasında bulundu.

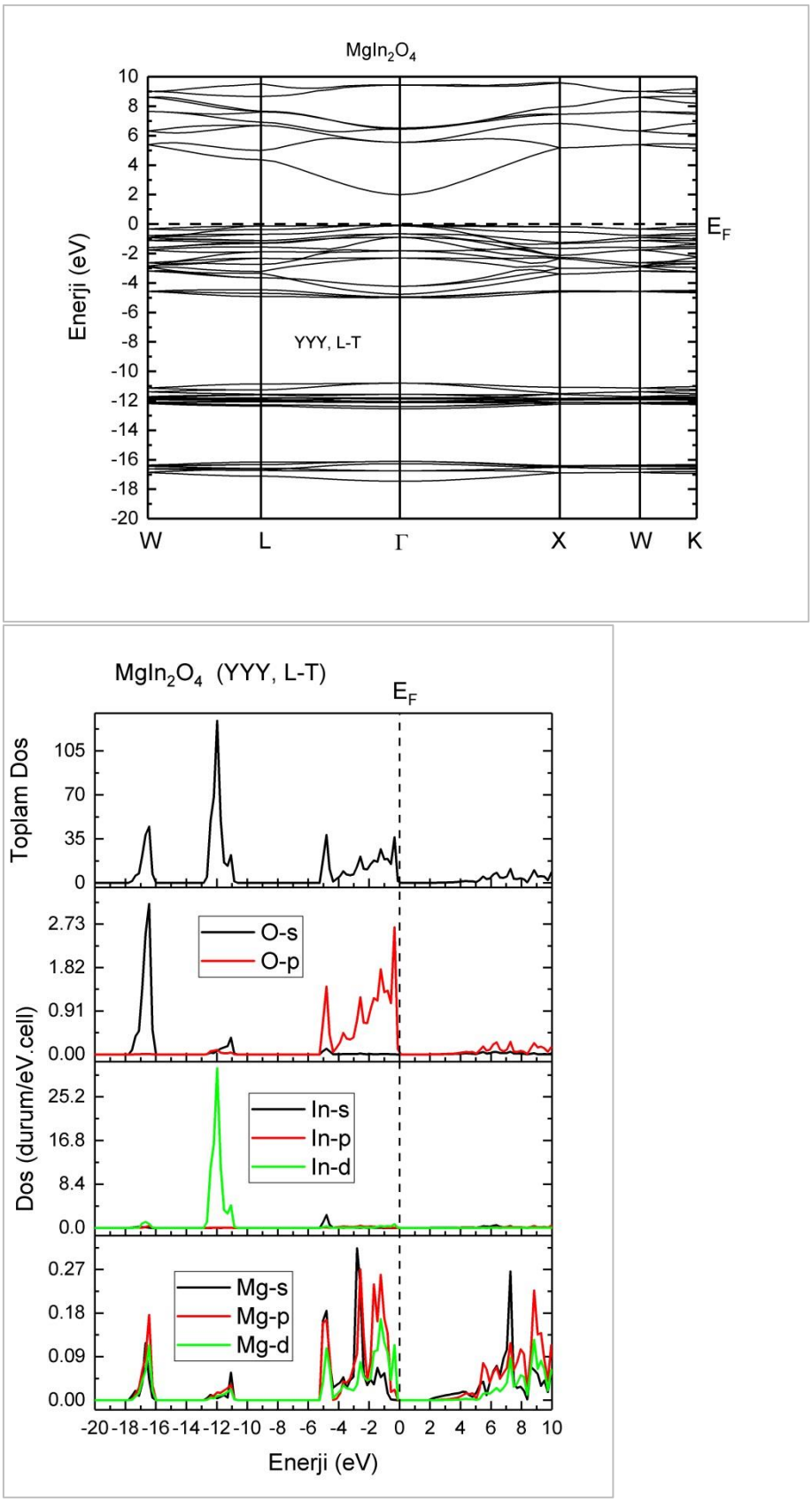
Bu bileşiğe ait literatürde yer alan elektronik özellikler için GGY çalışması [20] ile bu tezde hesaplanan GGY sonuçları uyumlu çıkmıştır. Ancak YYY yaklaşımı ile elde edilen bant aralık değerleri, deneysel sonuçlara [17,23,24] daha yakındır. YFT hesaplamalarında kullanılan GGY ve YYY yaklaşımlarından elde edilen bant aralıkları genel olarak deneysel sonuçlardan daha düşük değerler verir [90].

Çizelge 4.4. GGY ve YYY yaklaşımları altında $MgIn_2O_4$ bileşiğinin eV cinsinden hesaplanan bant aralık değerleri

	$MgIn_2O_4$					
	Bu Çalışma				Diğer	
	GGY		YYY			
	M-P	L-T	M-P	L-T		
K-Γ	1,85	1,91	2,15	2,17		
L-Γ	1,84	1,87	2,11	2,12	3,4	[17]
Γ-Γ	1,83	1,84	2,04	2,05	1,98 / 4,0	[20]
L-L	4,13	4,19	4,45	4,47	3.529	[21]
X-X	4,97	4,98	5,34	5,32	3,82 / 3,75	[23]
K-K	4,90	4,92	5,30	5,31	3,3	[24]
W-W	5,26	5,30	5,74	5,76	2,2 / 2,38 / 2,81	[91]
Γ-X	4,85	4,91	5,28	5,27		



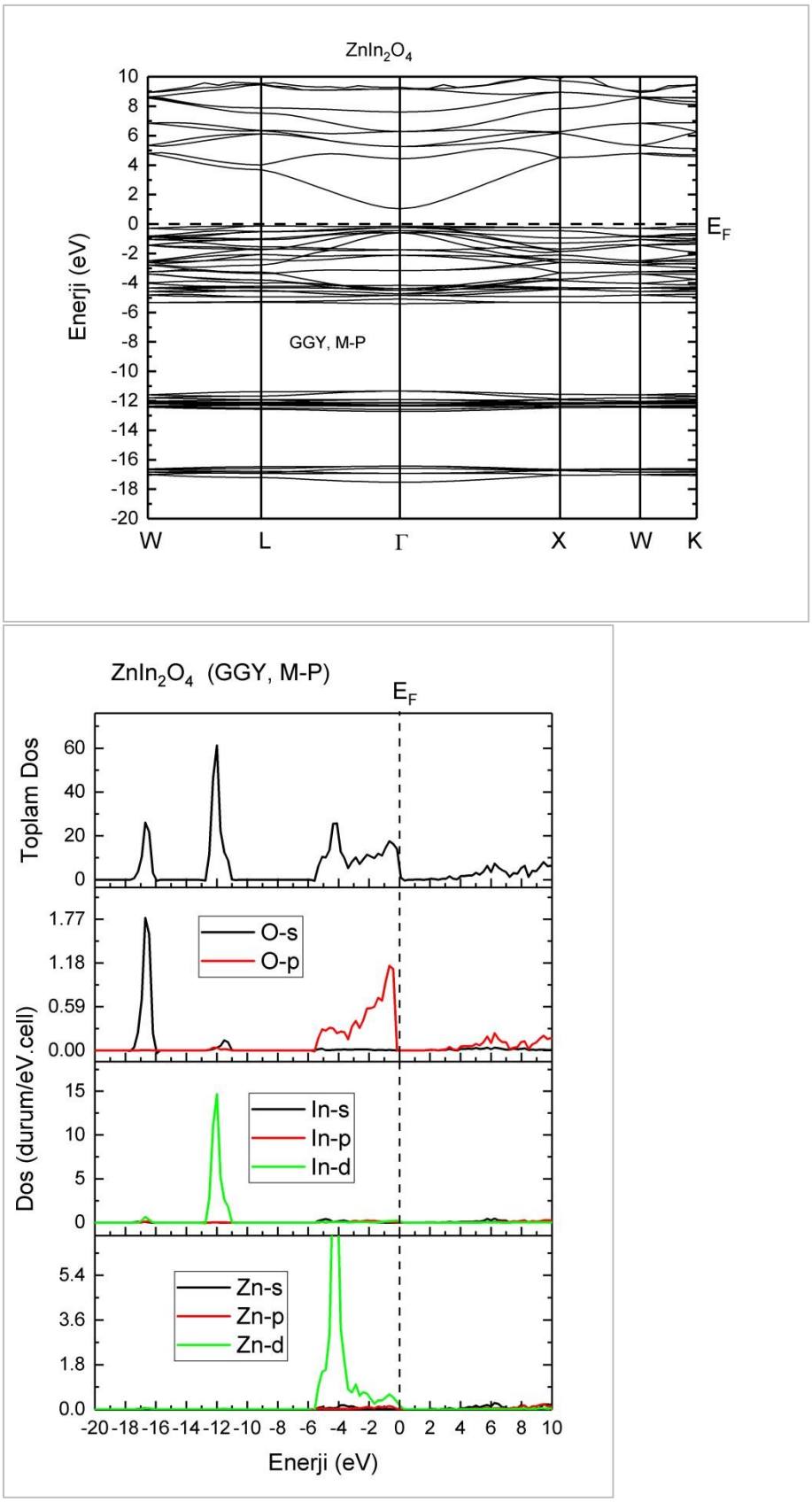
Şekil 4.4. YYY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan $MgIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri



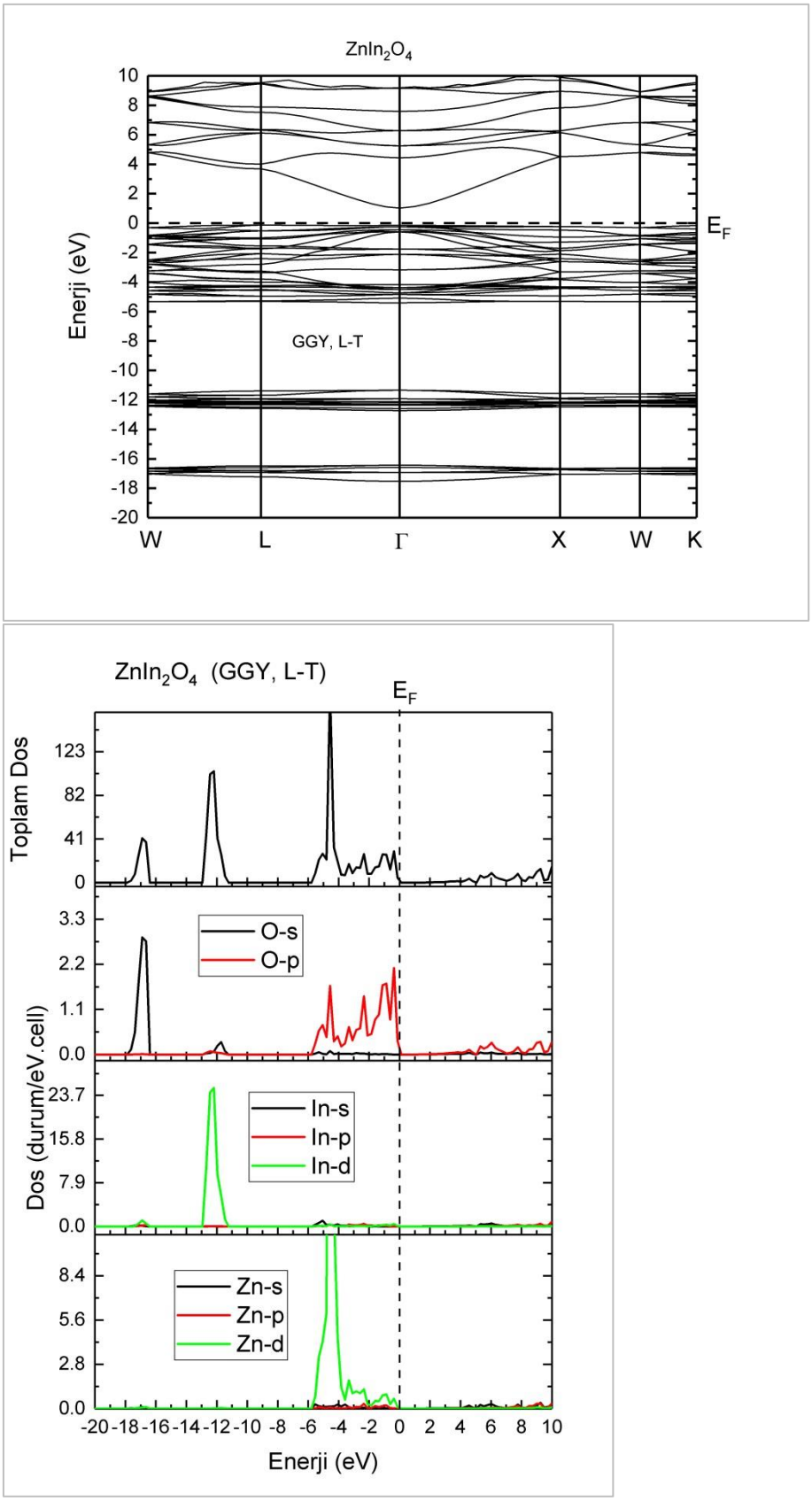
Şekil 4.5. YYY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan $MgIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri

$MgIn_2O_4$ bileşiğinde elektronik katkıyı daha ayrıntılı incelemek amacıyla, elektronik bant yapı grafiklerinin altında verilen toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri; Fermi seviyesinin altında -20 eV'a kadar, üstünde ise 10 eV'ta kadar çizdirildi. Şekil 4.2'den Şekil 4.5'e kadar olan durum yoğunluğu grafiklerinin benzer davranış sergiledikleri görülmektedir. Buna göre toplam durum yoğunluğu eğrilerine bakarak, Fermi seviyesinin altındaki bölgeyi birbirinden boşluklarla ayrılmış dört kısma ayırabiliriz. Birinci kısımda; -4 eV ile 0 eV arasında yer alan değerlik bantlarının oluşturduğu geniş tepeyi ağırlıklı olarak O-p ve Mg-p orbitallerine ait elektronlardan gelen katkılar oluşturmaktadır. İkinci kısımda -4 eV ile -6 eV arasında yer alan keskin tepe In-s, Mg-s ve O-p orbitallerinde bulunan elektronların enerjilerinden kaynaklanmaktadır. -11 eV ile -13 arasında yer alan üçüncü kısımdaki en büyük ve keskin tepe, en büyüğü In-d olmak üzere büyükten küçüğe O-s, Mg-s ve Mg-p orbitallerinden gelen katkılardan oluşmuştur. Dördüncü ve son kısımdaki yaklaşık -16 eV ve -18 eV arasındaki keskin tepe ise ağırlıklı olarak O-s durumu sağlarken küçükte olsa Mg-s ve Mp-p orbitallerine ait elektronlardan da katkı geldiği görülmektedir. Fermi seviyesinin üstündeki iletim bantlarına (0 eV ile 10 eV) katkı Mg-p, Mg-d, In-d ve O-p orbitallerinden gelmektedir. Literatürde yayınlanan [20,91] teorik elektronik durum yoğunluğu eğrileri ile bu çalışmada çizdirilen eğriler uyum içerisindedir.

Şekil 4.6 ve Şekil 4.7' de $ZnIn_2O_4$ bileşiğinin; GGY yaklaşımı ile M-P ve L-T yöntemi ile Şekil 4.8 ve Şekil 4.9' da ise YYY yaklaşımı ile M-P ve L-T yöntemi ile elde edilen elektronik bant yapı grafikleri ve bu grafiklere ait durum yoğunlukları eğrileri verildi. Bu grafiklerden, değerlik bantlarının en yüksek enerjili noktası ile iletkenlik bantlarının en düşük enerjili noktasının Brillouin bölge merkezinde (Γ) olduğu ve bu bileşiğinin doğrudan bant aralığına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Çizelge 4.5'de $ZnIn_2O_4$ bileşiğinin hesaplanan elektronik enerji aralıkları değerleri verildi. Hem elektronik bant yapısı grafiklerinden hem de Çizelge 4.5'den en düşük Γ 'dan, Γ'ya bant aralığı değerinin; GYY yaklaşımı ve M-P yöntemi için 1,16 eV, L-T yöntemi için 1,23 eV olduğu görülmektedir. Yine bu enerji aralığı değeri; YYY yaklaşımı ve M-P yöntemi için 1,39 eV, L-T yöntemi için 1,42 eV'dur. Γ - Γ simetri noktasında, GYY yaklaşımı ve M-P yöntemleri elde edilen sonuçlar sırasıyla YYY yaklaşımı ve L-T yöntemlerinden elde edilen sonuçlarına göre daha düşük enerjilidir. X-X, L-L, W-W ve K-K ile verilen diğer doğrudan bant aralıkları; her iki (GGY ve YYY) yaklaşım ve yöntem (M-P, L-T) için 3,81 eV ile 5,37 eV arasında değişmektedir. Bu bileşiğin W-W simetri ekseni boyunca en yüksek doğrudan bant aralığına sahip olduğu görülmektedir. Bu bant aralığı değerleri GGY; M-P ve L-T için



Şekil 4.6. GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan $ZnIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri



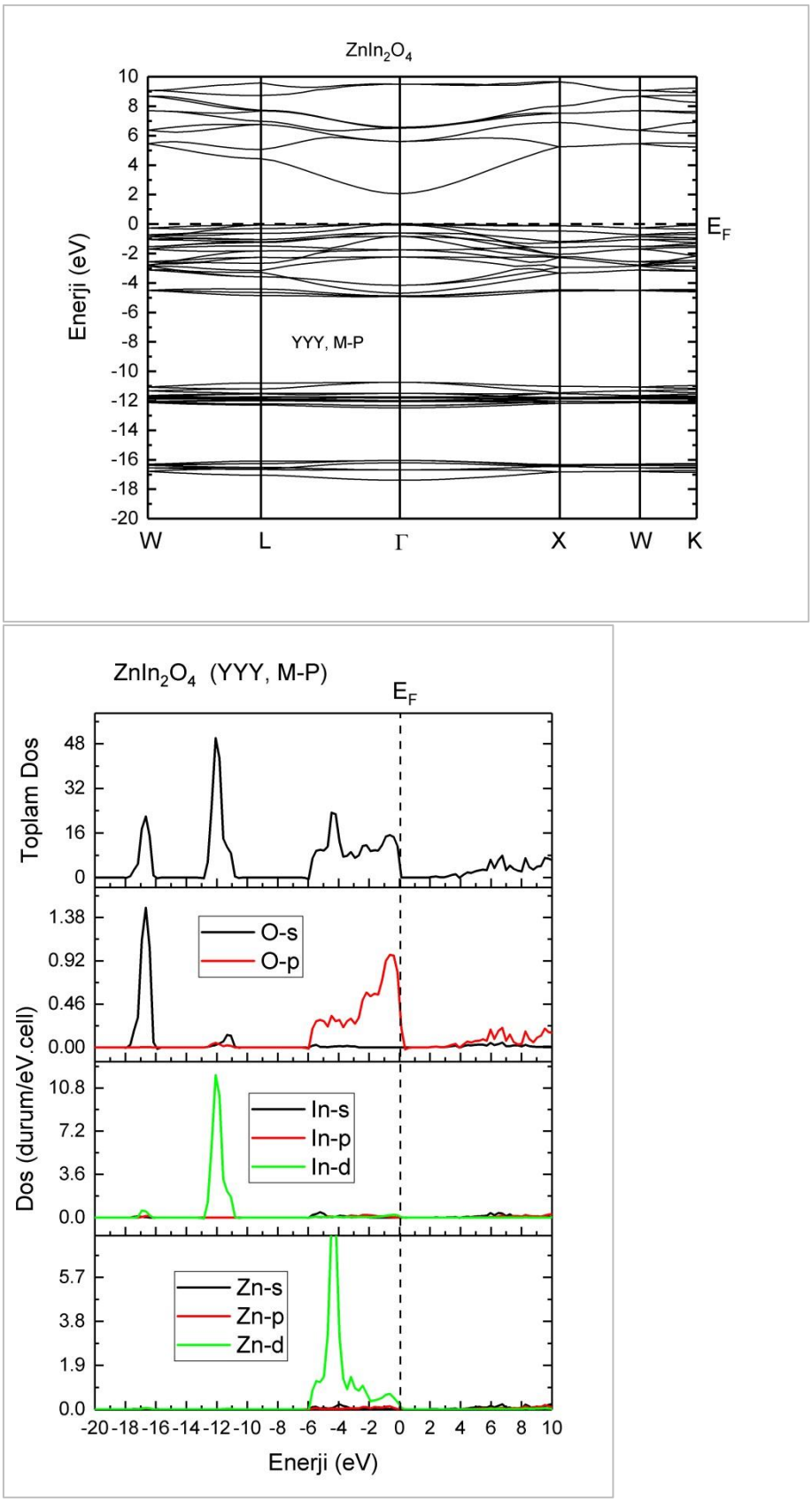
Şekil 4.7. GGY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan $ZnIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri

sırasıyla 4,99 eV ve 5,03 eV ayrıca YYY ve M-P ve L-T için sırasıyla 5,26 eV ve 5,37 eV'dur. K-Γ, L-Γ ve Γ-X yönlerindeki dolaylı bant aralıkları ise; GGY yaklaşımı ile M-P ve L-T yöntemleri için 1,17 eV ile 4,71 eV arasında, YYY yaklaşımı için M-P ve L-T yöntemleri kullanılarak 1,40 eV ile 4,98 eV arasında değiştiği görüldü. Bu tezde elektronik özellikler için hesaplanan GGY sonuçları, literatürde yer alan teorik GGY çalışmaları [19,20] ile, YYY sonuçları ise literatürde yer alan teorik YYY çalışmaları [33,34] ile çok uyumludur.

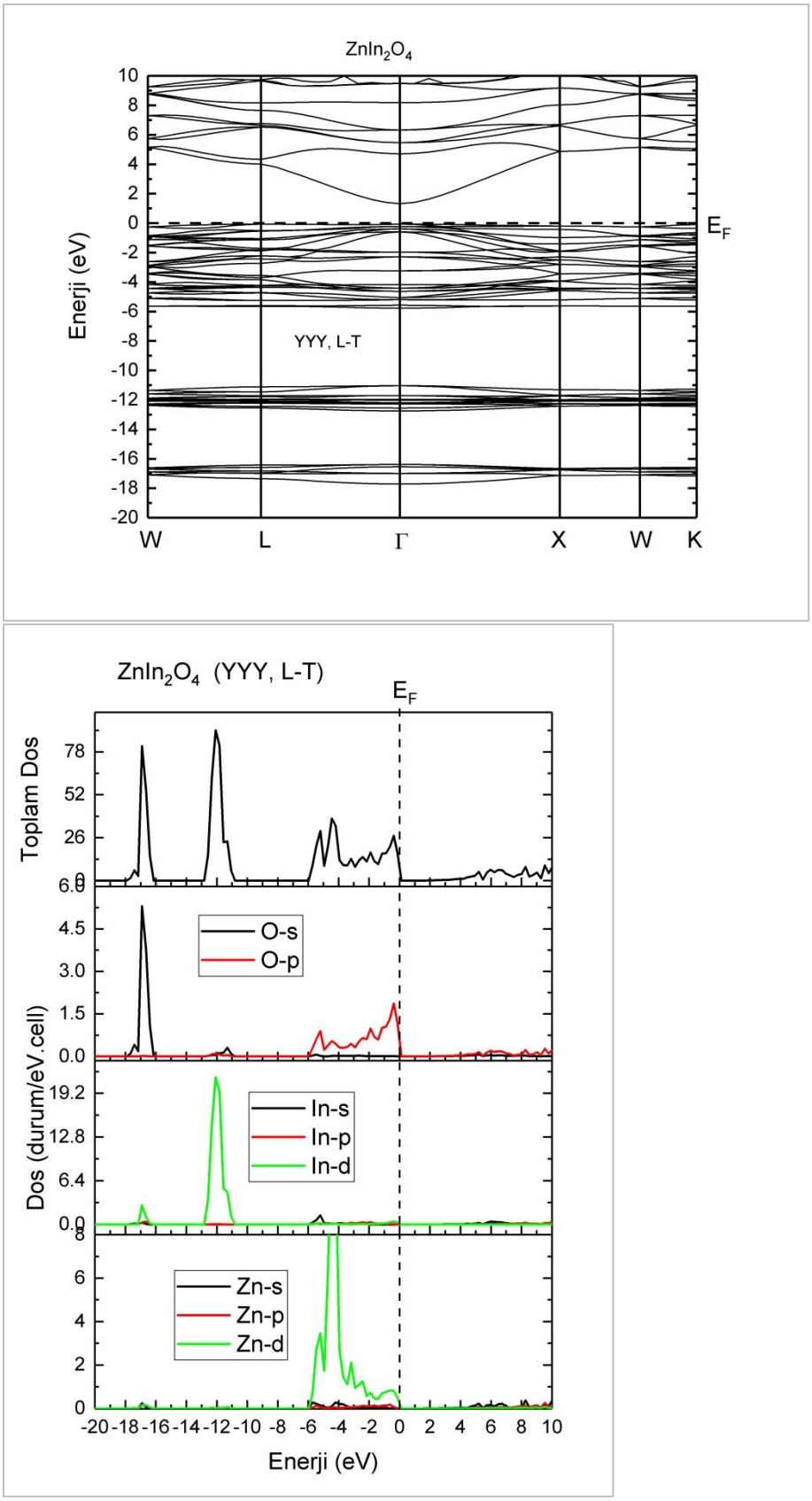
Çizelge 4.5. GGY ve YYY yaklaşımları altında $ZnIn_2O_4$ bileşiğinin eV cinsinden hesaplanan bant aralık değerleri

	$ZnIn_2O_4$				
	Bu Çalışma				Diğer
	GGY		YYY		
	M-P	L-T	M-P	L-T	
K-Γ	1,19	1,25	1,42	1,44	
L-Γ	1,17	1,24	1,40	1,45	
Γ-Γ	1,16	1,23	1,39	1,42	1,22 [19]
L-L	3,81	3,86	4,07	4,10	2,79 / 0,91 [20]
X-X	4,65	4,74	5,00	5,03	1.009 / 1.817 [33]
K-K	4,72	4,77	5,05	5,07	1.39 / 1.41 / 1.42 [34]
W-W	4,99	5,03	5,26	5,37	
Γ-X	4,68	4,71	4,97	4,98	

Elektronik katkıyı $ZnIn_2O_4$ bileşiğinde daha ayrıntılı incelemek amacıyla, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrilerini $MgIn_2O_4$ bileşiğindekine benzer şekilde Fermi seviyesinin altındaki yerlerde birbirinden boşluklarla ayrılmış üç bölgeye ayırabiliriz. Birinci bölgede; -6 eV ile 0 eV arasında yer alan değerlik bantlarının oluşturduğu geniş tepeyi ağırlıklı olarak O-p ve Zn-d orbitallerine ait elektronlardan gelen katkılar oluşturmaktadır. Özellikle Zn-d orbitalleri -4 eV civarında keskin bir tepe oluşmasına sebep olmaktadır. İkinci bölgede -13 eV ile -11 eV arasındaki keskin tepe O-s orbitallerinde bulunan elektronlardan kaynaklanmaktadır. 0 eV ile 10 eV arasındaki iletim bantlarına katkı Zn-d, In-d ve O-p orbitallerinden gelmektedir. Şekil 4.6'dan Şekil 4.9'a kadar çizdirilen elektronik durum yoğunluğu eğrileri literatürde yayınlanan [19,20,33,34] teorik eğriler ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.8. YYY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan $ZnIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri



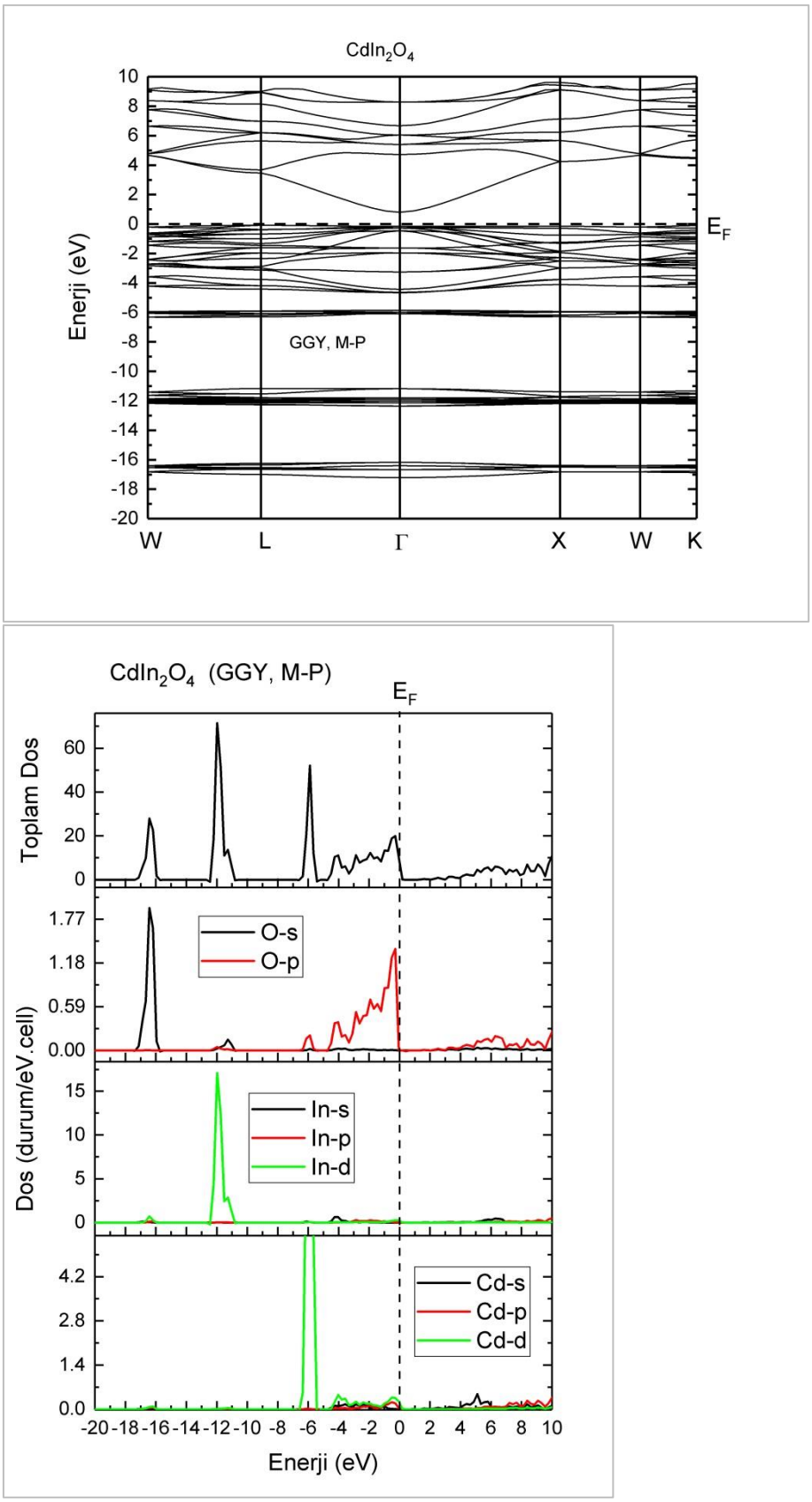
Şekil 4.9. YYY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan $ZnIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri

GGY yaklaşımı ve M-P ve L-T yöntemi ile elde edilen $CdIn_2O_4$ bileşiğinin elektronik bant yapı grafikleri ve bu grafiklere ait durum yoğunlukları eğrileri sırasıyla Şekil 4.10 ve Şekil 4.11' de; YYY yaklaşımı ve M-P ve L-T yöntemi ile elde edilenler ise sırasıyla Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de verildi. Elektronik bant yapı grafiklerine göre, değerlik bantlarının en yüksek enerjili noktasının L'de ve iletkenlik bantlarının en düşük enerjili noktasınında Γ'dadır. Bu nedenle $CdIn_2O_4$ bileşiğinin dolaylı bant aralığına sahip yarıiletken olduğu söylenebilir. Literatürde [27,30] bu bileşiğin normal spinel yapıda dolaylı bant aralığına sahip olduğunu hesaplayan çalışmalar bulunmaktadır.

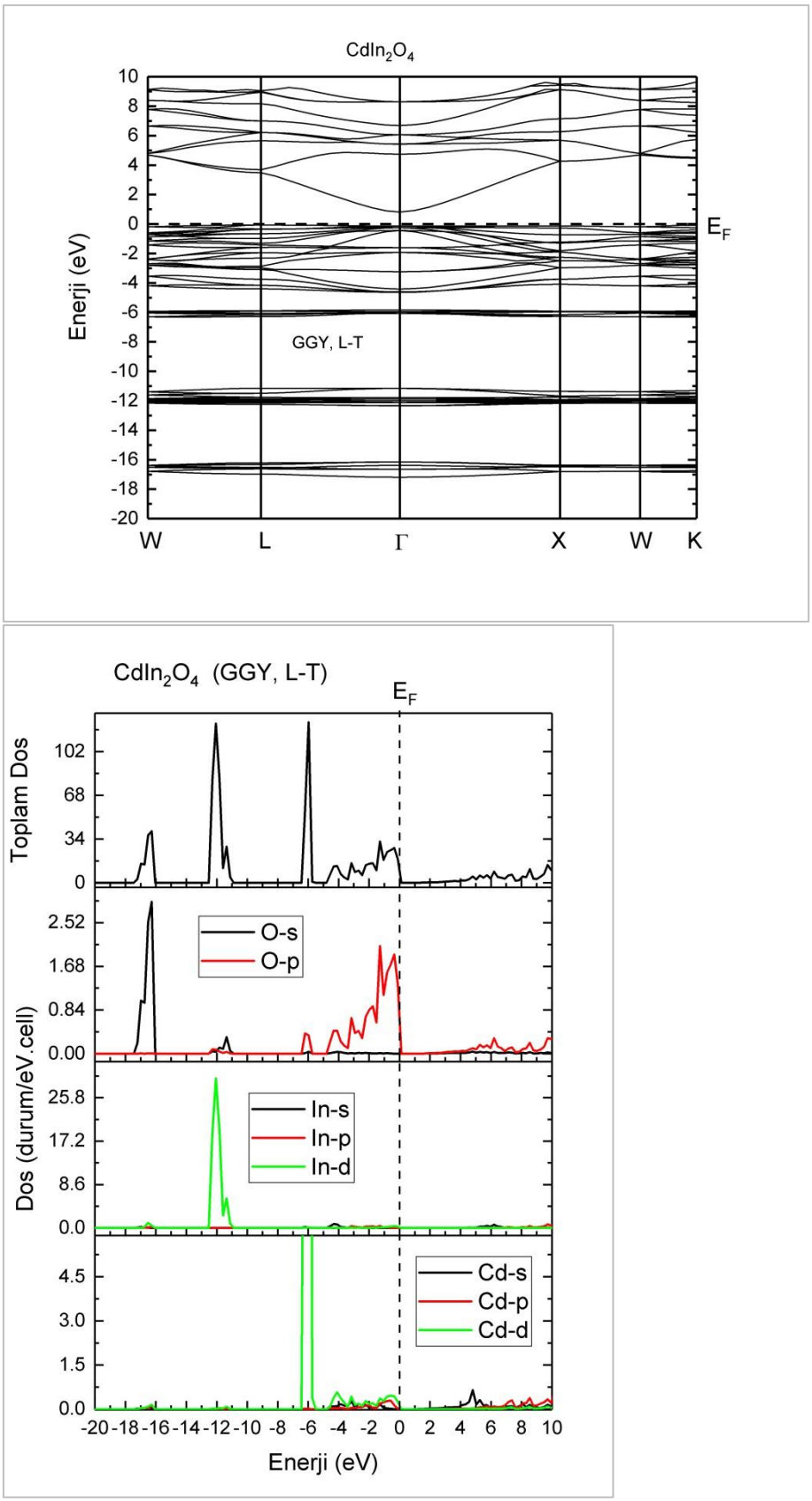
Çizelge 4.6'da hesaplanan elektronik enerji bant aralıkları hem X-X, L-L, W-W ve K-K ile gösterilen simetri noktaları arasında (doğrudan) hem de K-Γ, L-Γ ve Γ-X ile gösterilen simetri noktaları arasında (dolaylı) verildi. Çizelge 4.6'ya göre en düşük L'den, Γ'ya bant aralığı değerleri; GYY yaklaşımı ve M-P yöntemi kullanıldığında 0,89 eV, L-T yöntemi kullanıldığında 0,90 eV'dur. Bu değerler normal spinel yapıda GGY çalışmasında [30] elde edilen 1,104 eV değeri ile uyumludur. Ayrıca diğer yaklaşım olan YYY kullanıldığında L'den, Γ'ya bant aralığı değerleri; M-P yöntemi için 1,07 eV, L-T yöntemi için 1,08 eV olarak hesaplandı. Segev ve ark. [27] normal spinel için YYY yaklaşımı ile bu dolaylı bant aralığı değerini 1,11 olarak hesaplamışlardır. Yine bu bileşiktede, L-Γ arasındaki GYY yaklaşımı ve M-P yöntemleri ile elde edilen bant boşluk değerlerinin, sırasıyla YYY yaklaşımı ve L-T yöntemlerinden elde edilen bant boşluk değerlerinden daha düşük olduğu bulundu.

Çizelge 4.6. GGY ve YYY yaklaşımları altında $CdIn_2O_4$ bileşiğinin eV cinsinden hesaplanan bant aralık değerleri

	$CdIn_2O_4$				
	Bu Çalışma				Diğer
	GGY		YYY		
	M-P	L-T	M-P	L-T	
K-Γ	0,91	0,92	1,09	1,10	2,06 / 2,0 / 2,85 / 4,5 [28]
L-Γ	0,89	0,90	1,07	1,08	1,11 [27]
Γ-Γ	0,96	0,97	1,13	1,14	2,21 / 0,44 [20]
L-L	3,54	3,57	3,78	3,79	2,12 [18]
X-X	4,36	4,42	4,68	4,66	3,28 [31]
K-K	4,52	4,53	4,80	4,81	0,9 / 2,95 [22]
W-W	4,86	4,87	5,13	5,14	1,04 / 2,02 [30]
Γ-X	4,41	4,42	4,65	4,66	3,0 [26]



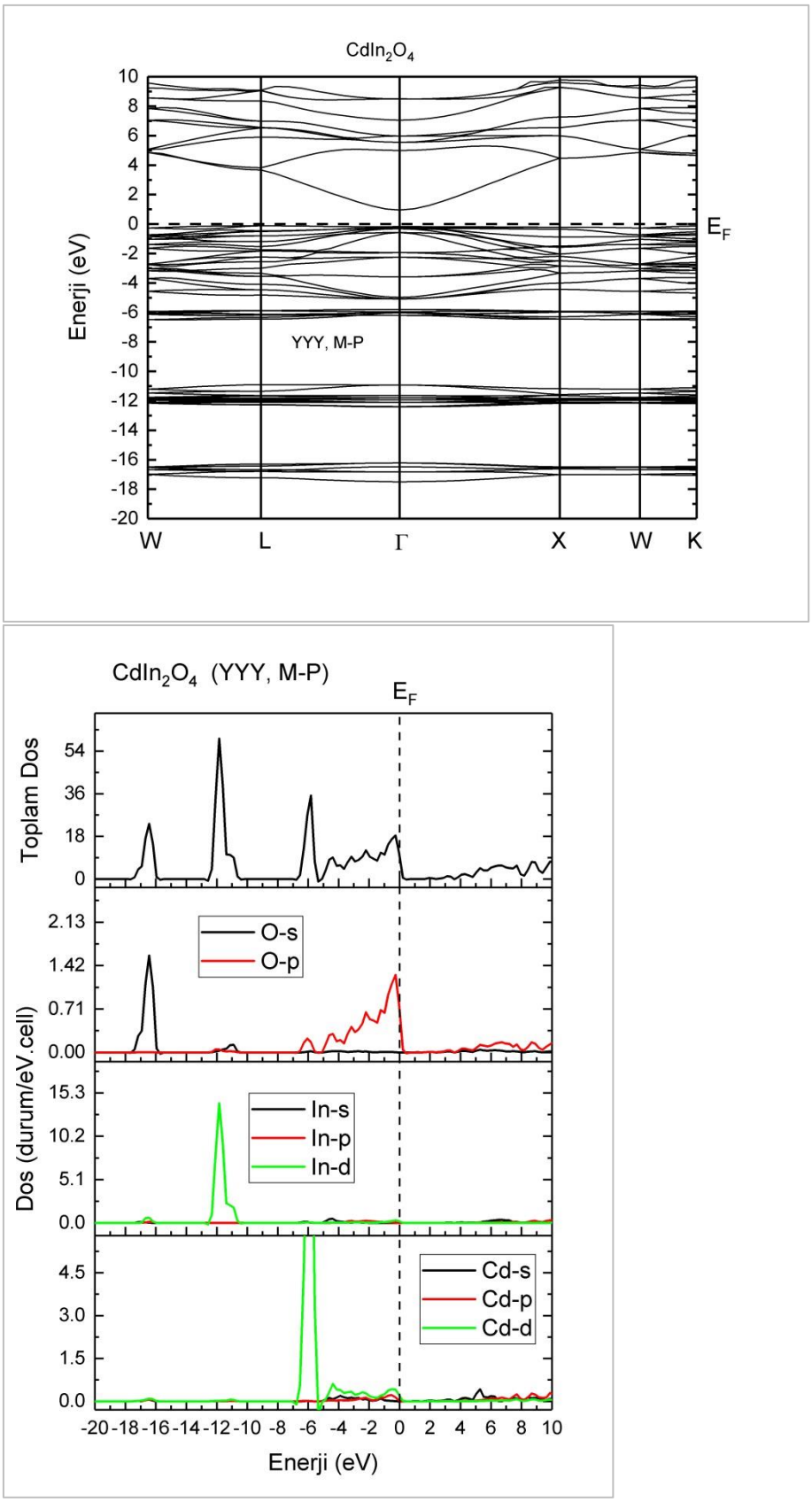
Şekil 4.10. GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan $CdIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri



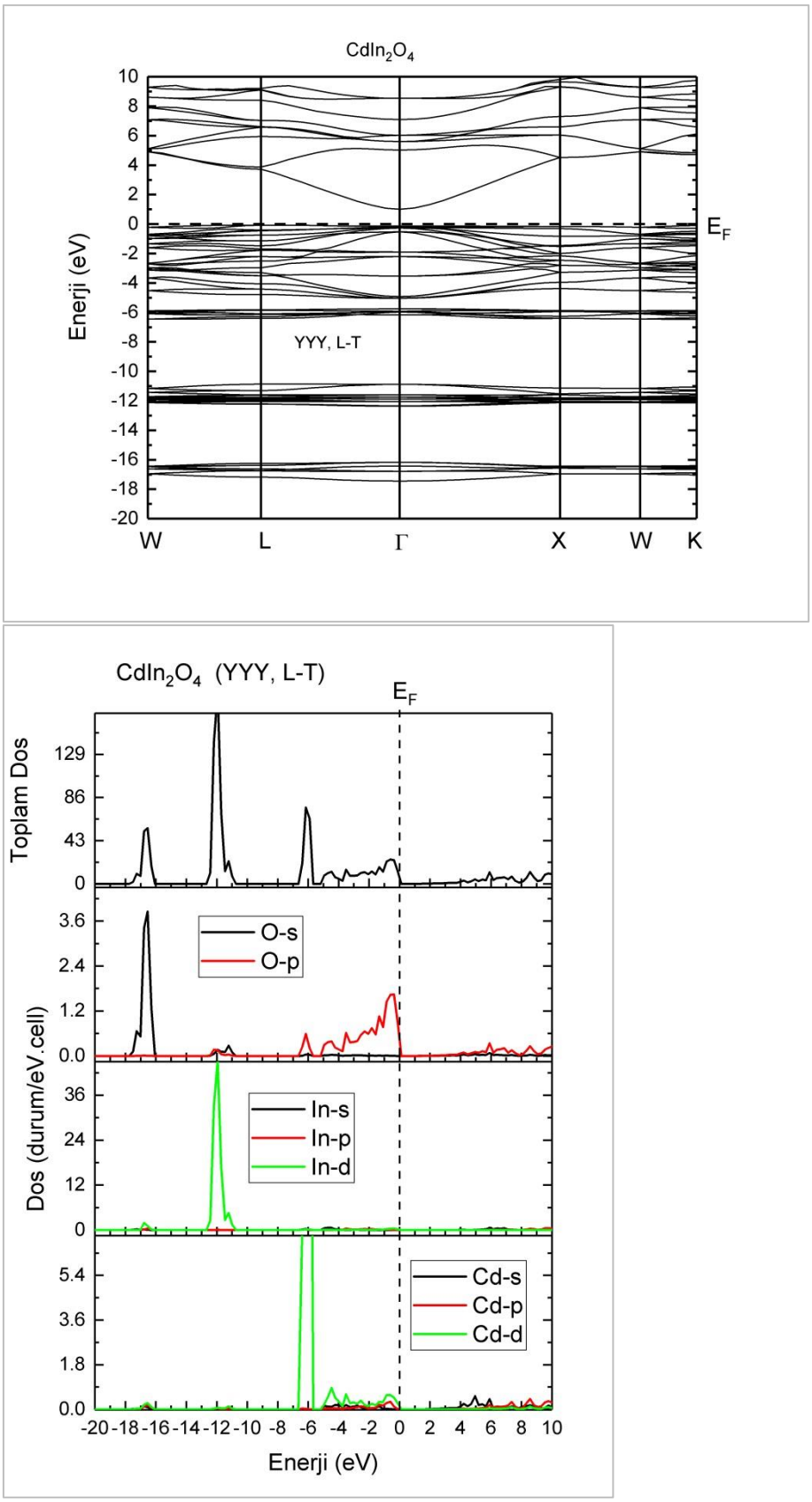
Şekil 4.11. GGY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan $CdIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri

L-Γ'dan sonra en düşük bant aralıkları değerleri K-Γ arasında hesaplandı ve bu değerlerin Bouhemadou ve ark. [30] hesapladığı değerlerle tutarlı olduğu görüldü. Bu tezde kullanılan tüm yaklaşım ve yöntemler için, doğrudan bant aralıkları (X-X, L-L, W-W ve K-K); 0,96 eV ile 5,14 eV sınırlarındadır. W-W simetri ekseni boyunca en yüksek doğrudan bant aralığı değerleri GGY; M-P ve L-T için sırasıyla 4,86 eV ve 4,87 eV ayrıca YYY ve M-P ve L-T için sırasıyla 5,13 eV ve 5,14 eV'dur. Çizelge 4.6'da verilen dolaylı bant aralıkları değerleri; GGY yaklaşımı ile M-P ve L-T yöntemleri için 0,89 eV ile 4,42 eV arasında, YYY yaklaşımı için M-P ve L-T yöntemleri kullanılarak 1,07 eV ile 4,66 eV arasında değişmektedir. Bu çalışmanın YYY sonuçları, literatürde yer alan teorik YYY çalışma [27] ile, GGY sonuçları ise literatürde yer alan teorik GGY çalışmalar [22,27,30] ile oldukça uyumludur. $CdIn_2O_4$ bileşiğinde elektronik katkının ayrıntılı bir analizini yapmak için, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrilerini Fermi seviyesinin altındaki yerlerde birbirinden boşluklarla ayrılmış dört bölgede incelenebilir. -5 eV ile 0 eV arasındaki birinci bölgedeki geniş tepeye katkılar O-p, Cd-d ve In-d orbitallerine ait elektronlardan gelmektedir. İkinci bölgede -6,5 eV ile -5,5 eV arasındaki keskin tepe Cd-d orbitallerinde bulunan elektronlardan kaynaklanmaktadır. -13 eV ile -10 eV arasındaki üçüncü bölgede yer alan keskin tepe In-d orbitallerinde bulunan elektronların enerjilerinden kaynaklanmaktadır. Dördüncü bölgedeki yaklaşık -18 eV ve -16 eV arasındaki keskin tepe ise O-s orbitallerine ait elektronların katkısından oluşmaktadır. 0 eV ile 10 eV arasındaki iletim bantlarına katkı Cd-s, Cd-p ve O-s orbitallerinden gelmektedir. Bu çalışmada çizdirilen elektronik durum yoğunluğu eğrileri literatürdeki teorik [22, 26-28] eğriler ile iyi bir uyum göstermektedir.

XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) spinel oksitlerine ait verilen Şekil 4.2 ile Şekil 4.13 arasında verilen grafikler ve Çizelge 4.4 ile Çizelge 4.6 arasında verilen değerler birlikte ele alındığında; $MgIn_2O_4$ ve $ZnIn_2O_4$ bileşiklerinin doğrudan, $CdIn_2O_4$ bileşiğinin ise dolaylı bant aralığına sahip oldukları görülmektedir. Hesaplanan hem doğrudan hem de dolaylı bant aralığı değerleri incelendiğinde ise bu değerlerin X elementinin yer değiştirmesine bağlı olarak E_g (X=Mg) > E_g (X=Zn) > E_g (X=Cd) şeklinde bir sıralama olduğu anlaşılmaktadır. Bileşiklerdeki X elementlerinin atomik yarıçapları; Mg için 0,57 Å, Zn için 0,60 Å, Cd için 0,78 Å' dur[16]. Burada atomik yarıçapların artmasının, bant aralıklarının azalmasına sebep olduğu söylenebilir.



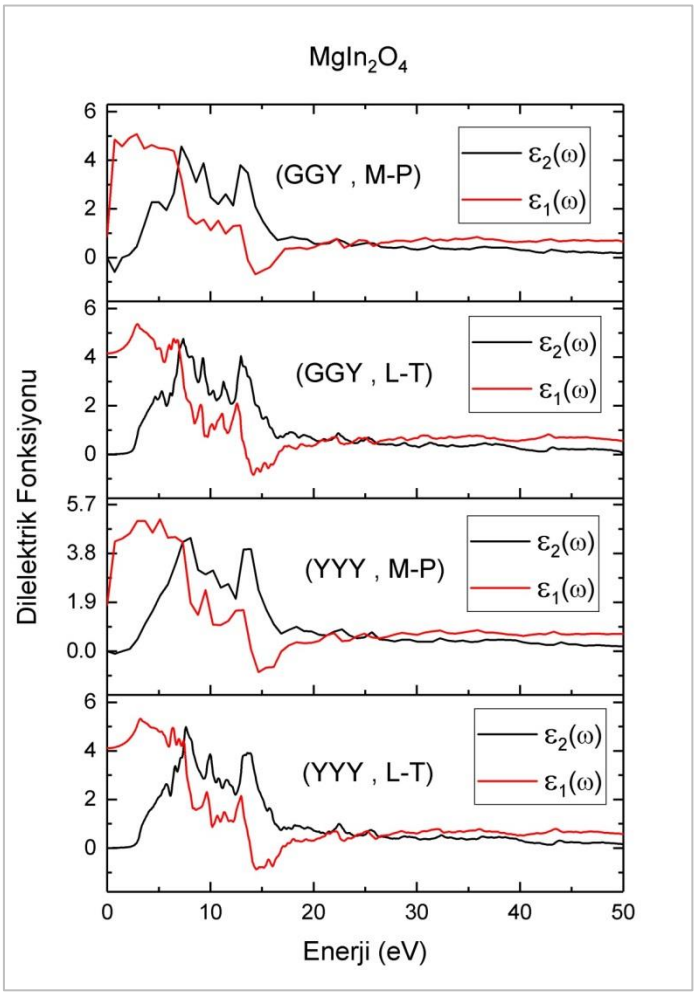
Şekil 4.12. YYY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan $CdIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.13. YYY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan $CdIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri

4.3. XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Optik Özellikleri

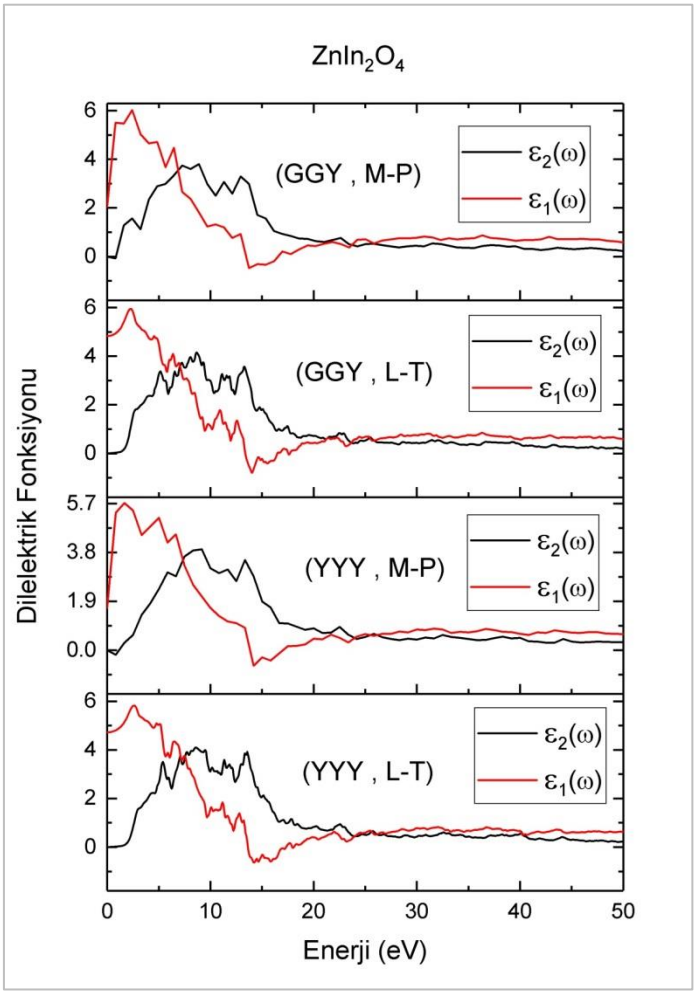
XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) spinel oksitlerinin optik özellikleri Çizelge 4.1. de verilen yakınsama parametreleri kullanılarak MedeA içinde yer alan VASP modülü ile hesaplandı. Optik özellikler hesaplanırken; yine GGY ve YYY yaklaşımları için ayrı ayrı M-P ve L-T yöntemleri ile Bölüm 3'de verilen Eş.3.1'den Eş. 3.8'e kadar denklemler kullanıldı.



Şekil 4.14. Kübik $MgIn_2O_4$ bileşiği için GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımları

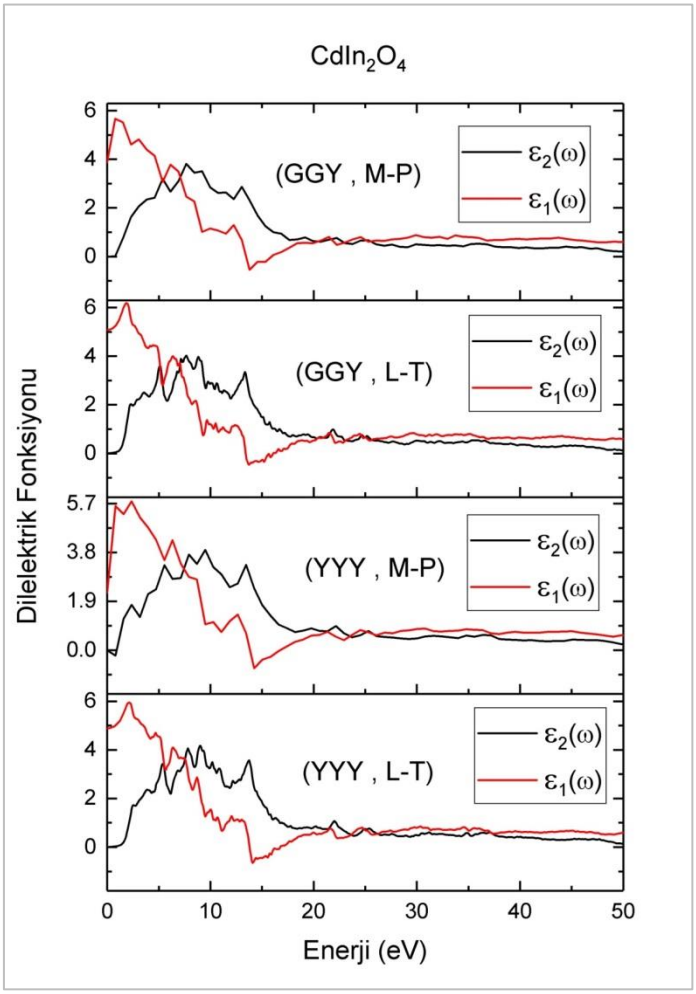
İlk olarak kübik yapıdaki XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin normal spinel yapıda dielektrik fonksiyonunun gerçek ($\varepsilon_1(\omega)$) ve sanal ($\varepsilon_2(\omega)$) bileşenleri, foton enerjisine bağlı olarak hesaplandı. Dielektrik fonksiyonu, bir kristalin elektronik bant yapısına bağlıdır ve optik spektroskopi ile incelenmesi, bir katının genel bant davranışının belirlenmesi için güçlü bir araçtır. GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan bu değerler $MgIn_2O_4$ bileşiği için Şekil 4.14, $ZnIn_2O_4$ bileşiği için Şekil 4.15 ve $CdIn_2O_4$

bileşiği için ise Şekil 4.16'da çizdirildi. Verilen şekillerden, kullanılan yaklaşım ve yöntemlerin eğrilerin genel davranışında çok fazla etkili olmadığı anlaşıldı. Bu sebeple bundan sonraki kesimlerde optik özellikler ile ilgili, sadece GGY yaklaşımı ve L-T yönteminin sonuçları tartışıldı. Tüm bileşiklerde $\varepsilon_1(\omega)$' nın sıfırın altında değer aldığı foton enerjisi yaklaşık 13 eV ile 18 eV aralığındadır. Bileşiklerin dielektrik özellik gösterdiği yerler, $\varepsilon_1(\omega)$'in sıfırdan büyük değerleridir. Hesaplanan statik dielektrik sabiti $\varepsilon_1(0)$; $MgIn_2O_4$ için 4,158, $ZnIn_2O_4$ için 4,831 ve $CdIn_2O_4$ için 5,081'dir. Litaratürde bu değerler $MgIn_2O_4$ için 3,41 [91], $ZnIn_2O_4$ için 3,6525 [33], $CdIn_2O_4$ için 3,199 [30] dur. Dielektrik fonksiyonunun sanal kısmındaki ($\varepsilon_2(\omega)$) tepeler, malzemedeki elektronların değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki doğrudan optik geçiş ile ilgilidir. Bu tepeler çalışılan bileşikteki, elektronik toplam durum yoğunluğu eğrilerindeki yoğunluk olasılığının en çok olduğu yerlerdir.



Şekil 4.15. Kübik $ZnIn_2O_4$ bileşiği için GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımları

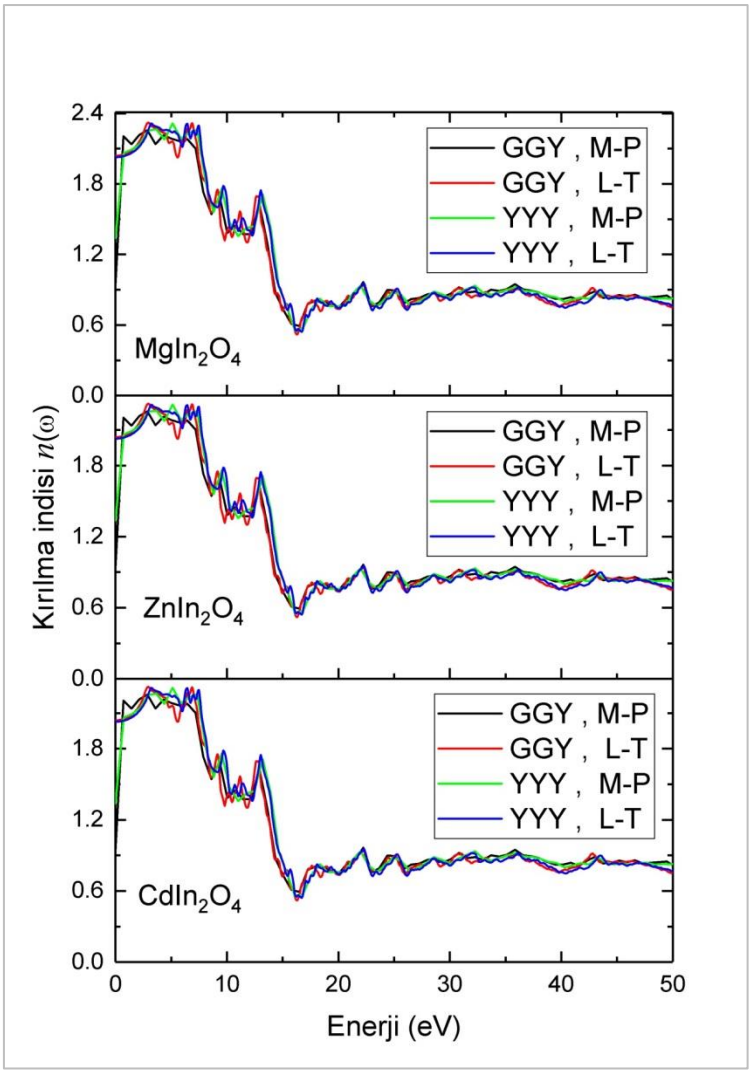
Dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı ($\varepsilon_2(\omega)$) aynı zamanda enerji kayıp bilgilerini de içerir. Foton enerjisinin sıfır olduğu değerde $\varepsilon_2(\omega)$'da sıfır değerini alır. Foton enerji değeri yükselirse kristal ile etkileşim bir süre artar, bundan dolayı da yansıma artar. Şekil 4.14'te gösterilen 6,1 eV civarındaki ilk tepe değerlik bandındaki O-p elektronlarının, iletim bandındaki doldurulmamış boş durumlara geçişinden kaynaklanmaktadır. 7,37 eV civarındaki ikinci ve en yüksek değere sahip tepe, değerlik bandındaki O-p durumlarından, iletkenlik bandındaki O-s, O-p, Mg-p ve Mg-d durumlarına doğrudan optik geçişi belirler. Diğer bir çalışmada [91] bu değer 9,53 eV olarak raporlanmıştır. Şekil 4.15'te gösterilen 8,64 eV'taki en yüksek değere sahip doğrudan optik geçişi belirleyen tepe, değerlik bandındaki O-p ve iletim bandındaki Zn-s elektronlarının durumları belirler. Bu değeri Zerarga ve ark. [33] GGY yaklaşımı ile 8,75 eV olarak hesaplamıştır. $CdIn_2O_4$ bileşiği için Şekil 4.16'da verilen optik geçişi belirleyen en yüksek değere sahip tepe 7,67 eV'dur.



Şekil 4.16. Kübik $CdIn_2O_4$ bileşiği için GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımları

Buradaki geçişler değerlik bandındaki O-p elektronları ve minimum enerjili iletim bandının durumları belirler. Daha önce yapılan çalışmada [30] bu değer 8,50 eV olarak verilmiştir.

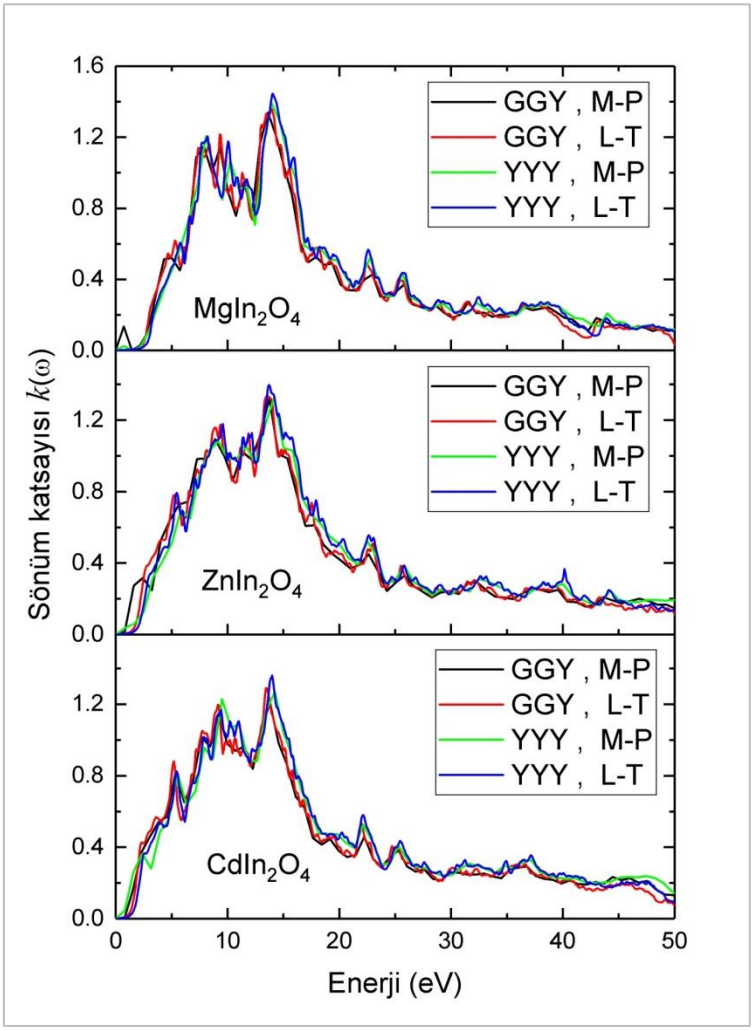
XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin, GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile kırılma indisleri $n(\omega)$, foton enerjisine bağlı olarak hesaplandı ve Şekil 4.17' de verildi. Bu şekilden her üç bileşiğinde kırılma indislerinin, foton enerjisinin yaklaşık 7 eV değerine kadar artış gösterdiği anlaşılmaktadır. Normal dağılımda kırılma indisi frekans ile arttığından, 7 eV'ye kadar olan bölge normal dağılım göstermektedir. Kırılma indisi, bir ışığın malzeme içindeki aldığı yol ile boşlukta aldığı yol arasında bağıntı kuran bir niceliktir.



Şekil 4.17. GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin kırılma indisleri

11 eV'tan sonraki yüksek enerjilerde eğrilerin tepe göstermemesi, bu enerji sınırının ötesinde çalışılan bileşiklerin şeffaflığını kaybettiğinin ve yüksek enerjiye sahip fotonları soğurduğunun bir göstergesidir. $MgIn_2O_4$, $ZnIn_2O_4$ ve $CdIn_2O_4$ için sıfır frekans değerinde hesaplanan kırılma indisi $n(0)$ değerleri sırasıyla 2,03, 2,19 ve 2,25 bulundu. Bu değerler litaratürde; $MgIn_2O_4$ için 1,61 [91], $ZnIn_2O_4$ için 2,91 [33], $CdIn_2O_4$ için 1,79 [30] olarak hesaplanmıştır. Kırılma indisinin 1'den küçük olamayacağı bilinen bir gerçektir. Hesaplanan değerler bu gerçeği doğrulamıştır.

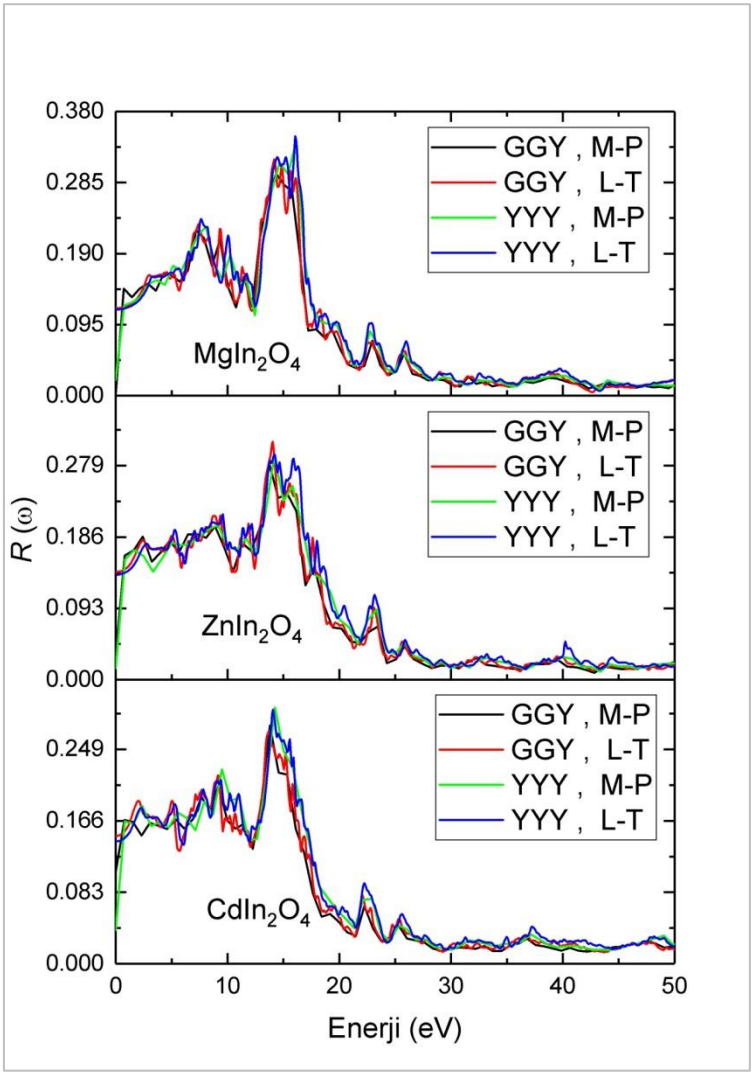
GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerine ait foton enerjisiyle değişen sönüm katsayıları $k(\omega)$ Şekil 4.18' de verildi. Bu şekillerden her üç bileşiğinde hesaplanan sönüm katsayılarının yaklaşık 2 eV ile 20 eV foton enerji aralığı, sönüm bölgesine karşılık geldiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.18. GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin sönüm katsayıları

Eğrilerdeki tepeler dielektrik fonksiyonunun sanal kısmındaki ($\varepsilon_2(\omega)$) tepeler ile yakından ilişkilidir ve ışığın ortamlar arası geçişindeki değişimiyle yakından ilgilidir.

GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin yansıtıcılıkları ($R(\omega)$), foton enerjisine bağlı olarak Şekil 4.19'da verildi. Hesaplanan kırılma indisi ve sönüm katsayısı bağıntıları kullanılarak çizdirilen şekillerden; 6,2 eV - 8,4 eV ve 13,5 eV - 16,1 eV enerji aralığındaki bölgelerin, bu bileşikler için yansıtıcılık bölgeleri olduğu anlaşılmaktadır. Maksimum yansıtma 15 eV civarındadır ve bantlar arası geçişten kaynaklanır. Yansıtıcılığın sıfır frekanstaki değeri $R(0)$ bant aralığı ile yakından ilişkilidir. Bu tezde çalışılan bileşikler geniş bir enerji aralığında yansıtıcılığa sahiptir.



Şekil 4.19. GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin yansıtıcılıkları

4.4. XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Elastik ve Termodinamik Özellikleri

Bir malzemenin sertliği hakkında önemli bilgiler içeren elastik sabitleri, aynı zamanda mekanik ve titreşim davranışları arasında ilişki kurar. Böylece yapısal, mekanik ve dinamik kararlılıkları belirlemede rol oynar. Elastik özelliklerin bilinmesi, erime noktası, özgül ısı, Debye sıcaklığı, ısıl genleşme katsayısı gibi diğer birçok fiziksel özelliklerin belirlenmesi için önemlidir. XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşikleri kristal simetrisi kübik olduğundan, Bölüm 3.4.2'de ayrıntıları verilen üç bağımsız elastik sabiti (C_{11}, C_{12} ve C_{44}) vardır. C_{11} boyuna oluşan bir esnekliğin ölçüsüdür. Boyuna zorlanmalarda hacim değişirken, malzemenin şekli değişmez. C_{12} ve C_{44} ise kaymalarla ilgili şekil esnekliğidir. Enine zorlanmalarda, hacimde bir değişim olmazken, malzemede bir şekil bozukluğu olabilir. Bu tezde elastik sabitler hesaplanırken, birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde Eş. 3.9'daki gibi küçük bir zor (0,01) uygulandı. Daha sonra Eş. 3.10'u elde etmek için, MedeA içerisinde bulunan MT ve VASP modülünden yararlanıldı. Bulk modülü (B), Shear modülü (G), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) elastik modülleri, Young modülü (E), elastik anizotropi faktörü (A) ve Poisson oranı(σ) hesaplamak için ise 3.11'den 3.19'a kadar olan eşitlikler kullanıldı. GGY ve YYY yaklaşımları altında ve M-P ve LT yöntemleri kullanılarak $MgIn_2O_4$ bileşiği için hesaplanan bu elastik özellikler Çizelge 4.7'de, $ZnIn_2O_4$ bileşiği için Çizelge 4.8'de ve $CdIn_2O_4$ bileşiği için ise Çizelge 4.9'da verildi. Ayrıca bu çizelgelerde daha önce yapılan teorik ve deneysel çalışmaların sonuçlarının yanı sıra B/G oranlarına da yer verildi. Malzemelerin kırılganlık ya da süneklik bilgisini içeren B/G oranı Pugh [84] tarafından önerilen bir kriterdir. Kritere göre, bu oranın 1,75'den küçük olması malzemelerin kırılgan olarak, büyük olması ise sünek olarak sınıflandırılmasını gerektirir. Çizelge 4.7'de verilen $MgIn_2O_4$ bileşiğinin GYY ile hesaplanan Bulk modülü (B) değerleri, YYY ile hesaplanan Bulk modülü (B) değerlerinden daha düşüktür. GGY hesaplanan örgü sabitleri YYY'den hesaplananlara göre daha büyük olduğundan bu beklenen bir sonuçtur. Ayrıca GGY için hesaplanan Bulk modülü değeri M-P kullanıldığında L-T'den büyük iken, YYY için M-P, L-T'den küçüktür. GGY ve L-T kullanılarak hesaplanan Bulk modülü (B) değerleri; Bouhemadou ve ark. [35] GGY ile yaptığı çalışma ile, YYY ve M-P kullanılarak hesaplanan Bulk modülü (B) değerleri ise yine aynı YYY teorik çalışması [35] ile çok uyumludur. Hesaplanan Bulk modülü (B) değerleri literatürdeki [20,21,89] ve Shear modülü (G) değerleri literatürdeki [21,89] diğer çalışmaların sonuçları ile uyum içindedir. Tüm GGY ve YYY ile hesaplanan B/G oranları kritik değer olan 1,75'ten büyüktür.

Çizelge 4.7. GGY ve YYY yaklaşımları altında $MgIn_2O_4$ bileşiğinin hesaplanan Bulk modülü (*B*), Shear modülü (*G*), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) elastik modülleri, elastik sabitleri (C_{11}, C_{12} ve C_{44}), Young modülü (*E*), elastik anizotropi faktörü (*A*) ve Poisson oranı(σ), (*B*/*G*) oranı değerleri

		$MgIn_2O_4$			
		GGY		YYY	
		M-P	L-T	M-P	L-T
B (GPa)	Bu Çalışma	136,97	123,46	149,46	151,19
	Diğer [35]	125		147	
	Diğer [20]	140		-	
	Diğer [21]	152,69		-	
	Diğer [89]	149,505		-	
G (GPa)	Bu Çalışma	65,84	65,51	67,76	72,26
	Diğer [89]	75,177		-	
G_V (GPa)	Bu Çalışma	66,14	66,15	68,51	72,85
	Diğer [21]	67,031		-	
	Diğer [89]	77,489		-	
G_R (GPa)	Bu Çalışma	65,54	64,87	67,01	71,68
	Diğer [21]	62,527		-	
	Diğer [89]	72,865		-	
C_{11} (GPa)	Bu Çalışma	215,04	197,07	224,74	233,65
	Diğer [35]	182		213	
	Diğer [21]	215,153		-	
	Diğer [89]	223,064		-	
C_{12} (GPa)	Bu Çalışma	97,94	86,66	111,82	109,97
	Diğer [35]	96		114	
	Diğer [21]	121,459		-	
	Diğer [89]	112,199		-	
C_{44} (GPa)	Bu Çalışma	71,21	73,44	76,55	80,18
	Diğer [35]	68		71	
	Diğer [21]	80,487		-	
	Diğer [89]	92,193		-	
E (GPa)	Bu Çalışma	170,24	166,99	176,60	186,99
	Diğer [35]	115		134	
	Diğer [89]	198.221		-	
A	Bu Çalışma	1,216	1,33	1,356	1,297
	Diğer [35]	1,58		1,43	
	Diğer [89]	1,663			
σ	Bu Çalışma	0,29284	0,27458	0,30307	0,29388
	Diğer [35]	0,3471		0,3484	
	Diğer [20]	0,26		-	
	Diğer [21]	0,361		-	
	Diğer [89]	0,279		-	
B/*G*	Bu Çalışma	2,0803	1,8845	2,2047	2,0923
	Diğer [20]	1,79		-	
	Diğer [89]	1,989		-	

Bu kritere göre, $MgIn_2O_4$ bileşiği sünek davranış gösterir ve diğer teorik çalışmalarla [20,89] uyumludur. Çalışılan bileşiklerin mekaniksel olarak kararlılık şartlarını ortaya koyabilmek için ise Born [92] tarafından öne sürülen kararlılık ilkeleri kullanıldı. Kübik kristaller için Born kriterleri;

$$C_{11} > 0,\ \ C_{12} > 0,\ \ \ C_{44} > 0,\ \ C_{11} > |C_{12}| \text{ ve } (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \tag{4.1}$$

olmasını gerektirir. Bu eşitlikte kriterler ile Çizelge 4.7'de verilen elastik sabitler birlikte ele alındığında, $MgIn_2O_4$ bileşiğinin mekaniksel olarak kararlı bir yapıda olduğu görüldü. Hesaplanan elastik sabitleri (C_{11}, C_{12} ve C_{44}) daha önce yapılan teorik çalışmalardaki [21,35,89] sonuçlarla benzerdir. Özellikle GGY ve YYY kullanılarak elastik sabitlerinin çalışıldığı [35] makalenin verileri ile uyum içerisindedir. GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan C_{11} ve C_{12} değerleri, L-T ile hesaplanan değerlere göre yaklaşık %8 yüksek çıkmasına rağmen, C_{44} değeri yaklaşık %2 düşük bulundu. YYY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan C_{11} değeri, L-T ile hesaplanan değere göre daha düşük bulundu. C_{12} değeri her iki yaklaşımda da (GGY,YYY) M-P ile hesaplanan değerler L-T'ye göre yüksek hesaplandı. C_{44} değeri ise yine her iki yaklaşımda M-P ile hesaplanan değerler L-T'ye göre düşük bulundu. Malzemenin şekil değişimine karşı direnci olarak tanımlanan Young modülü, sertliğin bir ölçüsüdür. Hesaplanan Young modülü (E) değerlerinde; GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi, L-T yöntemine göre daha yüksek sonuçlar verirken, YYY yaklaşımında ve L-T yöntemi, M-P yöntemine göre daha yüksek sonuçlar vermiştir. Bu çalışmadaki Young modülü (E) değerleri ile daha önceki teorik çalışmalar [35,89] arasında iyi bir uyum vardır. $MgIn_2O_4$ bileşiğinin elastik anizotropi faktörü (A); GGY yöntemi ve M-P için 1,216, L-T için 1,33, YYY yöntemi ve M-P için 1,356 ve L-T için 1,297 bulundu. Hesaplanan bu değerler, 1 (bir) değerine eşit olmadığından $MgIn_2O_4$ bileşiği anizotropiktir ve daha önceki teorik sonuçlara [35,89] çok yakındır. Çizelge 4.7'de verilen Poisson oranlarının (σ) hesaplanan değerleri 0,2748 ile 0,30307 aralığındadır. Bu sonuçlar $MgIn_2O_4$ bileşiğinin iyonik karakterde olduğu göstermektedir çünkü Poisson oranı iyonik bağlı malzemeler için 0,25 civarındadır. Literatürdeki diğer çalışmalar [20,21,35,89], bu çalışmadan elde edilen sonuçları doğrulamaktadır. $ZnIn_2O_4$ bileşiğinin Çizelge 4.8'de verilen YYY ile hesaplanan Bulk modülü (B) değerleri, GGY ile hesaplanan Bulk modülü (B) değerlerinden daha yüksektir. Ayrıca GGY yöntemi ile hesaplanan Bulk modülü değeri L-T kullanıldığında M-P'den büyük iken, YYY yöntemi kullanıldığında L-T, M-P'den küçüktür.

Çizelge 4.8. GGY ve YYY yaklaşımları altında $ZnIn_2O_4$ bileşiğinin hesaplanan Bulk modülü (*B*), Shear modülü (*G*), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) elastik modülleri, elastik sabitleri (C_{11}, C_{12} ve C_{44}), Young modülü (*E*), elastik anizotropi faktörü (*A*) ve Poisson oranı(σ), (*B*/*G*) oranı değerleri

		$ZnIn_2O_4$			
		GGY		YYY	
		M-P	L-T	M-P	L-T
B (GPa)	Bu Çalışma	133,88	134,84	167,81	161,67
	Diğer [32]	182,43		-	
	Diğer [88]	123		-	
	Diğer [20]	160		-	
	Diğer [89]	136,734		-	
G (GPa)	Bu Çalışma	63,09	65,37	67,43	69,41
	Diğer [32]	112,61		-	
	Diğer [89]	56,66		-	
G_V (GPa)	Bu Çalışma	63,65	65,69	68,04	70,17
	Diğer [89]	61,672		-	
G_R (GPa)	Bu Çalışma	62,53	65,06	66,82	68,65
	Diğer [89]	51,260		-	
C_{11} (GPa)	Bu Çalışma	205,33	212,06	244,07	238,87
	Diğer [32]	331,95		-	
	Diğer [88]	189		-	
	Diğer [89]	265,306		-	
C_{12} (GPa)	Bu Çalışma	98,15	96,23	129,68	123,07
	Diğer [32]	107,66		-	
	Diğer [88]	85		-	
	Diğer [89]	72,428		-	
C_{44} (GPa)	Bu Çalışma	70,36	70,88	75,27	78,35
	Diğer [32]	112,93		-	
	Diğer [88]	68		-	
	Diğer [89]	38,494		-	
E (GPa)	Bu Çalışma	163,58	168,84	178,40	182,16
	Diğer [32]	280,18		-	
	Diğer [88]	146		-	
	Diğer [89]	160,835		-	
A	Bu Çalışma	1,313	1,224	1,316	1,353
	Diğer [32]	1,01		-	
	Diğer [89]	0,399		-	
σ	Bu Çalışma	0,29635	0,29131	0,32282	0,31221
	Diğer [32]	0,244		-	
	Diğer [88]	0,3019		-	
	Diğer [20]	0,27		-	
	Diğer [89]	0,304		-	
B/*G*	Bu Çalışma	2,12	2,06	2,48	2,32
	Diğer [32]	1,62		-	
	Diğer [20]	1,97		-	
	Diğer [89]	2,413		-	

GGY kullanılarak hesaplanan Bulk modülü (*B*) değerleri; literatürdeki [89] diğer bir GGY çalışması ile, YYY kullanılarak hesaplanan Bulk modülü (*B*) değerleri ise başka bir teorik çalışma [20] ile oldukça uyumludur. Hesaplanan Shear modülü (*G*) değerleri literatürdeki [32,89] ile Bulk modülü (*B*) değerleri ise literatürdeki [20,32,88,89] ile uyum içinde olduğu görülmektedir. Çizelge 4.8'de hesaplanmış değerleri verilen *B*/*G* oranları 1,75'ten büyük olduğundan, $ZnIn_2O_4$ bileşiği sünek karakterlidir ve diğer teorik çalışmalarla [20,32,89] uyumludur. Eş. 4.1 de verilen Born kararlılık kriterlerine göre ve elastik sabitleri Çizelge 4.8'deki gibi olan $ZnIn_2O_4$ bileşiği, mekanik olarak kararlı bir yapıdadır. Hesaplanan elastik sabitleri (C_{11}, C_{12} ve C_{44}) diğer teorik çalışmalarla [32,88,89] uyum içindedir. GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan C_{11} ve C_{44} değerleri, L-T ile hesaplanan değerlere göre daha düşük, C_{12} değeri ise büyük bulundu. YYY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile hesaplanan C_{11} ve C_{12} değerleri, M-P ile bulunan değere göre daha düşük hesaplanırken, C_{44} yüksek bulundu. Bu çalışmada hesaplanan Young modülü (*E*) değerleri ile önceki teorik çalışmalar [32,88,89] oldukça uyumludur. Hem GGY hemde YYY yaklaşımı kullanıldığında; L-T yöntemi, M-P yöntemine göre daha büyük Young modülü (*E*) değerleri hesaplandı. Elastik anizotropi faktörü (*A*), $ZnIn_2O_4$ bileşiğinde; GGY yöntemi ve M-P için 1,313, L-T için 1,224, YYY yöntemi ve M-P için 1,316 ve L-T için 1,353 olarak hesaplandı. Literatürdeki teorik sonuçlara [32,89] çok yakın olan bu sonuçlar, 1 (bir) değerine eşit olmadığından $ZnIn_2O_4$ bileşiği anizotropiktir. $ZnIn_2O_4$ bileşiğinin Poisson oranlarının (σ) hesaplanan değerleri, 0,29131 ile 0,32282 arasındadır. Bu sonuçlar 0,25'e çok yakın olduğu için, $ZnIn_2O_4$ bileşiği iyonik karakterlidir. Bu çalışmadan elde edilen değerler ile daha önceki çalışmalardan [20,32,89] elde edilen değerler tutarlıdır.

GGY ve YYY yaklaşımları altında $CdIn_2O_4$ bileşiğinin hesaplanan verilen Bulk modülü (*B*) değerleri Çizelge 4.9'da verildi. YYY ile hesaplanan bu değerler GGY ile hesaplananlardan daha yüksektir. GGY yaklaşımı ve L-T yöntemi kullanıldığında bulunan değerler M-P'den büyük iken, YYY yaklaşımı ve L-T yöntemi kullanıldığında, M-P'den küçüktür. YYY kullanılarak hesaplanan Bulk modülü (*B*) değerleri; literatürdeki [20] çalışması ile, YYY kullanılarak hesaplanan Bulk modülü (*B*) değerleri ise başka bir teorik çalışma [29] ile oldukça uyumludur. Hesaplanan Shear modülü (*G*) ve Bulk modülü (*B*) değerlerinin ise literatürdeki [89] teorik çalışma ile oldukça benzer olduğu görülmektedir. $CdIn_2O_4$ bileşiği için hesaplanan tüm *B*/*G* oranları 1,75'ten büyük olduğundan, bu bileşik sünek karakterli davranış sergiler. Benzer davranış diğer teorik çalışmalarla [20,89] doğrulanmıştır.

Çizelge 4.9. GGY ve YYY yaklaşımları altında $CdIn_2O_4$ bileşiğinin hesaplanan Bulk modülü (*B*), Shear modülü (*G*), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) elastik modülleri, elastik sabitleri (C_{11}, C_{12} ve C_{44}), Young modülü (*E*), elastik anizotropi faktörü (*A*) ve Poisson oranı(σ), (*B*/*G*) oranı değerleri

		$CdIn_2O_4$			
		GGY		YYY	
		M-P	L-T	M-P	L-T
B (GPa)	Bu Çalışma	124,99	125,44	157,45	157,34
	Diğer [29]	121		-	
	Diğer [20]	151		-	
	Diğer [89]	115,493		-	
G (GPa)	Bu Çalışma	50,84	51,64	52,77	53,56
	Diğer [89]	58,927			
G_V (GPa)	Bu Çalışma	52,67	53,80	54,90	56,02
	Diğer [89]	60,946			
G_R (GPa)	Bu Çalışma	49,02	49,49	50,64	51,10
	Diğer [89]	56,908		-	
C_{11} (GPa)	Bu Çalışma	173,78	173,71	207,05	206,51
	Diğer [29]	159		-	
	Diğer [89]	173,583		-	
C_{12} (GPa)	Bu Çalışma	100,60	101,30	132,65	132,75
	Diğer [29]	102		-	
	Diğer [89]	88,153		-	
C_{44} (GPa)	Bu Çalışma	63,38	65,52	66,69	68,77
	Diğer [29]	57		-	
	Diğer [89]	73,100		-	
E (GPa)	Bu Çalışma	134,30	136,21	142,37	144,27
	Diğer [29]	79		-	
	Diğer [89]	155,488		-	
A	Bu Çalışma	1,732	1,81	1,793	1,865
	Diğer [29]	3,51		-	
	Diğer [89]	1,711		-	
σ	Bu Çalışma	0,3209	0,31899	0,34928	0,34715
	Diğer [29]	0,391		-	
	Diğer [20]	0,28		-	
	Diğer [89]	0,276		-	
B/*G*	Bu Çalışma	2,4584	2,4368	2,98	2,93
	Diğer [20]	2,00		-	
	Diğer [89]	1,960		-	

Hesaplanan elastik sabitleri (C_{11}, C_{12} ve C_{44}), Born kararlılık kriterlerine göre değerlendirildiğinde; $CdIn_2O_4$ bileşiğinin mekanik kararlı bir yapıda olduğu ve diğer teorik

çalışmalarla [29,89] tutarlı sonuçlar verdiği bulundu. C_{11} için; GGY ve YYY yaklaşımları kullanıldığında, M-P yöntemi L-T yöntemine göre daha yüksek sonuçlar verirken, C_{12} ve C_{44} için daha düşük sonuçlar verdi. Hesaplanan Young modülü (E) değerleri ile önceki teorik çalışmalar [29,89] uyum içindedir. Young modülü (E) değerleri; GGY ve YYY yaklaşımlarının ikisinde de; L-T yöntemi kullanıldığında M-P yöntemine göre daha büyüktür. Bu bileşik için alastik anizotropi faktörü (A), GGY yöntemi ve M-P için 1,732, L-T için 1,81, YYY yöntemi ve M-P için 1,793 ve L-T için 1,865 olarak bulundu. Hesaplanan bu sonuçlar 1 (bir) değerine eşit olmadığından, $CdIn_2O_4$ anizotropik bir bileşiktir ve diğer teorik sonuçlarla [29,89] uyumludur. Bu bileşiğinin hesaplanan Poisson oranlarının (σ) değerleri 0,31899 ile 0,34928 aralığında yer almaktadır. $CdIn_2O_4$ bileşiği iyonik karakterlidir çünkü hesaplanan değerler 0,25'e yakındır. Literatürdeki çalışmaların sonuçları [20,29,89] bu çalışmadan elde edilen sonuçlarla uyumludur.

$MgIn_2O_4$, $ZnIn_2O_4$, $CdIn_2O_4$ bileşiklerinin elastik özellikleri Çizelge 4.7-9 ile birlikte ele alındığında; elastik sabitlerinden (C_{11}, C_{12} ve C_{44}) *kararlı*, B/G oranlarından *sünek*, elastik anizotropi faktörü (A) değerinden *anizotropik* ve Poisson oranlarının (σ) değerlerinden *iyonik* karakterli malzeme olduğu görüldü.

Çizelge 4.10. GGY ve YYY yaklaşımları altında $MgIn_2O_4$ bileşiğinin hesaplanan boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları, yoğunluğu (ρ) ve Debye sıcaklığı (θ_D)

		$MgIn_2O_4$			
		GGY		YYY	
		M-P	L-T	M-P	L-T
v_l (m/s)	Bu Çalışma	6360	6083	6277	6378
v_t (m/s)	Bu Çalışma	3442	3391	3337	3446
v_m (m/s)	Bu Çalışma	3842	3776	3728	3846
ρ (g/cm^3)	Bu Çalışma	5,710	5,697	6,064	6,065
θ_D (K)	Bu Çalışma	479,5	475,2	479,7	494,8
	Diğer [21]	471		-	

XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin; boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları, yoğunluğu (ρ), Debye sıcaklığı (θ_D) değerleri ve ısı sığalarının sıcaklıkla değişimi MedeA-MT modülü tarafından Bölüm 3.4.2'de verilen bağıntılar kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan bu değerler; $MgIn_2O_4$ için Çizelge 4.10'da, $ZnIn_2O_4$ için Çizelge 4.11'de ve $CdIn_2O_4$ için Çizelge 4.12'de verildi. Isı sığalarının sıcaklıkla değişimi ise Şekil 4.20'de çizdirildi. Ortalama ses hızları, Shear ve Young modülleri ile yakından ilişkilidir.

Çalışılan bileşikler için kullanılan tüm yaklaşım ve yöntemlerde; Young modülü (E) ve Shear modülünün (G) hesaplanan değerlerinin büyüklük sıralaması $MgIn_2O_4$ > $ZnIn_2O_4$ > $CdIn_2O_4$ şeklindedir. Bu nedenle en yüksek ses hızlarına $MgIn_2O_4$, en düşük ses hızlarına ise $CdIn_2O_4$ bileşiği sahiptir. Zararga ve ark. tarafından [32] GGY yaklaşımı kullanılarak $ZnIn_2O_4$ bileşiği için rapor edilen ses hızları, bu çalışmanın ses hızları ile uyumludur.

Çizelge 4.11. GGY ve YYY yaklaşımları altında $ZnIn_2O_4$ bileşiğinin hesaplanan boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları, yoğunluğu (ρ) ve Debye sıcaklığı (θ_D)

		$ZnIn_2O_4$			
		GGY		YYY	
		M-P	L-T	M-P	L-T
v_l (m/s)	Bu Çalışma	5825	5878	6107	6067
	Diğer [32]	6975			
v_t (m/s)	Bu Çalışma	3133	3190	3124	3170
	Diğer [32]	4059			
v_m (m/s)	Bu Çalışma	3498	3559	3500	3546
	Diğer [32]	4503			
ρ (g/cm^3)	Bu Çalışma	6,440	6,439	6,909	6,908
	Diğer [32]	6,83			
θ_D (K)	Bu Çalışma	440,1	447,7	451,1	457,0
	Diğer [32]	578			

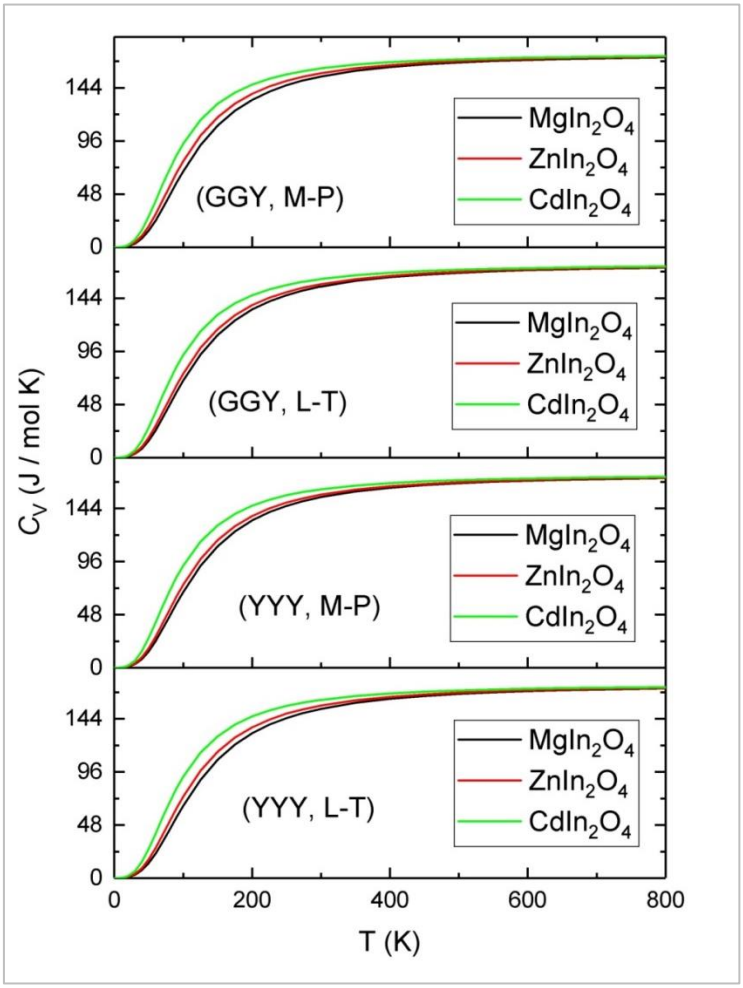
XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerindeki Mg, Zn ve Cd elementleri farklı iyonik yarıçaplara sahip olduklarından hesaplanan yoğunluk (ρ) değerleri büyüklük olarak, ρ ($CdIn_2O_4$) > ρ ($ZnIn_2O_4$) > ρ ($MgIn_2O_4$) şeklinde sıralandı. Çalışılan bileşiklerin Debye sıcaklıklıkları (θ_D) ise θ_D($MgIn_2O_4$) > θ_D($ZnIn_2O_4$) > θ_D($CdIn_2O_4$) şeklinde bir sıralama gösterdi.

Çizelge 4.12. GGY ve YYY yaklaşımları altında $CdIn_2O_4$ bileşiğinin hesaplanan boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları, yoğunluğu (ρ) ve Debye sıcaklığı (θ_D)

	$CdIn_2O_4$			
	GGY		YYY	
	M-P	L-T	M-P	L-T
v_l (m/s)	5388	5410	5654	5666
v_t (m/s)	2767	2789	2721	2742
v_m (m/s)	3099	3123	3059	3081
ρ (g/cm^3)	6,649	6,648	7,142	7,140
θ_D (K)	378,3	381,2	382,3	385,1

$ZnIn_2O_4$ bileşiği için hesaplanan Debye sıcaklığı (θ_D) ve yoğunluk (ρ) değerleri teorik GGY [16, 31, 32] çalışması ile, $MgIn_2O_4$ bileşiğinin hesaplanan Debye sıcaklığı (θ_D) ise diğer bir YFT çalışması [21] ile uyum içerisindedir.

Şekil 4.20'de verilen ısı sığalarının sıcaklıkla değişimi için GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri kullanıldı. Çalışılan sıcaklık aralığında (0-800K) benzer özellikler sergileyen XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin ısı sığaları; sıcaklığın 200 K değerine kadar hızlı bir artış göstermektedir. 200 - 400 K arasındaki sıcaklık değerlerindeki ısı sığasının artış hızı yavaşlamakta ve 400 K'den yüksek sıcaklıklarda ise Dulong-Petit limiti [93] olarak bilinen sabit değerde kalmaktadır. $ZnIn_2O_4$ bileşiğine ait ısı sığasının sıcaklıkla değişim grafiği, literatürde yer alan teorik GGY çalışması ile oldukça uyumludur [32]. XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin ısı sığaları literatürde mevcut veri tabanındaki sonuçlarla da uyumludur [94-96].



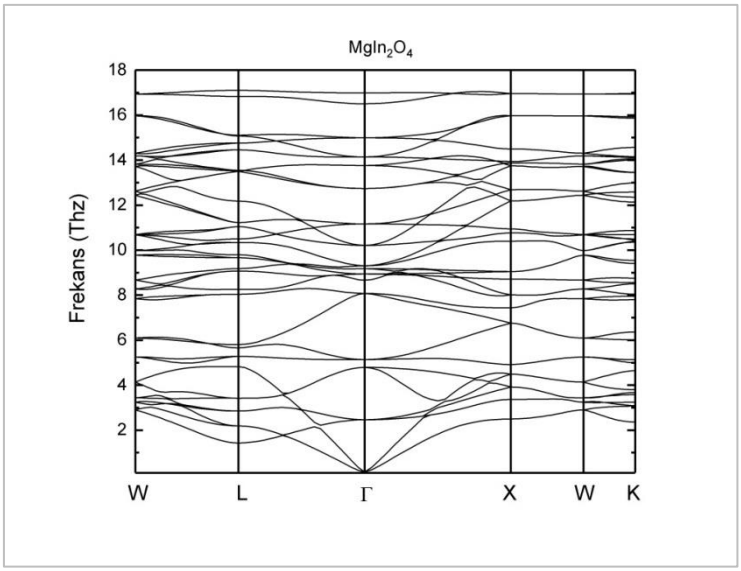
Şekil 4.20. GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile hesaplanan XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin ısı sığalarının sıcaklıkla değişimi

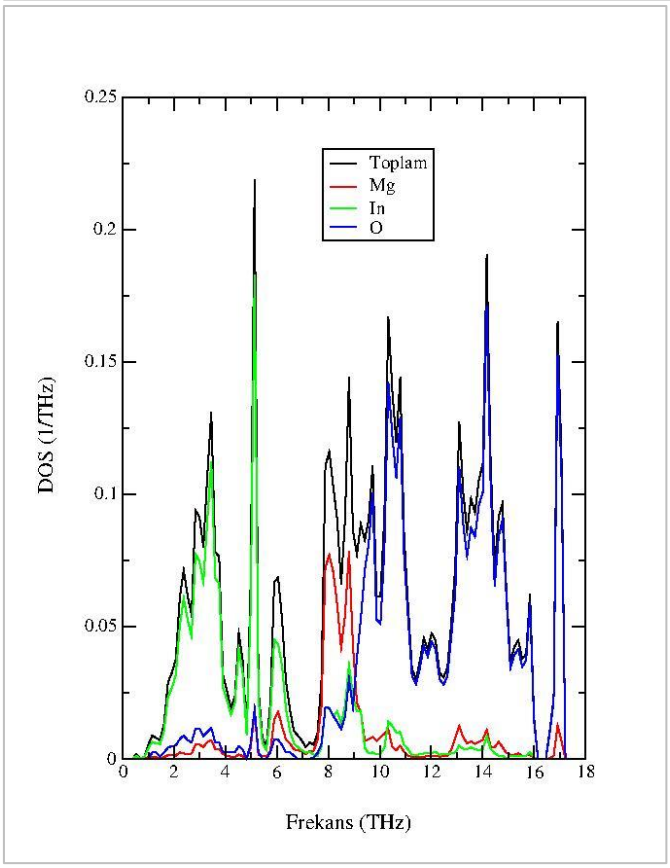
4.5. XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Fonon Özellikleri

XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin fonon özellikleri; Bölüm 3.4.3'te ayrıntıları verilen teorilerin kullanıldığı 56 atom atomdan oluşan 1x1x1'lik kübik süper hücrelerle PHONON programı yardımıyla hesaplandı. Bunun için öncelikle; atomların 0,02 Å'luk pozitif ve negatif yer değiştirmelerine izin verilerek, MedeA-Vasp programı sayesinde Hellmann-Feynman kuvvetleri elde edildi. Fonon frekansları XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşikleri için, tüm yaklaşım (GGY, YYY) ve yöntemler (M-P, L-T) kullanılarak hesaplandı ve dağılım eğrileri çizdirildi. Çizdirilen dağılım eğrileri topluca ele alındığında, bu eğrilerinin genel davranışında çok önemli bir değişim olmadığı görüldü. Bu yüzden tezde, XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile elde edilen fonon dispersiyon eğrileri verildi. Bu eğriler temel simetri yönleri boyunca BBB'de, $MgIn_2O_4$ için Şekil 4.21, $ZnIn_2O_4$ için Şekil 4.22, $CdIn_2O_4$ için Şekil 4.23' te çizdirildi. Çizdirilen bu eğrilerin hiç birinde negatif frekans değeri bulunmamaktadır. Hesaplanan frekansların tümü pozitif değerde olduğundan, çalışılan bu bileşiklerin hepsi dinamik olarak kararlıdır. XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerindeki elementleri atom ağırlıkları büyükten küçüğe In, Cd, Zn, Mg ve O şeklinde sıralanmaktadır.

$MgIn_2O_4$ için Şekil 4.21' de verilen grafikten açıkça görüldüğü gibi 0-5 THz aralığındaki fonon frekanslarına en büyük katkıyı en ağır olan In elementinin atomik titreşimleri katkı verirken, Mg ve O atomlarının titreşimlerinden de çok küçük katkılar gelmektedir. 1,5 THz ile 5 THz aralığında ise yüksek frekanslı akustik modlar ile düşük frekanslı optik modların çakıştığı bu şekilden anlaşılmaktadır. 5-7,2 THz aralığındaki fonon frekanslarına gelen katkılar, büyüklük sırasına göre In, Mg ve O atomlarının titreşimlerindendir. 7,5-9 THz frekans aralığında en çok Mg atomları titreşirken, In ve O atomları hemen hemen eşit ve düşük şekilde titreşmektedir. 9 THz ile 18 THz frekans aralığındaki titreşime katkı neredeyse tamamen en hafif O atomundan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.22' de $ZnIn_2O_4$ bileşiğinin fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrilerindeki 0-8,5 THz aralığındaki fonon frekansları, büyük katkı In elementinin atomik titreşimlerinden ve daha küçük katkı Zn elementinin atomik titreşimlerinden oluşmaktadır. Fonon dağılım eğrisinden 1,2 - 4,5 THz'deki düşük frekansta optik modlar ile akustik fonon modlarının üst üste bindiği görülmektedir. Ayrıca 8,5-9,5 THz ve 14,9-16,1 THz optik fonon frekansları arasında iki bant boşluğu olduğu anlaşılmaktadır.





Şekil 4.21. GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan $MgIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrileri

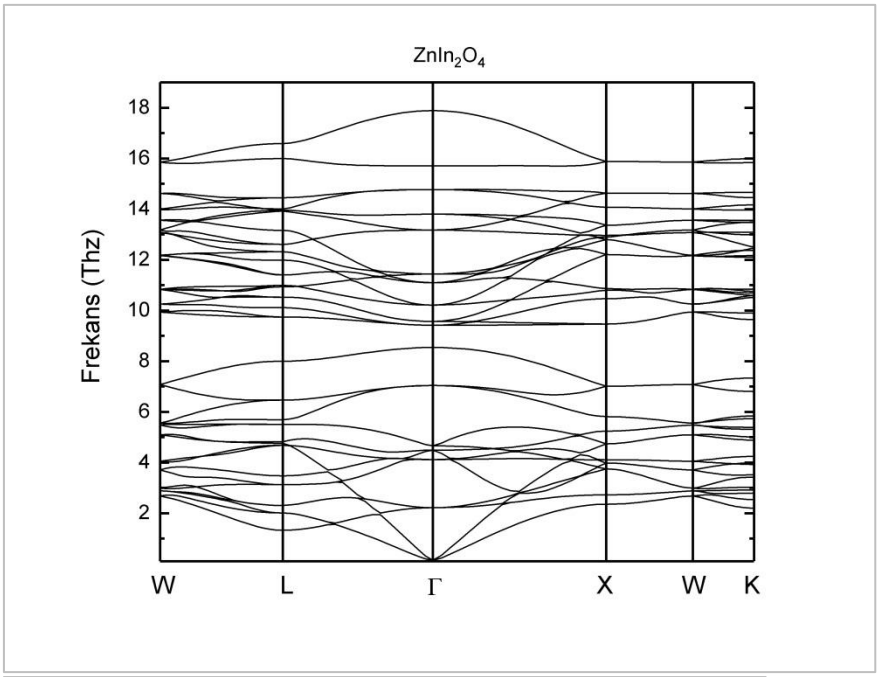
9,3 ile 14,9 THz aralığındaki fonon frekanslarına en büyük katkıyı O atomlarının titreşimleri vermesine rağmen bu bölgede In atomları da titreşmektedir. 16,1 THz ile 18 THz frekans aralığındaki titreşimleri, O elementinin atomları oluşturmaktadır.

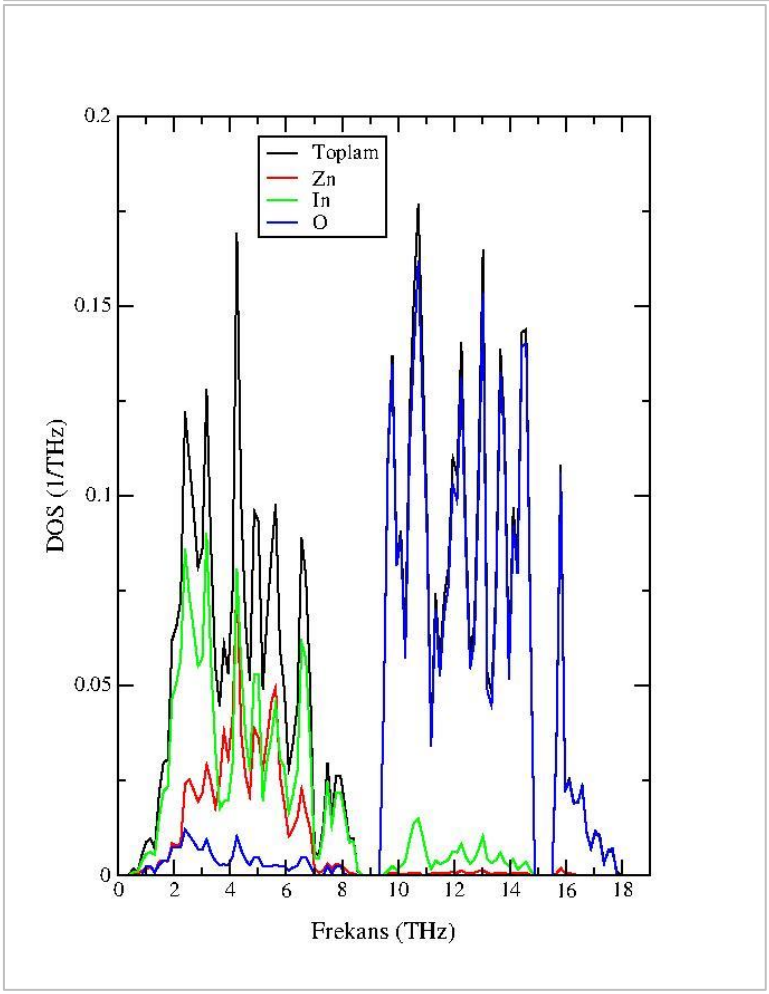
$CdIn_2O_4$ bileşiğinin Şekil 4.23' de verilen fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrilerindeki 0-6,6 THz aralığındaki fonon frekanslarını, In ve Cd elementinin atomik titreşimleri oluşturmaktadır. Çünkü In ve Cd nin atomik ağırlıkları birbirine oldukça yakındır. Düşük frekansta optik modlar ile akustik fonon frekansları 1,8 - 3,2 THz aralığında bu bileşik içinde üst üste binmiştir. Fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrilerindeki 8,0-8,8 THz ve 15,4-16,2 THz optik fonon frekansları arasında iki bant boşluğu olduğu açıkça görülmektedir. 16,2-17,5 THz frekans aralığında ise tamamen O atomu titreşmektedir. $MgIn_2O_4$ için Şekil 4.21, $ZnIn_2O_4$ için Şekil 4.22, $CdIn_2O_4$ için Şekil 4.23' te çizdirilen eğriler ile literatürde mevcut veri tabanındaki [94-96] eğriler oldukça uyumludur.

Kübik simetriye sahip bu bileşiklerin toplam 42 adet fonon modu vardır. Bunlardan 3 adeti akustik (T_{1u}) fonon modudur. Kalan 39 adeti optik fonon modu ise Γ noktasında;

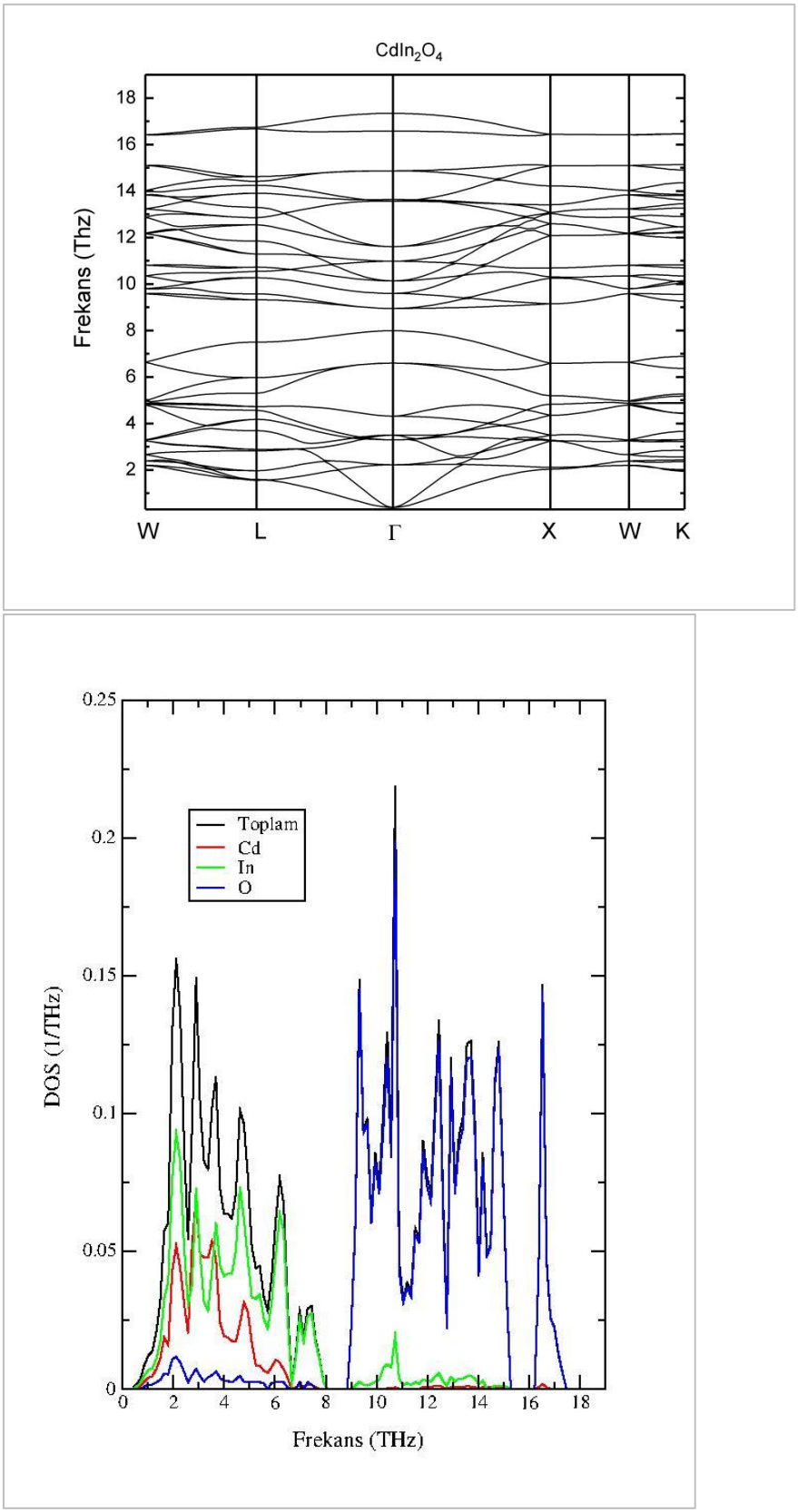
$$\Gamma = A_{1g}\,(R) + 2A_{2u} + E_g\,(R) + 2E_u + T_{1g} + 4T_{1u}\,(IR) + 2T_{2u} + 3T_{2g}\,(R) \qquad (4.2)$$

şeklindeki nokta grubu simetrisine göre dağılır. Bu gösterimde A_{2u}, E_u, T_{2u} ve T_{1g} inaktif modlardır. T_{1u} modları infrared aktif (IR) modlar ve geri kalan A_{1g}, E_g ve T_{2g} ise raman aktif (R) modlarıdır. İyonik kristallerde PHONON programı [71], aktif infrared modları boyuna optik (LO) ve enine optik (TO) olmak üzere iki bileşenli olarak hesaplar. Ancak Γ noktasında, bütün indirgenemez gösterimler TO (enine optik) olarak bulunur. GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile Γ noktasında XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşikleri için hesaplanan bu optik fonon modlarının değerleri Çizelge 4.13'de verildi. Bu çizelgeden, raman aktif modlarının frekanslar değerlerinin büyüklük sırası A_{1g} (Zn) > A_{1g} (Cd) > A_{1g} (Mg), E_g (Cd) > E_g (Zn) > E_g (Mg) ve en yüksek T_{2g} (Cd) > T_{2g} (Zn) > T_{2g} (Mg) şeklinde olduğu anlaşılmaktadır.





Şekil 4.22. GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan $ZnIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.23. GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile hesaplanan $CdIn_2O_4$ bileşiğinin temel simetri yönleri boyunca fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrileri

Çizelge 4.13. GGY yaklaşımı ve M-P yöntemi ile BBB'nin merkezindeki (Γ) XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin hesaplanan optik fonon frekansları (THz)

$MgIn_2O_4$		$ZnIn_2O_4$		$CdIn_2O_4$	
T_{2u}	2,464	T_{2u}	2,217	T_{2u}	2,219
E_u	4,791	T_{1u} (IR)	4,119	T_{1u} (IR)	3,295
T_{1u} (IR)	5,141	T_{2g} (R)	4,489	T_{2g} (R)	3,499
T_{2g} (R)	8,075	E_u	4,662	E_u	4,315
A_{2u}	8,660	T_{1u} (IR)	7,040	T_{1u} (IR)	6,595
T_{1g}	8,942	A_{2u}	8,542	A_{2u}	7,988
E_g (R)	9,184	T_{1g}	9,415	T_{1g}	8,950
T_{1u} (IR)	9,303	E_g (R)	9,569	E_g (R)	9,594
T_{1u} (IR)	10,214	T_{1u} (IR)	10,213	T_{1u} (IR)	10,132
T_{2u}	11,165	T_{2g} (R)	11,097	T_{2g} (R)	10,979
T_{2g} (R)	12,739	T_{2u}	11,440	T_{2u}	11,609
E_u	13,761	T_{1u} (IR)	13,173	T_{1u} (IR)	13,566
T_{1u} (IR)	14,143	E_u	13,803	E_u	13,636
T_{2g} (R)	14,991	T_{2g} (R)	14,770	T_{2g} (R)	14,870
A_{2u}	16,505	A_{2u}	15,706	A_{2u}	16,581
A_{1g} (R)	16,988	A_{1g} (R)	17,885	A_{1g} (R)	17,345

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tezde, XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) normal spinel tipi bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik, fonon, termodinamik ve optik özellikleri, yoğunluk fonksiyonel teorisine (YFT) dayalı ilk prensip hesaplamaları kullanılarak araştırıldı. Bu hesaplamalar; GGY, YYY yaklaşımları ve M-P, L-T yöntemleri ile yapıldı.

Yapısal özellikler kapsamında hesaplanan örgü sabitleri (a_0), içyapı sabitleri (u), Bulk modülleri (B) literatürdeki çalışmalarla karşılaştırıldı. Ayrıca kullanılan yöntem ve yaklaşımların sonuçları da birbirleriyle kıyaslandı. İdeal değeri 0,25'e yakın olan içyapı sabiti (u) değerleri; 0,2369 ile 0,2447 arasında hesaplandı. GGY'den edilen a_0 değerlerinin, YYY'den hesaplanan a_0 değerlerine göre daha büyük ayrıca GGY'den edilen B değerlerinin YYY'den hesaplanan B değerlerine göre daha düşük olduğu bulundu.

Bileşiklerin elektronik özellikleri için, elektronik bant yapı grafikleri ile toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafikleri çizdirildi. Bu grafiklerden yarıiletken davranış sergileyen $MgIn_2O_4$ ve $ZnIn_2O_4$ bileşiklerinin doğrudan, $CdIn_2O_4$ bileşiğinin ise dolaylı bant aralığına sahip oldukları anlaşıldı. Tüm bileşikler için hem doğrudan hem de dolaylı bant aralığı değerleri hesaplandı ve literatürdeki mevcut değerlerle karşılaştırıldı. Bant aralıkları için; X elementinin yer değiştirmesine bağlı olarak E_g (X=Mg) > E_g (X=Zn) > E_g (X=Cd) şeklinde bir sıralama olduğu sonucuna varıldı. Tezde çalışılan spinel bileşiklerin X elementlerinin atomik yarıçapları; Mg için 0,57 Å, Zn için 0,60 Å, Cd için 0,78 Å' şeklindedir[16]. Atomik yarıçap yüzünden azalan GGY-M-P yaklaşım ve yöntemi ile bant aralığı değerleri (Γ-Γ); $MgIn_2O_4$, $ZnIn_2O_4$ ve $CdIn_2O_4$ için sırasıyla 1,83 eV, 1,16 eV ve 0.96 eV olarak hesaplandı. Atomik yarıçap büyüdükçe doğrudan bant aralığı değerlerinin küçülmesi ise çalışılan bileşiklerin iyonik özelliklerinin azalırken metalik özelliğinin arttığının [97,98] bir göstergesi olduğu anlaşıldı.

Bileşiklerin optik özellikleri için, 0 eV ile 50 eV aralığındaki foton enerjisine karşılık dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal bileşenleri, kırılma indisi, sönüm katsayısı ve yansıtıcılık değerleri hesaplandı ve çizdirildi. Çizdirilen dielektrik fonksiyonunun bileşenlerinin grafiklerinden, optik geçişleri belirleyen elementlerin elektronlarının durumları yorumlandı ve diğer çalışmalarla karşılaştırıldı. $MgIn_2O_4$, $ZnIn_2O_4$ ve $CdIn_2O_4$

için sıfır frekans değerinde hesaplanan kırılma indisi ve yansıtıcılığın değerleri verildi. Ayrıca çalışılan bileşiklerin geniş bir enerji aralığında yansıtıcılığa sahip olduğu bulundu.

XIn_2O_4 (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin elastik ve termodinamik özellikleri için; Bulk modülü (B), Shear modülü (G), Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) elastik modülleri, Young modülü (E), elastik anizotropi faktörü (A), Poisson oranı(σ), boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları, yoğunluğu (ρ), Debye sıcaklığı (θ_D) değerleri ve ısı sığalarının sıcaklıkla değişimi hesaplandı ve kullanılan yaklaşım ve yöntemlerin bu özellikleri nasıl değiştirdiği tartışıldı. Ayrıca hesaplanan elastik özelliklerin literatürdeki diğer çalışmalarla oldukça uyumlu olduğu görüldü. Ele alınan bileşiklerin elastik sabitlerinden (C_{11}, C_{12} ve C_{44}) *kararlı*, B/G oranlarından *sünek*, elastik anizotropi faktörü (A) değerinden *anizotropik* ve Poisson oranlarının (σ) değerlerinden *iyonik* karakterli bir yapıya sahip olduğu raporlandı. Bu bileşiklerin Debye sıcaklıklıklarının $\theta_D(MgIn_2O_4) > \theta_D(ZnIn_2O_4) > \theta_D(CdIn_2O_4)$ şeklinde bir sıralama gösterdiği ayrıca Young modülü ve Shear modülü en yüksek olanların, en yüksek ortalama ses hızlarına sahip olduğu bulundu. Isı sığalarının değerleri, yüksek sıcaklıklarda Dulong-Petit limitine yaklaştığı görüldü.

Son olarak fonon özellikleri çerçevesinde dağılım eğrileri temel simetri yönleri boyunca çizildirildi ve yorumlandı. Yorum için fonon dağılım eğrilerine ait kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrilerine de yer verildi. Çizdirilen grafiklerden tüm bileşiklerin dinamik olarak kararlı olduğu bulundu. Ayrıca BBB'nin merkezindeki hesaplanan optik fonon frekanslarının inaktif modları, infrared aktif modları ve raman aktif (R) modları belirlendi.

Elde edilen fonon sonuçlarının, literatürde mevcut sonuçlarla çok uyumlu olduğu görüldü. Tez kapsamında çalışılan bu malzemelerin opto-elektronik aygıtlarda verimli bir şekilde kullanılabileceği önerilebilir.

Bu tez çalışmasından edilen sonuçlar; *International Gobeklitepe Applied Sciences Congress – II (May 6-8, 2021,*'de sözlü bildiri olarak sunuldu ve özet kitapçığında basıldı [99].

KAYNAKLAR

[1] Phanichphant, S. (2012). Cellulose-precursor synthesis of nanocrystalline Co0.5Cu0. 5Fe2O4 spinel ferrites. *Materials Research Bulletin*, 47(2), 473-477.

[2] Sonoyama, N., Kawamura, K., Yamada, A., and Kanno, R. (2006). Electrochemical luminescence of rare earth metal ion doped MgIn2O4 electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(3), 45.

[3] Marco, J. F., Gancedo, J. R., Gracia, M., Gautier, J. L., Ríos, E. I., Palmer, H. M., and Berry, F. J. (2001). Cation distribution and magnetic structure of the ferrimagnetic spinel NiCo2O4. *Journal of Materials Chemistry*, 11(12), 3087-3093.

[4] Naveen, A. N., Manimaran, P., and Selladurai, S. (2015). Cobalt oxide (Co3O4)/graphene nanosheets (GNS) composite prepared by novel route for supercapacitor application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(11), 8988-9000.

[5] Jeppson, P., Sailer, R., Jarabek, E., Sandstrom, J., Anderson, B., Bremer, M., and Chrisey, D. B. (2006). Cobalt ferrite nanoparticles: Achieving the superparamagnetic limit by chemical reduction. *Journal of Applied Physics*, 100(11), 114324.

[6] Vomir, M., Turnbull, R., Birced, I., Parreira, P., MacLaren, D. A., Lee, S. L., and Bigot, J. Y. (2016). Dynamical torque in co x fe3–x o4 nanocube thin films characterized by femtosecond magneto-optics: A π-shift control of the magnetization precession. *Nano Letters*, 16(8), 5291-5297.

[7] Zviagin, V., Richter, P., Böntgen, T., Lorenz, M., Ziese, M., Zahn, D. R., and Schmidt-Grund, R. (2016). Comparative study of optical and magneto-optical properties of normal, disordered, and inverse spinel-type oxides. *Physica Status Solidi (b)*, 253(3), 429-436.

[8] Seko, A., Yuge, K., Oba, F., Kuwabara, A., and Tanaka, I. (2006). Prediction of ground-state structures and order-disorder phase transitions in II-III spinel oxides: A combined cluster-expansion method and first-principles study. *Physical Review*, 73(18), 184117.

[9] Singh, R. N., Singh, J. P., and Singh, A. (2008). Electrocatalytic properties of new spinel-type MMoO4 (M= Fe, Co and Ni) electrodes for oxygen evolution in alkaline solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(16), 4260-4264.

[10] Zhao, Q., Yan, Z., Chen, C., and Chen, J. (2017). Spinels: controlled preparation, oxygen reduction / evolution reaction application, and beyond. *Chemical Reviews*, 117(15), 10121-10211.

[11] Sickafus, K. E., Wills, J. M., and Grimes, N. W. (1999). Structure of spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(12), 3279-3292.

[12] Hill, R. J., Craig, J. R., and Gibbs, G. V. (1979). Systematics of the spinel structure type. *Physics and Chemistry of Minerals*, 4(4), 317-339.

[13] Brik, M. G., Suchocki, A., and Kaminska, A. (2014). Lattice parameters and stability of the spinel compounds in relation to the ionic radii and electronegativities of constituting chemical elements. *Inorganic Chemistry*, 53(10), 5088-5099.

[14] Grimes, R. W., Anderson, A. B., and Heuer, A. H. (1989). Predictions of cation distributions in AB2O4 spinels from normalized ion energies. *Journal of the American Chemical Society*, 111(1), 1-7.

[15] Goodenough, J. B., and Loeb, A. L. (1955). Theory of ionic ordering, crystal distortion, and magnetic exchange due to covalent forces in spinels. *Physical Review*, 98(2), 391.

[16] İnternet: URL: http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php, Son Erişim Tarihi: 23.03.2021.

[17] Ueda, N., Omata, T., Hikuma, N., Ueda, K., Mizoguchi, H., Hashimoto, T., and Kawazoe, H. (1992). New oxide phase with wide band gap and high electroconductivity, MgIn2O4. *Applied Physics Letters*, 61(16), 1954-1955.

[18] Koffyberg, F. P., and Benko, F. A. (1980). Cd2SnO4, CdIn2O4, and Cd2GeO4 as anodes for the photoelectrolysis of water. *Applied Physics Letters*, 37(3), 320-322.

[19] Dixit, H., Tandon, N., Cottenier, S., Saniz, R., Lamoen, D., Partoens, B., and Waroquier, M. (2011). Electronic structure and band gap of zinc spinel oxides beyond LDA: ZnAl2O4, ZnGa2O4 and ZnIn2O4. *New Journal of Physics*, 13(6), 063002.

[20] Mahmood, Q., Hassan, M., Algrafy, E., Haq, B. U., Kattan, N. A., Murtaza, G., and Laref, A. (2020). Theoretical investigations of optoelectronic and thermoelectric properties of the XIn2O4 (X= Mg, Zn, Cd) spinel oxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 144, 109481.

[21] Wang, Y., Chen, W. B., Liu, F. Y., Yang, D. W., Tian, Y., Ma, C. G., and Brik, M. G. (2019). High-throughput first-principles calculations as a powerful guiding tool for materials engineering: Case study of the AB2X4 (A= Be, Mg, Ca, Sr, ba; B= Al, Ga, in; X= O, S) spinel compounds. *Results in Physics*, 13, 102180.

[22] Boujnah, M., Dakir, O., Zaari, H., Benyoussef, A., and El Kenz, A. (2014). Optoelectronic response of spinels CdX2O4 with X=(Al, Ga, In) through the modified Becke–Johnson functional. *Journal of Applied Physics*, 116(12), 123703.

[23] Raj, A. M. E., Selvan, G., Ravidhas, C., Jayachandran, M., and Sanjeeviraja, C. (2008). Magnesium indium oxide (MgIn2O4) spinel thin films: Chemical spray pyrolysis (CSP) growth and materials characterizations. *Journal of Colloid and İnterface Science*, 328(2), 396-401.

[24] Dali, S. E., Jayachandran, M., and Chockalingam, M. J. (1999). New transparent electronic conductor, MgIn2O4 spinel. *Journal of Materials Science Letters*, 18(11), 915-917.

[25] Ko, D., Poeppelmeier, K. R., Kammler, D. R., Gonzalez, G. B., Mason, T. O., Williamson, D. L., and Coutts, T. J. (2002). Cation distribution of the transparent conductor and spinel oxide solution Cd1+ xIn2− xSnxO4. *Journal of Solid State Chemistry*, 163(1), 259-266.

[26] Kawazoe, H., and Ueda, K. (1999). Transparent conducting oxides based on the spinel structure. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(12), 3330-3336.

[27] Segev, D., and Wei, S. H. (2005). Structure-derived electronic and optical properties of transparent conducting oxides. *Physical Review B*, 71(12), 125129.

[28] Manzar, A., Murtaza, G., Khenata, R., Yousaf, M., and Muhammad, S. (2014). Electronic and optic properties of cubic spinel CdX2O4 (X= In, Ga, Al) through Modified Becke-Johnson Potential. *Chinese Physics Letters*, 31(6), 067401.

[29] Bouhemadou, A., Khenata, R., and Zerarga, F. (2007). Prediction study of structural and elastic properties under pressure effect of CdX2O4 (X= Al, Ga, In) spinel oxides. *Computational Materials Science*, 39(3), 709-712.

[30] Bouhemadou, A., Khenata, R., Rached, D., Zerarga, F., and Maamache, M. (2007). Structural, electronic and optical properties of spinel oxides: cadmium gallate and cadmium indate. *The European Physical Journal Applied Physics*, 38(3), 203-210.

[31] Babu, P. M., Rao, G. V., Reddy, P. S., and Uthanna, S. (2006). Structure, electrical and optical properties of dc magnetron sputtered cadmium indate films: Effect of substrate temperature. *Materials Letters*, 60(2), 274-279.

[32] Zerarga, F., Bouhemadou, A., Khenata, R., and Binomran, S. (2011). FP-LAPW study of the structural, elastic and thermodynamic properties of spinel oxides ZnX2O4 (X= Al, Ga, In). *Computational Materials Science*, 50(9), 2651-2657.

[33] Zerarga, F., Bouhemadou, A., Khenata, R., and Bin-Omran, S. (2011). Structural, electronic and optical properties of spinel oxides ZnAl2O4, ZnGa2O4 and ZnIn2O4. *Solid State Sciences*, 13(8), 1638-1648.

[34] Karazhanov, S. Z., and Ravindran, P. (2010). Ab initio study of double oxides ZnX2O4 (X= Al, Ga, In) having spinel structure. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(10), 3335-3341.

[35] Bouhemadou, A., Khenata, R., and Zerarga, F. (2007). Ab initio study of the structural and elastic properties of spinels MgX 2 O 4 (X= Al, Ga, In) under pressure. *The European Physical Journal B*, 56(1), 1-5.

[36] Wei, S. H., and Zhang, S. B. (2001). First-principles study of cation distribution in eighteen closed-shell A II B 2 III O 4 and A IV B 2 II O 4 spinel oxides. *Physical Review B*, 63(4), 045112.

[37] Schrödinger, E. (1926). Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen Der Physik*, 385(13), 437-490.

[38] Uğur, Ş. (2004). AIN (110) *yüzeyinin atomik yapısının ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyon teorisi ile incelenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 15-43.

[39] Born, M., and Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen Der Physik*, 389(20), 457-484.

[40] Hartree, D. R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1), 89-110.

[41] Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2), 126-148.

[42] Slater, J. C. (1930). Note on Hartree's method. *Physical Review*, 35(2), 210-211.

[43] Candan, A. (2016). *Kübik spinel yapıdaki bazı üçlü bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik, titreşim ve termodinamik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5-71.

[44] İyigör, A. (2016). *Dörtlü heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik, dinamik ve termodinamik özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 6-30.

[45] Hohenberg, P., and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B), B864.

[46] Kohn, W., and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133.

[47] Fermi, E. (1928). Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1-2), 73-79.

[48] Fermi, E. (1927). Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6(602-607), 32.

[49] Thomas, L. H. (1927, January). The calculation of atomic fields. *In Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. Cambridge University Press, 23(5), 542-548.

[50] Nazlı, S. (2016). *Kübik yapıdaki* Os_2YPb (Y=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) *heusler bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5-39.

[51] Kohn, W., and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133.

[52] Ceperley, D. M., and Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7), 566.

[53] Perdew, J. P., and Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10), 5048.

[54] Herman, F., Van Dyke, J. P., and Ortenburger, I. B. (1969). Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems. *Physical Review Letters*, 22(16), 807.

[55] Perdew, J. P., and Burke, K. (1996). Comparison shopping for a gradient-corrected density functional. *International Journal of Quantum Chemistry*, 57(3), 309-319.

[56] Svendsen, P. S., and von Barth, U. (1996). Gradient expansion of the exchange energy from second-order density response theory. *Physical Review B*, 54(24), 17402.

[57] Perdew, J. P., and Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244-13249.

[58] Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12), 8822-8824.

[59] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review* A, 38(6), 3098-3100.

[60] Perdew, J. P., Shevay, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., and Fiolhais, C. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(11), 6671-6687.

[61] Lee, C., Yang, W., and Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2), 785-789.

[62] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865-3868.

[63] Cohen, M. L., and Heine, V. (1970). The fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent application. In F. Seitz and D. Turnbull (Eds.), *Solid State Physics*. New York: Academic Press, 37-248.

[64] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., and Joannopoulos, A. J. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64(4), 1045.

[65] Yin, M. T., and Cohen, M. L. (1982). Theory of ab initio pseudopotential calculations. *Physical Review B*, 25(12), 7403–7412.

[66] Durlu, T. N. (1992). *Katıhal Fiziğine Giriş* (3. Baskı). Ankara: Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 1-65.

[67] Materials Design Kullanım Kılavuzu. (2012). *MedeA Manual v2.10*, 3-298.

[68] Kresse, G., and Hafner, J. (1994). Ab-initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47, 558-561.

[69] Zhang, G. M., and Hewson, A. C. (1996). Non-Fermi-liquid theory of a compactified Anderson single-impurity model. *Physical Review B*, 54, 1169-1186.

[70] Page, Y. L., and Saxe, P. (2002). Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress. *Physical Review B*, 65 (104104), 1-14.

[71] Parlinski, K., Lii Z. Q., and Kawazoe Y. (1997). First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO2. *Physical Review Lett*ers, 78, 4063-4066.

[72] Kresse, G., and Furthmuller, J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6, 15-50.

[73] Kresse, G., and Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59, 1758-1775.

[74] Kresse G., and Furthmuller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initiototalenergy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54, 11169-11186.

[75] Blöchl, P. E., Jepsen, O., and Andersen, O. K. (1994). Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 49(23), 16223.

[76] Methfessel, M., and Paxton, A. T. (1989). High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, 40(6), 3616.

[77] Şimşek, Ş. (2008). *AgNbO3 ve AgTaO3 kristallerinin elektronik band yapısı ve optik özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 15-38.

[78] Lucarini, V., Saarinen, J. J., Peiponen, K. E., and Vartiainen, E. M. (2005). *Kramers-Kronig relations in optical materials research* (Vol. 110). Springer Science & Business Media.

[79] Mehl, M. J. (1993). Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds, *Physical Review B*, 47(5), 2493.

[80] Wang, S. Q., and Ye, H. Q. (2003). First-principles study on elastic properties and phase stability of III-V compounds, *Physica Status Solidi B*, 240(1), 45-54.

[81] Voigt, W. (1928). *Lehrburch der Kristallphysik* (Second Edition). Berlin-Leipzig*:* Teubner Verlag, 954-964.

[82] Reuss, A. (1929). Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle. *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 9(1), 49-58.

[83] Hill, R. (1952). The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society: Section A*, 65(5), 349.

[84] Pugh, S. F. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367), 823-843.

[85] Johnston L., Keeler G., Rollins R., and Spicklemire S. (1996). *Solid State Physics Simulations: The Consortium for Upper-Level Physics Software*. New York: John Wiley and Sons, 45-59.

[86] Materials Design Kullanım Kılavuzu. (2012). *MedeA Manual v2.10*, 3-298.

[87] Parlinski, K. (1999, June). Calculation of phonon dispersion curves by the direct method. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 479, No. 1, pp. 121-126). American Institute of Physics.

[88] Bouhemadou, A., and Khenata, R. (2006). Pseudo-potential calculations of structural and elastic properties of spinel oxides ZnX2O4 (X= Al, Ga, In) under pressure effect. *Physics Letters A*, *360*(2), 339-343.

[89] Khan, M. (2017). *Structural, electronic and magnetic properties of spinel based transition metal oxides*. Doctoral thesis, Hazara University Department of Physics Pakistan.

[90] Martin, R. M. (2004). *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 152-157.

[91] Manzar, A., Murtaza, G., Khenata, R., and Muhammad, S. (2013). Electronic Band Profile and Optical Response of Spinel MgIn2O4 through Modified Becke-Johnson Potential. *Chinese Physics Letters*, *30*(6), 067401.

[92] Born, M., and Huang, K. (1954). *Dynamical Theory of Crystal Lattice*. Oxford: Clarendon Press, 140-153.

[93] Petit, A. T., and Dulong, P. L. (1819). Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur. *Annales de Chimie et de Physique*, 10, 395-413.

[94] İnternet: URL: http://phonondb.mtl.kyoto-u.ac.jp/ph20180417/d007/mp-7831.html?highlight=mgin2o4, Son Erişim Tarihi: 26.03.2021.

[95] İnternet: URL: http://phonondb.mtl.kyoto-u.ac.jp/ph20180417/d756/mp-756297.html?highlight=znin2o4, Son Erişim Tarihi: 26.03.2021.

[96] İnternet: URL: http://phonondb.mtl.kyoto-u.ac.jp/ph20180417/d019/mp-19803.html?highlight=cdin2o4, Son Erişim Tarihi: 26.03.2021.

[97] Wei, S. H. and Zunger, A. (1988). Role of metal d states in II-VI semiconductors. *Physical Review B*, 37(15), 8958.

[98] Sampath, S. K., Kanhere, D. G., and Pandey, R. (1999). Electronic structure of spinel oxides: zinc aluminate and zinc gallate. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(18), 3635.

[99] Yüzlü, S., and Uğur, Ş. (2021). *Structural, elastic, electronic and phonon properties of XIn2O4 (X = Mg, Zn, Cd) compounds: Density-functional theory LDA and GGA calculations*. International Gobeklitepe Applied Sciences Congress-II, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, Turkey.

GAZİ GELECEKTİR...