



**YARI İLETKEN CdX (X =S, Se, Te, O) BİLEŞİKLERİNİN YÜKSEK
BASINÇ ALTINDA YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Çağatay YAMÇIÇIER

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

NİSAN 2019

Çağatay YAMÇIÇIER tarafından hazırlanan “YARI İLETKEN CdX ($X = S, Se, Te, O$) BİLEŞİKLERİNİN YÜKSEK BASINÇ ALTINDA YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Fizik Ana Bilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Ziya MERDAN

Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.



Başkan: Prof. Dr. Gökay UĞUR

Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.



Üye: Prof. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK

Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.



Üye: Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK

Fizik Ana Bilim Dalı, Ahi Evran Üniversitesi

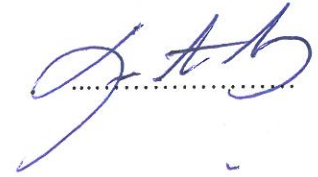
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.



Üye: Doç. Dr. Kutalmış GÜVEN

Fizik Ana Bilim Dalı, Kırıkkale Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.



Tez Savunma Tarihi: 12/04/2019

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

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

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

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

Çağatay YAMÇIÇIER

12/04/2019

YARI İLETKEN CdX (X = S, Se, Te, O) BİLEŞİKLERİNİN YÜKSEK BASINÇ ALTINDA YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Doktora Tezi)

Çağatay YAMÇIÇIER

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Nisan 2019

ÖZET

Bu çalışmada, CdX (X = S, Se, Te, O) bileşiklerinin kristal yapısı yüksek hidrostatik basınç altında genelleştirilmiş grandyant yaklaşımı (GGY) ile yoğunluk fonksiyonel teori (YFT) kullanarak çalışıldı. CdX bileşiklerinin yapısal faz geçişleri, basınç hacim ilişkileri ve elektronik yapıları *ab initio* program SIESTA kullanarak araştırıldı. Normal koşullarda CdX hegzagonal wurtzite tipi yapıda kristalleşir. GGY yöntemi kullanarak, CdS, CdTe ve CdO bileşikleri 10 GPa’ da ve CdSe bileşiği 5 GPa’da uzay grubu P6₃mc olan hegzagonal wurtzite tipi yapıdan uzay grubu Fm $\bar{3}$ m olan kübik NaCl tipi yapıya faz geçişi meydana geldi. CdS ve CdSe için sırasıyla 165 GPa ve 130 GPa ‘da NaCl tipi yapıdan uzay grubu Pmmn olan ortorombik yapıya faz geçişi elde edildi. CdTe için 140 GPa’ da diğer bir faz geçişi NaCl tipi yapıdan uzay grubu Cmmm olan ortorombik yapı elde edildi ve CdO için 90 GPa’ da NaCl tipi yapıdan uzay grubu Pm $\bar{3}$ m olan kübik CsCl tipi yapıya faz geçişi elde edildi. Bu faz geçişleri toplam enerji ve entalpi hesaplamaları kullanarak elde edildi. Ayrıca, wurtzite tipi CdX bileşiklerinin bant aralığı sırasıyla 2,28 eV, 1,74 eV, 2,10 eV ve 0,19 eV olarak bulundu. CdS ve CdSe’nin NaCl yapısı için sırasıyla 1,23 eV, 0,32 eV bulundu. Elde edilen sonuçlar mevcut deneysel ve teorik verilerle karşılaştırıldı.

Bilim Kodu : 20227

Anahtar Kelimeler : *ab initio* yöntem, yapısal faz geçişleri, yoğunluk fonksiyonel teori, bant yapısı

Sayfa Adedi : 106

Danışman : Prof. Dr. Ziya MERDAN

THE INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF
SEMICONDUCTOR CdX ($X = S, Se, Te, O$) COMPOUNDS UNDER HIGH PRESSURE

(Ph. D. Thesis)

Çağatay YAMÇIÇIER

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

April 2019

ABSTRACT

In this study, the crystal structure of the CdX ($X = S, Se, Te, O$) compounds are studied under high hydrostatic pressure using density functional theory with the generalized gradient approximation (GGY). Structural phase transitions, pressure – volume relationships and electronic structure in CdX compounds are investigated by using *ab initio* program SIESTA. CdX crystallizes in the hexagonal wurtzite type structure in ambient conditions. By using the GGY method, CdS, CdTe, CdO compounds undergo a phase transition from the hexagonal wurtzite type structure with space group $P6_3mc$ to cubic NaCl type structure with space group $Fm\bar{3}m$ at 10 GPa and CdSe compound at 5 GPa. For CdS and CdSe, another phase transition is obtained from NaCl type structure to orthorhombic structure with space group $Pmmn$ at 165 GPa and 130 GPa, respectively. For CdTe, another phase transition is obtained from NaCl type structure to orthorhombic structure with space group $Cmmm$ at 140 GPa and for CdO, another phase transition is obtained from NaCl type structure to CsCl type structure with space group $Pm\bar{3}m$ at 90 GPa. These phase transitions are obtained using the total energy and enthalpy calculations. In addition, wurtzite type CdX ($X = S, Se, Te, O$) compounds band gap were found to be 2,28 eV, 1,74 eV, 2,10 eV and 0,19 eV, respectively. CdS and CdSe band gaps were found for NaCl structure as 1,23 eV, 0,32 eV, respectively. The obtained results are compared with the available experimental and theoretical data.

Science Code : 20227

Key Words : *ab initio* method, structural phase transition, density functional theory, band structure

Page Number : 106

Supervisor : Prof. Dr. Ziya MERDAN

TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca beni yönlendiren yardımları ve desteğini esirgemeyen, karşılaştığım zorluklarda her zaman yanımda olan değerli hocam Prof. Dr. Ziya MERDAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışmaları öğrenmemde ve geliştirmemde eğitimim boyunca desteğini ve sabrını esirgemeyen sevgili abim ve hocam Dr. Öğretim Üyesi Cihan KÜRKÇÜ'ye ve ailesine çok teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca fikir alış verişinde bulunduğum arkadaşım Arş. Gör. Evren Görkem ÖZDEMİR'e teşekkür ederim.

Doktora eğitimim boyunca ailemi ve beni yalnız bırakmayan eşimin babası ve annesine teşekkürü borç bilirim.

Bütün eğitim hayatım boyunca her zaman yanımda olan maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili babam, annem ve kardeşime sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca maddi ve manevi desteğiyle her zaman yanımda olan sevgili eşim Sümeyra YAMÇIÇIER ve kızım Hayat Lina YAMÇIÇIER'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL BİLGİLER	5
2.1. Kristal Yapılar	5
2.2. Önemli Kristal Yapılar	7
2.2.1. Basit kübik yapı.....	7
2.2.2. Hacim merkezli kübik yapı	8
2.2.3. Yüzey merkezli kübik yapı	9
2.2.4. Hegzagonal sıkı paket yapı	10
2.2.5. Sodyum klorür (NaCl) yapı.....	11
2.2.6. Sezyum klorür (CsCl) yapı.....	12
2.2.7. Wurtzite yapı	13
2.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teori	14
2.4. n-Elektron Sistemi İçin Hamiltonyen	14
2.5. Born - Oppenheimer Yaklaşımı	15
2.6. Hartree - Fock Yaklaşımı.....	17
2.7. Hohenberg – Kohn Teoremi ve Kohn – Sham Denklemleri.....	19
2.8. Değiş Tokuş Korelasyon Enerjisi Yaklaşımı İçin Fonksiyoneller	21

	Sayfa
2.9. Pseudopotansiyel Metot	23
2.9.1. Norm koruyucu pseudopotansiyel yaklaşımı	25
2.10. Dalga Fonksiyonlarının Temsili	26
2.11. Kristallerin Denge Özellikleri	27
2.12. Kristal Yapı ve Faz Geçişlerinin Belirlenmesi	29
2.13. Elektronik Yapının Belirlenmesi	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1. SIESTA Metodu	31
3.2. Giriş Dosyası	32
3.2.1. Single (tek) zeta orbitalleri	33
3.2.1. Double (çift) zeta orbitalleri	33
3.3. KPLOT Programı	35
3.4. Crystallmaker Programı	36
3.5. Grace Programı	36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1. Giriş	37
4.2. CdS Bileşiğinin Yapısal Faz Geçişleri ve Elektronik Özellikleri	37
4.3. CdSe Bileşiğinin Yapısal Faz Geçişleri ve Elektronik Özellikleri	50
4.4. CdTe Bileşiğinin Yapısal Faz Geçişleri ve Elektronik Özellikleri	64
4.5. CdO Bileşiğinin Yapısal Faz Geçişleri ve Elektronik Özellikleri	78
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	93
KAYNAKLAR	95
ÖZGEÇMİŞ	103
DİZİN	106

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. CdS bileşiğinin wurtzite, NaCl ve Pmmn fazları için hesaplanan geçiş basıncı değerleri, örgü uzunlukları, hacim, bulk modülü ve türevi	39
Çizelge 4.2. CdS bileşiğinin 10 GPa ve 165 GPa’da elde edilen ara durumlarının örgü uzunlukları, minimizasyon adım sayısı, uzay grupları ve açı değerleri.....	41
Çizelge 4.3. CdSe bileşiğinin wurtzite, NaCl ve Pmmn fazları için hesaplanan geçiş basıncı değerleri, örgü uzunlukları, hacim, bulk modülü ve türevi	52
Çizelge 4.4. CdSe bileşiğinin 5 GPa ve 130 GPa’da elde edilen ara durumlarının örgü uzunlukları, minimizasyon adım sayısı, uzay grupları ve açı değerleri.....	54
Çizelge 4.5. CdTe bileşiğinin wurtzite, NaCl ve Cmmm fazları için hesaplanan geçiş basıncı değerleri, örgü uzunlukları, hacim, bulk modülü ve türevi	65
Çizelge 4.6. CdTe bileşiğinin 10 GPa ve 140 GPa’da elde edilen ara durumlarının örgü uzunlukları, minimizasyon adım sayısı, uzay grupları ve açı değerleri	67
Çizelge 4.7. CdO bileşiğinin wurtzite, NaCl ve CsCl fazları için hesaplanan geçiş basıncı değerleri, örgü uzunlukları, hacim, bulk modülü ve türevi	80
Çizelge 4.8. CdO bileşiğinin 10 GPa ve 90 GPa’da elde edilen ara durumlarının örgü uzunlukları, minimizasyon adım sayısı, uzay grupları ve açı değerleri.....	82

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Kristal yapı ve birim hücresi.....	5
Şekil 2.2. Kristal yapı sistemleri ve örgü parametreleri.....	6
Şekil 2.3. Basit kübik yapının birim hücresi.....	7
Şekil 2.4. Hacim merkezli kübik yapının birim hücresi	8
Şekil 2.5. Yüzey merkezli kübik yapının birim hücresi.....	9
Şekil 2.6. Hegzagonal sıkı paket yapının birim hücresi.....	10
Şekil 2.7. NaCl yapının birim hücresi.....	11
Şekil 2.8. CsCl yapının birim hücresi	12
Şekil 2.9. Wurtzite yapının birim hücresi	13
Şekil 2.10. (a) Hegzagonal yapının (b) kübik yapının brillouin bölgesi k noktaları ve yolları	30
Şekil 4.1. Wurtzite CdS bileşiğin birim hücresi	37
Şekil 4.2. CdS bileşiğinin elde edilen fazlarının görüntüsü.....	38
Şekil 4.3. CdS bileşiğinin 10 GPa’da elde edilen ara durumların görüntüsü	40
Şekil 4.4. CdS bileşiğinin 165 GPa’da elde edilen ara durumların görüntüsü	40
Şekil 4.5. (a) 10 GPa’da örgü uzunlukları ve açıların minimizasyon adımına göre değişimi (b) 165 GPa’da örgü uzunlukları ve açıların minimizasyon adımına göre değişimi.....	42
Şekil 4.6. CdS bileşiğinin fazlarının atom başına enerji – hacim eğrileri.....	43
Şekil 4.7. 10 GPa’da CdS bileşiğinin hesaplanan basınca bağlı entalpi değişim eğrisi..	43
Şekil 4.8. 165 GPa’da CdS bileşiğinin hesaplanan basınca bağlı entalpi değişim eğrisi	44
Şekil 4.9. CdS bileşiğinin basıncın etkisiyle hacmin değişim eğrisi	44
Şekil 4.10. CdS bileşiğinin basınç ile örgü uzunluklarının değişim grafiği	45
Şekil 4.11. CdS bileşiğinin wurtzite yapısının bant grafiği	46

Şekil	Sayfa
Şekil 4.12. CdS bileşiğinin wurtzite yapısı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği	47
Şekil 4.13. CdS bileşiğinin NaCl yapısının bant grafiği	47
Şekil 4.14. CdS bileşiğinin NaCl yapısı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği	48
Şekil 4.15. CdS bileşiğinin Pmmn yapısının bant grafiği	49
Şekil 4.16. CdS bileşiğinin Pmmn yapısı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği	49
Şekil 4.17. CdSe bileşiğinin birim hücresi	50
Şekil 4.18. CdSe bileşiğinin yapılarının görüntüsü	51
Şekil 4.19. CdSe bileşiğinin 5 GPa’da elde edilen ara durumları	53
Şekil 4.20. CdSe bileşiğinin 130 GPa’da elde edilen ara durumları	53
Şekil 4.21. (a) 5 GPa’da örgü uzunlukları ve açılarının minimizasyon adımına göre değişimi (b) 165 GPa’da örgü uzunlukları ve açılarının minimizasyon adımına göre değişimi	55
Şekil 4.22. CdSe bileşiğinin fazlarının atom başına enerji – hacim eğrileri	56
Şekil 4.23. 5 GPa’da CdSe bileşiğinin hesaplanan basınca bağlı entalpi değişim eğrisi	56
Şekil 4.24. 130 GPa’da CdSe bileşiğinin hesaplanan basınca bağlı entalpi değişim eğrisi	57
Şekil 4.25. CdSe basıncın etkisiyle hacmin değişim eğrisi	58
Şekil 4.26. CdSe basınç ile örgü uzunluklarının değişim grafiği	59
Şekil 4.27. CdSe bileşiğinin wurtzite yapısının bant grafiği	60
Şekil 4.28. CdSe bileşiğinin wurtzite yapısı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği	47
Şekil 4.29. CdSe bileşiğinin NaCl yapısının bant grafiği	61
Şekil 4.30. CdSe bileşiğinin NaCl yapısı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği	62
Şekil 4.31. CdSe bileşiğinin Pmmn yapısının bant grafiği	63

Şekil	Sayfa
Şekil 4.32. CdSe bileşiğinin Pmmn yapısı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği	63
Şekil 4.33. CdTe bileşiğinin birim hücresi	64
Şekil 4.34. CdTe bileşiğinin yapılarının görüntüsü	65
Şekil 4.35. CdTe bileşiğinin 10 GPa'da elde edilen ara durumları	66
Şekil 4.36. CdTe bileşiğinin 140 GPa'da elde edilen ara durumları	67
Şekil 4.37. (a) 10 GPa'da örgü uzunlukları ve açıların minimizasyon adımına göre değişimi (b) 140 GPa'da örgü uzunlukları ve açıların minimizasyon adımına göre değişimi.....	69
Şekil 4.38. CdTe bileşiğinin fazlarının atom başına enerji – hacim eğrileri.....	70
Şekil 4.39. 10 GPa'da CdTe bileşiğinin hesaplanan basınca bağlı entalpi değişim eğrisi.....	70
Şekil 4.40. 140 GPa'da CdTe bileşiğinin hesaplanan basınca bağlı entalpi değişim eğrisi.....	71
Şekil 4.41. CdTe bileşiğinin basıncın etkisiyle hacmin değişim eğrisi	72
Şekil 4.42. CdTe bileşiğinin basınç ile örgü uzunluklarının değişim grafiği	73
Şekil 4.43. CdTe bileşiğinin wurtzite yapısının bant grafiği	74
Şekil 4.44. CdTe bileşiğinin wurtzite yapısı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği	75
Şekil 4.45. CdTe bileşiğinin NaCl yapısının bant grafiği.....	75
Şekil 4.46. CdTe bileşiğinin NaCl yapısı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği.....	76
Şekil 4.47. CdTe bileşiğinin Cmmm yapısının bant grafiği	77
Şekil 4.48. CdTe bileşiğinin Cmmm yapısı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği.....	77
Şekil 4.49. CdO bileşiğinin birim hücresi.....	78
Şekil 4.50. CdO bileşiğinin yapılarının görüntüsü.....	79
Şekil 4.51. CdO bileşiğinin 10 GPa'da elde edilen ara durumları.....	81

Şekil	Sayfa
Şekil 4.52. CdO bileşiğinin 90 GPa’da elde edilen ara durumlar	81
Şekil 4.53. (a) 10 GPa’da örgü uzunlukları ve açıların minimizasyon adımına göre değişimi (b) 90 GPa’da örgü uzunlukları ve açıların minimizasyon adımına göre değişimi	83
Şekil 4.54. CdO bileşiğinin fazlarının atom başına enerji – hacim eğrileri	84
Şekil 4.55. 10 GPa’da CdO bileşiğinin hesaplanan basınca bağlı entalpi değişim eğrisi	84
Şekil 4.56. 90 GPa’da CdO bileşiğinin hesaplanan basınca bağlı entalpi değişim eğrisi	85
Şekil 4.57. CdO bileşiğinin basıncın etkisiyle hacmin değişim eğrisi	86
Şekil 4.58. CdO bileşiğinin basınç ile örgü uzunluklarının değişim grafiği	87
Şekil 4.59. CdO bileşiğinin wurtzite yapısının bant grafiği	88
Şekil 4.60. CdO bileşiğinin wurtzite yapısı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği	89
Şekil 4.61. CdO bileşiğinin NaCl yapısının bant grafiği	89
Şekil 4.62. CdO bileşiğinin NaCl yapısı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği	90
Şekil 4.63. CdO bileşiğinin CsCl yapısının bant grafiği	91
Şekil 4.64. CdO bileşiğinin CsCl yapısı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği	91

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

$\text{\AA}$	Angstrom
$\text{\AA}^3$	Angstrom küp
B_0	Bulk modülü
eV	Elektron volt
GPa	Gigapascal
Pa	Pascal
P_t	Geçiş basıncı

Kısaltmalar

Açıklamalar

BLYP	Becke – Lee – Yang - Parr
Cd	Kadmiyum
CdO	Kadmiyum oksit
CdS	Kadmiyum sülfür
CdSe	Kadmiyum selenid
CdTe	Kadmiyum tellür
CG	Conjugate gradients
CsCl	Sezyum klorür
DOS	Durum yoğunluğu
GGY	Genelleştirilmiş grandyant yaklaşımı
HF	Hatree-Fock
LDA	Yerel yoğunluk yaklaşımı
NaCl	Sodyum klorür
MP	Monkhorst Pack
PBE	Perdew – Burke - Ernzerhof
YFT	Yoğunluk fonksiyonel teori

1. GİRİŞ

Son yıllarda araştırmacılar tarafından hem deneysel hem de teorik olarak basınç kaynaklı faz geçişlerinin incelenmesi hızla gelişen bir alan haline gelmiştir. Deneysel metotlar ya da daha gelişmiş veri analiz yöntemleri birçok beklenmedik ve yeni yüksek basınç fazlarının varlığını ortaya koymuştur. Aynı zamanda teorik olarak çalışmalar yapabilmek için birçok hazır paket programlar geliştirilmiş ve ilk prensipler metodundaki hesapların doğruluğu ve verimliliğindeki benzersiz gelişmeler, yüksek basınç altındaki malzemelerin enerji ve yapısal sistematığı ile ilgili detaylı çalışmalara olanak sağlamıştır. Temel olarak yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) temelli olan ilk prensip hesaplamaları, bu çalışmaları deneysel çalışmalara tamamlayıcı kılan özelliklere sahiptir.

Bu metot, yaklaşımlar üzerine kurulu olan ve bir takım sınırlamalara sahiptir, ancak deneysel verilerden elde edilemeyen birçok bilgi verir. Sistemin fiziksel ve kimyasal bileşimi üzerinde kesin bir kontrole sahiptir. Ayrıca yüksek basınç çalışmaları teorik metotlarla yapmak deneysel metotlara göre çok kolaydır. Bu nedenle yeni yüksek basınç fazlarını öngörmek için bu metotlar kullanılabilir.

Kristal örgünün kararlılığı, belirli bir kristal için eş zamanlı olarak yerine getirilmesi gereken üç kararlılık koşulu ile belirlenir. İlk olarak, kristal yapı kuvvetlerden arınmış olmalıdır, ikinci olarak, kristal yapı sıkıştırma (genişleme) veya kesme gibi makroskobik yer değişimlerine karşı kararlı değildir, üçüncü olarak, kristal yapı herhangi bir küçük yer değiştirmeye karşı kararlı olmalıdır. Üçüncü koşul tüm fonon frekanslarının gerçek değerlere sahip olduğunun ifadesine eş değerdir [1].

Yapısal faz geçişlerinin yumuşak mod teorisi, belirli bir fonon kipinin frekansının bir dış parametreyi (sıcaklık, basınç, elektrik veya manyetik alan, vb.) değiştirerek sıfıra yaklaşmakta olduğu fikrine dayanmaktadır. Bu kristal kararsızlığına yol açar ve yeni daha kararlı bir kristal yapıyla sonuçlanır. Yüksek basınç fazlarının nispi kararlı hesaplamalarına yönelik standart yöntem, genellikle, farklı fazlar için basıncın bir fonksiyonu olarak toplam enerjinin incelenmesine dayanır.

Bu tür metotlar kullanılarak incelenen kristal yapıların nispi kararlılığını belirlemek her zaman kolay değildir. Aynı şekilde belirli durumlarda geçiş basınçlarının elde edilmesi de çok zordur.

IIB-VIA grubu yarı iletkenler son yıllarda güneş pili hücrelerinde, ışık emen diyotlarda alan etkili transistörler, kızıl ötesi malzemeler, sensörler ve enerji depolama malzemeleri gibi birçok teknolojik alanda, bant aralığı ve geniş bir kullanım alanına sahip olduklarından araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmektedir. Bu çalışmamızda IIB – VIA grubu yarı iletken malzemelerinden CdX ($X = S, Se, Te, O$) bileşiklerinin yüksek basıncın etkisiyle yapısal ve elektronik özelliklerindeki değişimler incelendi.

CdX malzemeleri normal koşullar altında üç faza sahiptirler. Birincisi hegzagonal wurtzite tipi uzay grubu $P6_3mc$ (No: 186) , ikincisi kübik zincblende (ZB) tipi uzay grubu $F\bar{4}3m$ (No:216) ve üçüncüsü kübik sodyum klorür (NaCl) tipi uzay grubu $Fm\bar{3}m$ (No:225) olan yapılardır. Bu çalışmada CdX bileşiklerinin hegzagonal wurtzite tipi yapıları yüksek basınç altında incelenmiştir.

Wurtzite tipi CdX bileşiklerinin birim hücresinde iki adet Cd atomu ve iki adet X atomu bulunmaktadır. Cd atomları $(1/3, 2/3, 0)$, $(2/3, 1/3, 1/2)$ konumlarına ve X atomları $(1/3, 2/3, z)$, $(2/3, 1/3, z)$ konumlarına yerleşmiştir. Hegzagonal wurtzite tipi yapıdaki CdX bileşikleri bant aralığına sahip yarı iletken malzemeler olduğu için yıllardır bu malzemeler hem deneysel hem de teorik olarak çalışılmıştır. [2-13]

Li ve arkadaşları [5] yaptıkları çalışmada CdS için wurtzite tipi yapıdan NaCl tipi yapıya 3 GPa ‘da ve NaCl tipi yapıdan ortorombik Pmmn yapıya 52 GPa‘da faz geçişleri meydana geldiğini elde etmişlerdir. Mostafa [14] yaptığı çalışmada CdO’nun wurtzite tipi yapısından NaCl tipi yapısına 3,7 GPa ‘da ve NaCl tipi yapısından kübik CsCl tipi yapısına 51,5 GPa ‘da faz geçişlerinin meydana geldiğini öngörmüştür. Ayrıca Mostafa CdO için bant aralığını wurtzite tipi yapısı için 0,13684 eV, NaCl yapı için -0,50047 eV ve CsCl tipi yapısı için -1,03891 eV bulmuştur. Li ve arkadaşları [15] CdSe için yapmış oldukları çalışmada wurtzite tipi yapıdan NaCl tipi yapıya geçiş basıncını GGY için 3,7 GPa ve LDA için 2,1 GPa, NaCl tipi yapıdan ortorombik Pnma yapıya GGY için 32 GPa ve LDA için 27 GPa bulmuşlardır.

CdS ve CdSe üzerine literatürde yaygın şekilde çalışma olmasına rağmen CdTe ve CdO için yapmış olduğumuz literatür taramasında CdTe ve CdO'nun wurtzite tipi yapısı için faz geçiş mekanizması açıklayıcı çalışmalar tespit edilememiştir. Bu yüzden bu çalışmadaki bileşikler kaynak bir çalışma olacaktır. Bu tez çalışmasının 2. Bölümünde, çalışmanın temelini oluşturan bilgiler açıklandı. 3. Bölümde hesaplamalar için kullandığımız materyal ve yöntemlerden bahsedildi. 4. Bölümde ise çalışmadan elde edilen bulgular tartışıldı. 5. bölümde ise elde edilen sonuçlar yorumlandı.



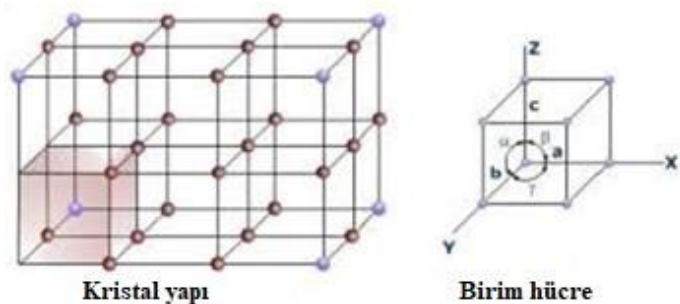
2. TEMEL BİLGİLER

Malzemelerin birçok özelliği kristal yapılarına bağlı olduğu için, kristal yapısı malzeme bilimi ve mühendisliğinin en önemli yönlerinden biridir. X-ışını kırınımı (XRD), Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) gibi birçok malzeme karakterizasyon tekniğinin temel prensipleri kristalografiye dayanmaktadır. Bu nedenle, kristal yapıların temellerini anlamak büyük önem taşımaktadır. Kristaller, farklı düzenlerdeki atomların bir araya gelmesiyle meydana gelirler. Atomların farklı yapılarda ve düzenlerde birbirine bağlanmalarına göre metal, seramik, polimer veya yarı iletken olarak sınıflandırılırlar. Atomik yapının özelliklerine bağlı olarak malzemelerin elektrik, mekanik, ısı, yalıtkanlık, manyetik davranış ve optik özellikleri de belirlenirler. Atomların dizilimlerine bağlı olarak, malzemelerin özellikleri ve mikro yapıları değişmektedir. Atomların düzenine göre amorf, moleküler ve kristal yapı olmak üzere üç grupta incelenirler [16]. Bu çalışmada kristal yapılar üzerine araştırmalar gerçekleştirildi.

2.1. Kristal Yapılar

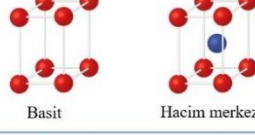
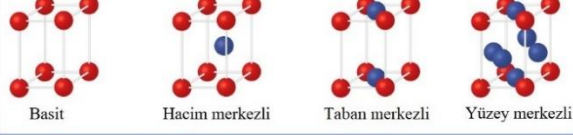
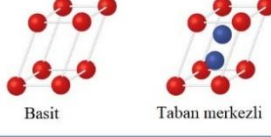
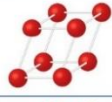
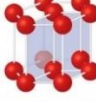
Kristal yapı; atomların üç boyutlu olarak belirli bir geometrik düzene göre dizilimleridir. Tüm metaller, birçok seramik malzemeler ve bir kısım polimerler kristal yapıya sahiptirler. Bu bölümde atomların düzenli bir şekilde dizilerek oluşturduğu kristal yapıları ve kristal yapı çeşitleri hakkında bilgiler verilecektir.

Bir kristal yapının hacimsel olarak tekrarlanan en küçük birimine birim hücre denir. Birim hücrelerinin bir araya gelmesiyle kristal yapı oluşur. Birim hücre kristal yapının tüm geometrik özelliklerini taşıdığından dolayı, eğer birim hücrenin yapı düzenini bilirsek, kristal yapının da yapı düzenini tayin edebiliriz [16]. Şekil 2.1’de kristal yapı ve birim hücresi gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Kristal yapı ve birim hücresi

Atomların kristal yapı içerisinde bulunduğu yerlere örgü noktaları denir. Atomlar birim hücrenin köşelerinde, merkezinde, her bir yüzeyinde veya yüzey kenarlarında bulunabilirler. Bu yüzden atomların bulundukları bu yerler örgü noktaları olarak adlandırılırlar. Kristal yapıda bulunan bir atoma en yakın olan atomların sayısına koordinasyon sayısı denir. Birim hücrenin geometrisi, iki farklı parametreden belirlenir. Birincisi x, y, z eksenleri veya birim hücre kenarları arasındaki α , β , γ açılarıdır. İkincisi ise birim hücre kenarlarının uzunluğudur. Birim hücrenin şeklini ve boyutunu gösteren bu parametrelere örgü parametreleri denir. Şekil 2.1’de birim hücrenin örgü parametreleri gösterilmektedir. Örgü parametrelerinin farklı şekilde değişimleriyle farklı geometrik şekillere sahip kristal sistemleri mevcuttur. Kübik, hegzagonal, tetragonal, rombohedral, ortorombik, monoklinik ve triklinik olmak üzere yedi adet kristal sistemi ve bu yedi kristal sisteme ait toplam 14 farklı kristal yapı geometrisi bulunmaktadır [16]. Şekil 2.2’de kristal yapı sistemleri ve örgü parametreleri gösterildi.

Sistem / Eksen / Açı	Birim Hücre
Kübik $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 Basit Yüzey merkezli Hacim merkezli
Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 Basit Hacim merkezli
Ortorombik $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 Basit Hacim merkezli Taban merkezli Yüzey merkezli
Monoklinik $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	 Basit Taban merkezli
Triklinik $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	
Hegzagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	
Rombohedral $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	

Şekil 2.2. Kristal yapı sistemleri ve örgü parametreleri

2.2. Önemli Kristal Yapılar

2.2.1. Basit kübik yapı

Basit kübik yapıda atomlar küpün her bir köşesine yerleşir. Dolayısıyla her köşede bir atom bulunursa, birim hücrede toplam sekiz atom vardır. Basit kübik yapıda birim hücredeki tüm kenarların uzunluğu birbirine eşittir. Eksenleri arasındaki açı 90^0 dir. Basit kübik yapının koordinasyon sayısı 6 dır. Kararsız bir atom dizilişine sahip olduğu için doğada bu yapıya sahip maddeye çok nadir rastlanır. Örnek olarak basit kübik kristal yapısına sahip, katı haldeki Polonyum elementi verilebilir [16]. Şekil 2.3’de basit kübik yapının birim hücresi gösterildi.

Strukturbericht ismi : A_h

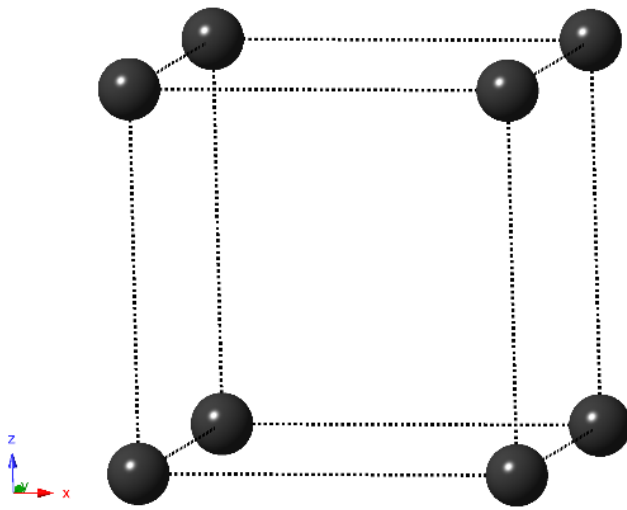
Uzay grubu : $Pm\bar{3}m$

Pearson sembolü : $cP1$

Kenar uzunluğu : $a = b = c$

Eksenler arası açılar : $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$

Atom konumları : 0.0000 0.0000 0.0000



Şekil 2.3. Basit kübik yapının birim hücresi

2.2.2. Hacim merkezli kübik yapı

Hacim merkezli kübik yapıda, küpün her bir köşesinde birer atom ve küpün merkezinde de bir tane atom yerleşmiştir. Hacim merkezli kübik yapıda da birim hücrenin kenar uzunlukları birbirine eşit ve eksenleri arasındaki bütün açılar 90^0 dir. Krom, Tantalyum ve tungsten hacim merkezli kübik yapıya sahip metallere aittir. Hacim merkezli kübik yapıda köşelerden bir adet atom ve merkezden bir adet atom olmak üzere hacim merkezli kübikte toplam iki adet atom bulunmaktadır. Hacim merkezli kübik yapının koordinasyon sayısı 8 dir [16]. Şekil 2.4’de hacim merkezli kübik yapının birim hücresi gösterildi.

Strukturbericht ismi : A2

Uzay grubu : $Im\bar{3}m$

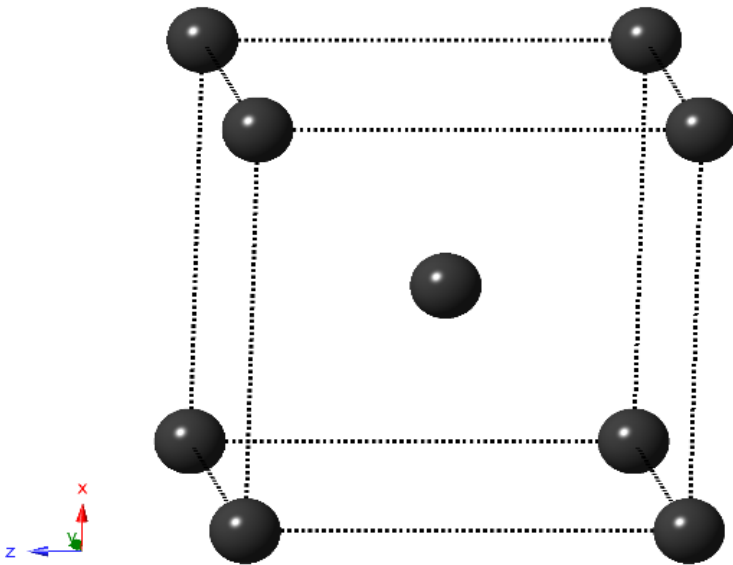
Pearson sembolü : cI2

Kenar uzunluğu : $a = b = c$

Eksenler arası açılar : $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$

Atom konumları : 0.0000 0.0000 0.0000

0.5000 0.5000 0.5000



Şekil 2.4. Hacim merkezli kübik yapının birim hücresi

2.2.3. Yüzey merkezli kübik yapı

Metallerin birçoğunda bulunan yüzey merkezli kübik yapının birim hücresi de kübik geometriye sahiptir. Birim hücrenin her köşesinde ve her bir küp yüzeyinin merkezine birer atom yerleşmiştir. Yüzey merkezli kübik yapıda, kübik yapıya sahip olduğundan dolayı kenar uzunlukları birbirine eşit ve eksenleri arasındaki açı 90^0 dir. Yüzey merkezli kübik yapının köşelerinden 1 adet atom ve yüzeyden gelen 3 adet atom ile yüzey merkezli kübik yapının birim hücresinde toplam 4 adet atom bulunmaktadır. Yüzey merkezli kübik yapının koordinasyon sayısı 12 dir [16]. Şekil 2.5’de yüzey merkezli kübik yapının birim hücresi gösterildi.

Strukturbericht ismi: : A1

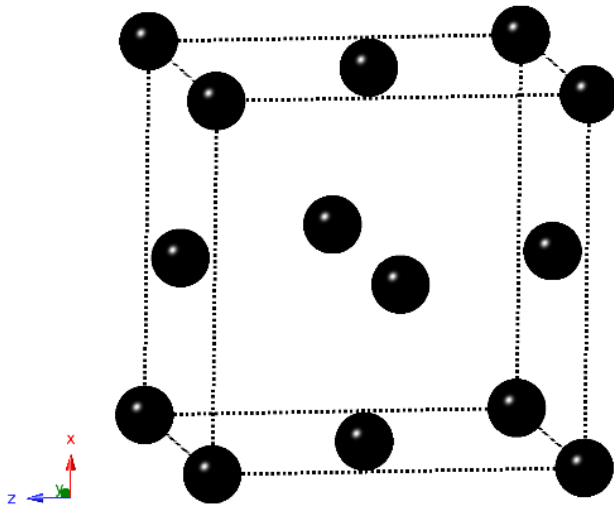
Uzay grubu : $Fm\bar{3}m$

Pearson sembolü : cF4

Kenar uzunluğu : $a = b = c$

Eksenler arası açılar : $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$

Atom konumları : 0.0000 0.0000 0.0000
 0.0000 0.5000 0.5000
 0.5000 0.5000 0.0000
 0.5000 0.0000 0.5000



Şekil 2.5. Yüzey merkezli kübik yapının birim hücresi

2.2.4. Hegzagonal sıkı paket yapı

Metallerde sık olarak bulunan diğer bir yapı hegzagonal sıkı paket yapısıdır. Bu yapıda kenar uzunlukları ve açılar arasında farklılık vardır. Kenar uzunluklarından a, b birbirlerine eşit ve c uzunluğu bunlardan farklıdır. Açılar ise $\alpha = \beta = 90^\circ$ ve $\gamma = 120^\circ$ dir. Bu yapının birim hücresinde toplam 6 adet atom bulunmaktadır. Titanyum, magnezyum, çinko, berilyum, kobalt ve zirkonyum hegzagonal sıkı paket yapısına sahip metallere aittir. Hegzagonal sıkı paket yapının koordinasyon sayısı 12 dir [16]. Şekil 2.6'da hegzagonal sıkı paket yapının birim hücresi gösterildi.

Strukturbericht ismi : A3

Uzay grubu : $P6_3/mmc$

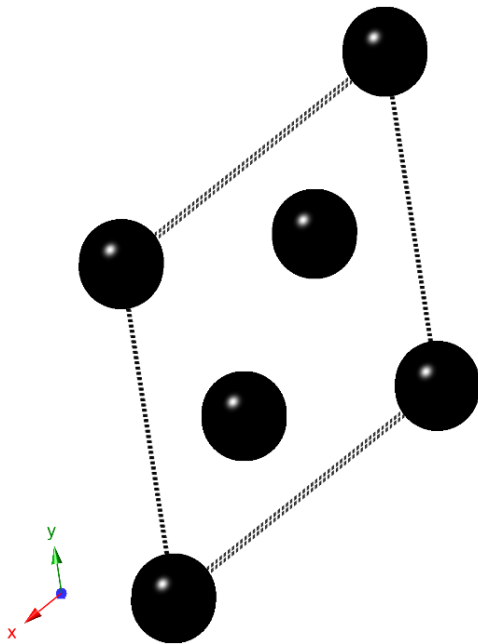
Pearson sembolü : hP2

Kenar uzunluğu : $a = b \neq c$

Eksenler arası açılar : $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

Atom konumları : 0.0000 0.0000 0.0000

0.3333 0.6667 0.5000



Şekil 2.6. Hegzagonal sıkı paket yapının birim hücresi

2.2.4. Sodyum klorür (NaCl) yapı

NaCl veya rocksalt (kaya tuzu) yapısı olarak bilinir ve en yaygın kübik yapılardan biridir. Bu yapının atomları 4(a) (0, 0, 0) ve 4(b) $(0, 0, \frac{1}{2})$ konumlarına yerleşmiştir. İki tane yüzey merkezli kübik yapının birbirine geçmesiyle oluşur. Yapı başlangıçta değişmez merkezli centosimetrik ve genellikle katyonun anyondan biraz küçük olması durumunda tercih edilir (katyon / anyon yarıçapı oranı 0.414 ile 0.732 arasındadır). Her bir atom 6 koordinasyon sayısına sahiptir [17, 18]. Şekil 2.7’de NaCl yapının birim hücresi gösterildi.

Strukturbericht ismi : B1

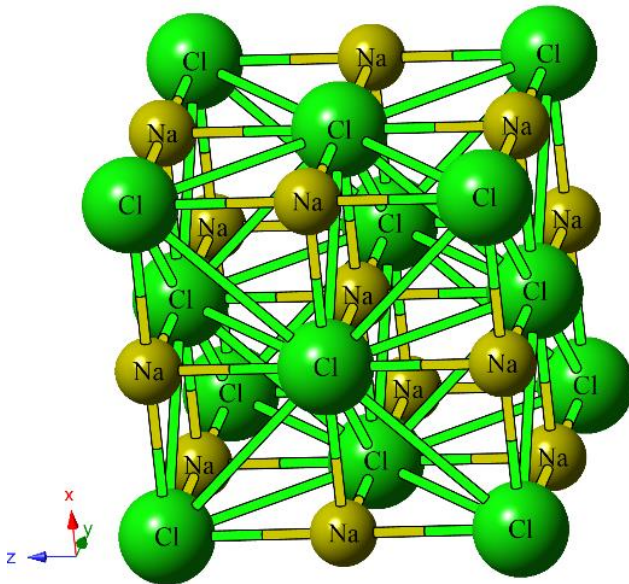
Uzay grubu : $Fm\bar{3}m - 225$

Pearson sembolü : cF8

Kenar uzunluğu : $a = b = c$

Eksenler arası açılar : $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Atom konumları : Na 0.0000 0.0000 0.5000 Na 0.0000 0.5000 0.0000
 Na 0.5000 0.5000 0.5000 Na 0.5000 0.0000 0.0000
 Cl 0.0000 0.0000 0.0000 Cl 0.0000 0.5000 0.5000
 Cl 0.5000 0.5000 0.0000 Cl 0.5000 0.0000 0.5000



Şekil 2.7. NaCl yapının birim hücresi

2.2.5. Sezyum klorür (CsCl) yapı

CsCl kübik yapının yaygın olarak kullanılan diğer bir türüdür. Bazı alkali halojenlerde görülmesine rağmen bu yapı genellikle yüksek basınç fazlarıyla oluşmaktadır. Ayrıca, bu yapı, iki elementin iyonlarının yaklaşık olarak aynı boyutta olduğu ikili bileşiklerde tercih edilir. CsCl yapısının birim hücresi, iki farklı atom türüne sahip olan, hacim merkezli kübik yapısını oluşturan, birbirine geçen iki basit kübik yapıya dayanmaktadır. Bu yapıda Cs atomları 1(a) (0, 0, 0) konumlarına Cl atomları ise 1(b) ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) konumuna yerleşmiştir. Başlangıçta değişmez merkezlidir. Her atom 8 komşu atoma sahiptir [14, 18].

Strukturbericht ismi : B2

Uzay grubu : $Pm\bar{3}m$ - 221

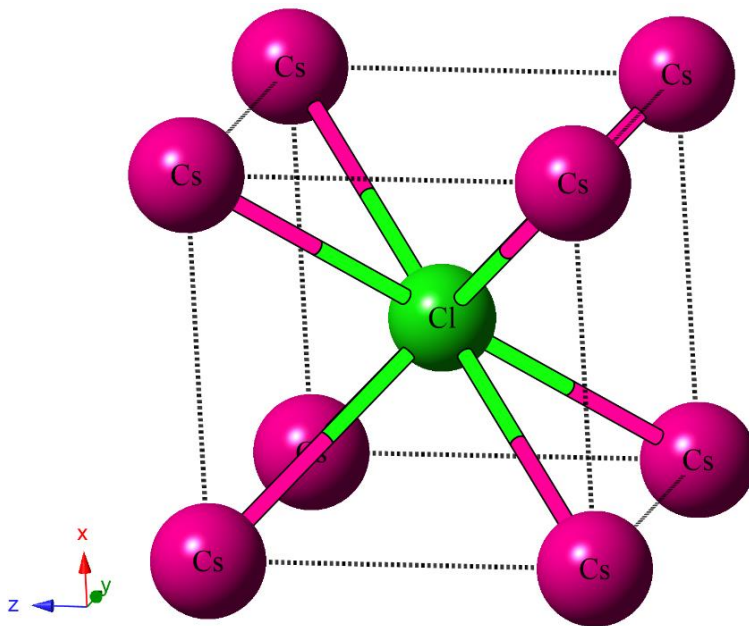
Pearson sembolü : cP2

Kenar uzunluğu : $a = b = c$

Eksenler arası açılar : $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Atom konumları : Cs 0.0000 0.0000 0.0000

Cl 0.5000 0.5000 0.5000



Şekil 2.8. CsCl yapının birim hücresi

2.2.6. Wurtzite yapı

Wurtzite yapısı aynı zamanda hegzagonal ZnS yapısı olarak adlandırılır ve AgI, InN, ZnO, ZnS, CdS, CdSe, a-SiC, GaN ve AlN gibi çeşitli ikili bileşikler tarafından ortam koşullarında kabul edilir. Wurtzite yapıda Zn atomu 2(b) $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$ konumuna ve S atomu 2(b) $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u)$ konumuna yerleşmiştir. Burada u ideal olarak $\frac{3}{8}$, değerine eşittir. Ayrıca, centrosymmetric olmayan bir yapıdır. Bu değişmez simetrisinin olmaması genellikle piezoelektrik ve piroelektrik gibi özellikleri ifade eder. Eğer iki atomik tür aynı ise, altıgen elmas yapı (lonsdaleit) oluşur [14, 18]. Şekil 2.9’da wurtzite yapının birim hücresi gösterildi.

Strukturbericht ismi : B4

Uzay grubu : P6₃mc - 186

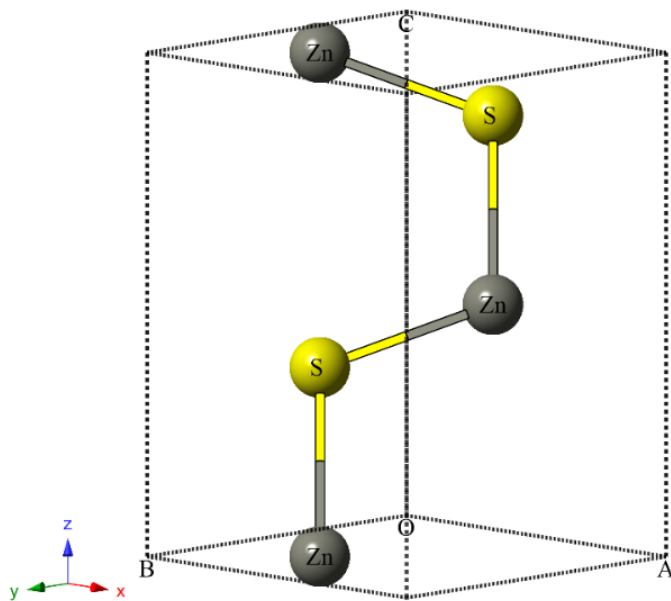
Pearson sembolü : hP4

Kenar uzunluğu : $a = b \neq c$

Eksenler arası açılar : $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

Atom konumları : Zn 0.3333 0.6667 0.0000

S 0.3333 0.6667 0.3750



Şekil 2.9. Wurtzite yapının birim hücresi

2.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teori

Schrödinger dalga denklemi, $E\psi = \hat{H}\psi$, fiziğin gerçek kökenine dayanan kuşkusuz muazzam bir denklemdir. Maalesef bu muazzam denklem çok cisim kuantum etkisinin temelindeki zorluklardan dolayı sadece basit sistemler için pratikte yararlıdır. Genellikle bilim insanların sık sık söyledikleri ilk prensip hesaplamaları için sadece atom numarasının yeterli olduğudur. Bu temelde doğrudur, fakat gerçekte ifade edildiği kadar basit değildir. Bunun nedeni dalga denkleminin n elektronların $3n$ koordinatlarına bağlı olan kısmi diferansiyel bir denklem olmasıdır. Böyle bir hesaplamanın nasıl yapılacağını bilseydik bile, böyle büyük bir işlemin üstesinden gelebilecek bir bilgisayar mevcut değildir ve gelecekte de bilgisayarlar ne kadar hızlı olursa olsun bu doğru olacaktır.

Slater determinantı dalga fonksiyonu ve ortalama alan yaklaşımı için tanıtılarak, Hartree – Fock (HF) metodu, parametresiz yapıyı sürdürerek hesaplamaları kolaylaştırır. Ancak pratik uygulamalarda hala onlarca atomlu küçük sistemlerle sınırlıdır. En sonunda Hohenberg ve Kohn 1964 yılında elektron yoğunluğu ve enerji fonksiyonlarına ilişkin iki fonksiyon sundular ve Kohn ve Sham 1965 yılında yoğunluk fonksiyonel teorisi denilen olağanüstü bir düzeni ortaya attı [19].

2.4. n-Elektron Sistemi İçin Hamiltonyen

Gerçek bir sistem için ab-initio hesaplamaları yapmanın temelini, rölativistik olmayan zamandan bağımsız Schrödinger denklemi sağlar.

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (2.1)$$

Bu denklem, Hamiltonyen operatörü $\hat{H}$ için, sistemin toplam enerjisini tanımlayan $E = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle$ öz değeri ve fiziksel sistemin n -parçacıklı dalga fonksiyonu olarak adlandırılan (normalize) öz fonksiyonu ψ için bir diferansiyel denklemdir. $|\psi|^2$ olasılık yoğunluğunu karakterize eder. Hamiltonyenin tam formunu Eş. 2.2'deki gibi ifade edebiliriz.

$$\hat{H} = T_e + T_N + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \quad (2.2)$$

Buradaki toplamda, T_e , elektronun kinetik enerjisini, T_N , çekirdeğin kinetik enerjisi, V_{eN} , çekirdek ile elektronun arasındaki cloumb etkileşimini, V_{ee} , elektronlar arasındaki itmeyi ve

V_{NN} , çekirdekler arasındaki itmedir. N çekirdekli ve n elektronlu bir sistemin Hamiltonyenini daha açık biçimde ifade edersek;

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \\ & - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Eş. 2.3’de, M_A , A çekirdeğinin kütlesi, Z_A ilgili çekirdeğin yükü ve r denklemde dikkate alınan cisimler arasındaki mesafedir. Küçük harfler elektronları, büyük harfler ise çekirdeği temsil eder. Elektronik yapı teorisindeki tüm araştırmalar için başlangıç noktası her zaman Eş. 2.3 denklemini olabildiğince doğru bir şekilde çözmektir. Aslında, tek elektronlu sistemler dışındaki problemler için kesin bir analitik çözüm mümkün değildir. Bu yüzden, teorik kimya ve fizikte sorunu basitleştirmek için birkaç yaklaşım kullanılması gerekmektedir [18]. Bu yaklaşımlardan ilki Born – Oppenheimer yaklaşımıdır.

2.5. Born - Oppenheimer Yaklaşımı

Katı fizikte bir kaç istisna hariç her zaman uygulanan ilk yaklaşım, bir sistemdeki çekirdeklerin, elektronlardan daha ağır olması ve sonuç olarak da önemli ölçüde daha yavaş hareket etmesi gerçeğine dayanan Born - Oppenheimer yaklaşımıdır [20]. Bu yüzden, çekirdeğin herhangi bir anlık yapılandırılmasında elektronların denge durumuna ulaşacağını varsayabiliriz.

$$T_N = 0 \quad (2.4)$$

$$V_{NN} = \text{sabit} \quad (2.5)$$

Elektronlar, sabit çekirdeksel nokta yüklerin etkili alanında hareket ederler. Bu adyabatik yaklaşım, elektronik yapı teorisi, çekirdeğin ve elektronların davranışlarının ayrık hesaba katılması için çok önemlidir, bu ifade şu anlama gelmektedir ilk olarak sistemin dalga fonksiyonu çarpanlarına yani elektron ve çekirdek kısmına ayırılım.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{R}_A) = \psi_e(\vec{r}_1, \vec{R}_A) \psi_N(\vec{R}_A) \quad (2.6)$$

Burada $\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{R}_A)$ sadece çekirdeğin konumuna parametrik olarak bağlıdır. Bu Hamiltonyen $(\frac{m}{M})^{1/4}$ terimin genişlemesiyle Schrödinger denkleminin ayrıştırılmasına sebep olur. Bu elektronun hareket problemini muhtemelen azaltır. Elektronik Schrödinger denklemini çözmek için elektronlara bağlı denklem;

$$\hat{H}_e |\psi_e\rangle = E_e |\psi_e\rangle \quad (2.7)$$

Sadece elektron içeren Hamiltonyen;

$$\hat{H} = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \quad (2.8)$$

Denkleme dikkat edersek elektronik dalga fonksiyonunun yanı sıra elektronik enerjinin de sadece çekirdeksel koordinatlara parametrik olarak bağlı olduğu görülür. Çekirdeksel itmeyi etkili bir potansiyel olarak eklersek, sabit çekirdek için elektronik problemin toplam enerjisini elde ederiz.

$$E_{tot} = E_e + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{|\vec{r}_{AB}|} \quad (2.9)$$

Bu denklemin çözülmesi, elektronik dalga fonksiyonu ve koordinatlar üzerinden ortalaması (çekirdeğe göre hızlı hareketli olduğundan), çekirdeğin hareketi için Hamiltonyeni belirler.

$$\begin{aligned} \hat{H}_n = & - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \\ & + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$= - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(\{\vec{R}_A\}) \quad (2.11)$$

Burada $E_{\text{tot}}(\{\vec{R}_A\})$, $\{\vec{R}_A\}$ durumunda sabit çekirdekler için elektronik sistemin taban durumu enerjisine göre Born - Oppenheimer potansiyel enerjisini meydana getirir. Burada köşeli parantez ortalamayı ifade eder.

Çekirdeksel Schrödinger denkleminin çözümü;

$$\hat{H}_N |\psi_N\rangle = E |\psi_N\rangle \quad (2.12)$$

Toplam dalga fonksiyonunun Born - Oppenheimer yaklaşmasına yol açan tam dalga fonksiyonu $\psi_N = \psi_N(\{\vec{R}_A\})$ ve enerjiyi (titreşim, elektronik, dönme ve öteleme dâhil) verir.

$$\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\}) = \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\}) \psi_N\{\vec{R}_A\} \quad (2.13)$$

Daha önce de yaptığımız çarpanlara ayırma işlemi gibi ifade ettik. ψ burada belirtilmeyen elektronun spiniyle de bağlı olacaktır. Çekirdeklerin klasik bir yaklaşımla da ele alınabileceği, elektronik denklemlerin çözülmesinin çok cisim problemi olduğuna dikkat edilmelidir. Elektronlar birbiriyle etkileştiği için ayrışma mümkün değildir ve bu yüzden daha fazla yaklaşıma ihtiyaç vardır [18]. Bu yaklaşımlardan ilki Hartree – Fock yaklaşımıdır.

2.6. Hartree - Fock Yaklaşımı

Hartree - Fock yaklaşımı çok-cisim elektron problemini çözmek için en basit yaklaşımdır. Temel kavram, elektronlar arasındaki coulomb etkileşimini, etkileşmeyen parçacıkları sistemin gerisinde bırakarak (ortalama alan yaklaşımı) yeterli etkin potansiyelle tanımlamaktır. Daha net bir ifadeyle etkileşmeyen Φ_i elektron orbitallerine karşılık gelen ψ dalga fonksiyonu için kullanılan bir yaklaşımdır. Bu yaklaşımda ψ dalga fonksiyonu anti simetrik özelliği sağlamalıdır.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\vec{r}_1, \sigma_1) & \Phi_2(\vec{r}_1, \sigma_1) & \dots & \Phi_n(\vec{r}_1, \sigma_1) \\ \Phi_1(\vec{r}_2, \sigma_2) & \Phi_2(\vec{r}_2, \sigma_2) & \dots & \Phi_n(\vec{r}_2, \sigma_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(\vec{r}_n, \sigma_n) & \Phi_2(\vec{r}_n, \sigma_n) & \dots & \Phi_n(\vec{r}_n, \sigma_n) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

Bu yapılandırma Fock ve Slater [21, 22] tarafından Slater determinantı olarak ortaya konuldu ve Pauli'nin dışlama ilkesini açıkladı. Burada σ_i spin koordinatını temsil eder. Ancak elektronlardan hangi elektronun hangi yörüngenin içinde yer aldığını ayırt edemez. Aslında Pauli ilkesi doğrudan Fermi - Dirac istatistiğinin sonucudur. Rayleigh - Ritz varyasyon ilkesini bu deneme fonksiyonuna uygulayarak, Hartree - Fock denklemleri oluşturulur.

$$f_i|\Phi_i\rangle = \varepsilon_i|\Phi_i\rangle \quad (2.15)$$

Bu Fock - Operatörü için bir öz değer denklemdir.

$$f_i = h_i + \sum_{j=1}^n (J_j - K_j) \quad (2.16)$$

Burada öz fonksiyonlar, orbital enerjisi ε_i ve orbitaller $|\Phi_i\rangle$ öz değerleri tarafından verilmiştir. Toplam, J_j 'nin elektron etkileşimi için iki ayrı elektron arasındaki Coulomb itme operatörü (Hartree terimi) olduğu ve K_j 'nin ilgili iki elektronun (anti simetrik) koordinatlarının değişiminin etkisi olduğunu tarif etmek için gerekli olan değiş tokuş operatörüdür (Fock terimi).

$$J_j|\Phi_i(2)\rangle = \langle\Phi_j(1)|r_{12}^{-1}|\Phi_j(1)\rangle|\Phi_i(2)\rangle \quad (2.17)$$

$$K_j|\Phi_i(2)\rangle = \langle\Phi_j(1)|r_{12}^{-1}|\Phi_i(1)\rangle|\Phi_j(2)\rangle \quad (2.18)$$

Sistemin Hartree - Fock dalga fonksiyonunu elde etmek için enerjinin optimize edildiği orbitallerin Φ_i , sistemin Fock operatörüne bağlı olduklarına dikkat ediniz. f_i orbitallerle ilişkili olduğundan tekrar tekrar Hartree - Fock denklemiyle çözülecektir. Bu yüzden bu yaklaşım burada self consistent field (SCF) yöntemi olarak tanıtılmıştır [18, 21, 22]. Son olarak elektronik sistemin toplam enerjisi Eş. 2.19'daki gibi tanımlanır.

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^n \langle \Phi_i | f_i | \Phi_i \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \langle \Phi_i | J_j - K_j | \Phi_i \rangle \\ &= \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n (\langle \Phi_i | J_j | \Phi_i \rangle - \langle \Phi_i | K_j | \Phi_i \rangle) \end{aligned} \quad (2.19)$$

2.7. Hohenberg – Kohn Teoremi ve Kohn – Sham Denklemi

Bu kavramın gerçek geçerliliği, Hohenberg - Kohn teoremi adlı teorem tarafından kanıtlandı [23]. Burada Hohenberg ve Kohn, bir elektronik sistemin taban durumunun, taban durumunun elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak bütün ve benzersiz bir şekilde tanımlandığını belirtmektedir. Bu n elektronlu bir sistemin taban durumunun parçacık yoğunluğuyla bağlantılı olduğundan mümkündür.

$$n(\vec{r}) = n \int d^3\vec{r}_2 \int d^3\vec{r}_3 \dots \int d^3\vec{r}_n \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (2.20)$$

Dalga fonksiyonunu elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak belirlemek için tersine çevrilebilir olmalıdır. Taban durum dalga fonksiyonu Eş. 2.21'deki gibi verilir.

$$\psi_0 = \psi[n_0] \quad (2.21)$$

Eş. 2.21'den anlaşılan taban durumu olasılık değerinin gözlenebilirliği de yoğunluğun bir fonksiyoneli.

$$E_0 = E[n_0] = \langle \psi_0 | T_e + V_{ee} + V_{eN} | \psi_0 \rangle = T_e[n_0] + V_{ee}[n_0] + \int d^3\vec{r} V_{eN}(\vec{r}) n_0(\vec{r}) \quad (2.22)$$

Özellikle bu eşitlik sistemin taban durum enerjisidir. $T_e[n_0]$ ve $V_{ee}[n_0]$, problemi belirleyen dış potansiyele bağlı olmadığı için evrensel potansiyeller olarak adlandırılırlar. Enerjinin bu fonksiyoneli n_r 'ye göre varyasyonel prensibini uygulayarak en aza indirmek, taban durum yoğunluğu n_0 ve dolayısıyla tüm diğer taban durum özelliklerini sağlayacaktır. Bu Kohn ve Sham tarafından sunulan yöntem kullanılarak yapılabilir [24]. Burada, etkileşmeyen elektronların hayali bir sistemi, etkileşen elektronların gerçek sistemiyle aynı taban durum parçacık yoğunluğuna sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Etkileşen sistemin $T_e[n_0]$ ve $V_{ee}[n_0]$ evrensel fonksiyonelleri, ilave terimleri hesaba katarak parçacıklar arası katkıları ve etkileşmeyen sistemin kinetik enerjisinin toplamı olarak ifade edilebilir. Tek parçacık yoğunluğu için tahmin yürüterek hesaplama kullanılması, etkileşen sistemin yoğunluk ve taban durumu enerjisi eşitliklerde ifade edilmiştir.

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\langle \vec{r} | \Phi_i \rangle|^2 \quad (2.23)$$

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \Phi_i | \nabla^2 | \Phi_i \rangle + E_H[n] + E_{xc}[n] + \sum_{i=1}^n \langle \Phi_i | V_{eN} | \Phi_i \rangle \quad (2.24)$$

Kohn - Sham denklemleri olarak adlandırılan toplam parçacık sayısının korunmasının kısıtlama altındaki varyasyonel prensip yardımıyla Eş. 2.25'deki gibi ifade edilir.

$$H_{KS}|\Phi_i\rangle = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H[n] + V_{xc}[n] + V_{eN}\right)|\Phi_i\rangle = \varepsilon_i|\Phi_i\rangle \quad (2.25)$$

Burada V_H Hartree terimi, Coulomb iç elektron etkileşim yoğunluğunun terimini tanımlar ve değiş tokuş korelasyon fonksiyonu olarak adlandırılan V_{xc} henüz açıklanmayan tüm elektron - elektron etkileşimini özetler.

$$V_H(\vec{r}) = \frac{\delta E_H}{\delta n(\vec{r})} = \int d^3\vec{r}' n(\vec{r}') |\vec{r} - \vec{r}'|^{-1} \quad (2.26)$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.27)$$

Bu denklemler, H_{KS} Kohn – Sham operatörü için öz değer denklemidir, etkileşmeyen sistemler için etkili Hamiltonyen ile gerçek sistemin iç parçacık etkileşimini içeren $V_{KS} = V_{xc} + V_{eN}$ etkili Kohn – Sham potansiyeli olarak görülebilir. H_{KS} operatörünü belirleme Kohn – Sham $|\Phi_i\rangle$ orbitalinden elde edildiği için Eş. 2.25 tekrar tekrar çözülmelidir. Son olarak sistemin enerjisi

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - E_H[n] + E_{xc}[n] - \int d^3\vec{r} V_{xc}(\vec{r})n(\vec{r}) \quad (2.28)$$

olarak belirlenir. Elde edilen orbitaller, aslında etkileşmeyen sistemin elektronik orbitalleri ve bu nedenle kullanılan yoğunluk matrisinin sadece öz durumları olduğu gerçeğinden dolayı fiziksel bir anlamı olmadığı belirtilmelidir.

Yoğunluk fonksiyonel teorisinin en büyük avantajı, bu denklemleri çözmenin gerçek taban durumu enerjisini vermesidir. Burada değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli E_{xc} bilinmediği için hassas yaklaşımlar kullanarak elektron - elektron etkileşimlerini tanımlamak gerekmektedir [18]. Bir sonraki bölümde en yaygın kullanılan yaklaşımlardan bahsedilecektir.

2.8. Değiş Tokuş Korelasyon Enerjisi Yaklaşımı İçin Fonksiyoneller

Değiş tokuş korelasyon enerjisi için çok yaygın olarak kullanılan yaklaşımlardan birisi yerel yoğunluk yaklaşımıdır (LDA). Burada bir sistemdeki bir elektron topluluğunun yoğunluğu, serbest homojen elektron gazının yoğunluğu ile bölgesel olarak karşılanır.

Serbest elektron gazı için değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli sayısal olarak tam bilindiği için oldukça elverişlidir ve en açık yaklaşımdır.

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n)|_{n(\vec{r})} \quad (2.29)$$

Bu denklemde, E_{xc} 'nin, yoğunluğun yavaşça değişen bir işlev olduğunu varsayarak, yalnızca fonksiyonelliğin değerlendirildiği koordinatta, yoğunluğa bağlı olduğu anlamına gelir. Bu durumda ilgili değiş – tokuş korelasyon potansiyeli Eş. 2.30'daki gibi verilir.

$$V_{xc}^{LDA}[n](\vec{r}) = \epsilon_{xc}^{hom}(n)|_{n(\vec{r})} + n(\vec{r}) \frac{\delta}{\delta n} \epsilon_{xc}^{hom}(n)|_{n(\vec{r})} \quad (2.30)$$

Burada $\epsilon_{xc}^{hom}(n)$ homojen elektron gazının değiş tokuş korelasyon enerji yoğunluğu, bu değiş tokuş enerji yoğunluğu iki kısımdan oluşur; birincisi $\epsilon_x^{hom}(n)$ değiş tokuş kısmı, ikincisi $\epsilon_c^{hom}(n)$ korelasyon kısmıdır. Yoğunluğun değiş tokuş kısmı Eş. 2.31'deki gibi kolayca elde edilebilir [25].

$$\epsilon_x^{hom}(n) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3} \quad (2.31)$$

Başlıca değiş tokuş enerjisi denklemi LDA için elde edilir.

$$E_x^{LDA}[n] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3\vec{r} n(\vec{r})^{4/3} \quad (2.32)$$

Yukarıdaki denklem kapalı bir kabuk problemi öngörmektedir, yani yukarı ve aşağı spin sayısı eşittir. Durum böyle değilse, LDA'nın basit bir genelleştirilmesi mümkündür, aynı zamanda yerel spin yoğunluk yaklaşımı (LSDA) spin polarizasyonda içerir.

Bununla birlikte, tekdüze elektron gazının korelasyon enerjisinin yoğunluğunu elde etmek için daha fazla çaba sarf edilmelidir. Bu durumda, oldukça karmaşık çok cisim metodunun kullanılması gerekir [26] ya da hesaplama kuantum Monte Carlo simülasyonlarını gerçekleştiren çok özel yoğunluklarla sınırlıdır [27]. Vosko, Wilk ve Nusair [28] ve Perdew ve Zunger [29] tarafından daha fazla çalışma farklı n yoğunluklar için kuantum Monte Carlo yöntemleri kullanılarak tekrar tekrar yapıldı, böylece $\epsilon_c^{\text{hom}}(n)$ için uygun bir uyum elde edildi. Genel olarak, LDA kuantum kimyası ve katı hal fiziği konusunda oldukça basit bir yaklaşım olarak kullanmasına rağmen çok yararlı bir araç olduğunu kanıtlamıştır.

Şaşırtıcı bir şekilde, yavaşça değişen bir yoğunluğa (metaller ve iç yarı iletkenler gibi) sahip genellikle küçümsemiş korelasyon enerjileri ve fazla tahmin edilmiş değiş tokuş enerjilerinin birleşiminden dolayı, sistematik hata iptali ile kısmen açıklanabilen sistemler için doğru değildir. Homojen olmayan yığın (bulk) sistemler (örneğin geçiş metalleri) ve hatta moleküller için özellikle taban durumunda yapı, toplam enerji ve hacim modülleri veya kuvvet sabitleri için sadece birkaç yüzdelik sapmalarla çok iyi sonuçlar elde edilir. Bununla birlikte, bu yaklaşım bağ uzunluklarını (özellikle parçacık yoğunluğunun güçlü bir şekilde değiştiği moleküllerde) küçümseme eğilimindedir, bu da sonuç olarak sıklıkla ayrışma enerjisinin % 10'dan fazla tahmin edilmesine yol açar. Bununla birlikte, LDA'nın en büyük eksikliği yalıtkan ve yarı iletkenlerin bant aralığı hesaplamalarıdır. LDA'nın performansını arttırmak için, değerlendirme noktasında açık ölçü sadece yerel yoğunluğa dayanmak değil, aynı zamanda uzaysal olarak değişen yoğunluğun gradyanını (eğimi) da hesaba katmaktır. Örneğin $T_e[n]$ tanımı için Weizsacker terimi Gradyan genleşme yaklaşımı olarak adlandırılan, grandyant düzeltmelerin sistematik bir şekilde hesaplanmasını amaçlamaktadır. Ancak yüksek mertebeden düzeltmelerin hesaplanması zor olmasına rağmen genellikle LDA'da düşük mertebeden düzeltmeler daha kötü sonuçlara yol açmaktadır. Bu sistematik genişlemenin gerekli olmadığı ve genelleştirilmiş grandyant yaklaşımları (GGY) olarak adlandırılan yarı deneysel bir yaklaşımın, değiş tokuş

korelasyon enerjisi için çok daha iyi sonuçlar verdiği keşfedildi. Eş. 2.33'de GGY için değiş tokuş korelasyon enerjisi tanımlandı.

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n, \nabla n)|_{n(r)} \quad (2.33)$$

Günümüzde en yaygın kullanılan GGY fonksiyonları, Perdew ve Wang (PW91) [30, 31] ve Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) tarafından geliştirilmiş olanlardır [32]. Özellikle kuantum kimyasında BLYP de oldukça popülerdir ve Becke'nin değiş-tokuş fonksiyoneli [33] Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyonu ile birleştirir [34]. Bu yaklaşımla, genel olarak yapısal özellikler, iyileştirilmiş doğrulukla hesaplanır ve hatta bağlanma enerjileri önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Bu çoğu durum, LDA'nın başarısız olduğu bazı geçiş metalleri ve diğer homojen olmayan sistemler için bile geçerlidir. Buna rağmen, Van Der Waals kuvvetleri ve diğer çok cisim etkileri gibi etkileşimleri hesaba katmamakta ve hala bant aralıkları ciddi şekilde eksik tahmin edilmektedir. Ayrıca, YFT'nin önemli bir dezavantajı vardır. Dalga fonksiyonu temelli yöntemlerde olduğu gibi, daha iyi sonuçlar elde etmek için teoremin sistematik olarak iyileştirilmesi mümkün değildir. Bu nedenle daha fazla gelişme için hybrid fonksiyonlar ve düzeltmelerin dâhil edilmesi gerekir [35].

2.9. Pseudopotansiyel Metot

Belirli bir kimyasal sistem için pseudopotansiyel, serbest atom için bazı evrensel atomik potansiyeller olarak yaklaşılır. Bir atomun kimyasal özelliklerinin neredeyse tamamen en uzak değerlik elektronları tarafından belirlendiği gerçeği, pseudopotansiyel yöntemde kullanılır. İç elektronlar kimyasal olarak hareketsizdir, bu yüzden Kohn – Sham probleminin istikrarlı çözümünde göz ardı edilirler ve serbest atomlardan elde edilen iç durumlar tamamen dondurulmuştur.

Bu sadeleştirme, gerçek değerlik dalga fonksiyonlarına karşılık gelen bir yer değişimi ile bağlantılı olarak, ele alınması gereken dalga fonksiyonlarının sayısında büyük bir azalmaya sebep olan pseudo dalga fonksiyonları ile bağlantılıdır. Pseudopotansiyel, pseudo dalga fonksiyonlarını temsil etmeyi daha kolay hale getirmek için düğümsüz ve mümkün olduğunca pürüzsüz olarak tasarlanmıştır. Pseudopotansiyellerin oluşumu genellikle üç temel kuralı izler [36].

- Pseudopotansiyel, yalıtılmış atom için gerçek değerlik (valans) öz değerleri üretilmelidir.
- Pseudo dalga fonksiyonları belirli bir çekirdek yarıçapı r_c ötesinde, gerçek değerlik dalga fonksiyonları ile örtüşmelidir.
- Çekirdek dalga fonksiyonunun çekirdek içindeki birleşik yükü, gerçek değer dalga fonksiyonuna karşılık gelen yüküne eşit olmalı ve bu durum norm - koruyucu pseudopotansiyel olarak adlandırılan pseudopotansiyelleri verir.

Atomun saçılma özelliği, dalga fonksiyonlarının sürekliliği ile garantilenmiştir ve yük korunumu ile birlikte, atomun çekirdek bölgeleri dışında gerçek taban durumu yoğunluğunu üretir. Bununla birlikte, atom çekirdeğini çevreleyen kürelerin dışındaki ve içindeki alan, bu yöntemle bölünür ve bu küreleri belirleyen ek küresel koordinatlar, norm - koruyucu pseudopotansiyelliği daha az etkili kılan hesaplamalara dâhil edilir. Bu sorunu çözmek için, alanı bölmek yerine, dalga fonksiyonunu bölen ve projected augmented wave (PAW) olarak adlandırılan bir metot sunulmuştur. Bölünmüş dalga fonksiyonu, her yerde tanımlanan pseudo (sözde) dalga fonksiyonlarına eşittir. Fiziksel olarak PAW'ye benzeyen bir yöntem, sahte dalga fonksiyonlarının gelişmiş düzgünlüğü gösteren ultrasoft pseudopotansiyeldir [37].

Bu, oksijen ve nikel gibi bazı elementler için, valans durumlarının, düzlem dalgaları açısından sözde dalga fonksiyonlarının bir temsiline çok yüksek bir kesme enerjisi (cut-off) gerektirdiği kadar, özellikle sınırlandırılmış olduğu için iyidir. Bu yöntemler sorunların çoğunu çözmesine rağmen farklı problemler devam etmektedir. Çekirdek bölgesindeki (kinetik enerjisinin çok yüksek olduğu) valans durumlarında hızlı değişimler, sabit bir temel sete göre temsil edilmesi son derece zordur. Bu problem pseudopotansiyel yöntemle, güçlü alanın çekirdek ve çekirdek elektronlardan daha yumuşak bir pseudopotansiyel ile değiştirilmesiyle giderilir [36, 38]

Böyle bir değiştirme, gerçek valans dalga fonksiyonlarının sözde dalga fonksiyonlarına karşılık gelen bir değişimi ile bağlantılıdır. Bu çalışmada tüm hesaplamalar için norm-koruyucu pseudopotansiyeller kullanıldı.

2.9.1. Norm koruyucu pseudopotansiyel yaklaşımı

Norm koruyucu pseudopotansiyel yaklaşımı, karmaşık moleküler, sıvı ve katı hal sistemlerinde düzlem dalga temel setleri kullanarak hesaplamalar yapmak için etkili ve güvenilir bir araç sağlar. Bu yaklaşımda yalnızca kimyasal olarak aktif valans elektronları açık bir şekilde ele alınmaktadır. Hareketsiz çekirdek elektronları, çekirdek ile birlikte sabit polarize olmayan iyon çekirdekleri olarak düşünülen donmuş çekirdek yaklaşımı içinde göz ardı edilir. Buna göre, çekirdek ile valans elektronlarının tüm elektrostatik ve kuantum mekanik etkileşimleri, çekirdek elektronları tarafından gözlenen nükleer Coulomb çekimi, Pauli itmesi ve çekirdek ve valans elektronları arasındaki değiş tokuş ve korelasyon, açısal momentuma bağımlı pseudopotansiyeller tarafından açıklanır. Gerçek potansiyel ve valans orbitaller seçilmiş bir çekirdek bölgenin dışına yeniden üretir ancak daha zayıf ve düzgün kalır. Valans elektronları, gerçek orbitalin rolüyle aynı rolü oynayan düzgün pseudo orbital ile tanımlanır ancak çekirdek ve valans durumların tüm elektron çerçevesinde ortogonal tutan çekirdeğin yakınındaki düğümsel yapıdan kaçınır. İlgili Pauli itmesi büyük ölçüde çekirdek bölgedeki gerçek potansiyelin çekici kısımlarını etkisiz kılar ve bu nedenle oldukça zayıf olan pseudopotansiyeller içine yerleştirilir. Çekirdek dalgalarının bu pseudoizasyonu, çekirdek hallerin çıkarılması ile birlikte Kohn - Sham denklemlerinin ve Poisson denkleminin sayısal olarak doğru bir çözümünü kolaylaştırır ve elektronik yapı hesaplamalarında uygun bir temel set olarak düzlem dalgalarının kullanılmasını sağlar. Norm - koruyucu özelliği sayesinde ve dikkatli bir şekilde inşa edildiğinde pseudopotansiyeller oldukça sıra dışı bir yaklaşım sunar ve gerçekten de kimyasal olarak ilgili tüm sistem aralığı boyunca valans elektronlarının uygun bir tanımını sağlar [39].

Bu metot, yüksek mertebeden polinomları içermek üzere yapılmış olan Kerker pseudopotansiyellerinin genelleştirilmiş bir şeklidir. Bunun ardındaki mantık, daha düzgün pseudopotansiyeller oluşturmak için ek parametreleri (polinomda daha yüksek terimlerin kat sayıları) kullanmaktır. Trouiller – Martins [38] dalga fonksiyonları aşağıdaki forma sahiptir.

$$\Phi_l(r) = r^{l+1} e^{p(r)} \quad (2.34)$$

Burada $p(r)$ aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (2.35)$$

ve c_n katsayıları aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\left. \frac{d^n \Phi}{dr^n} \right|_{r=r_c} = \left. \frac{d^n \psi}{dr^n} \right|_{r=r_c} \quad (2.36)$$

$$\left. \frac{d\Phi}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad (2.37)$$

2.10. Dalga Fonksiyonlarının Temsili

$\{\phi_n\}$, Kohn – Sham Hamiltoniyen spektrumunu belirlemek için dalga fonksiyonu bir temel setle genişletilir;

$$\psi_n(r) = \sum_m (c_n)_m \phi_m(r) \quad (2.34)$$

Kohn – Sham öz değerleri ε_n ve özvektörleri c_n , genelleştirilmiş matris öz değer probleminde çözümler olarak bulunur, $Hc_n = \varepsilon_n S c_n$, burada $H_{nm} = \langle \phi_n | H | \phi_m \rangle$ ve $S_{nm} = \langle \phi_n | \phi_m \rangle$ Hamiltonyen ve üst üste binme matrisidir. Pratikte bilgisayar uygulamalarında sadece sınırlı sayıda temel fonksiyon ele alınabilir ve bu nedenle temel setin kısaltılması gerekir. Elektronik yapı hesaplamaları için kullanılan temel setler kabaca iki gruba ayrılabilir. İlk temel fonksiyon türleri, sistemden bağımsız düzlem dalgalar [40, 41] veya dalgacıkları gibi fonksiyonları kapsar. Bu temel setlerin başlıca avantajı, hesaplamanın sonucu ortaya çıkana kadar boyutlarının sistematik olarak artırılabilmesidir. Bununla birlikte başlıca dezavantajı yakınsama elde etmek için gerekli temel fonksiyon sayısının normal olarak o kadar büyük olmasıdır ki, matris öz değer probleminin tüm temel uzay içinde doğrudan çözümü mümkün değildir. Bu nedenle spektrumun en düşük (işgal edilen) kısmını belirlemek için tekrarlayan yöntemler kullanılmalıdır [40]. İkinci tip temel seti, sistemin başlangıçtaki hâlihazırdaki gerçek öz durumlarını benzetmek için tasarlanmıştır. Bu gibi temel setlere örnek olarak, YFT programı SIESTA’da [42] kullanılan atomik orbitaller ve Gaussian elektronik yapı paketinde kullanılan atom merkezli Gauss orbitalleridir [43]. Genel olarak, bu YFT kodları nispeten az sayıda temel fonksiyonla güvenilir sonuçlar verir, bu da onları yüksek doğruluğun daha az önemli olduğu büyük ölçekli hesaplamalar için en uygun hale getirir. Öte yandan, bu temel setleri genişletmek için tutarlı bir yol yoktur ve bu nedenle sonuçları temel boyutuna göre yakınsanır [43]. Bu çalışmada, tüm hesaplamalarda ikinci tür temel setler kullanıldı.

2.11. Kristallerin Denge Özellikleri

Belirli bir atom dizisi için taban durumu enerjisinin başarılı bir şekilde hesaplanması, kristal yapı, örgü sabitleri, durum yoğunluğu, yük yoğunlukları, kohezif enerji ve kütle modülü gibi çeşitli katı hal özelliklerinin belirlenmesi için başlangıç noktasıdır. Ayrıca, termal genişleme kat sayısı, elastik sabitler ve ara atomik kuvvetler (ve bu nedenle fonon frekansları) kolaylıkla elde edilebilir. Başlangıçta deneysel bir bakış açısıyla, tüm malzeme özellikleri, belirli bir basınç p ve sıcaklık T ile elde edilir. Bu nedenle, uygun termodinamik potansiyel serbest entalpi veya Gibbs serbest enerjisi (sabit parçacık sayısı için).

$$G(T, p) = U - TS + pV \quad (2.35)$$

Eş. 2.35'de verilen Gibbs serbest enerjisi optimizasyonu termodinamik denge durumuna yol açacaktır. Eş. 2.35'de U iç enerji, S entropi ve V kristalin hacmini belirtir. Ancak, teorik hesaplamaların amacı için, sistemin entropisini belirleme ve sınırlı sıcaklık etkilerinden dolayı bu tam termodinamik işlem uğraştırıcıdır. Bu nedenle birkaç yaklaşım kullanılır.

İlk olarak, hacmin stressiz olduğu varsayılır, bu nedenle neredeyse sabit basınç için az miktarda hacim değişikliği gösterir. Bu denge durumunun esasen serbest enerji tarafından belirlendiği anlamına gelir.

$$F(T, V) = U(T, V) - TS(T, V) \quad (2.36)$$

Sıcaklığa ve hacmine bağlı olarak, stressiz terim için bir tanım Eş. 2.37 gibi verilir.

$$p = - \left(\frac{dF}{dV} \right)_T = 0 \quad (2.37)$$

Öte yandan, elektronların entropisinin küçük olması fononlara ilişkin bir yaklaşım idealleştirir. Bu nedenle, iç elektronik enerjinin sıcaklıkla bağımlılığı ihmal edilebilir. Bunun sonucu olarak, $U_{el}(T \rightarrow 0, V)$, sistemin toplam enerjisi $E(V)$ ile yaklaşık olarak yer değiştirmesi mümkündür. Bu yarı harmonik (quasi - harmonic) yaklaşım aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$F(T, V) = E(V) + U_{vib}^0(V) + F_{vib}(V, T) \quad (2.38)$$

Burada $U_{vib}^0(V)$ sıfır sıcaklıkta titreşim enerjisi ve F_{vib} osilatörlerin serbest enerjisidir. Debye'ye göre, Debye sıcaklığı θ 'dan daha küçük olan sıcaklıklar için, fonon katkıları, genellikle, elektronik katkının sadece bir kaç yüzdesine tekabül eden $9/8 Sk_B \theta$ olarak tahmin edilebilir. Bu şartlar ihmal edilirse, Eş. 2.37'den denge hacmini elde ederiz.

$$\left. \frac{dE(V)}{dV} \right|_{v=v_0} = 0 \quad (2.39)$$

Bulk modülünü belirlemek için, deneysel olarak verilen Eş. 2.40

$$B(T, V) = -V \left(\frac{dp(V, T)}{dV} \right)_T \quad (2.40)$$

Kuantum kimyasal yöntemlerle katı sistemin durumunun mantıklı bir denkleminin türetilmesi gerekir. 10^{10} Pa'a kadar olan basınç aralığında basıncın türevi olduğu gösterildi. Eş. 2.40'da B, bulk modülünü temsil eder.

$$B' = \left(\frac{dB}{dp} \right)_T \quad (2.41)$$

Eş. 2.41'de B' bulk modülünün basınca göre türevidir.

Bulk modülünün, basınçla lineer olarak bağlı olduğu kabul edilebilir.

$$B(T, P) = B_0(T) + B'_0(T)p \quad (2.42)$$

Bu durumda bulk modülünün sıcaklık ve basınç ile bağımlılığı Eş. 2.42'deki gibi gösterebiliriz. Burada sıfır $p = 0$ 'daki değerleri gösterir. Bu denkleme, $P = -\frac{dE(V)}{dV}$ yarı harmonik yaklaşıma göre yeniden düzenler ve bütünleştirirsek Murnaghan durum denklemi olarak adlandırılan denklemi elde ederiz [44].

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left(\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (2.43)$$

Burada basınç denklem 2.44'deki gibi verilir.

$$P = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (2.44)$$

Söz konusu özellikleri elde etmek için bu denklemin toplam enerjiye karşılık hacim bağımlılıklarının yerine getirilmesinde çok değerli bir araç olduğu kanıtlanmıştır. Bununla birlikte, daha geniş bir basınç aralığı için, Birch - Murnaghan denklemi [45] kullanılır. Bu denklem Eş. 2.45 de tanımlanmıştır.

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ \left[1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (2.45)$$

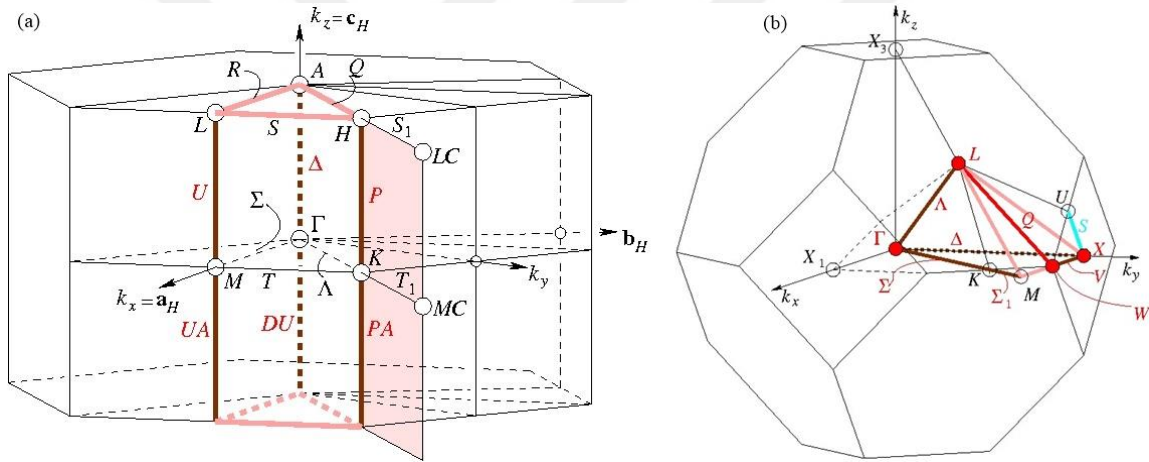
Çalışmamız esnasında bulduğumuz enerji – hacim değerlerini, üçüncü dereceden Birch – Murnaghan denklemine fit ederek kullandık.

2.12. Kristal Yapı ve Faz Geçişlerinin Belirlenmesi

Bir önceki bölüme kadar olan kısımda stressiz katılar tartışıldı. Eş. 2.44 ve Eş. 2.45 hidrostatik basınç altında kristal yapısını tartışmak, katı hal yapısının denge koşullarında ve daha yüksek basınçlarda belirlenmesi sağlamaktadır. Ayrıca, farklı kristal yapıları arasındaki geçişlerin meydana geldiği basıncı belirlemek de mümkündür. İki farklı yapının farklı hacim değerlerine karşılık enerji değerleri hesaplanır. İncelenen katıların olası yüksek basınç fazlarını tahmin etmek için, enerji hacim bağımlılığı ortak teğet (Tanjant) yöntemini kullanarak bir ilk tahminde bulunabilir. İki farklı kristal yapının enerji - hacim bağımlılıklarının hesaplanmasından sonra, söz konusu iki eğri için ortak bir teğet oluşturulur. $P = - \frac{dE}{dV}$ olduğu için, teğetin negatif eğiminden geçiş basıncına ulaşılabilir. Ayrıca geçiş basıncı sıfır sıcaklıkta Eş. 2.35’de verilen Gibbs serbest enerjisinden bulunabilir. Çünkü, sıfır sıcaklıkta “TS” terimi ortadan kalkar ve böylece entropi bağımlılığından kurtulmuş olunur. Bu durumda entalpi $H = E + PV$ olarak verilir. Enerji hacim değerleri üçüncü derecen Birch – Murnaghan denklemine fit edilerek kullanılır. Burada iki farklı kristal yapı için entalpiye karşı basınç grafiği çizildiğinde bu iki eğrinin kesişim noktası geçiş basıncı verecektir.

2.13. Elektronik Yapının Belirlenmesi

İncelenen çeşitli kristallerin elektronik yapı hesaplamaları ve ilgili bant yapıları doğrudan Kohn - Sham denkleminin öz değerlerinden sağlanmaktadır [46]. Uyarlamaların ihmal edilmesinden dolayı bu yöntem bant aralıklarının ve bantlar arası iletim enerjilerinin az hesaplanmasını gerektirir [47, 48]. Ayrıca bu yöntem, elektronik durum yoğunluğunun (DOS) hesaplanmasını sağlar. Şekil 2.10'da hegzagonal yapının ve kübik yapının elektronik bant yapısı için Brillouin bölgesi ve Brillouin bölgesi içindeki yüksek simetri noktaları ve yolları gösterildi. Elektronik bant yapısının hesaplanma yolu Bilbao Crystallographic Server'a göre seçildi [49, 50].



Şekil 2.10. (a) Hegzagonal yapının (b) kübik yapının brillouin bölgesi k noktaları ve yolları

Elektronik bant hesabı yapıldıktan sonra burada bulunan minimum ve maksimum enerji değerleri ile DOS ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS) hesaplanır. Bu hesaplamalardan bir sonraki bölümde bahsedilecektir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmanın bu bölümünde kristallerin yapısal ve elektronik özelliklerinin hesaplanması için kullanılan paket program SIESTA'dan, bulunan kristal yapıların görselleştirilmesi için kullanılan Crystalmaker programından, faz geçişi elde ettiğimiz basınç değerlerinde minimizasyon adımlarının ayrıntılı analizi gerçekleştirdiğimiz KPLOT programından ve elektronik bant yapısı çizimlerini gerçekleştirdiğimiz Grace programından bahsedeceğiz.

3.1. SIESTA Metodu

SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [42, 51, 52] sadece bir bilgisayar programı uygulaması değil, aynı zamanda elektronik yapı hesaplamaları, moleküllerin ve katıların moleküler dinamik simülasyonlarının gerçekleştirilmesi için bir yöntemdir. SIESTA norm - koruyucu pseudopotansiyel ile yerel yoğunluk (LDA) veya genelleştirilmiş grandyant yaklaşımlarında standart Kohn -Sham self-consistent yoğunluk fonksiyonel yöntemini kullanır. Ek olarak, Hartree ve değiş tokuş korelasyon potansiyellerini ve matris elemanlarını hesaplamak için elektron dalgası fonksiyonlarını ve yoğunluğunu gerçek uzay ızgarasına yansıtmaktadır. Ayrıca SIESTA, Hartree ve değiş tokuş korelasyon potansiyeli ve onların matris elemanları hesaplamak için gerçek uzay sistemleri üzerinde yoğunluk ve elektron dalga fonksiyonlarını tasarlar. SIESTA, Kohn - Sham denklemlerini, sayısal orbitalleri temel setler gibi sınırlanmış kullanarak dalga fonksiyonlarını genişleterek çözer.

SIESTA bilgisayar belleği dinamik olarak bölünmüş ve Fortran 90'da yazılmıştır. Ayrıca seri veya paralel işlemcilerin uygulaması için derlenebilir. SIESTA, çıktı olarak toplam ve kısmi enerjiler, atomik kuvvetler, stres tensörü, elektrik dipol momenti, atomik, orbital ve bağ popülasyonları (Mulliken) ve elektron yoğunluğu sağlar. Ayrıca sabit veya değişken hücre, sabit sıcaklık moleküler dinamiği (Nose thermostat), değişken hücre dinamiği (Parrinello - Rahman), spin polarize hesaplamalar (kolineer veya değil), Brillouin bölgesinin k-örnekleme ve durum yoğunluğu için geometri rahatlaması sağlar.

SIESTA akademik kullanıcılar için ücretsiz olarak sunulan paket bir programdır. Program web sitesinden indirildikten sonra bir Fortran derleyici tarafından uygun şekilde derlenir ve çalışmaya uygun hale getirilir. SIESTA programı ile çalışmak için pseudopotansiyellere ve bir giriş dosyasına ihtiyaç vardır. Pseudopotansiyel SIESTA'nın kendi sitesinden kontrol

edilerek kullanılabilir veya ATOM programıyla kendimiz için uygun olan pseudopotansiyelleri üretebiliriz. SIESTA giriş dosyası olarak FDF (flexible data format) uzantılı dosyayı kullanır. Bu dosyanın içerisinde hesaplamalar için kullanılacak gerekli parametreler tek tek girilir.

3.2. Giriş Dosyası

Giriş dosyası, sistemin tüm fiziksel verilerini ve gerçekleştirilecek simülasyonun parametrelerini içerir. Giriş dosyasına parametreler FDF adı verilen özel bir formatta yazılır. Bu bölümde temel olarak kullandığımız giriş parametrelerinden bahsedeceğiz.

SystemName: Bu kısım isteğe bağlı olarak boş bırakılabilir veya 150 karakteri geçmeyecek şekilde açıklayıcı ifadeler kullanılabilir.

SystemLabel: Çıktı dosyalarının ismi için kullanılır, maximum 20 karakter kullanılabilir, default değeri siesta dır.

NumberOfAtoms: Simülasyonda kullanılacak atom sayısını belirtir. Değer girilmesi zorunludur.

NumberOfSpecies: Simülasyonda kaç farklı atom kullanıldığı belirtilir. Değer girilmesi zorunludur.

ChemicalSpeciesLabel: Mevcut olan farklı kimyasal türleri belirler, daha fazla tanımlama için onlara bir numara atar. SIESTA, verilen atom numarasıyla farklı atomları tanır.

PAO.BasisSize: SIESTA temel set olarak çoklu zeta ve açıl moment, polarizasyon ve alan dışı orbitallere izin veren atomik orbitalleri kullanır. Kuantum kimyasının terminolojisini kullanarak, temel kümelerin hiyerarşisi, tek- ζ (zeta) den çoklu zeta'ya kadar belirlenir. SIESTA'da dört farklı temel set mevcuttur ve bunlar artan boyut ve doğruluk derecelerine göre aşağıda listelendi.

- Single Zeta; en az doğru; Her değerlik yörüngesi için tek bir temel yörünge.
- Single Zeta Polarized; Single Zeta artı ilk boş kabuk için bir temel yörünge.
- Double Zeta; Her değerlik yörüngesi için iki temel orbital.
- Double Zeta Polarized, Double Zeta artı ilk boş kabuk için bir temel orbital.

Çoğu pratik durumda, Double Zeta Polarized temel seti çok iyi bir doğruluk sağlar, ancak birçok atomlu (örneğin; Geçiş metali) büyük sistemler için bu temel seti bilgisayar belleğine sığmayacak kadar büyük olabilir. Temel setlerin kısaca teorik alt yapısı aşağıda verildi.

3.2.1. Single (tek) zeta orbitalleri

Single Zeta temel seti tüm açık kabukları içeren ve bazı durumlarda ayrıca yüksek enerjili kapalı kabukları (geçiş metallerindeki d kabuğu gibi) içeren valans konfigürasyonlarını kapsar. Temel fonksiyonlar, atom için radyal Schrödinger denkleminin sınırlanma potansiyeli ile çözülmesiyle bulunur. Sınırlama potansiyeli V_0, r_{inn}, r_c parametreleri ile tanımlanır. Burada V_0 , sınırlı potansiyelin yumuşaklığını tanımlar. Bu parametre sıfır ise, sert duvar potansiyeli kullanılır. r_c parametresi sayısal orbitallerin sınırlama yarıçapını belirler. Sınırlama yarıçapı, dalga fonksiyonunun birinci düğümünü ile enerjisi $E_{nl} + \Delta E$ enerjisinin konumu olarak alınır, burada E_{nl} , sözde atomun öz durumuna eş enerjisi ve ΔE sınırlı bir alanda hapsedildiğinden dolayı sözde atomun orbital uyarma enerjisidir. Ek olarak, r_{inn} yumuşak sınırlama potansiyelinin başladığı iç yarıçaptır.

3.2.2. Double (çift) zeta orbitalleri

Çift zeta orbital, bir Gauss temel setinin bölünmesini anımsatan bir yöntemle inşa edilir. Bölünmüş orbital, birinci zeta orbitaline r^{split} yarıçapında düzgün bir şekilde uyan analitik bir temel orbitalin oluşturulmasıyla elde edilir. Bölünmüş yörünge için kullanılan fonksiyonel yöntem;

$$\phi_l^{2\zeta}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2), & \text{eğer } r < r_l^{split} \\ \phi_l^{1\zeta}(r), & \text{eğer } r \geq r_l^{split} \end{cases} \quad (3.1)$$

Bölünmüş yarıçap, r^{split} bir bölünmüş norm parametresi belirtilerek belirlenir. Bu parametre, ilk zeta orbitalini çift zeta temele bölen analitik orbitalin uygun yarıçapını gösterir. Eşleşme yarıçapı, ilk zeta orbitalinin normuna göre bölünmüş orbital normunun split_norm değerine sahip olması gerektiğini belirterek belirlenir. Split_norm değeri sıfırla bir aralıktadır. Çalışmamızda daha doğru sonuçlar elde edebilmek için double zeta orbitalleri kullanıldı.

PAO.SplitNorm: Bölünmüş valans tipi temeller için hassas yarı çapları tanımlar. Default değeri 0.15 Ryd.

LatticeConstant: Örgü sabiti. Bu sadece örgü vektörlerinin ölçeğini tanımlamak içindir.

LatticeParameters: Burada örgü parametreleri tek tek bir satırda tanımlanır. İlk olarak yapının örgü sabitleri daha sonra açıları girilir. Aynı zamanda bu kısım latticevectors olarak 3'e 3 matris şeklinde tanımlaya biliriz.

MeshCutoff: Katı bir sistemde bağ yapmayan boş elektronlar en yüksek enerji düzeyini işgal ederler. Daha düşük enerjili çözümler daha yüksek enerjilere sahip olanlardan daha önemli olduğu için, bazı üst sınırlarda enerjiyi kesmeyi tercih ediyoruz. Bu yüzden kesme enerjisi yaptığımız çalışmalar için önemli bir parametredir. Default değeri 100 Ryd.

MaxSCFIterations: Zaman adımı başına maksimum SCF tekrarlama sayısı. Default değeri 50.

DM.NumberPulay: Pulay yakınsama hızlandırıcısını kontrol eder. Pulay karıştırma genellikle yakınsama hızını oldukça artırır ve doğrusal karışımın yapılamadığı durumlarda yakınsamaya ulaşabilir. Default değeri 0.25.

DM.Tolerance: Yoğunluk matrisinin toleransı. Bir SCF çevrimindeki DM'nin her bir elemanı üzerindeki çıkış ve giriş arasındaki maksimum fark. Default değeri 10^{-4} .

SolutionMethod: Kohn - Sham Hamiltonian'ın çözümü için karakter dizisi. Diagon, Order – N, OMM (kübik ölçek küçültme). Default değeri Diagon.

ElectronicTemperature: Fermi - Dirac veya Methfessel - Paxton dağılımı için sıcaklık. Özellikle metaller için ve bazı durumlarda self consistency hızlandırmak için yararlıdır.

xc.functional: Değiş tokuş korelasyon enerjisi fonksiyonel tipi. SIESTA'da kullanılan 3 tip değiş - tokuş korelasyon enerjisi fonksiyoneli vardır. Default değeri LDA. GGY, LDA, VDW (van der Waals). Çalışmamızda GGY kullanıldı.

xc.authors: Değiş tokuş korelasyon fonksiyonelleri için özel parametreler. GGY için Perdew and Wang (PW91) [53], Perdew – Burke –Ernzerhof (PBE) [32], revPBE [54], RPBE [55], WC [56], AM05 [57], PBEsol [58], PBEJsJrLO [59], BLYP [33, 34, 60, 61]. VDW için fonksiyoneller, DRSLL [62, 63], LMKLL [64], KBM [65], C09 [66], BH [67] ve

VV [68] ve LDA için fonksiyoneller, CA veya PZ [27, 69] ve PW92 [70]. Default değeri PZ. Bu çalışmamızda GGY için PBE kullanıldı.

MD.TypeOfRun: SIESTA’da bir çok optimizasyon yöntemi vardır. Bunlardan bazıları Conjugate - gradients (CG) geometri optimizasyonu için, Broyden koordinat optimizasyonu, Jacobian matrisini oluşturmak için modifiye Broyden algoritmasını kullanır [71], Implementation of the Fast Inertial Relaxation Engine (FIRE) method [72], Verlet, moleküler dinamik hesaplamaları için Verlet algoritmalarını kullanır. Nose, moleküler dinamik hesaplamalar için Nos’e termostatu ile sıcaklık kontrolü, ParrinelloRahman moleküler dinamik hesaplamalar için, Parrinello-Rahman metodu ile basınç kontrolü ve FC, fonon hesaplamaları için kullanılır. Biz çalışmamızda GGY için CG yöntemini kullandık.

MD.TargetPressure: Basınç kontrolü için kullanılan parametredir.

MD.VariableCell: Atomik koordinatların relax (rahatlama) yapmak için kullanılan parametredir.

WriteMDXmol: Her bir adımın koordinatlarının bir dosyaya yazılmasını sağlayan parametredir.

AtomicCoordinatesFormat: Atomların pozisyonlarının hangi formata göre girildiğini tanımlayan parametredir. Çalışmamızda Fractional koordinatlar kullanılmıştır.

AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies: Her bir atomun pozisyonunun tanımlandığı parametredir.

Giriş dosyası için gerekli olan temel parametrelerden bahsedildi. Giriş dosyası hazırlandı ve pseudopotansiyelleri hazırlandıktan sonra bu dosyaları aynı klasörde toplayıp programımız çalışmaya hazır hale geldi. Şimdi programımız çalışıp bittikten sonra analiz için kullanacağımız KPLOT programından bahsedelim.

3.3. KPLOT Programı

Rudolf Hundt tarafından ilk olarak 1979 yılında geliştirilen program, kristal yapıları çizmek ve analiz yapmak için tasarlanmıştır [73]. Son halini 2012 yılında almıştır ve KPLOT programı ile kristal yapı modellerini adım adım oluşturmak için çeşitli stratejiler, iki kristal yapı ile aynı anda çalışabilme imkânı, iki kristal yapının karşılaştırılması için araçlar, top ve

çubuk modelleri, termal elipsoidler ve koordinasyon polyhedra çizimi, simetri analizi ve dönüşümü, uzay grubu belirleme, atom pozisyonları, koordinatları ve kristal hacmi gibi birçok özelliği sağlar. Çalışmamızda uygulanan basınç değeri ile kristal yapılarda meydana gelen değişiklikleri KPLOT yardımıyla analiz ettik. Elde ettiğimiz kristal yapıların görüntülenmesi için Crystalmaker programını kullandık şimdi bu programdan bahsedelim.

3.4. Crystalmaker Programı

Crystalmaker programı lisanslı bir programdır. Programın kullanılması için lisanslanması gerekmektedir. Crystalmaker programı, *.XYZ, *.PDB, *.CIF, *.ATOMS gibi birçok kristal koordinatları barındıran uzantılı dosyaları destekler. Dışardan veri girilebileceği gibi bu programla kendi kristal ve moleküler yapıları oluşturabiliriz. Kristal yapıları molekül yapılarına molekül yapıları da kristal yapılara dönüştürebiliriz. Bağ uzunlukları ve bağ açıları tayin edebiliriz. Çeşitli görüntülme yöntemlerini ve üç boyutlu olarak istenilen koordinatta görüntüleme sağlayabiliriz. Atomlar arası mesafeleri, doluluk oranlarını, yoğunluklarını hesaplayabiliriz. Kristal yapılarının görüntülerini çeşitli uzantılarda ve istenilen kalitede kaydedilmesini sağlar.

3.5. Grace Programı

Grace programı Paul Turner tarafından sayısal verileri iki boyutla çizmek için tasarlanmış bir programdır. Grace programı ile çizilen grafikler istenilen kaliteye çıkarılabilir ve birçok görüntü türünü desteklemektedir. Grace programını SIESTA'dan elde ettiğimiz bant yapılarının görselleştirmesi için çalışmamızda kullandık.

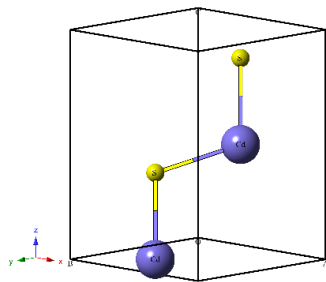
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Bu tez çalışmasında IIB – VIA grubu yarı iletken malzemelerden olan CdX ($X = S, Se, Te, O$) malzemeleri yüksek hidrostatik basınç altında yapısal ve elektronik özellikleri geliştirilmiş grandyant yaklaşımı kullanarak yoğunluk fonksiyoneli teorisi çerçevesinde çalışıldı. Çalışmalarımızda Troullier – Martins’in [74] yaklaşımı kullanılarak üretilen norm koruyucu pseudopotansiyel yaklaşımı kullanıldı. Pseudopotansiyeller, çalışmada kullanılan malzemeler için Perdew – Burke - Ernzerhof tarafından geliştirilen değiş tokuş korelasyon fonksiyonlarını geliştirilmiş grandyant yaklaşımı uygulayarak çalışıldı. Kesme enerjisi belirlemek için sisteme başlangıçta değişik kesme enerji değerlerine karşılık toplam enerji değişime bakıldı ve uygun olan kesme enerjisi belirlendi. Örgü uzunlukları başlangıçta www.materialsproject.org [75, 76] sitesinden yararlanarak kullanıldı ve alınan örgü uzunlukları belirli aralıklarla değiştirilip Birch – Murnaghan denkleminde fit edildi ve minimum enerjiye karşılık gelen örgü uzunlukları bulundu. Gerçek uzay ızgaraları için hesaplamalarda double zeta (ζ) polarize orbitalleri kullanıldı. Sıfır GPa değerinde malzemelere periyodik sınır koşullarında süper hücreler uygulanarak atom sayısı artırıldı. Brillouin bölgesi (BZ) entegrasyonu için malzemelerin fazlarına göre değişik Monkhorst - Pack (MP) [77] mesh kullanıldı.

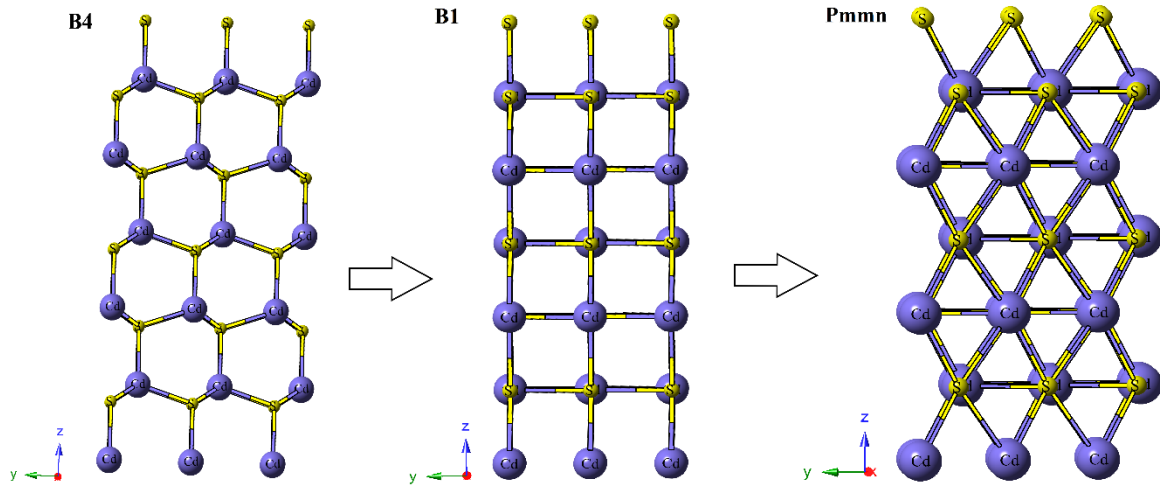
4.2. CdS Bileşiğinin Yapısal Faz Geçişleri ve Elektronik Özellikleri

CdS normal şartlarda uzay grubu $P6_3mc$ olan wurtzite tipi yapıda kristalleşir. Birim hücresinde iki adet Cd atomu ve iki adet S atomu bulunur. CdS’nin birim hücresi şekil 4.1’de gösterildi.



Şekil 4.1. Wurtzite CdS bileşiğinin birim hücresi

CdS bileşiği için denge durumunda periyodik sınır koşulları gözetilerek $2 \times 3 \times 3$ süper hücre uygulanarak 72 atoma çıkarıldı. Atom sayısı artırılan hücrenin üzerine ilk olarak 2,5 GPa basınç uygulandı daha sonra basınç 10 GPa'a kadar 2,5 GPa değerlerle arttırıldı ve 10 GPa'dan sonra kademeli olarak beşer beşer olarak basınç 200 GPa kadar artırılmaya devam edildi. 7,5 GPa'dan 10 GPa'a basınç artırıldığında uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan kübik yapıya bir faz geçişi elde edildi. Basıncın artan etkisiyle 160 GPa'dan 165 GPa'a basınç artırıldığında uzay grubu Pmmn olan ortorombik yapıya faz geçişi elde edildi. Elde edilen bu yapıların görüntüsü Şekil 4.2'de gösterildi.



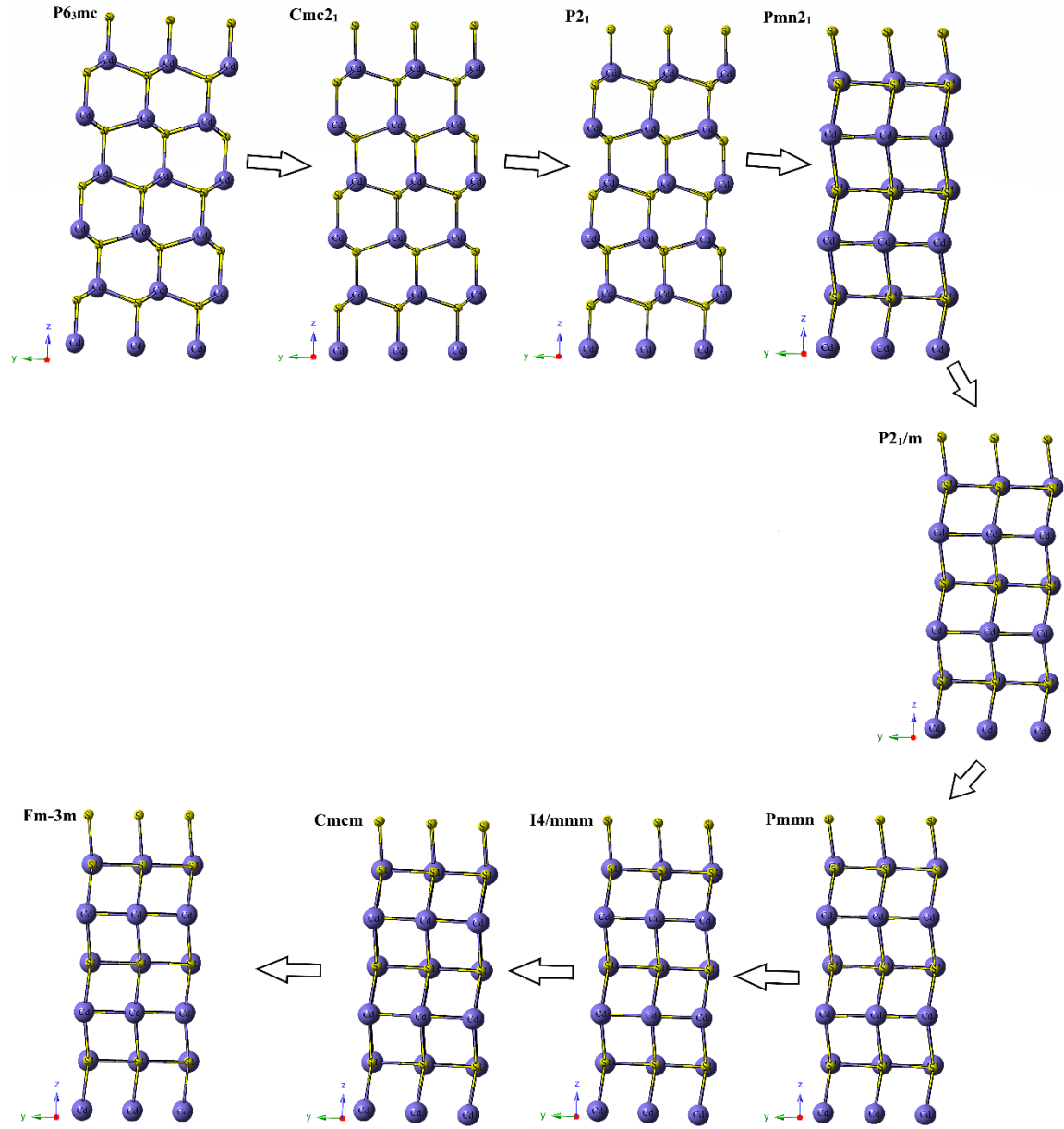
Şekil 4.2. CdS bileşiğinin elde edilen fazlarının görüntüsü

Elde edilen bu yapıların KPLOT programıyla yapılan analizi sonucunda wurtzite yapısı için örgü uzunlukları $a = b = 4,1720 \text{ Å}$ ve $c = 6,6819 \text{ Å}$ olarak elde edildi. NaCl yapısı için $a = b = c = 5,2926 \text{ Å}$ olarak ve ortorombik Pmmn yapısı için $a = 4,0373 \text{ Å}$, $b = 4,8686 \text{ Å}$ ve $c = 2,8889 \text{ Å}$ olarak elde edildi. Elde edilen bu verilere ilave olarak bulk modülü (B_0), bulk modülün türevi (B'_0), geçiş basıncı değeri (P_t) ve hacim değeri (V) hesaplandı. Hesaplanan değerler Çizelge 4.1 de literatürde bulunan diğer çalışmalar ile birlikte verildi.

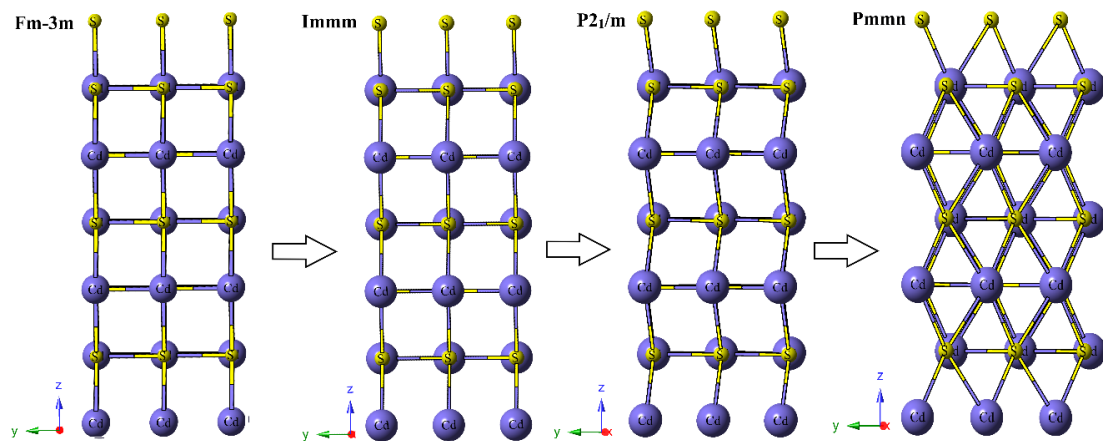
Çizelge 4.1. CdS bileşiğinin wurtzite, NaCl ve Pmmn fazları için hesaplanan geçiş basıncı değerleri, örgü uzunlukları, hacim, bulk modülü ve türevi.

Faz	P_t (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	B_0 (GPa)	B'_0	Kaynaklar
wurtzite	0	4,1720	4,1720	6,6819	100,72	74,85	4,22	Bu çalışma
		4,0860	4,0860	6,6670		68,90	4,70	[78]
		4,1900	4,1900	6,6600	101,42	66,40		[9]
		4,1800	4,1800	6,7600	102,32	79,48	2,94	[79]
		4,1362	4,1362	6,7140		99,52	4,00	[80]
		4,1380	4,1380	6,7180	99,52	62,80	4,00	[81]
NaCl	3	5,2926	5,2926	5,2926	148,25	102,57	4,34	Bu çalışma
	3	5,321	5,3210	5,3210	157,30	105,00	4,00	[5]
	2,3	5,3527	5,3527	5,3527		97,28	4,51	[82]
Pmmn	52	4,0373	4,8686	2,8889	56,78	102,18	3,92	Bu çalışma
	52,3	3,6260	4,6210	3,2180	90,90	54,00	4,00	[5]
	51	3,4930	4,8770	3,4120				[83]
	72	3,4800	5,1364	3,5460		107,00	3,74	[84]

Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi bulunan sonuçlar hem deneysel hem de teorik çalışmalar ile uyum içerisindedir. CdS bileşiği için 7,5 GPa'dan 10 GPa'a basınç artırıldığında wurtzite tipi yapısından NaCl tipi yapısına geçişi esnasında 100 minimizasyon adımı gerçekleşti. Bu faz geçişi esnasında herhangi bir ara durum olup olmadığını bulmak için oluşan minimizasyon adımları KPLOT programıyla analiz edildi ve bulunan ara durumların Crystalmaker programından elde edilen görüntüleri Şekil 4.3'de gösterildi ve bu ara durumların örgü uzunlukları, minimizasyon adım sayısı ve bulunan fazın uzay grubu Çizelge 4.2'de verildi. Basınç 160 GPa'dan 165 GPa'a artırıldığında NaCl tipi yapıdan Pmmn yapısına faz geçişi sırasında 150 minimizasyon adımı gerçekleşti. Bu faz geçişi sırasında ara durum olup olmadığı KPLOT programıyla analiz edildi ve elde edilen ara durumların görüntüleri Şekil 4.4'de gösterildi ve analiz sonucu elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2 de verildi.



Şekil 4.3. CdS bileşiğinin 10 GPa’da elde edilen ara durumların görüntüsü



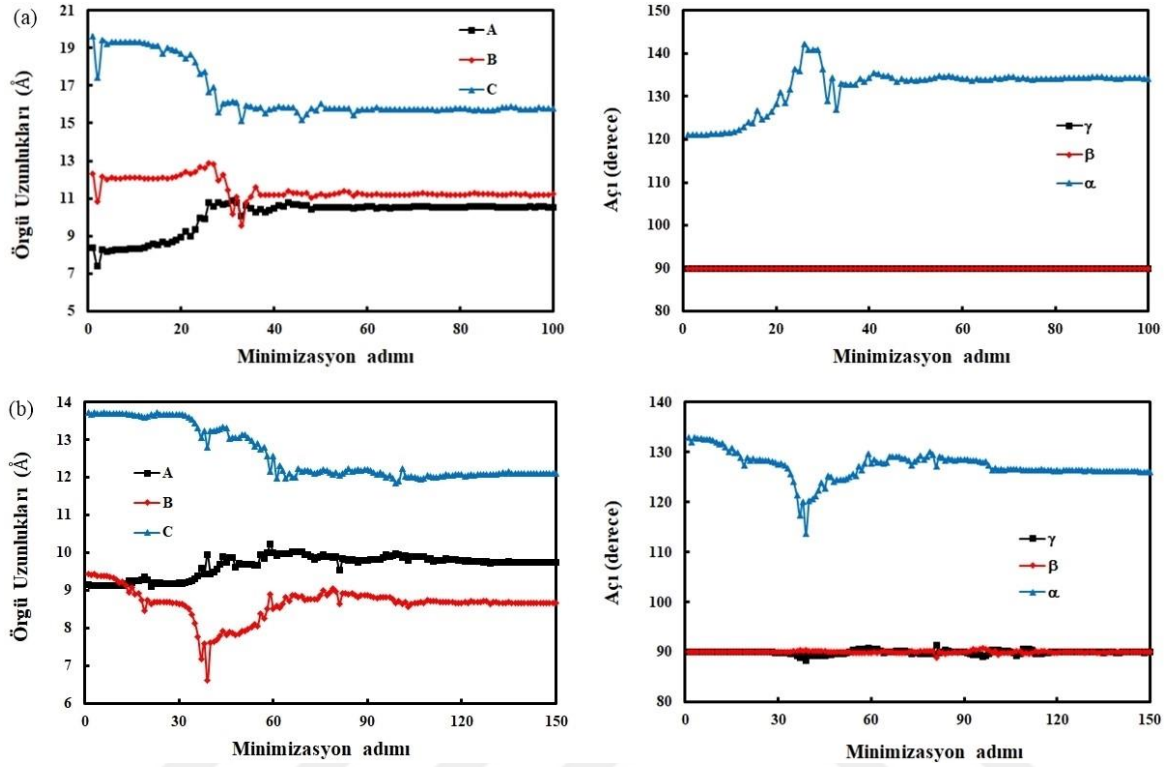
Şekil 4.4. CdS bileşiğinin 165 GPa’da elde edilen ara durumların görüntüsü

Çizelge 4.2. CdS bileşiğinin 10 GPa ve 165 GPa’da elde edilen ara durumlarının örgü uzunlukları, minimizasyon adım sayısı, uzay grupları ve açı değerleri

Basınç (GPa)	Adım Sayısı	Uzay grubu	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ
10								
	11	Cmc2 ₁	5,8060	5,8061	6,4241	90,00	90,00	90,00
	15	P2 ₁	4,0368	6,2310	3,7686	90,00	112,57	90,00
	33	Pmn2 ₁	3,8806	3,5964	5,3094	90,00	90,00	90,00
	35	P2 ₁ /m	3,8581	5,2598	3,7775	90,00	95,78	90,00
	36	Pmmn	3,8298	5,2893	3,7231	90,00	90,00	90,00
	44	I4/mmm	3,7843	3,7843	5,1941	90,00	90,00	90,00
	45	Cmcm	5,3739	5,3738	5,0591	90,00	90,00	90,00
165								
	10	Immm	4,5708	3,0710	3,4137	90,00	90,00	90,00
	34	P2 ₁ /m	2,7119	4,4852	5,6502	90,00	92,10	90,00

Çizelge 4.2.’den anlaşıldığı üzere 10 GPa’da ilk 10 adımda yapımız wurtzite yapısını korumuş, 11. minimizasyon adımında ortorombik uzay grubu Cmc2₁ olan yapıya, 15. minimizasyon adımında uzay grubu P2₁ olan monoklinik yapıya, 33. minimizasyon adımında uzay grubu Pmn2₁ ortorombik yapıya, 35. minimizasyon adımında uzay grubu P2₁/m olan monoklinik yapıya, 36. minimizasyon adımında uzay grubu Pmmn olan ortorombik yapıya, 44. minimizasyon adımında uzay grubu I4/mmm olan tetragonal yapıya, 45. minimizasyon adımında uzay grubu Cmcm olan ortorombik yapıya ve 53. minimizasyon adımında NaCl yapısına faz geçişi meydana geldi ve 100. minimizasyon adımında kararlılık sağlandı ve simülasyon son buldu. 165 GPa’da ilk 9 adımda NaCl yapısı korunmuş, 10. minimizasyon adımında uzay grubu Immm olan ortorombik yapıya, 34. minimizasyon adımında uzay grubu P2₁/m olan monoklinik yapıya ve 105. minimizasyon adımında uzay grubu Pmmn olan ortorombik yapıya faz geçişi sağlandı ve 150. adımında yapı kararlılığına ulaştı ve son buldu. Faz geçişinin doğasını açıklamak için süper hücre uygulanmış sistemin örge öteleme vektörleri arasındaki açıların ve bu vektörlerin uzunluklarının her bir minimizasyon adımına göre değişimi araştırıldı. Sırasıyla [100] , [010] ve [001] yönleri boyunca bu vektörler $\vec{A}$, $\vec{B}$ ve $\vec{C}$ olarak gösterildi. $\vec{B}$ ve $\vec{C}$ arasındaki açı α , $\vec{A}$ ve $\vec{C}$ arasındaki açı β , $\vec{A}$ ve $\vec{B}$ vektörleri arasındaki açı γ olarak ifade edildi. 10 GPa’da ve 165 GPa’da örgü

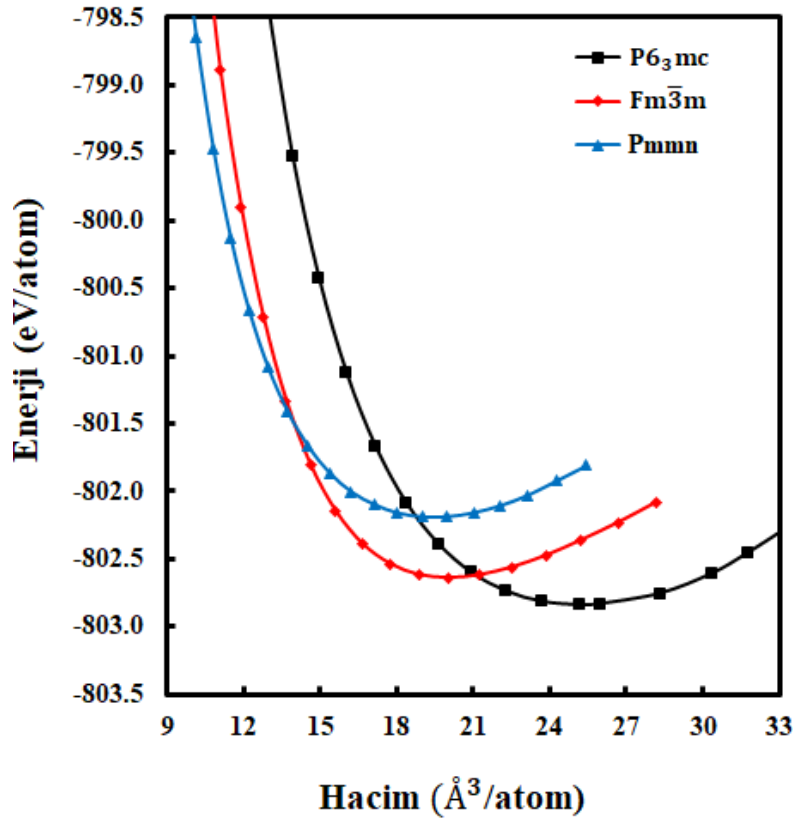
vektörü uzunlukların ve açıların minimizasyon adımlarına karşılık nasıl değiştiği Şekil 4.5'te gösterildi.



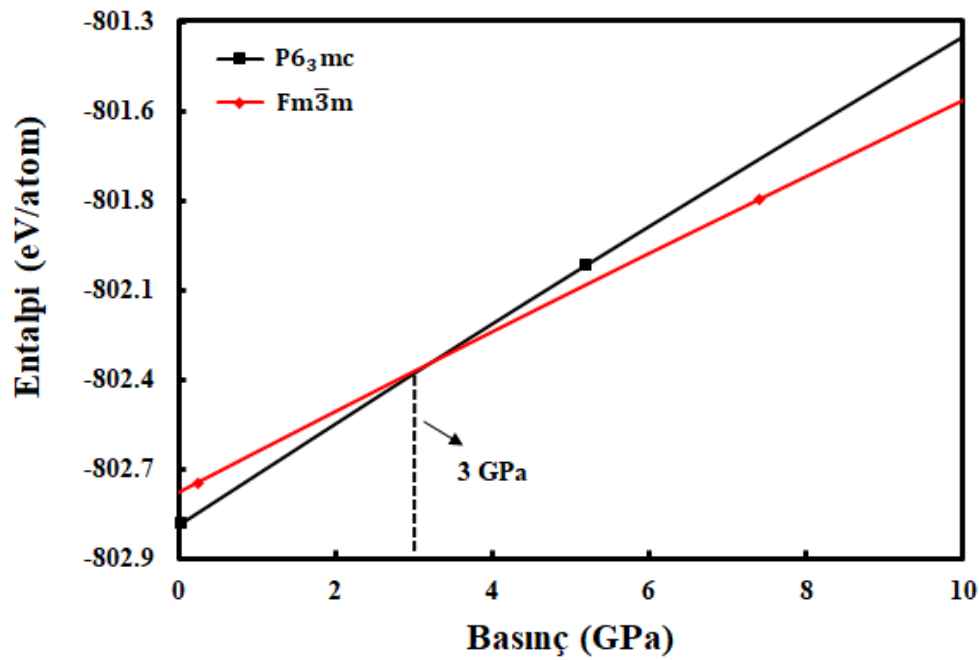
Şekil 4.5. (a) 10 GPa’da örgü uzunlukları ve açıların minimizasyon adımına göre değişimi
(b) 165 GPa’da örgü uzunlukları ve açıların minimizasyon adımına göre değişimi

Sabit basınç çalışmalarında tahmin edilen geçiş basınç değeri deneylerde elde edilen basınç değerlerinden yüksek çıkmaktadır. Bunun nedeni sistemin, bir fazdan başka bir faza geçiş sağlarken yüksek bir enerji bariyeriyle karşılaşmasıdır. Faz geçişi meydana gelirken simüle edilen sistem bu yüksek enerji bariyerini geçmek isteyecektir. Bu sebepten dolayı sistem fazlaca basınca maruz kalacaktır. Bu nedenden dolayı CdS bileşiğinin geçiş basıncı değerini hesaplamak için hacmin enerjiyle nasıl değiştiğini anlamamız gerektiğini Bölüm 2.12’de değindik. Sistemin örgü uzunlukları KPLLOT programıyla belirledikten sonra hacmi büyütüp küçültmek için örgü uzunluklarının büyütülüp küçültülmesi gerekmektedir. Faz geçişi gördüğümüz basınç değerleri için bu işlem yapılır. Bir grafik programı yardımıyla enerji – hacim grafiği çizilir. Geçiş basıncı hesabı için bu iki eğrinin minimum enerji noktasından bir teğet çizilir ve bu teğetin eğimi bize geçiş basıncı değerini verir. Bir başka yöntem ise bulunan enerji – hacim değerlerini kullanarak Bölüm 2.11’de verilen Birch – Murnaghan durum denklemini bu değerlerin fit edilmesidir. Buradan Gibbs serbest enerjisi kullanılarak

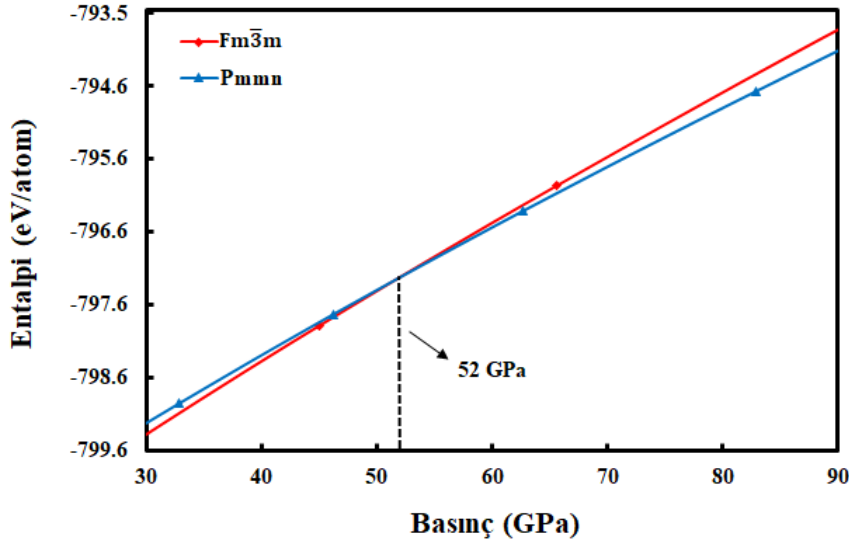
entalpi değerleri hesaplanır, hesaplanan entalpi ve basınç değerine karşılık grafik çizilir. Bu grafikteki iki çizginin kesişim noktası bize geçiş basıncı değerini verir.



şekil 4.6. CdS bileşişinin fazlarının atom başına enerji – hacim eğrileri

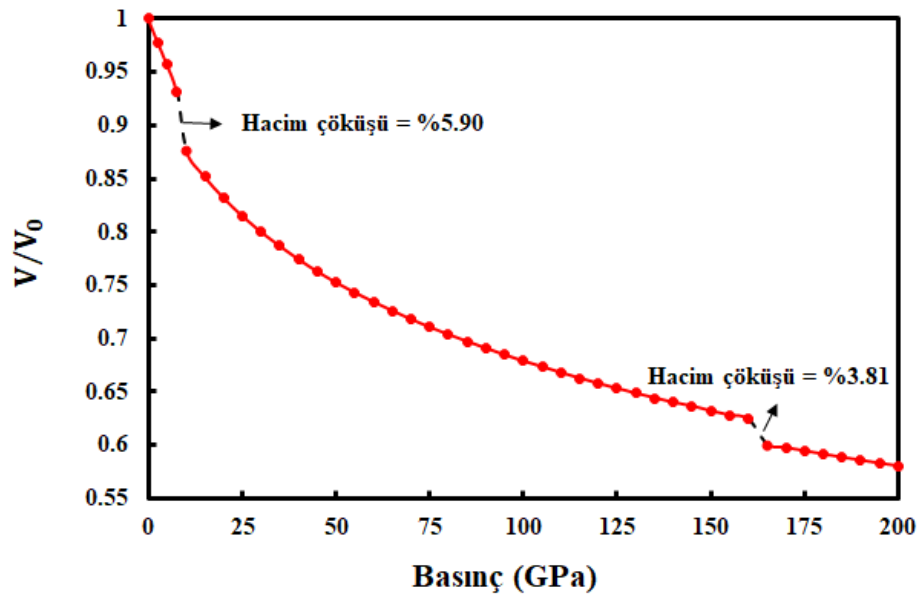


şekil 4.7. 10 GPa’da CdS bileşişinin hesaplanan basınca bağlı entalpi değişim eğrisi



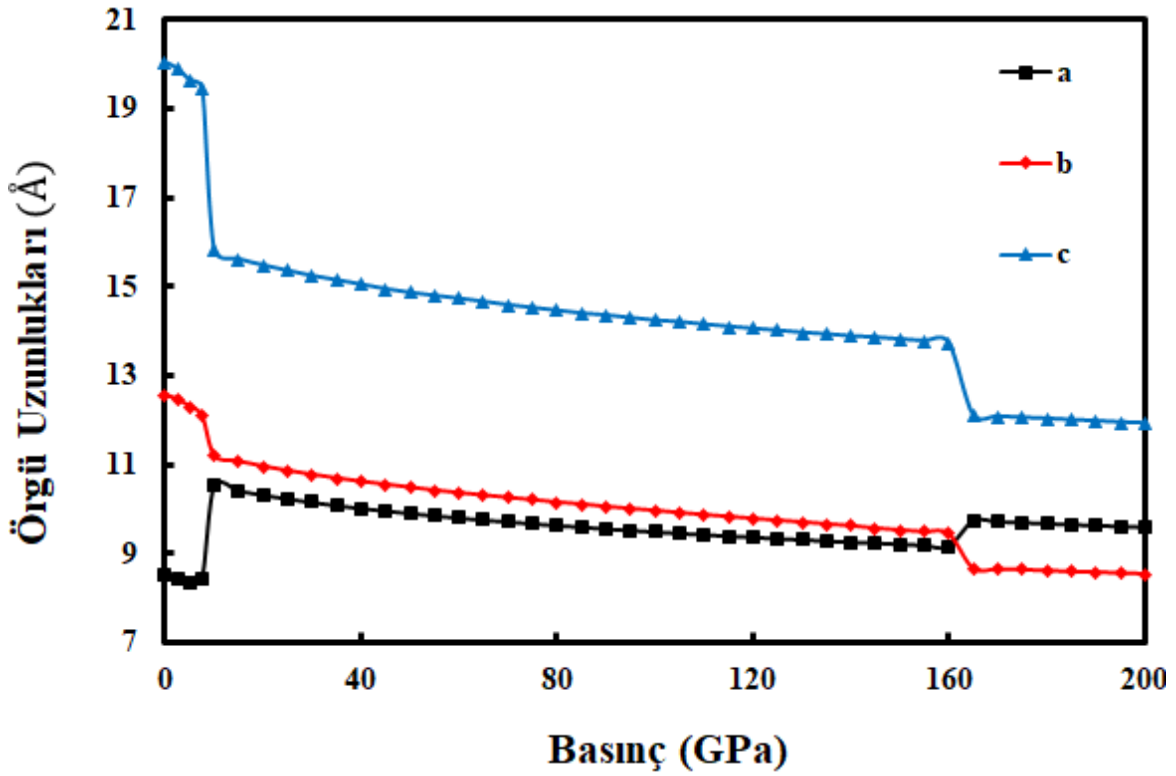
Şekil 4.8. 165 GPa’da CdS bileşiğinin hesaplanan basınca bağlı entalpi değişim eğrisi

Şekil 4.7.’den anlaşılır ki basınç 7,5 GPa’dan 10 GPa’a artırıldığında uzay grubu $P6_3mc$ olan hegzagonal yapıdan, uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan kübik yapıya 3 GPa’da faz geçişi meydana geldi. Kesişim noktasına karşılık gelen entalpi değeri -802,365 eV/atom bulundu. Şekil 4.8.’den görülür ki basınç 160 GPa’dan 165 GPa’a artırıldığında uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan kübik yapıdan, uzay grubu $Pmmn$ olan ortorombik yapıya 52 GPa’da faz geçişi meydana geldi. Kesişim noktasına karşılık gelen entalpi değeri -797,210 eV/atom bulundu. Faz geçiş mekanizmasının doğasını daha iyi anlaya bilmek için indirgenmiş hacme karşılık basınç grafiği çizildi ve bu grafik Şekil 4.9’da gösterildi.



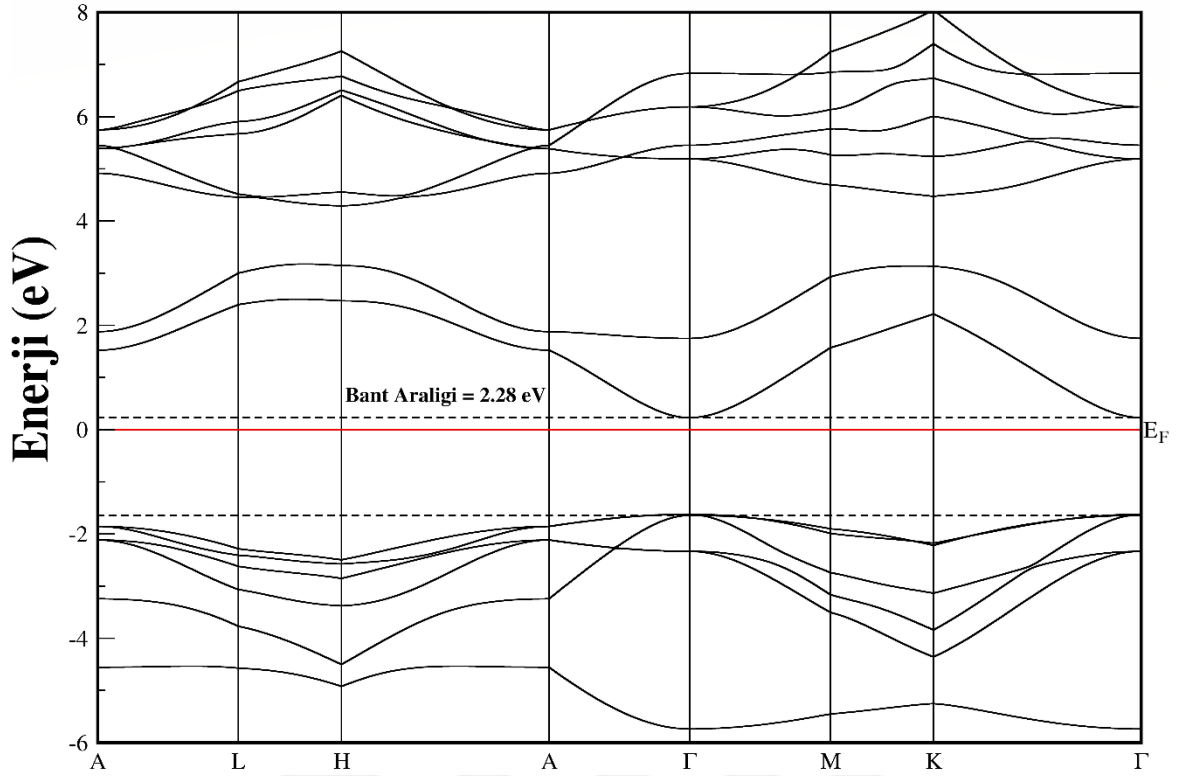
Şekil 4.9. CdS bileşiğinin basıncın etkisiyle hacmin değişim eğrisi

Şekil 4.9.'dan görülür ki basınç 7,5 GPa'dan 10 GPa'a artırıldığında ve 160 GPa'dan 165 GPa'a artırıldığında hacim değerinde ani bir keskin düşüş gözlenmektedir. Bu düşüş bize hem 10 GPa'da hem de 165 GPa'da birinci dereeden basınç ihtiva eden faz geçişi meydana geldiğini göstermektedir. Grafikten de görüldüğü gibi 7,5 GPa'dan 10 GPa'a basınç artırıldığında %5,90 hacim çöküşü ve 160 GPa'dan 165 GPa'a artırıldığında %3,81'lik hacim çöküşü meydana geldi. Ayrıca faz geçiş mekanizmasının anlaşılabilmesi için uygulan her bir basınç değerinde örgü uzunluklarının basınç ile nasıl değiştiğine bakıldı.



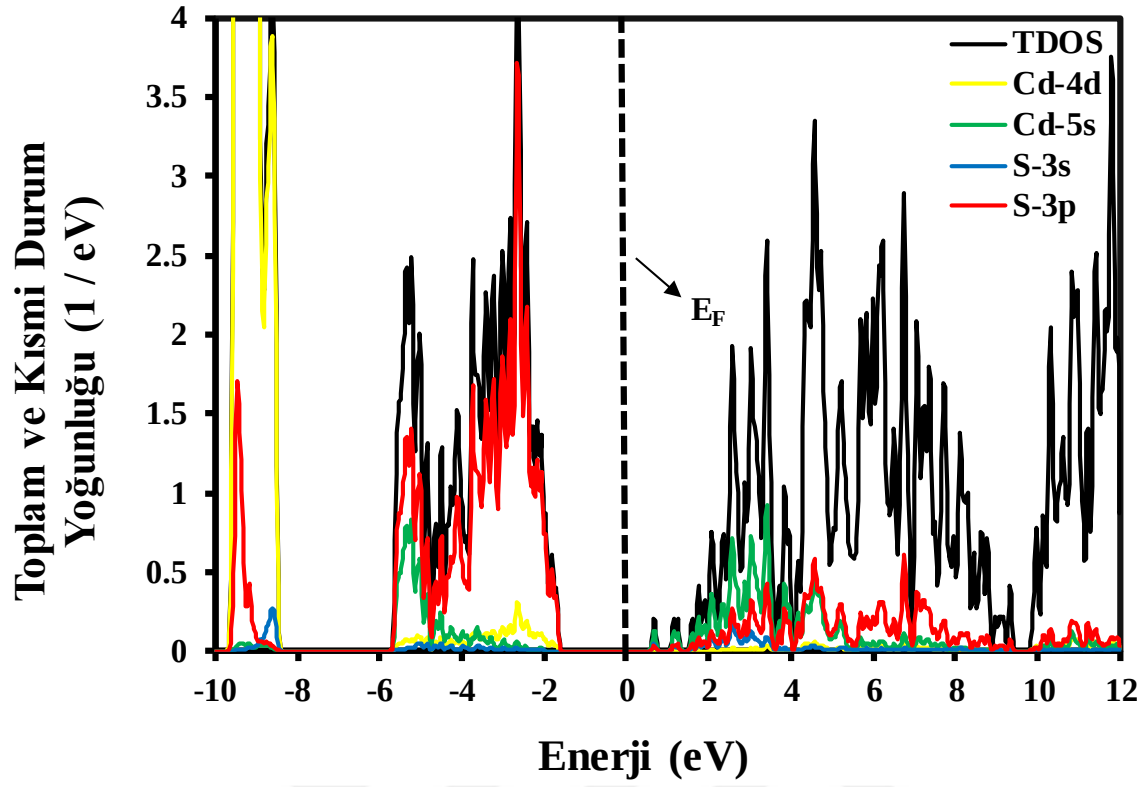
Şekil 4.10. CdS bileşiğinin basınç ile örgü uzunluklarının değişim grafiği

Şekil 4.10.'dan anlaşılır ki basınç 7,5 GPa'dan 10 GPa'a artırıldığında ve 160 GPa'dan 165 GPa'a artırıldığında b ve c örgü uzunluklarında azalış gözlemlenirken a örgü uzunluğunda artış gözlemlendi. Buraya kadar yapısal özelliklerden bahsettik şimdi elektronik özelliklerden bahsedeceğiz. Bant yapısı hesabı yaparken ilk olarak yüksek simetri noktalarını belirledik, simetri noktalarını giriş dosyamızda tanımladık, optimize örgü sabitini giriş dosyamıza girdik ve Monkhorst- Pack (MP) mesh olarak wurtzite fazı için 8x8x6, NaCl fazı için 8x8x8 ve Pmmn fazı için 6x5x8 seçildi ve kullanıldı. Bant yapısı hesabı bittikten sonra DOS ve PDOS hesaplamaları için bant yapısından elde edilen minumun ve maksimum enerji noktalarından faydalandı.

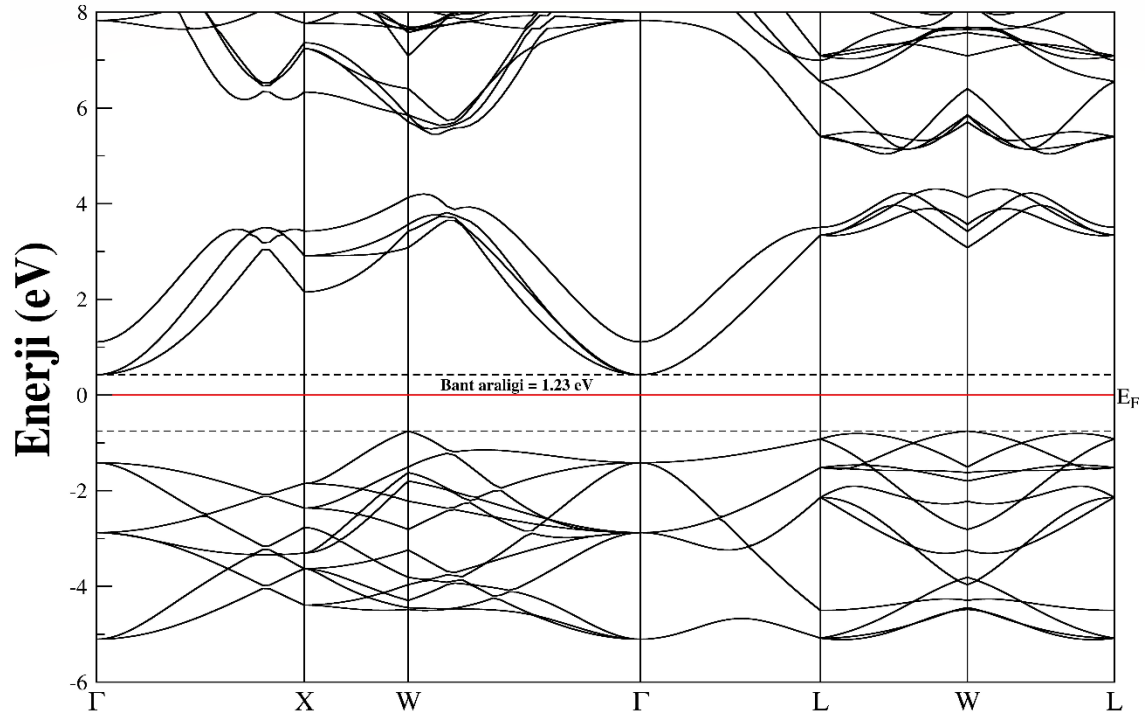


Şekil 4.11. CdS bileşiğinin wurtzite yapısının bant grafiği

Bu grafikte kırmızı çizgi ile gösterilen fermi enerji seviyesidir. Bütün bant grafiklerimizde fermi enerji seviyemizi sıfır olarak ayarladık. CdS bileşiğinin wurtzite yapısı için yüksek simetri noktalarını A-L-H-A- Γ -M-K- Γ olarak seçildi. Burada fermi enerji çizgisinin üst kısmı iletim bandı ve alt kısmı ise valans bandıdır. Grafikten de görüldüğü gibi iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu arasında bir bant aralığı mevcuttur. Bu değer bizim çalışmamızda 2,28 eV olarak hesaplandı. Valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu aynı noktada (Γ) olduğundan direk bant aralığı mevcuttur. Bu bant aralığının bulunması CdS bileşiğinin wurtzite fazının yarı iletken yapıda olduğunu gösterdi. Phuruangrat ve arkadaşları [85] deneysel olarak bant aralığı değerini 2,50 eV, Subba Ramaiah ve arkadaşları [86] deneysel olarak bant aralığını 2.42 eV ve Liwei ve arkadaşları [87] teorik olarak bant aralığını 2,09 eV olarak hesaplamıştır. Ayrıca bant aralığını ve orbitallerden gelen katkıları daha iyi anlayabilmek için Şekil 4.12’de görülen DOS grafiği çizildi. DOS grafiğinden de görüldüğü üzere bant aralığı mevcuttur, bu grafikten de anlaşılacağı üzere yapımız yarı iletken yapıdadır. İletim bandında fermi enerjisine yakın seviyelerde en büyük katkı Cd’nin 5s orbitalinden, valans bandında fermi enerjisine yakın noktalarda -2 eV ile -6 eV arasında S’nin 3p orbitalinden ve -8 eV ile -10 eV arasında ise Cd’nin 4d orbitalinden en büyük katkılar gelmektedir.

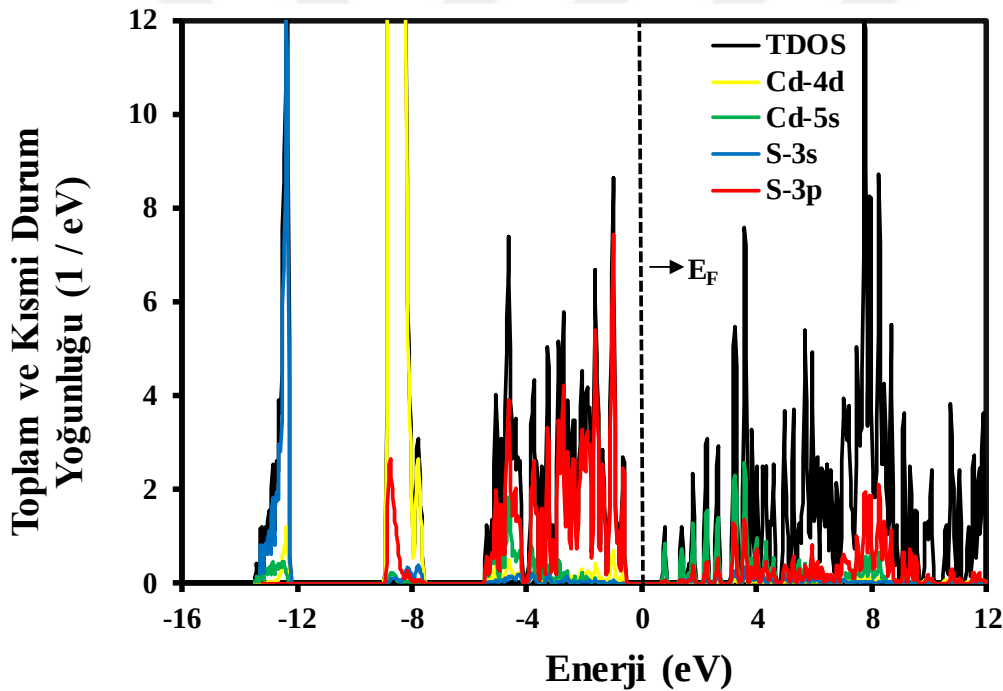


Şekil 4.12. CdS bileşiğinin wurtzite yapısı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği



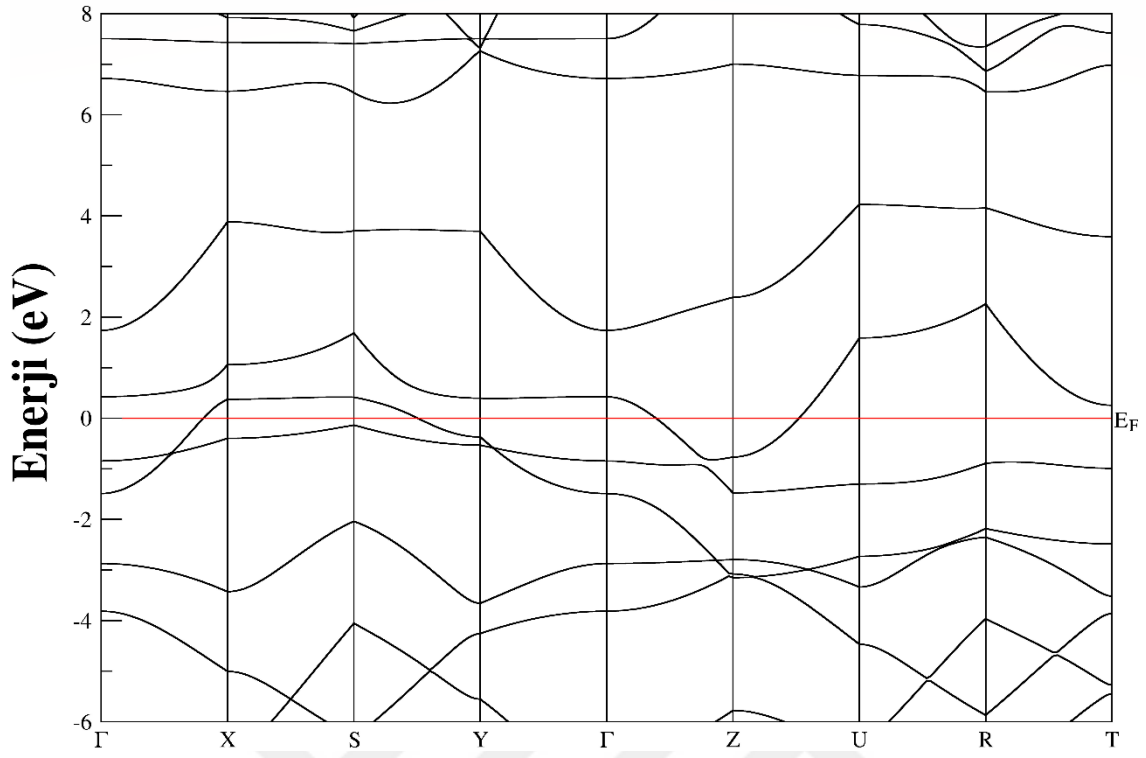
Şekil 4.13. CdS bileşiğinin NaCl yapısının bant grafiği

CdS bileşiğinin NaCl yapısı için yüksek simetri noktaları Γ -X-W- Γ -L-W-L olarak seçildi. Şekil 4.13.' den görüldüğü üzere NaCl yapısı için iletim bandının minimumu Γ noktasında ve valans bandının maksimumu ise W noktasında bulunmaktadır. Burada Γ -W'ye indirek bir bant aralığı mevcuttur. Bant aralığının mevcut olmasından dolayı CdS bileşiğinin NaCl yapısı da yarı iletken özellik göstermektedir. NaCl yapısı için bant aralığı 1,23 eV olarak hesaplandı. Batlogg ve arkadaşları [88] NaCl yapısı için bant aralığını 1,70 eV, Liu ve arkadaşları [89] NaCl yapısı için bant aralığını 1,50 eV olarak hesapladılar. Şekil 4.14'den görüldüğü üzere 0 eV ile 4 eV arasında en büyük katkı Cd'nin 5s orbitalinden, 0 eV ile -6 eV arasında en büyük katkı S'nin 3p orbitalinden -7 eV ile -9 eV arasında en büyük katkı Cd'nin 4d orbitalinden ve -12 eV ile -13 eV arasında en büyük katkı S'nin 3s orbitalinden gelmektedir.

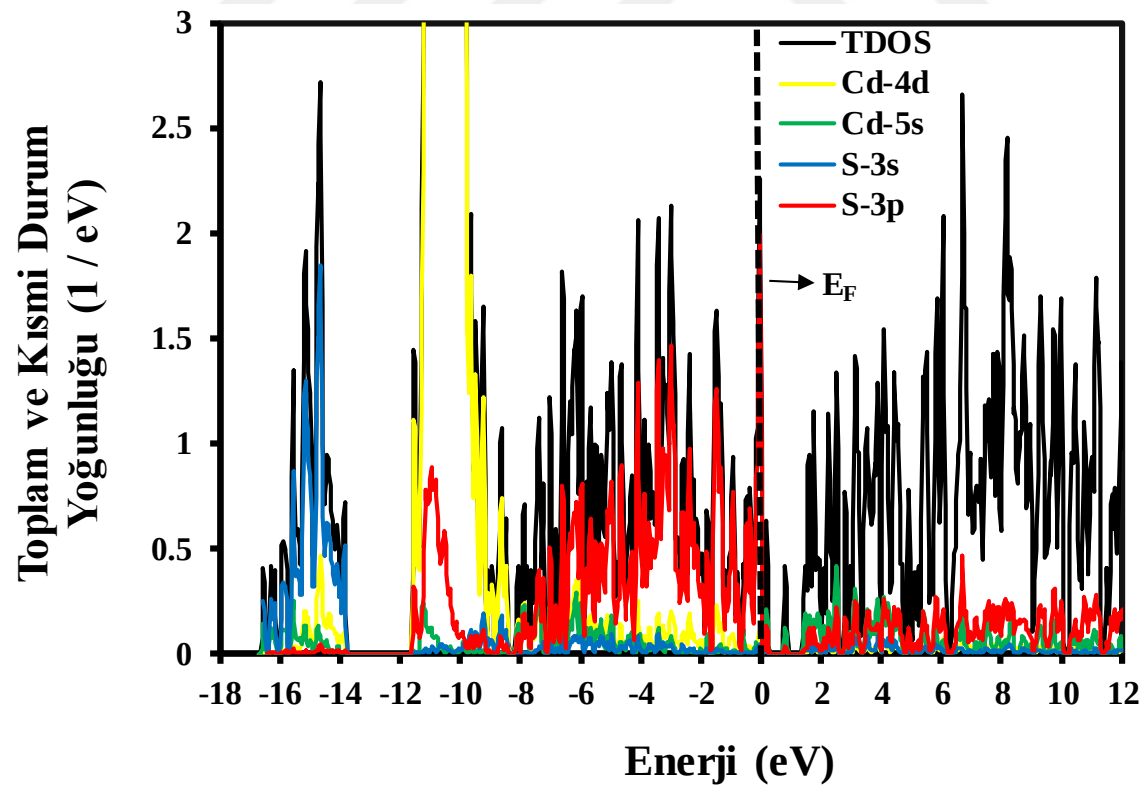


Şekil 4.14. CdS bileşiğinin NaCl yapısı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği

Şekil 4.15'de CdS bileşiğinin Pmmn yapısı için bant yapısı çizildi. Pmmn yapısı için yüksek simetri noktaları Γ -X-S-Y- Γ -Z-U-R-T olarak seçildi. Valans bandı ve iletim bandı fermi enerji seviyesini kesmesinden dolayı Pmmn yapısı metalik özellik göstermektedir. Literatür taraması sonucunda bu yapı için bir bant aralığı hesabına rastlanamadı. Şekil 4.16.'dan görülür ki 0 eV ile 3 eV arasında en büyük katkı Cd'nin 5s orbitalinden, 0 eV ile -8 eV arasında en büyük katkı S'nin p orbitalinden, -8 eV ile -12 eV arasında en büyük katkı Cd'nin d orbitalinden ve -14 eV ile -17 eV arasında en büyük katkı S'in s orbitalinden gelmektedir.



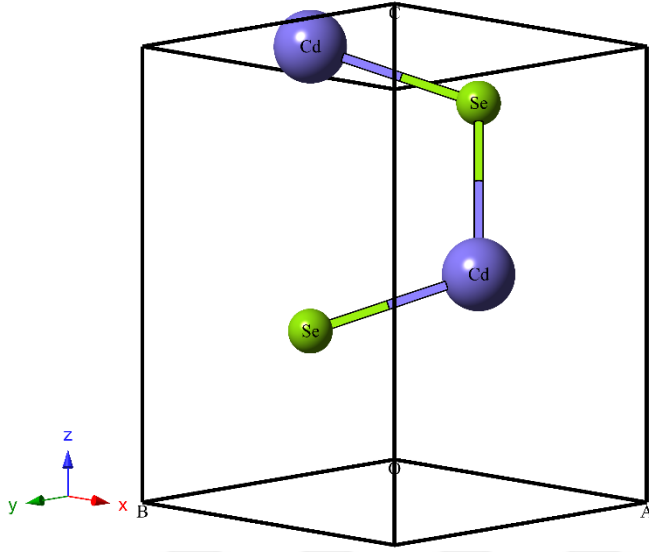
Şekil 4.15. CdS bileşiğinin Pmmn yapısının bant grafiği



Şekil 4.16. CdS bileşiğinin Pmmn yapısı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği

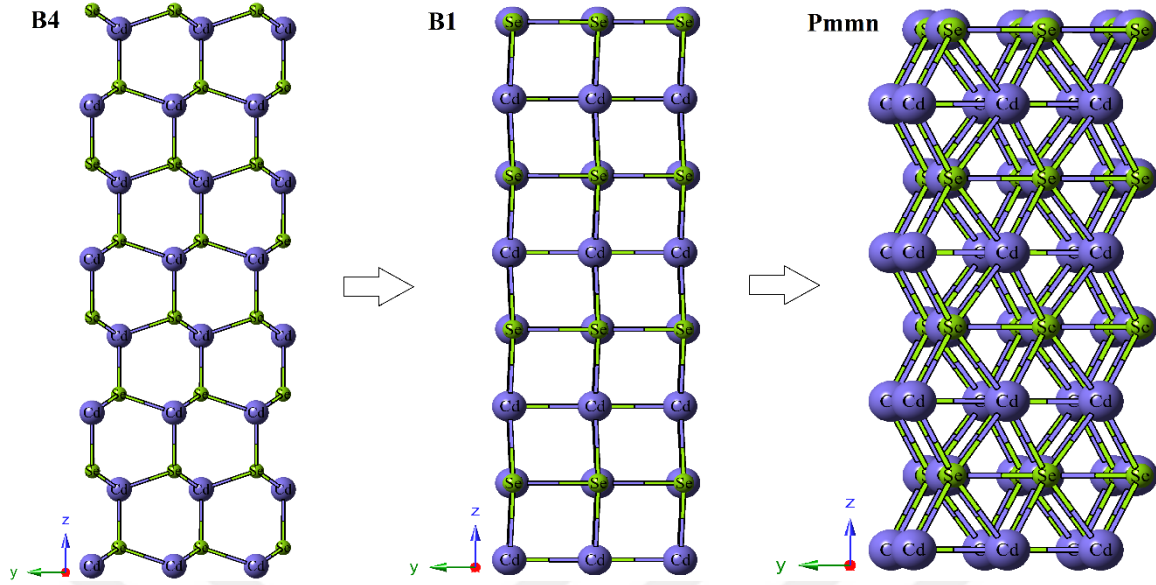
4.3. CdSe Bileşiğinin Yapısal Faz Geçişleri ve Elektronik Özellikleri

CdSe normal koşullarda hegzagonal wurtzite tipi yapıda kristalleşir. CdSe'nin birim hücresinde iki adet Cd atomu ve iki adet Se atomu bulunur. CdSe'nin birim hücresinin Crystalmaker programından elde edilen görüntüsü Şekil 4.17'de gösterildi.



Şekil 4.17. CdSe bileşiğinin birim hücresi

Başlangıçta uygun örgü uzunluklarının belirlenebilmesi için CdSe bileşiğini optimize ettik. Örgü uzunlukları belirlendikten sonra denge durumunda periyodik sınır koşulları göz önünde bulunarak $2 \times 3 \times 4$ süper hücre uygulanarak sistem 96 atoma çıkarıldı. Uygun süper hücre seçimi yapmak için 0 GPa'da sisteme değişik süper hücreler uygulanarak atom başına düşen enerji miktarı hesaplandı ve minimum enerjiye sahip süper hücre seçildi. Atom sayısı artırılan hücrenin üzerine ilk olarak 2,5 GPa basınç uygulandı daha sonra basınç değeri 2,5 GPa artırılarak 5 GPa çıkarıldı. 5 GPa'dan sonra basınç 5 GPa artırılarak 10 GPa çıkarıldı ve daha sonra kademeli olarak onar onar basınç 200 GPa kadar artırılmaya devam edildi. Basınç 2,5 GPa'dan 5 GPa'a artırıldığında yapılan analiz sonucunda başlangıçta hegzagonal wurtzite tipi yapıda olan CdSe bileşiği uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan NaCl tipi yapıya bir faz geçişi ihtiva ettiği elde edildi. Basıncın artan etkisiyle 120 GPa'dan 130'GPa'a basınç artırıldığında uzay grubu $Pmmn$ olan ortorombik yapıya faz geçişi elde edildi. Elde edilen bu yapıların görüntüsü Şekil 4.18'de gösterildi.



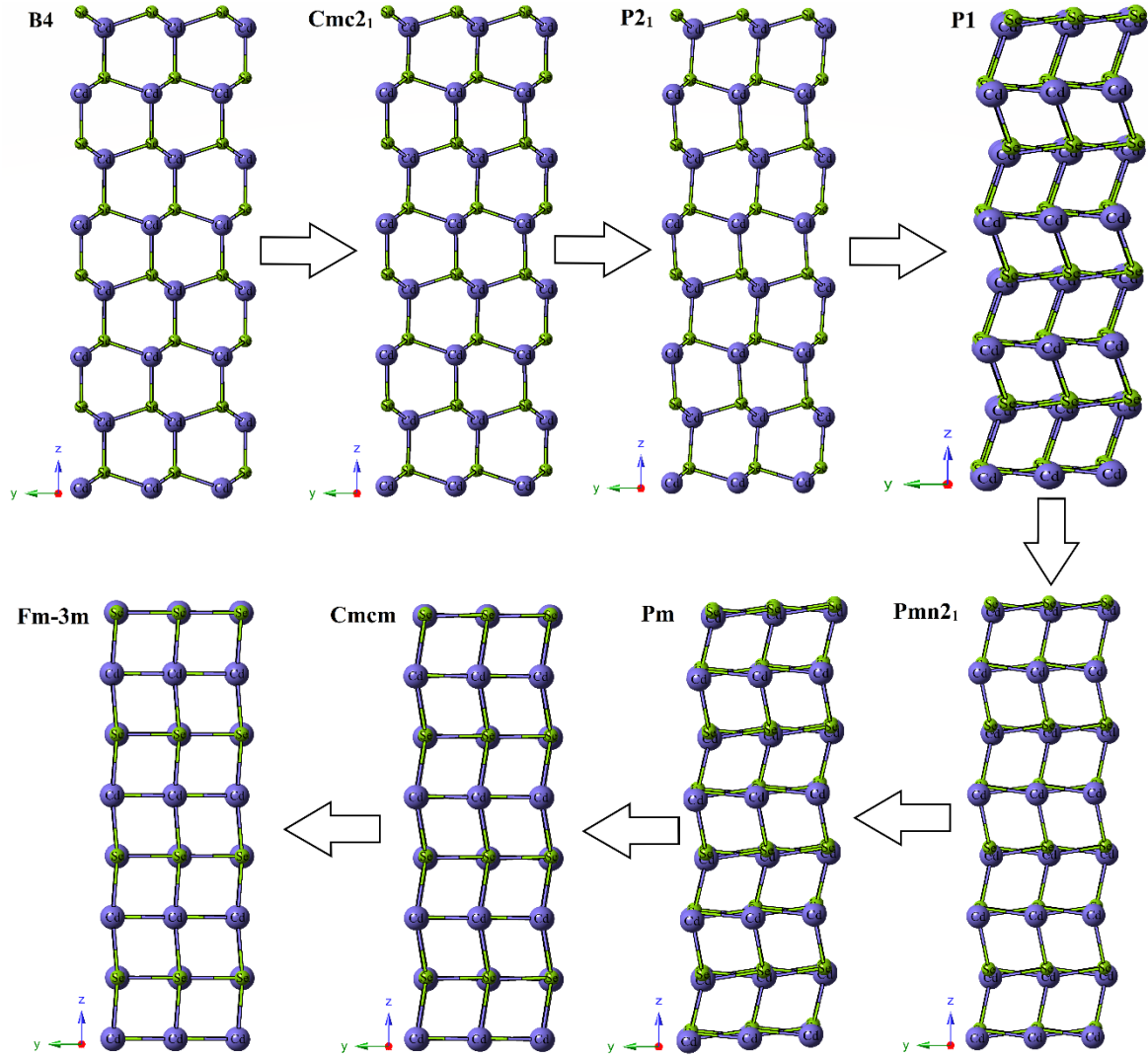
Şekil 4.18. CdSe bileşiğinin yapılarının görüntüsü

Elde edilen bu yapıların KPLOT programıyla yapılan analizi sonucunda wurtzite yapısı için örgü uzunlukları $a = b = 4,2208 \text{ Å}$ ve $c = 6,8799 \text{ Å}$ olarak elde edildi. NaCl yapısı için $a = b = c = 5,5608 \text{ Å}$ olarak ve ortorombik Pmmn yapısı için $a = 4,0276 \text{ Å}$, $b = 5,2395 \text{ Å}$ ve $c = 3,2626 \text{ Å}$ olarak elde edildi. Elde edilen bu verilere ilave olarak bulk modülü (B_0), bulk modülün türevi (B'_0), geçiş basıncı değeri (P_t) ve hacim (V) değerleri hesaplandı ve Çizelge 4.3'de literatürde bulunan diğer çalışmalar ile birlikte verildi.

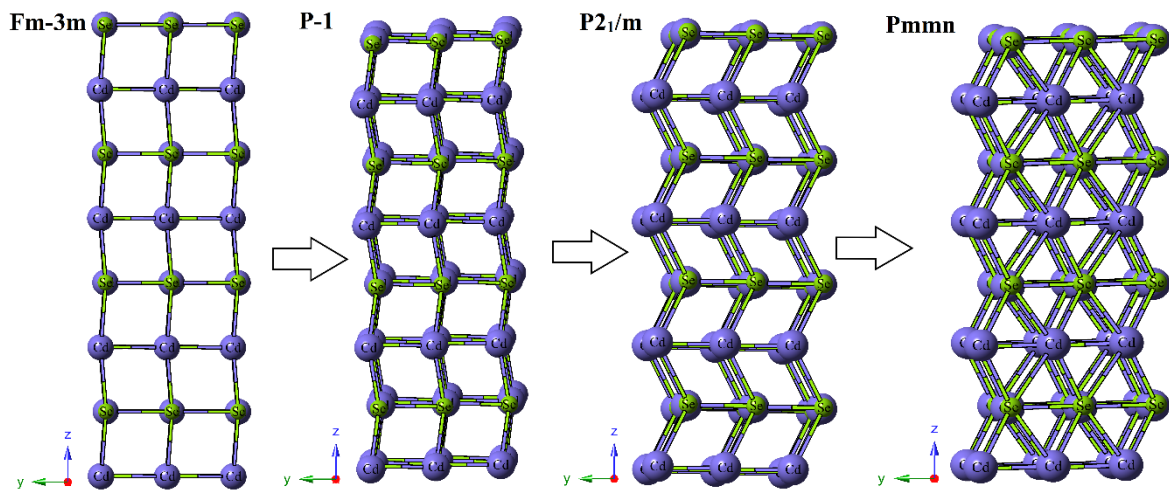
Çizelge 4.3. CdSe bileşiğinin wurtzite, NaCl ve Pmmn fazları için hesaplanan geçiş basıncı değerleri, örgü uzunlukları, hacim, bulk modülü ve türevi.

Faz	P_t (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	B_0 (GPa)	B'_0	Kaynaklar
wurtzite	0	4,2208	4,2208	6,8799	122,56	63,80	4,48	Bu çalışma
		4,2720	4,2720	6,9790		57,90		[90]
		4,3910	4,3910	7,1750	119,85	44,20	4,80	[91]
		4,3400	4,3400	7,0810		56,20	4,20	[92]
		4,2900	4,2900	7,0000		55,60		[93]
NaCl	2,4	5,5608	5,5608	5,5608	171,96	87,89	4,56	Bu çalışma
	3,4	5,5760	5,5760	5,5760		84,32	4,80	[82]
	2,0	5,5760	5,5760	5,5760		85,00	4,01	[94]
	2,8	5,7170	5,7170	5,7170		64,30	5,10	[92]
Pmmn	35,4	4,0276	5,2395	3,2626	68,94	73,14	4,78	Bu çalışma

Çizelge 4.3.'den görüldüğü gibi bulunan sonuçlar hem deneysel hem de teorik çalışmalar ile uyum içerisindedir. CdS bileşiğini 2,5 GPa'dan 5 GPa'a çıkardığımızda wurtzite tipi yapısından NaCl tipi yapısına geçişi esnasında 128 minimizasyon adımı gerçekleşti. Bu geçiş esnasında herhangi bir ara durum olup olmadığı bulmak için oluşan minimizasyon adımları KPLOT programıyla analiz edildi ve bulunan ara durumların Crystalmaker programından elde edilen görüntüleri Şekil 4.19'da gösterildi ve bu ara durumların örgü uzunlukları, minimizasyon adım sayısı ve bulunan fazın uzay grubu Çizelge 4.4'de verildi. Basınç 120 GPa'dan 130 GPa'a artırıldığında NaCl yapısından Pmmn yapısına geçişi sırasında 191 minimizasyon adımı gerçekleşti. Bu geçiş sırasında ara durum olup olmadığı KPLOT programıyla analiz edildi ve elde edilen ara durumların görüntüleri Şekil 4.20'de gösterildi ve analiz sonucu elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4 de verildi.



Şekil 4.19. CdSe bileşiğinin 5 GPa’da elde edilen ara durumları

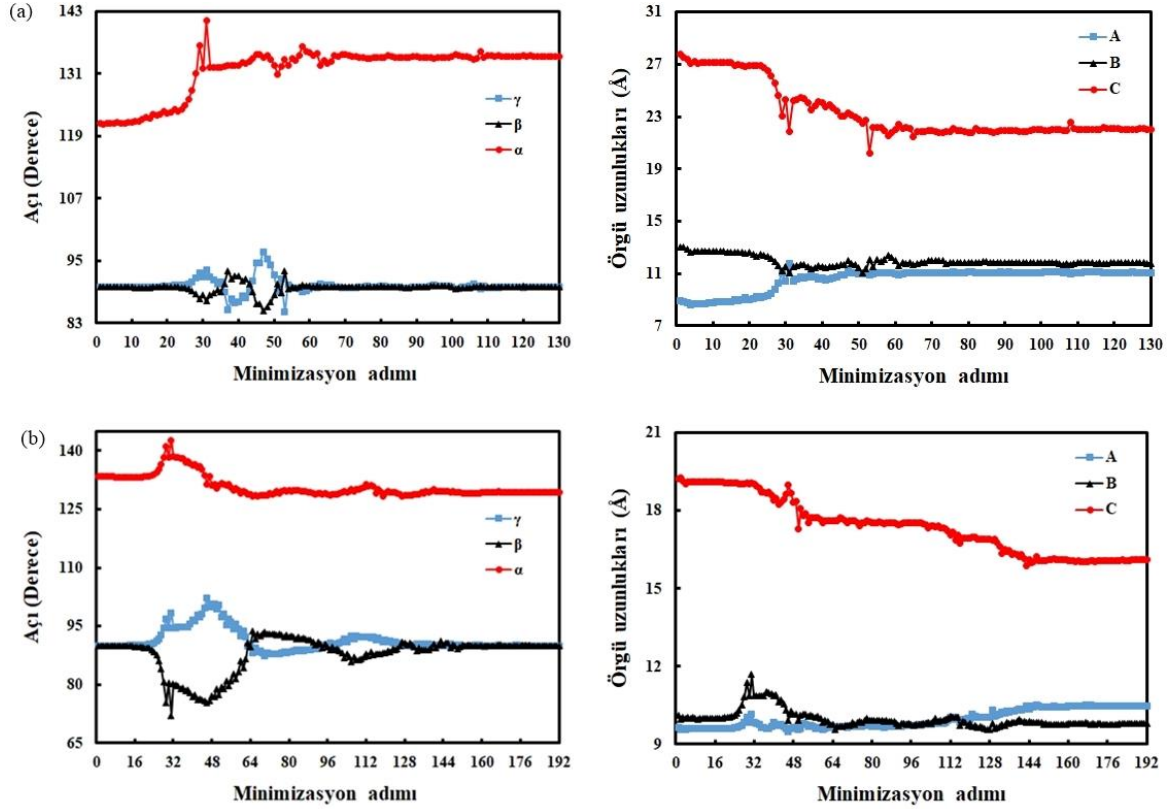


Şekil 4.20. CdSe bileşiğinin 130 GPa’da elde edilen ara durumları

Çizelge 4.4. CdSe bileşiğinin 5 GPa ve 130 GPa’da elde edilen ara durumlarının örgü uzunlukları, minimizasyon adım sayısı, uzay grupları ve açı değerleri

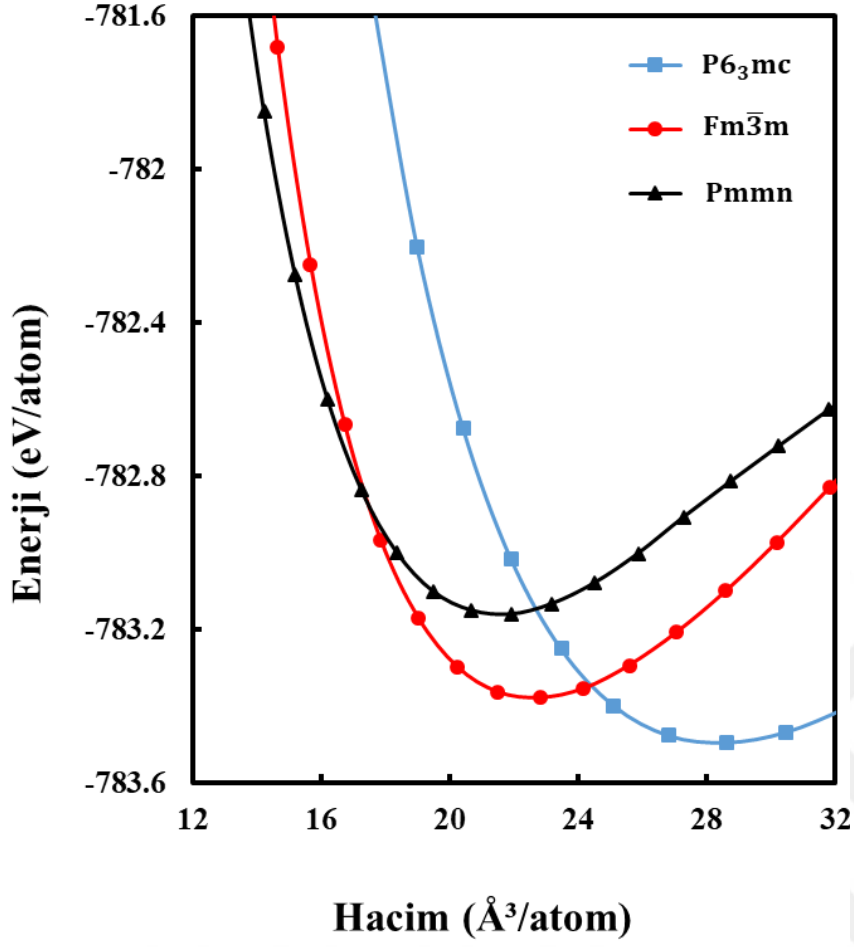
Basınç (GPa)	Adım Sayısı	Uzay grubu	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ
5								
	13	Cmc2 ₁	4,4386	7,0987	6,7918	90,00	90,00	90,00
	24	P2 ₁	4,0940	6,6311	4,0940	90,00	110,54	90,00
	30	P1	3,6755	3,7906	5,4722	88,91	86,80	76,06
	43	Pmn2 ₁	3,8721	3,8620	5,8574	90,00	90,00	90,00
	45	Pm	5,7538	3,8705	3,8918	90,00	94,55	90,00
	59	Cmcm	5,4922	5,6491	5,4990	90,00	90,00	90,00
130								
	26	P-1	3,3576	3,5087	4,7597	87,17	84,31	89,66
	75	P2 ₁ /m	3,7622	4,3801	3,2794	90,00	93,24	90,00

Çizelge 4.4.’den anlaşıldığı üzere 5 GPa’da ilk 12 adımda yapımız wurtzite yapısını korumuş, 13. minimizasyon adımında ortorombik uzay grubu Cmc2₁ olan yapıya, 24. minimizasyon adımında uzay grubu P2₁ olan monoklinik yapıya, 30. minimizasyon adımında uzay grubu P1 monoklinik yapıya, 43. minimizasyon adımında uzay grubu Pmn2₁ olan ortorombik yapıya, 45. minimizasyon adımında uzay grubu Pm olan monoklinik yapıya, 59. minimizasyon adımında uzay grubu Cmcm olan ortorombik yapıya ve 102. minimizasyon adımında NaCl yapısına faz geçişi meydana geldi ve 128. minimizasyon adımında kararlılık sağlandı ve simülasyon son buldu. 130 GPa’da ilk 25 adımda NaCl yapısı korunmuş, 26. minimizasyon adımında uzay grubu P-1 olan triklinik yapıya, 75. minimizasyon adımında uzay grubu P2₁/m olan monoklinik yapıya ve 115. minimizasyon adımında uzay grubu Pmmn olan ortorombik yapıya faz geçişi sağlandı ve 191. adımında yapı kararlılığına ulaştı ve son buldu. Faz geçişinin doğasını açıklamak için süper hücre uygulanmış sistemin örge öteleme vektörleri arasındaki açıların ve bu vektörlerin uzunluklarının her bir minimizasyon adımına göre değişimi araştırıldı. Sırasıyla [100], [010] ve [001] yönleri boyunca bu vektörler $\vec{A}$, $\vec{B}$ ve $\vec{C}$ olarak gösterildi. $\vec{B}$ ve $\vec{C}$ arasındaki açı α , $\vec{A}$ ve $\vec{C}$ arasındaki açı β , $\vec{A}$ ve $\vec{B}$ vektörleri arasındaki açı γ olarak ifade edildi. 5 GPa’da ve 130 GPa’da örgü vektörü uzunlukların ve açıların minimizasyon adımlarına karşılık nasıl değiştiği Şekil 4.21’de gösterildi.

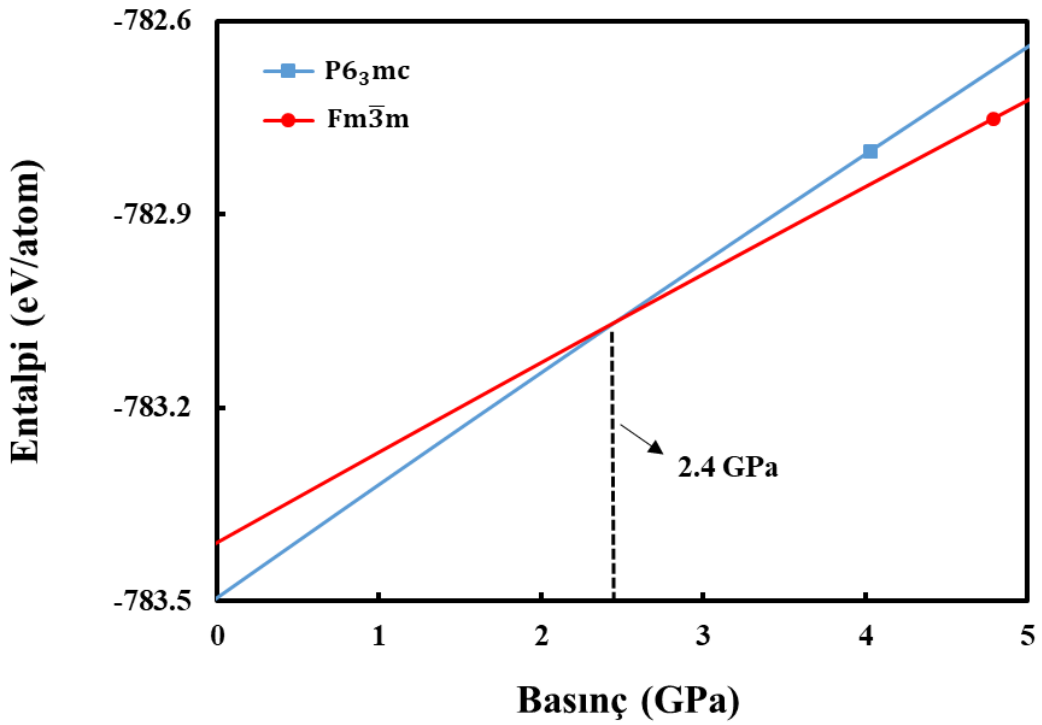


Şekil 4.21. (a) 5 GPa’da örgü uzunlukları ve açıların minimizasyon adımına göre değişimi
(b) 130 GPa’da örgü uzunlukları ve açıların minimizasyon adımına göre değişimi

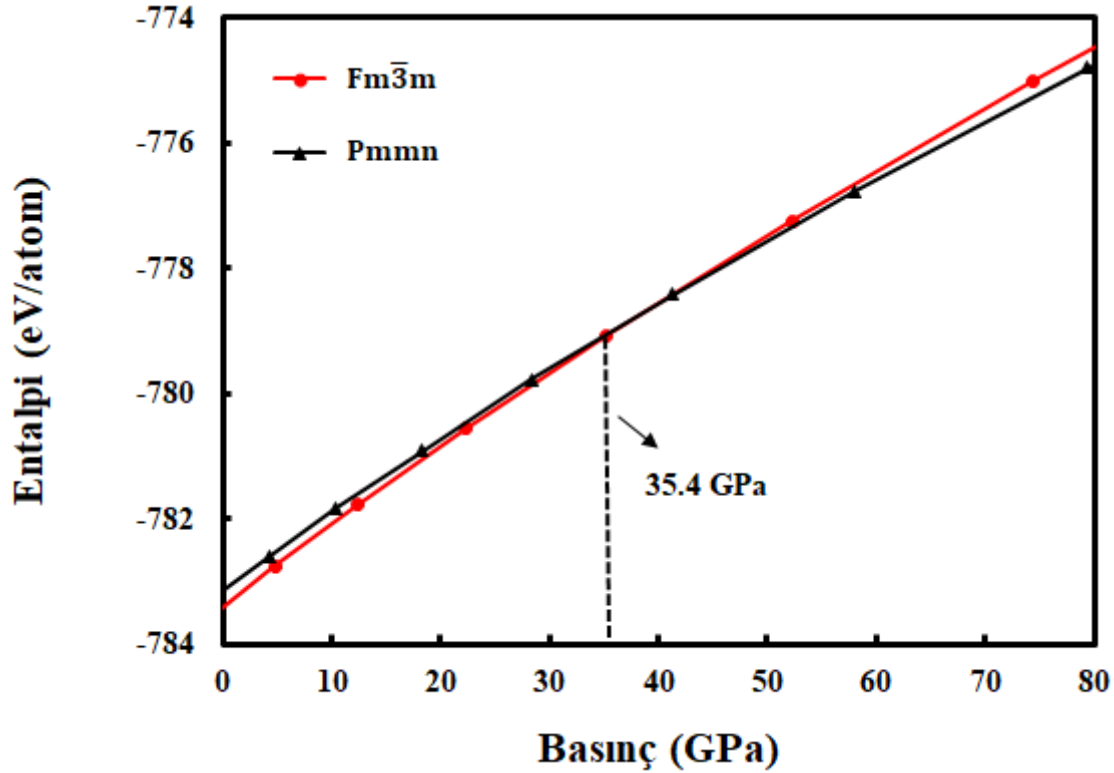
Şekil 4.21.’deki grafikler bize basıncın etkisiyle her bir minimizasyon adımında örgü uzunluklarının ve açı değerinin nasıl değiştiğini gösterdi. Bu grafikler çalışmamızda hangi aralıklarda ara durumların gözlenebileceğine dair ön görüde bulunabileceğimizi sağladı. CdSe bileşiğinin geçiş basıncı değeri hesaplamak için hacmin enerjiyle nasıl değiştiğini anlamamız gerektiğini Bölüm 2.12’de değindik. Sistemin örgü uzunlukları KPLOT programıyla belirledikten sonra hacmi büyütüp küçültmek için örgü uzunluklarının büyütülüp küçültülmesi gerekmektedir. Faz geçişi gördüğümüz basınç değerleri için bu işlem yapılır. Bir grafik programıyla enerji – hacim grafiği çizilir. Geçiş basıncı hesabı için bu iki eğrinin minimum enerji noktasından bir teğet çizilir ve bu teğetin eğimi bize geçiş basıncı verir. Bir başka yöntem ise bulunan enerji – hacim değerlerini kullanarak Bölüm 2.11’de verilen Birch – Murnaghan durum denkleminde bu değerlerin fit edilmesidir. Buradan Gibbs serbest enerjisi kullanılarak entalpi değerleri hesaplanır, hesaplanan entalpi ve basınç değerine karşılık grafik çizilir. Bu grafikteki iki çizginin kesişim noktası bize geçiş basıncı değerini verir.



Şekil 4.22. CdSe bileşiğinin fazlarının atom başına enerji – hacim eğrileri

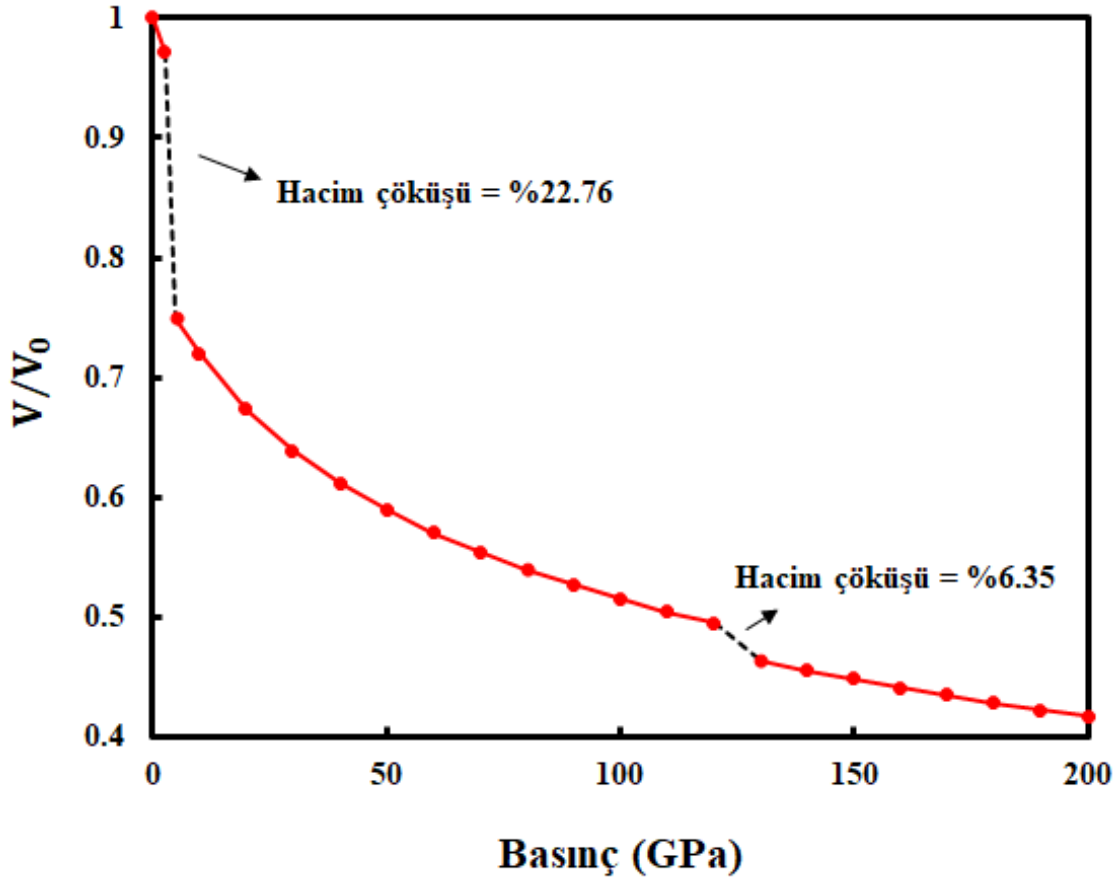


Şekil 4.23. 5 GPa’da CdSe bileşiğinin hesaplanan basınca bağlı entalpi değişim eğrisi



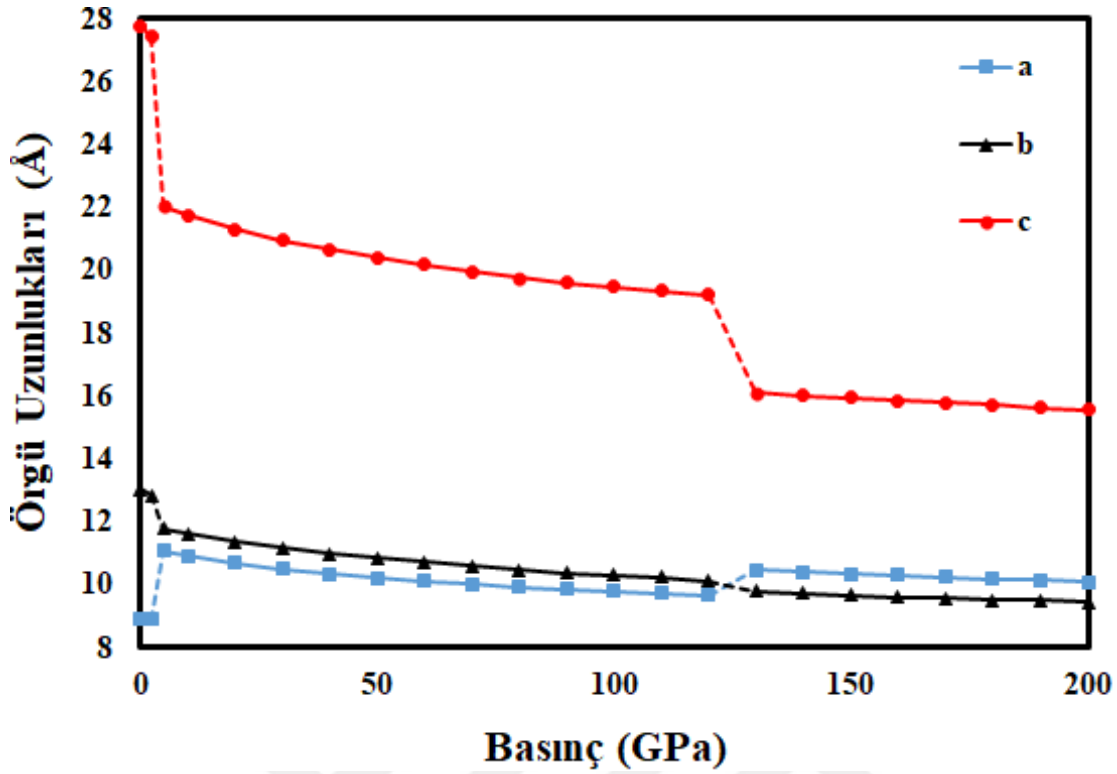
Şekil 4.24. 130 GPa’da CdSe bileşiğinin hesaplanan basınca bağlı entalpi değişim eğrisi

Şekil 4.23.’den anlaşılır ki basınç 2,5 GPa’dan 5 GPa’a artırıldığında uzay grubu $P6_3mc$ olan hegzagonal yapıdan, uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan kübik yapıya 2,4 GPa’da faz geçişi meydana geldi. Kesişim noktasına karşılık gelen entalpi değeri -783,105 eV/atom bulundu. Şekil 4.24.’den görülür ki basınç 120 GPa’dan 130 GPa’a artırıldığında uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan kübik yapıdan, uzay grubu $Pmmn$ olan ortorombik yapıya 35,4 GPa’da faz geçişi meydana geldi. Kesişim noktasına karşılık gelen entalpi değeri -779,110 eV/atom bulundu. Faz geçiş mekanizmasının doğasını daha iyi anlaya bilmek için indirgenmiş hacme karşılık basınç grafiği çizildi ve bu grafik Şekil 4.25’de gösterildi.



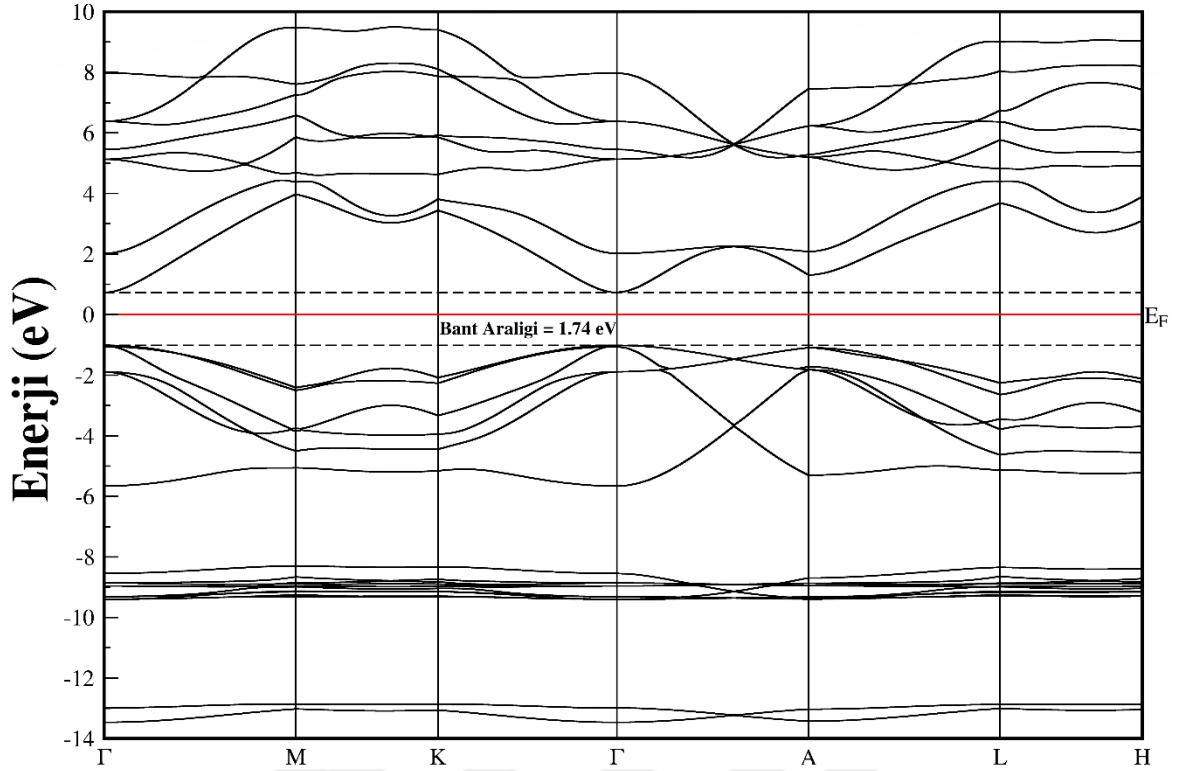
Şekil 4.25. CdSe bileşiğini basıncın etkisiyle hacmin değişim eğrisi

Şekil 4.25.' den görülür ki basınç 2,5 GPa'dan 5 GPa'a artırıldığında ve 120 GPa'dan 130 GPa'a artırıldığında hacim değerinde ani bir keskin düşüş gözlenmektedir. Bu düşüş bize hem 5 GPa'da hem de 130 GPa'da birinci dereden basınç ihtiva eden faz geçişi meydana geldiğini göstermektedir. Grafikten de görüldüğü gibi 2,5 GPa'dan 5 GPa'a basınç artırıldığında %22,76 hacim çöküşü ve 120 GPa'dan 130 GPa'a artırıldığında %6,35'lik hacim çöküşü meydana geldi. Ayrıca faz geçiş mekanizmasının anlaşılabilmesi için uygulanan her bir basınç değerinde örgü uzunluklarının basınç ile nasıl değiştiğine bakıldı.



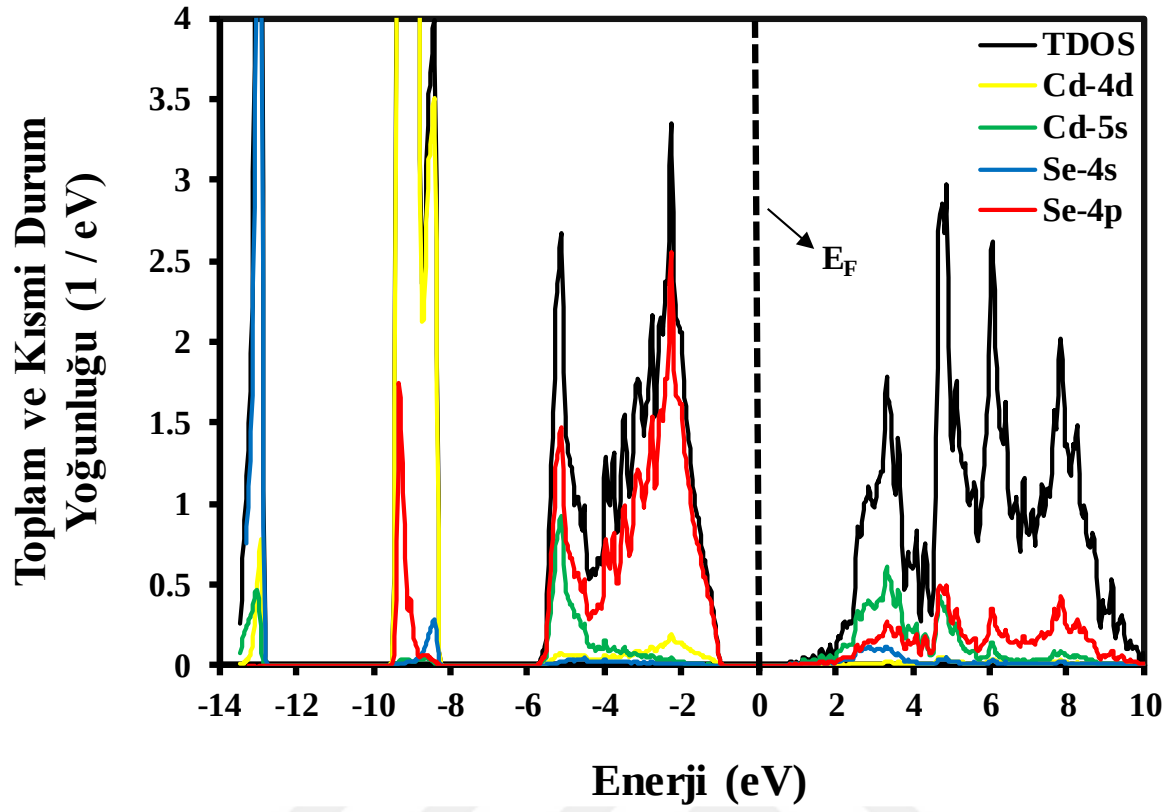
Şekil 4.26. CdSe bileşiğinin basınç ile örgü uzunluklarının değişim grafiği

Şekil 4.26.'dan anlaşılır ki basınç 2,5 GPa'dan 5 GPa'a artırıldığında ve 120 GPa'dan 130 GPa'a artırıldığında b ve c örgü uzunluklarında azalış gözlemlenirken a örgü uzunluğunda artış gözlemlendi. Buraya kadar yapısal özelliklerden bahsettik şimdi elektronik özelliklerden bahsedeceğiz. Bant yapısı hesabı yaparken ilk olarak yüksek simetri noktaları belirledik, simetri noktaları giriş dosyamızda tanımladık, optimize örgü sabitini giriş dosyamıza girdik ve MP mesh olarak wurtzite yapısı için 12x12x7, NaCl yapısı için 8x8x8 ve Pmmn yapısı için 6x5x8 seçildi ve kullanıldı. Bant yapısı hesabı bittikten sonra DOS ve PDOS hesaplamaları için bant yapısından elde edilen minumun ve maksimum enerji noktalarından faydalandı.

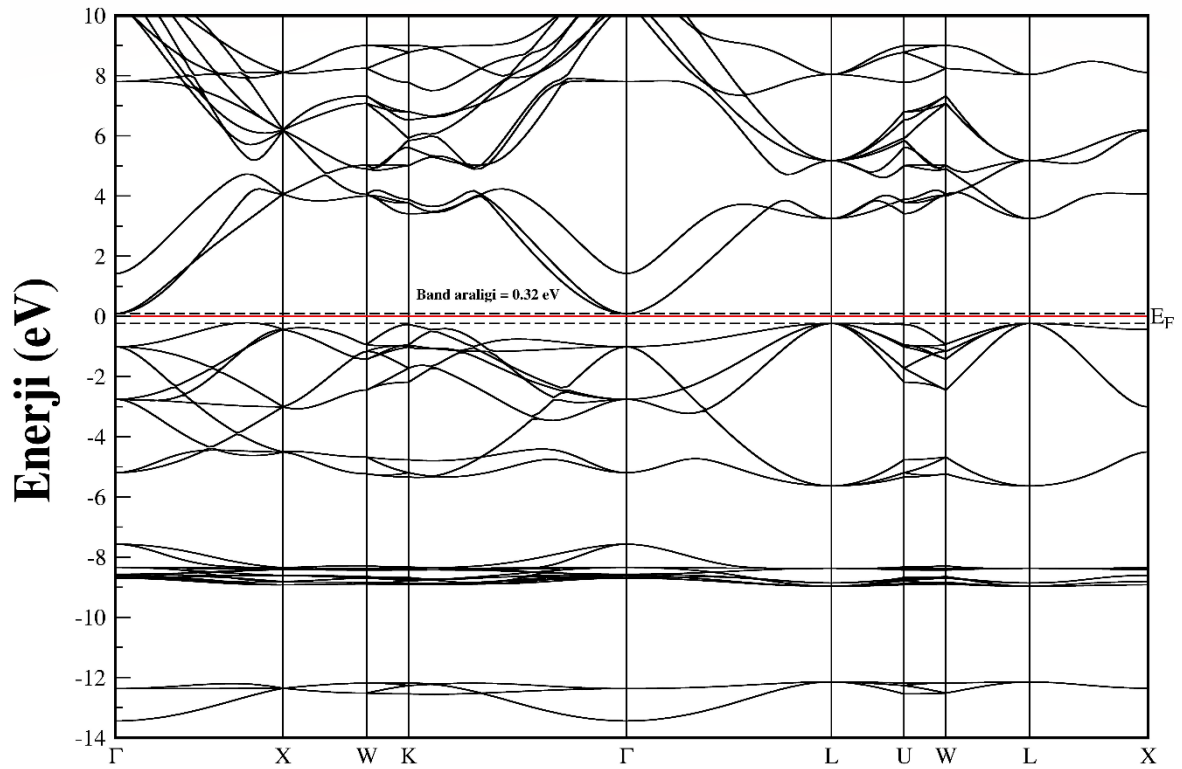


Şekil 4.27. CdSe bileşiğinin wurtzite yapısının bant grafiği

CdSe bileşiğinin wurtzite yapısı için yüksek simetri noktalarını Γ -M-K- Γ -A-L-H olarak seçildi. Burada fermi enerji çizgisinin üst kısmı iletim bandı ve alt kısmı ise valans bandıdır. Grafikten de görüldüğü gibi iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu arasında bir bant aralığı mevcuttur. Bu değer bizim çalışmamızda 1.74 eV olarak hesaplandı. Valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu aynı noktada (Γ) olduğundan direk bant aralığı mevcuttur. Bu bant aralığının bulunması CdSe bileşiğinin wurtzite yapısının yarı iletken formda olduğunu gösterdi. Bergstresser ve Martin [95] teorik olarak bant aralığı değerini 1,98 eV, Isaac [96] deneysel olarak bant aralığını 1,75 eV olarak hesapladı. Şekil 4.28'den de görüldüğü üzere bir bant aralığı mevcuttur, bu grafikten de anlaşılacağı üzere yapımız yarı iletken formdadır. İletim bandında fermi enerjisine yakın seviyelerde en büyük katkı Cd'nin 5s orbitalinden, valans bandında fermi enerjisine yakın noktalarda -1,5 eV ile -6 eV arasında Se'nin 4p orbitalinden ve -8 ile -10 arasında ise Cd'nin 4d orbitalinden en büyük katkılar gelmektedir. -12 ile -14 eV arasında Se'nin 4s orbitalinden en büyük katkılar gelmektedir.

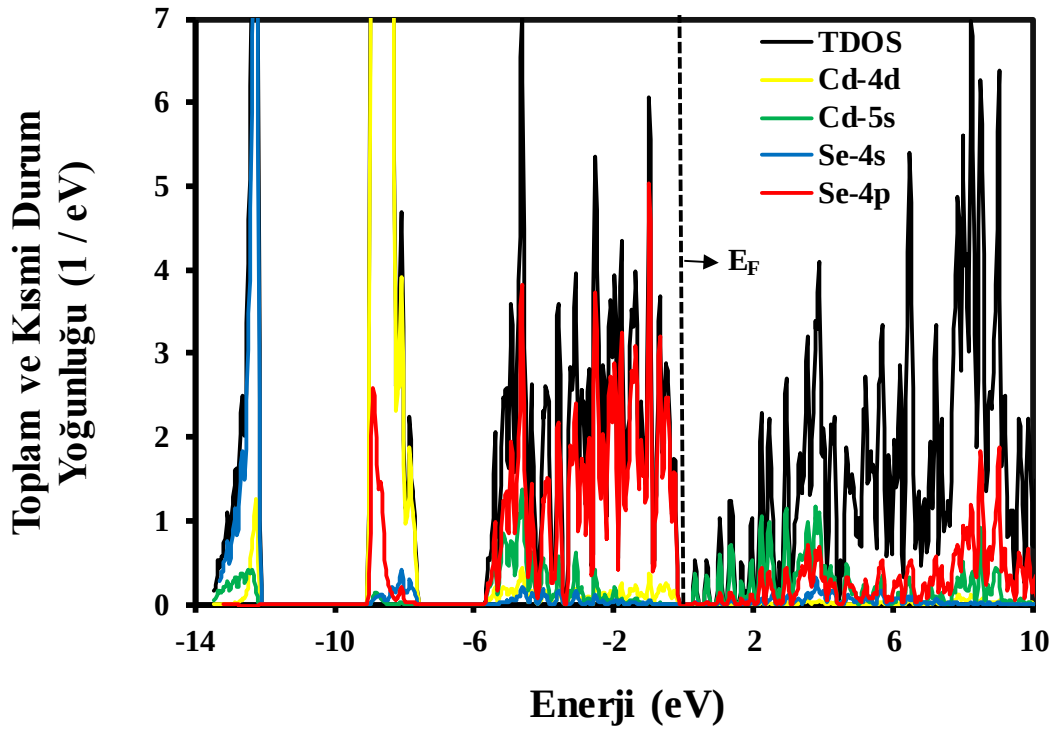


Şekil 4.28. CdSe bileşiğinin wurtzite yapısı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği



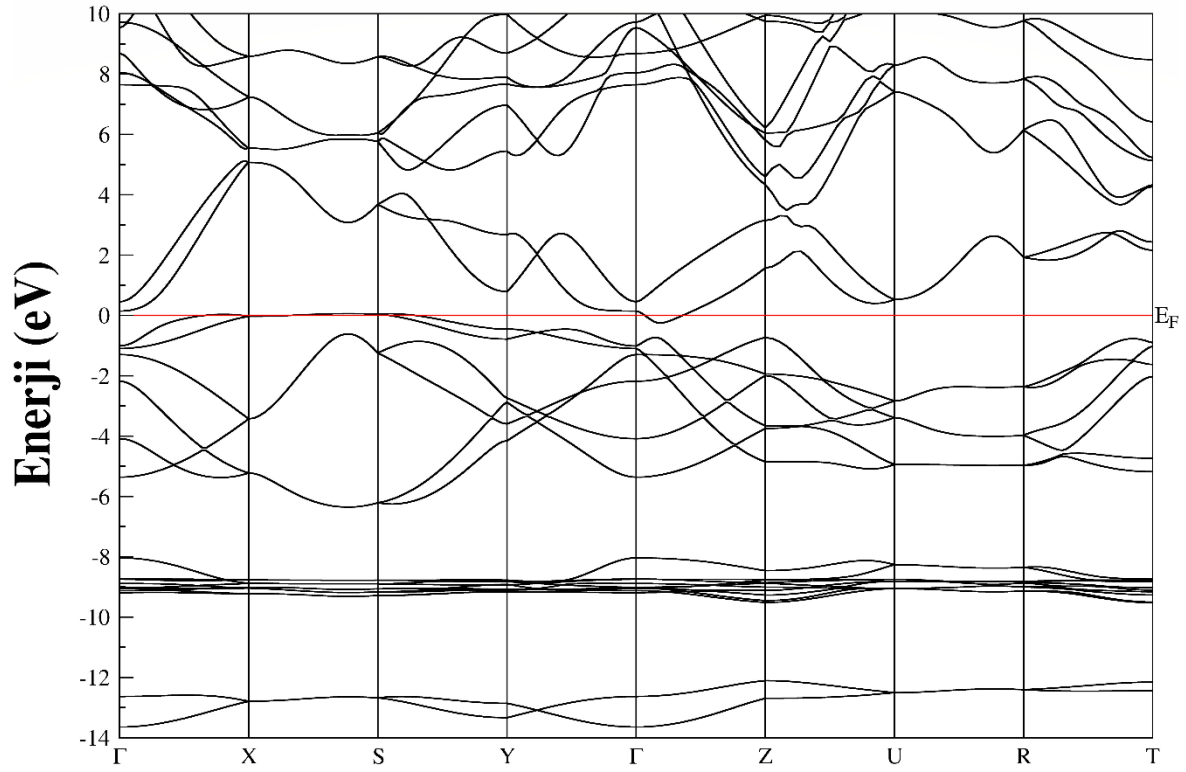
Şekil 4.29. CdSe bileşiğinin NaCl yapısının bant grafiği

CdSe bileşiğinin NaCl yapısı için yüksek simetri noktaları Γ -X-W-K- Γ -L-U-W-L-X olarak seçildi. Şekil 4.29' da görüldüğü üzere NaCl yapısı için iletim bandının minimumu Γ noktasında ve valans bandının maksimumu ise L noktasında bulunmaktadır. Burada Γ -L'ye indirek bir bant aralığı mevcuttur. Bant aralığının mevcut olmasından dolayı CdSe bileşiğinin NaCl yapısı da yarı iletken özellik göstermektedir. NaCl yapısı için bant aralığı 0,32 eV olarak hesaplandı. Şekil 4.30.'dan görüldüğü üzere 0 eV ile 4 eV arasında en büyük katkı Cd'nin 5s orbitalinden, 0 eV ile -6 eV arasında en büyük katkı Se'nin 4p orbitalinden -7 eV ile -10 eV arasında en büyük katkı Cd'nin 4d orbitalinden ve -12 eV ile -14 eV arasında en büyük katkı Se'nin 4s orbitalinden gelmektedir.

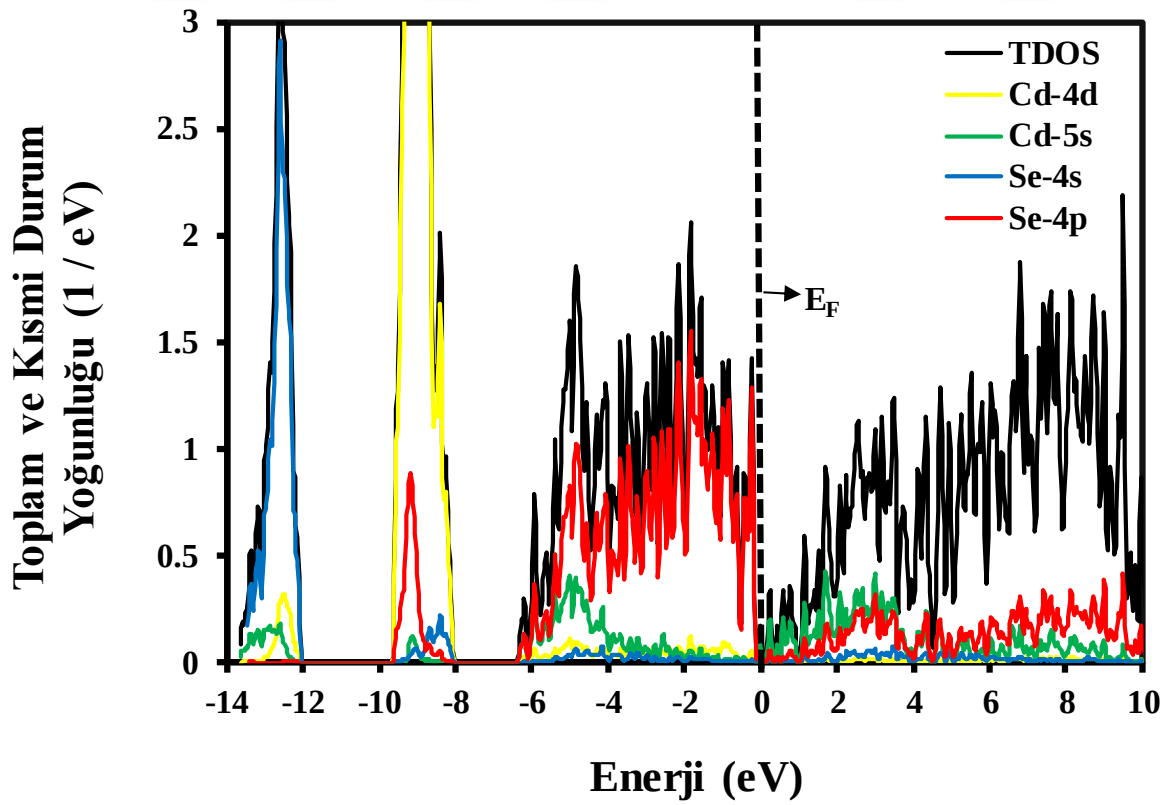


Şekil 4.30. CdSe bileşiğinin NaCl yapısı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği

Şekil 4.31'de CdSe bileşiğinin Pmmn yapısı için bant yapısı çizildi. Pmmn yapısı için yüksek simetri noktaları Γ -X-S-Y- Γ -Z-U-R-T olarak seçildi. Valans bandı ve iletim bandı fermi enerji seviyesini kesmesinden dolayı Pmmn yapısı metalik özellik göstermektedir. Literatür taraması sonucunda bu faz için bir bant aralığı hesabına rastlanamadı. Şekil 4.32'den görülür ki 0 eV ile 2 eV arasında en büyük katkı Cd'nin 5s orbitalinden, 0 eV ile -6 eV arasında en büyük katkı Se'nin 4p orbitalinden, -8 eV ile -10 eV arasında en büyük katkı Cd'nin 4d orbitalinden ve -12 eV ile -14 eV arasında en büyük katkı Se'nin 4s orbitalinden gelmektedir.



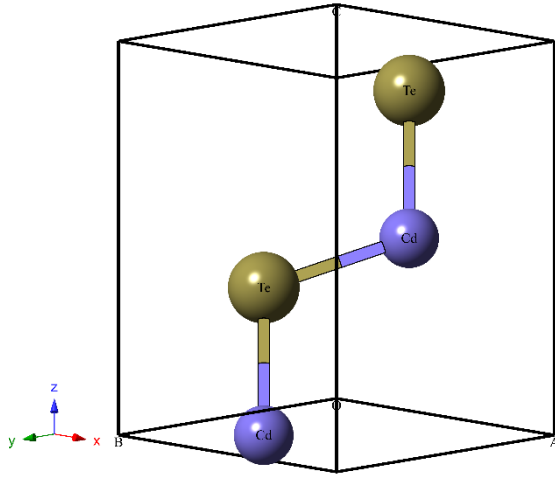
Şekil 4.31. CdSe bileşiğinin Pmmn yapısının bant grafiği



Şekil 4.32. CdSe bileşiğinin Pmmn yapısı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği

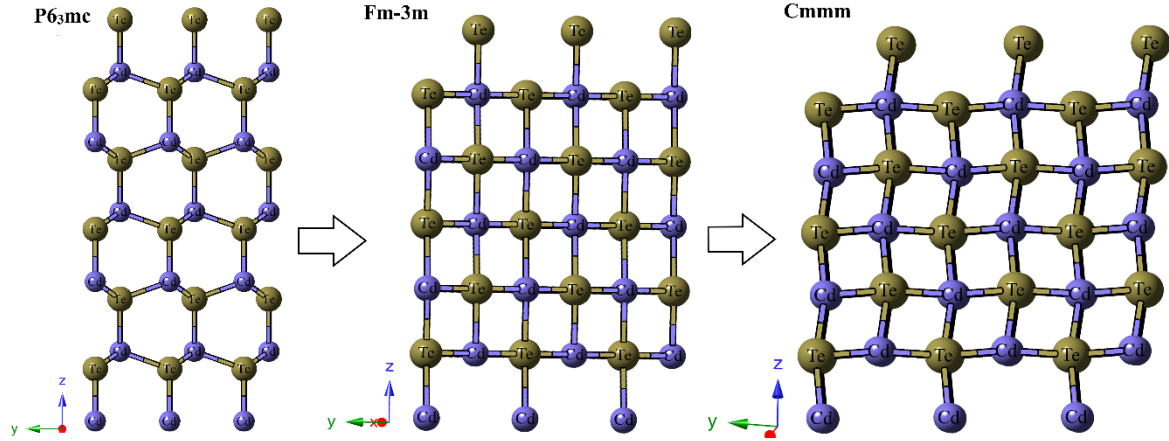
4.4. CdTe Bileşiğinin Yapısal Faz Geçişleri ve Elektronik Özellikleri

Bu çalışmada CdTe bileşiği için hekzagonal wurtzite tipi kristal yapısı kullanıldı. CdTe bileşiğinin hekzagonal yapısında iki adet Cd atomu ve iki adet Te atomu bulunur. CdTe bileşiğinin wurtzite yapısının Crystalmaker programından elde edilen görüntüsü Şekil 4.33’de gösterildi.



Şekil 4.33. CdTe bileşiğinin birim hücresi

Başlangıçta uygun örgü uzunluklarının belirlenebilmesi için CdTe bileşiğini optimize ettik. Örgü uzunlukları belirlendikten sonra denge durumunda periyodik sınır koşulları göz önünde bulunarak 4x3x3 süper hücre uygulanarak sistem 144 atoma çıkarıldı. Atom sayısı artırılan hücrenin üzerine ilk olarak 5 GPa basınç uygulandı. 5 GPa’dan sonra basınç 5 GPa artırılarak 10 GPa çıkarıldı ve daha sonra kademeli olarak onar onar basınç 200 GPa kadar artırılmaya devam edildi. Basınç 5 GPa’dan 10 GPa’a artırıldığında yapılan analiz sonucunda başlangıçta hekzagonal wurtzite tipi yapıda olan CdTe bileşiği uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan NaCl tipi yapıya bir faz geçişi ihtiva ettiği elde edildi. Basıncın artan etkisiyle 130 GPa’dan 140 GPa’a basınç artırıldığında uzay grubu Cmmm olan ortorombik yapıya faz geçişi elde edildi. Elde edilen bu yapıların görüntüsü Şekil 4.34’de gösterildi.



Şekil 4.34. CdTe bileşiğinin yapılarının görüntüsü

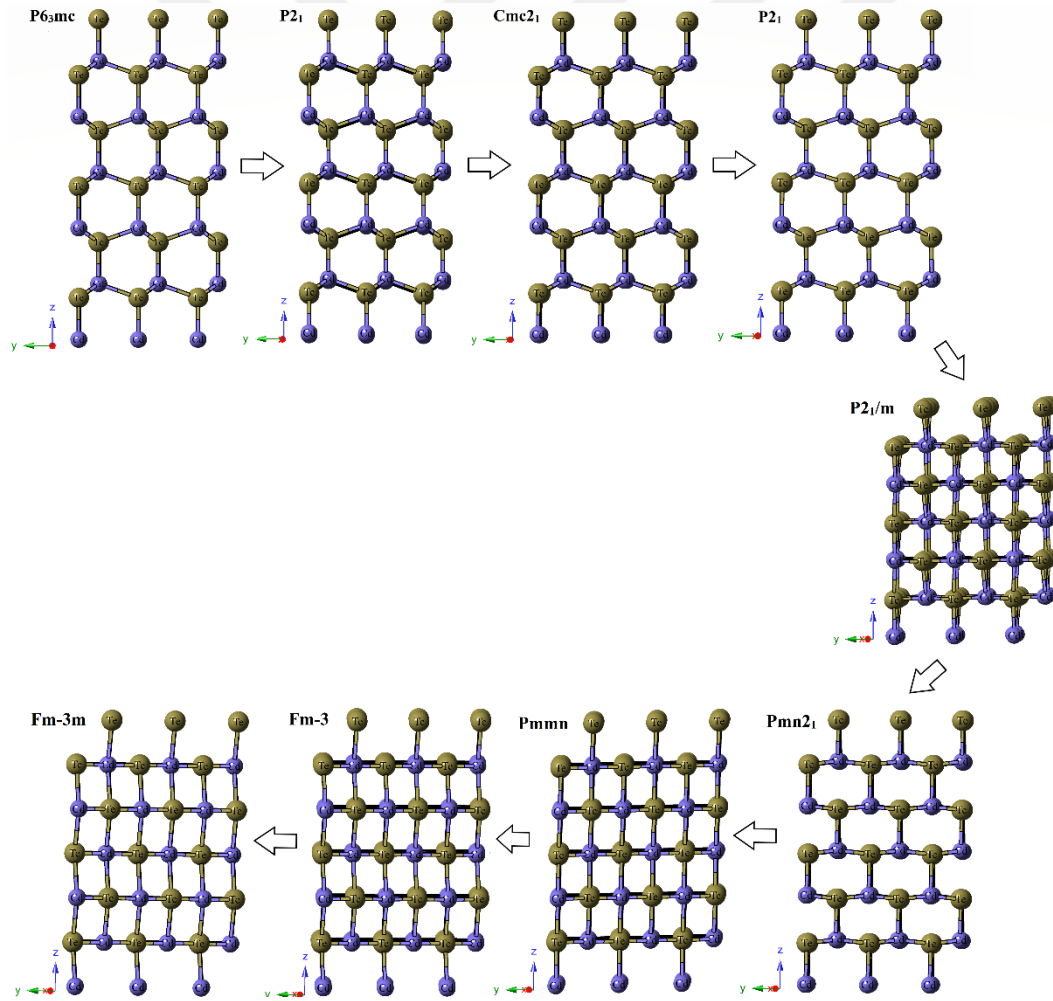
Elde edilen bu yapıların KPlot programıyla yapılan analizi sonucunda wurtzite yapısı için örgü uzunlukları $a = b = 4,6006 \text{ Å}$ ve $c = 7,5329 \text{ Å}$ olarak elde edildi. NaCl yapısı için $a = b = c = 6,0202 \text{ Å}$ olarak ve ortorombik Cmmm yapısı için $a = 6,6198 \text{ Å}$, $b = 6,4350 \text{ Å}$ ve $c = 2,7938 \text{ Å}$ olarak elde edildi. Elde edilen bu verilere ilave olarak bulk modülü (B_0), bulk modülün türevi (B'_0), geçiş basıncı değeri (P_t) ve hacim (V) değerleri hesaplandı ve Çizelge 4.5'de literatürde bulunan diğer çalışmalar ile birlikte verildi.

Çizelge 4.5. CdTe bileşiğinin wurtzite, NaCl ve Cmmm fazları için hesaplanan geçiş basıncı değerleri, örgü uzunlukları, hacim, bulk modülü ve türevi.

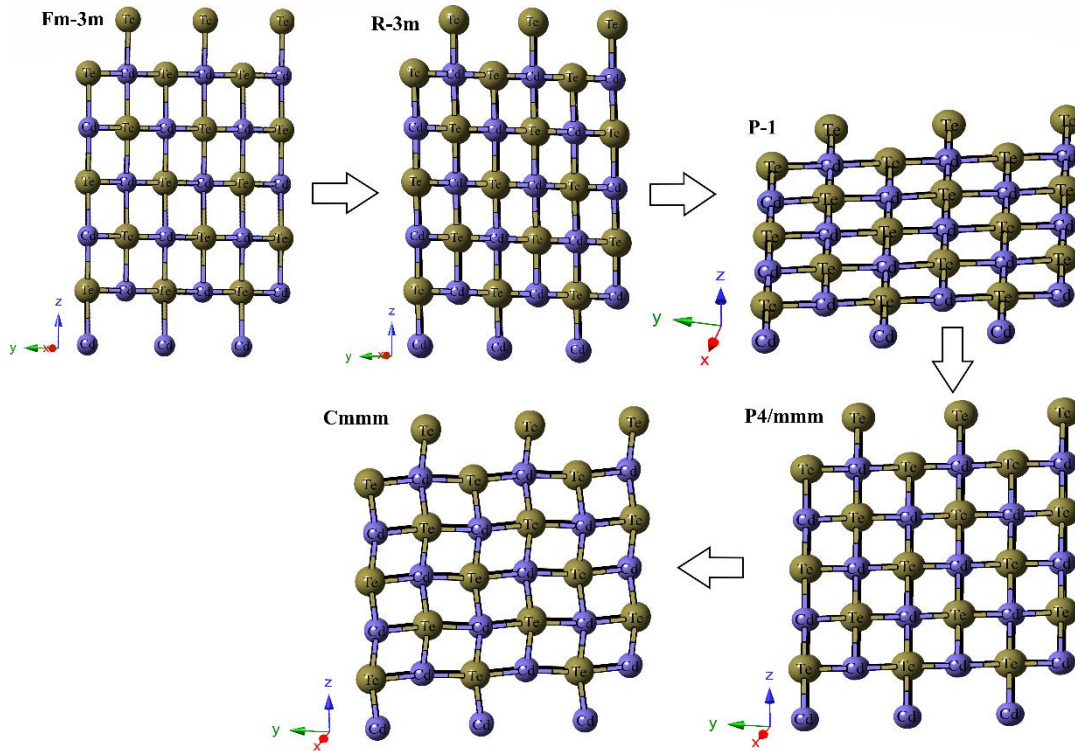
Faz	P_t (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	B_0 (GPa)	B'_0	Kaynaklar
wurtzite	0	4,6006	4,6006	7,5329	138,08	49,90	4,53	Bu çalışma
		4,6740	4,6740	7,6640	145,02	35,50	5,20	[18]
		4,5500	4,5500	7,4510	133,58	45,4		[90]
NaCl	1,25	6,0202	6,0202	6,0202	218,19	68,15	4,74	Bu çalışma
		6,1280	6,1280	6,1280	230,08	47,50	5,30	[18]
		5,7870	5,7870	5,7870	193,8	74,80	4,67	[97]
		6,1100	6,1100	6,1100		56,00	3,80	[98]
		5,9240	5,9240	5,9240		66,40	4,22	[94]
Cmmm	65,4	6,6198	6,4350	2,7938	119,01	67,65	4,46	Bu çalışma

Çizelge 4.5.'den görüldüğü üzere CdTe bileşiği için yapılan literatür taraması sonucunda wurtzite yapısından NaCl yapısına faz geçiş mekanizmasını açıklayıcı bir çalışmaya

rastlanamadı. Çizelgeye bakıldığında yapılan diğer farklı çalışmalar ile örgü sabitlerinin uyum içinde olduğu görülmektedir. CdTe bileşiğini 5 GPa'dan 10 GPa'a çıkardığımızda wurtzite yapısından NaCl yapısına geçişi esnasında 225 minimizasyon adımı gerçekleşti. Bu geçiş esnasında herhangi bir ara durum olup olmadığı bulmak için oluşan minimizasyon adımları KPLOT programıyla analiz edildi ve bulunan ara durumların Crystalmaker programından elde edilen görüntüleri Şekil 4.35'de gösterildi ve bu ara durumların örgü uzunlukları, minimizasyon adım sayısı ve bulunan fazın uzay grubu Çizelge 4.6'da verildi. Basınç 130 GPa'dan 140 GPa'a artırıldığında NaCl yapısından Cmmm yapısına geçişi sırasında 247 minimizasyon adımı gerçekleşti. Bu geçiş sırasında ara durum olup olmadığı KPLOT programıyla analiz edildi ve elde edilen ara durumların görüntüleri Şekil 4.36'de gösterildi ve analiz sonucu elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6'da verildi.



Şekil 4.35. CdTe bileşiğinin 10 GPa'da elde edilen ara durumları

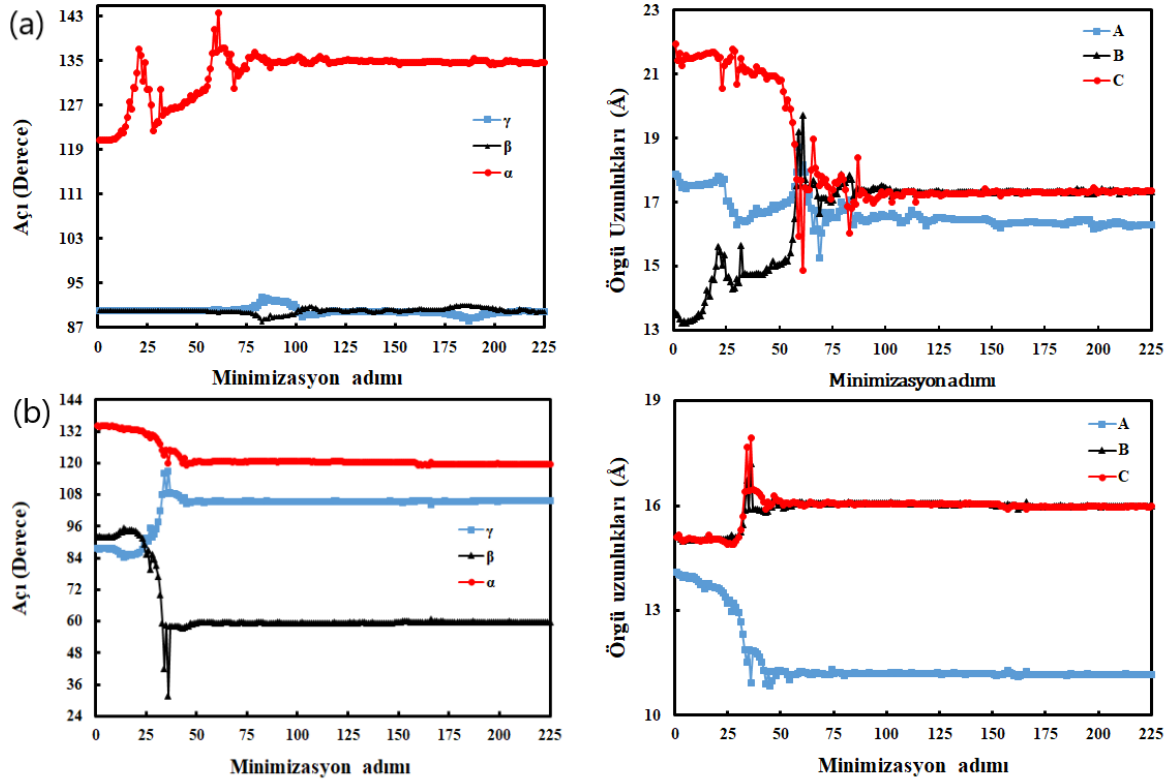


Şekil 4.36. CdTe bileşiğinin 140 GPa’da elde edilen ara durumları

Çizelge 4.6. CdTe bileşiğinin 10 GPa ve 140 GPa’da elde edilen ara durumlarının örgü uzunlukları, minimizasyon adım sayısı, uzay grupları ve açı değerleri

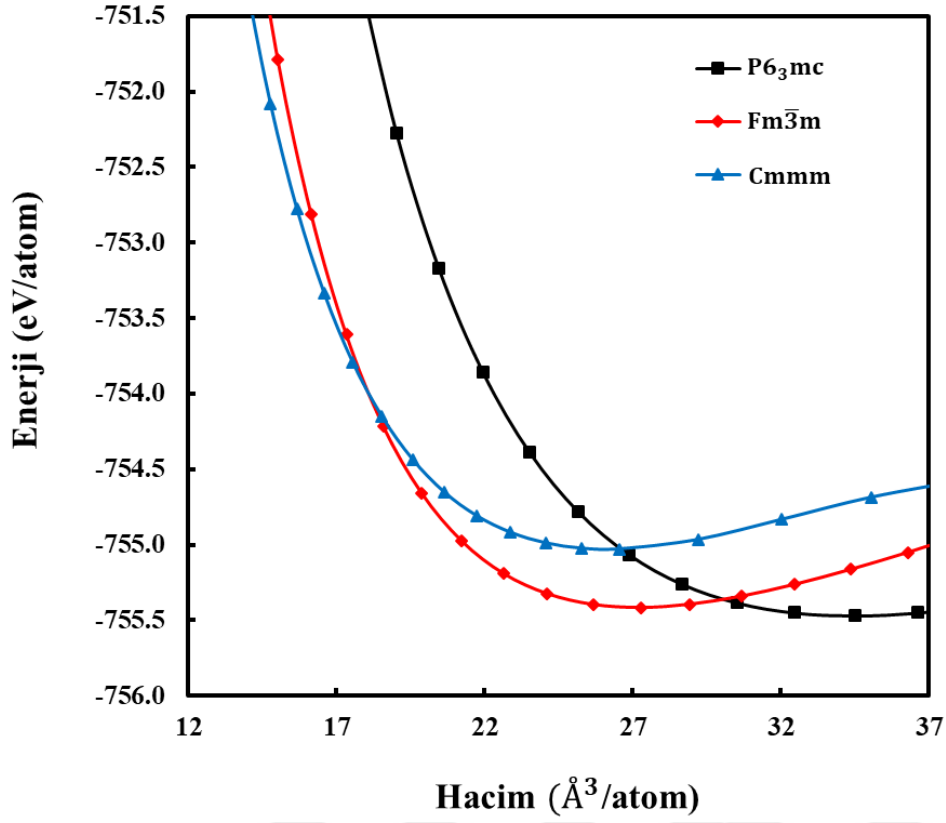
Basınç (GPa)	Adım Sayısı	Uzay grubu	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ
10								
	15	P2 ₁	4,3959	7,2241	4,0545	90,00	111,70	90,00
	31	Cmc2 ₁	5,2172	6,3001	7,1701	90,00	90,00	90,00
	49	P2 ₁	4,2287	6,9259	4,0258	90,00	105,06	90,00
	58	P2 ₁ /m	6,0458	5,3161	5,9816	90,00	98,06	90,00
	75	Pmn2 ₁	4,0369	4,1272	5,8729	90,00	90,00	90,00
	81	Pmmn	5,6277	5,1270	4,2314	90,00	90,00	90,00
	111	Fm $\bar{3}$	5,8040	5,8040	5,8040	90,00	90,00	90,00
140								
	11	R $\bar{3}$ m	3,4419	3,4419	3,4419	63,56	63,56	63,56
	35	P-1	2,7333	3,0625	3,1770	114,48	96,91	111,31
	38	P4/mmm	3,1908	3,1908	2,9376	90,00	90,00	90,00

Çizelge 4.6.'dan anlaşıldığı üzere 10 GPa'da ilk 14 adımda yapımız wurtzite yapısını korumuş, 15. minimizasyon adımında monoklinik uzay grubu $P2_1$ olan yapıya, 31. minimizasyon adımında uzay grubu $Cmc2_1$ olan ortorombik yapıya, 49. minimizasyon adımında uzay grubu $P2_1$ olan monoklinik yapıya, 58. minimizasyon adımında uzay grubu $P2_1/m$ olan monoklinik yapıya, 75. minimizasyon adımında uzay grubu $Pmn2_1$ olan ortorombik yapıya, 81. minimizasyon adımında uzay grubu $Pmmn$ olan ortorombik yapıya, 111. minimizasyon adımda uzay grubu $Fm\bar{3}$ olan kübik yapıya ve 144. minimizasyon adımında NaCl yapısına faz geçişi meydana geldi ve 225. minimizasyon adımında kararlılık sağlandı ve simülasyon son buldu. 140 GPa'da ilk 10 adımda NaCl yapısı korunmuş, 11. minimizasyon adımında uzay grubu $R\bar{3}m$ olan rombohedral yapıya, 35. minimizasyon adımında uzay grubu $P-1$ olan monoklinik yapıya, 38. minimizasyon adımında uzay grubu $P4/mmm$ olan tetragonal yapıya ve 166. minimizasyon adımında uzay grubu $Cmmm$ olan ortorombik yapıya faz geçişi sağlandı ve 247. adımında yapı kararlılığına ulaştı ve son buldu. Faz geçişinin doğasını açıklamak için süper hücre uygulanmış sistemin örge öteleme vektörleri arasındaki açıların ve bu vektörlerin uzunluklarının her bir minimizasyon adımına göre değişimi araştırıldı. Sırasıyla $[100]$, $[010]$ ve $[001]$ yönleri boyunca bu vektörler $\vec{A}$, $\vec{B}$ ve $\vec{C}$ olarak gösterildi. $\vec{B}$ ve $\vec{C}$ arasındaki açı α , $\vec{A}$ ve $\vec{C}$ arasındaki açı β , $\vec{A}$ ve $\vec{B}$ vektörleri arasındaki açı γ olarak ifade edildi. 10 GPa'da ve 140 GPa'da örgü vektörü uzunluklarının ve açılarının minimizasyon adımlarına karşılık nasıl değiştiği Şekil 4.37' de gösterildi.

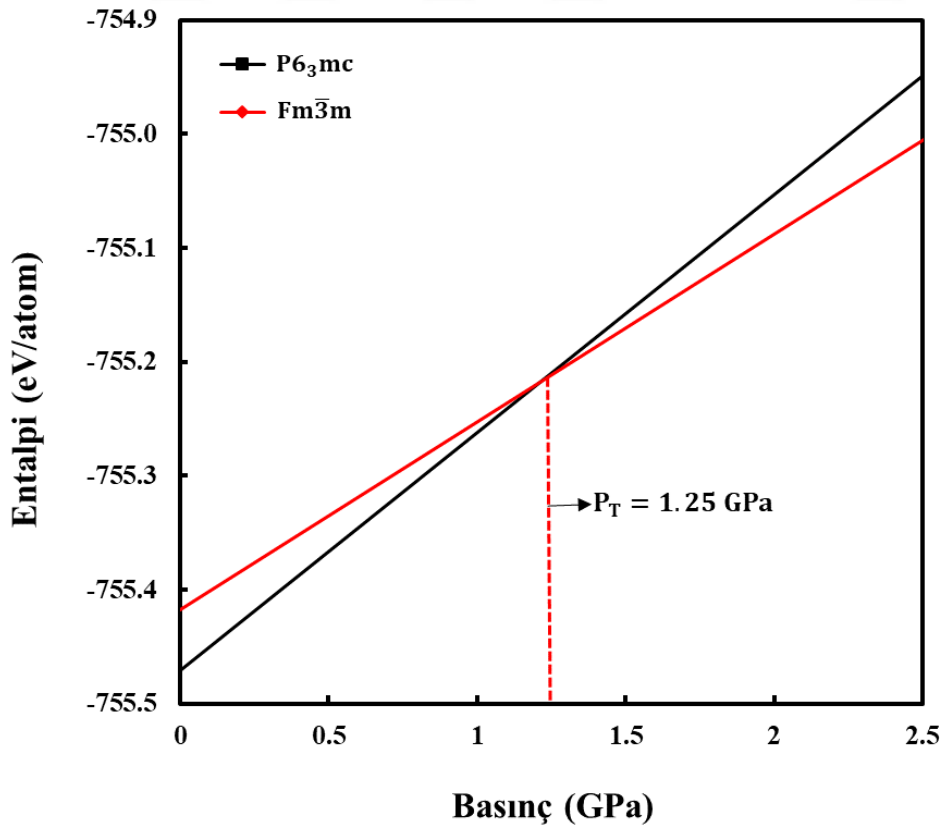


Şekil 4.37. (a) 10 GPa’da örgü uzunlukları ve açıların minimizasyon adımına göre değişimi
(b) 140 GPa’da örgü uzunlukları ve açıların minimizasyon adımına göre değişimi

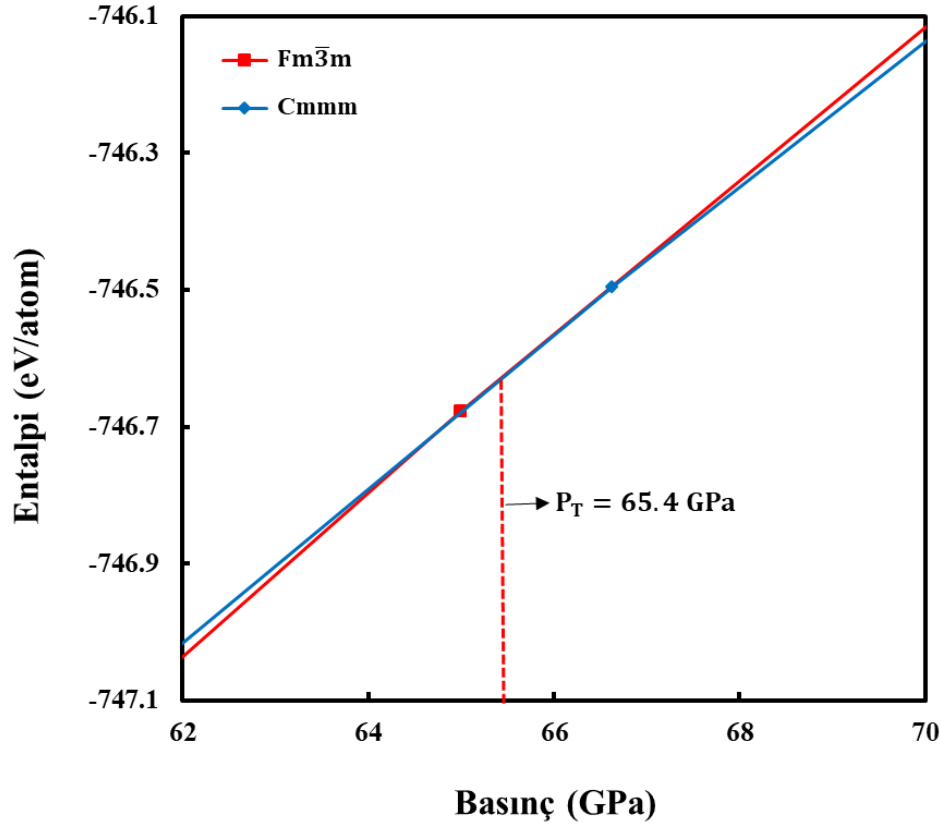
CdTe bileşiğinin geçiş basıncı değeri hesaplamak için hacmin enerjiyle nasıl değiştiğini anlamamız gerektiği Bölüm 2.12’de bahsetmiştik. Sistemin örgü uzunlukları KPLLOT programıyla belirledikten sonra hacmi büyütüp küçültmek için örgü uzunluklarının büyütülüp küçültülmesi gerekmektedir. Faz geçişi gördüğümüz basınç değerleri için bu işlem yapılır. Bir grafik programıyla enerji – hacim grafiği çizilir. Geçiş basıncı hesabı için bu iki eğrinin minimum enerji noktasından bir teğet çizilir ve bu teğetin eğimi bize geçiş basıncı verir. Bir başka yöntem ise bulunan enerji – hacim değerlerini kullanarak Bölüm 2.11’de verilen Birch – Murnaghan durum denkleminde bu değerlerin fit edilmesidir. Buradan Gibbs serbest enerjisi kullanılarak entalpi değerleri hesaplanır, hesaplanan entalpi ve basınç değerine karşılık grafik çizilir. Bu grafikteki iki çizginin kesişim noktası bize geçiş basıncı değerini verir.



Şekil 4.38. CdTe bileşiğinin fazlarının atom başına enerji – hacim eğrileri

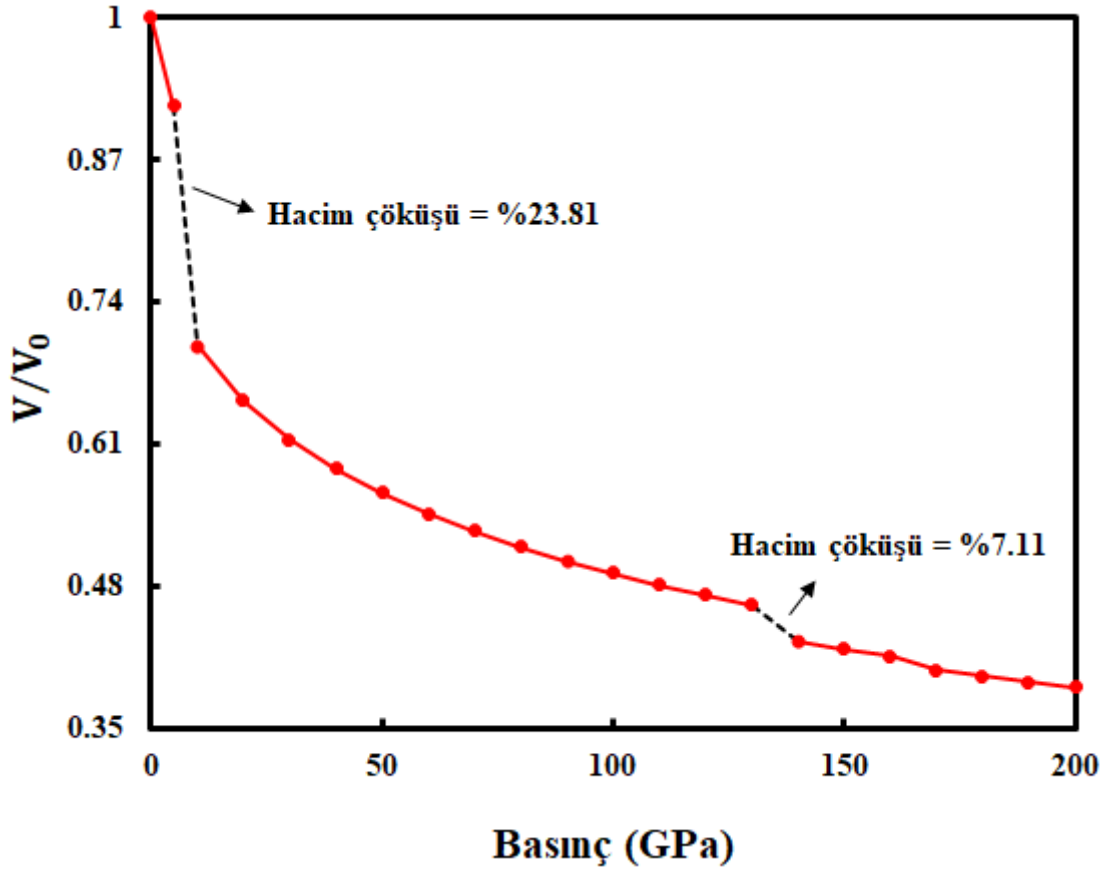


Şekil 4.39. 10 GPa’da CdTe bileşiğinin hesaplanan basınca bağlı entalpi değişim eğrisi



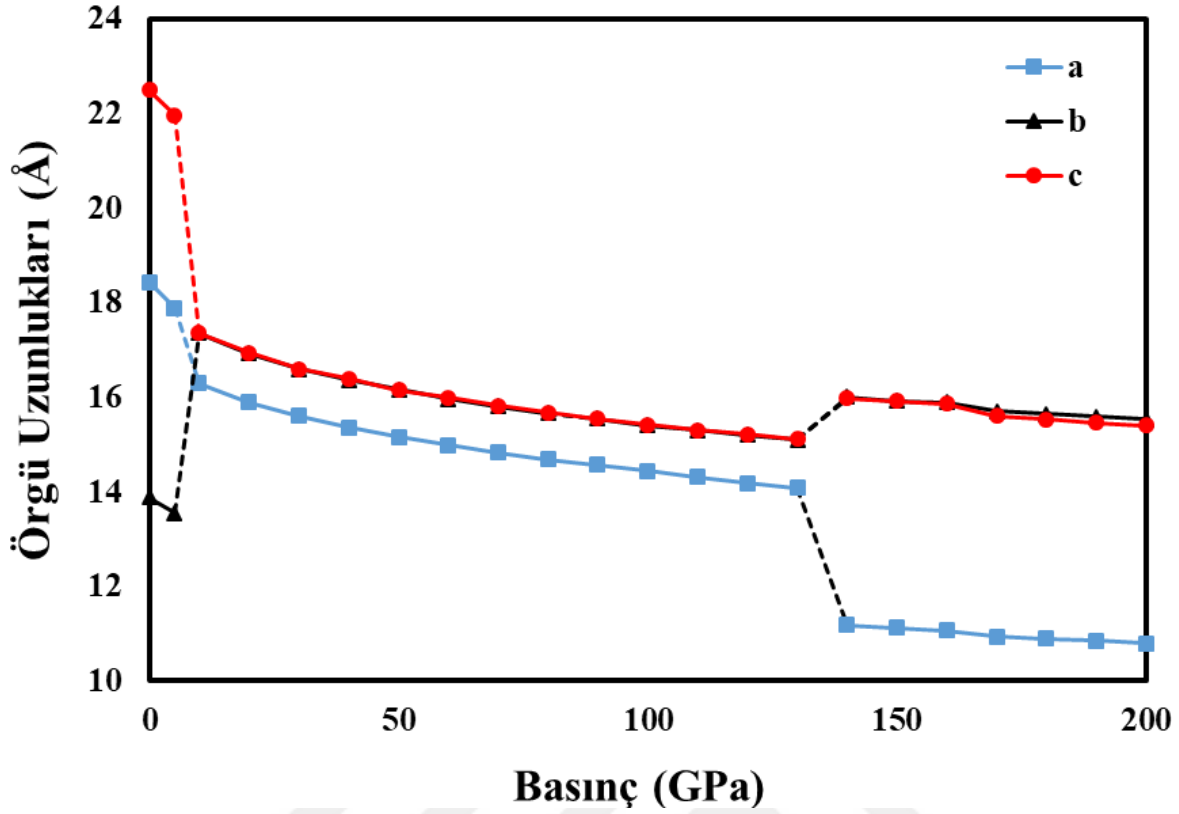
Şekil 4.40. 140 GPa’da CdTe bileşiğinin hesaplanan basınca bağlı entalpi değişim eğrisi

Şekil 4.39.’dan anlaşılır ki basınç 5 GPa’dan 10 GPa’a artırıldığında uzay grubu $P6_3mc$ olan hegzagonal yapıdan, uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan kübik yapıya 1.25 GPa’da faz geçişi meydana geldi. Kesişim noktasına karşılık gelen entalpi değeri -755,27 eV/atom bulundu. Şekil 4.40.’den görülür ki basınç 130 GPa’dan 140 GPa’a artırıldığında uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan kübik yapıdan, uzay grubu $Cmmm$ olan ortorombik yapıya 65,4 GPa’da faz geçişi meydana geldi. Kesişim noktasına karşılık gelen entalpi değeri -747,29 eV/atom bulundu. Faz geçiş mekanizmasının doğasını daha iyi anlaya bilmek için indirgenmiş hacme karşılık basınç grafiği çizildi ve bu grafik Şekil 4.41’de gösterildi.



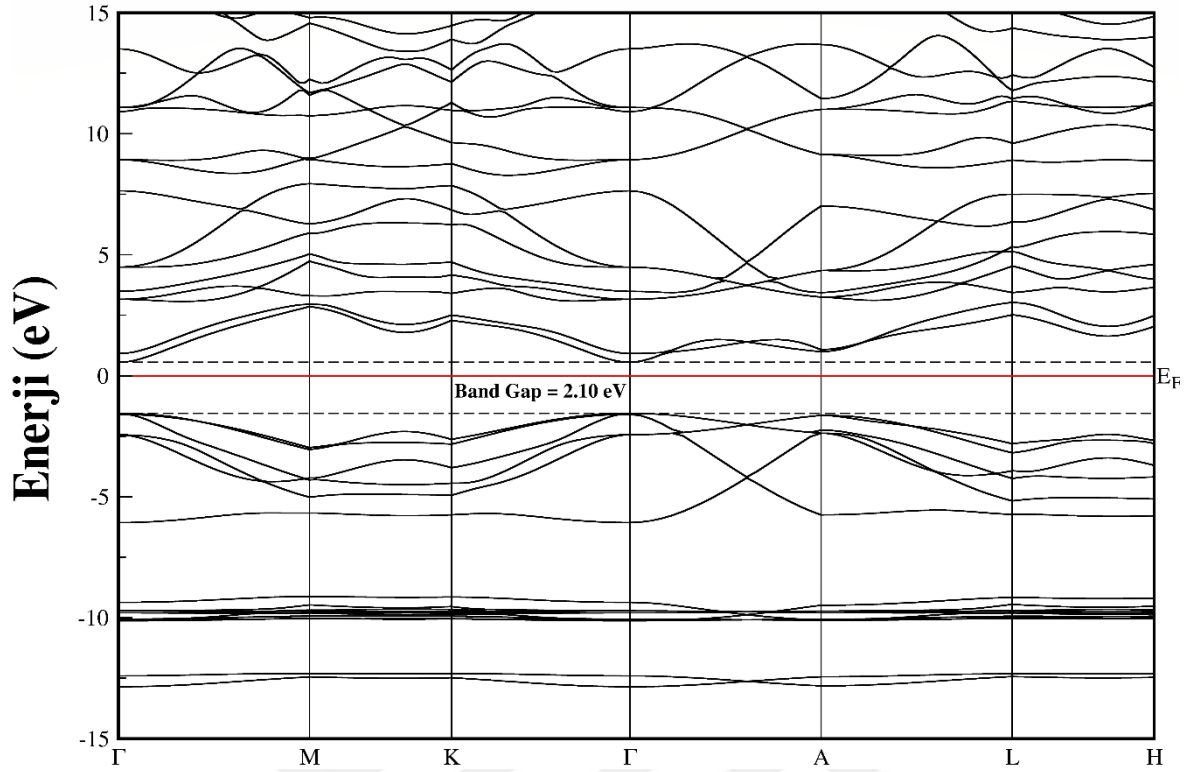
Şekil 4.41. CdTe bileşiğinin basıncın etkisiyle hacmin değişim eğrisi

Şekil 4.41.' den görülür ki basınç 5 GPa'dan 10 GPa'a artırıldığında ve 130 GPa'dan 140 GPa'a artırıldığında hacim değerinde ani bir keskin düşüş gözlenmektedir. Bu düşüş bize hem 10 GPa'da hem de 140 GPa'da birinci dereeden basınç ihtiva eden faz geçişi meydana geldiğini göstermektedir. Grafikten de görüldüğü gibi 5 GPa'dan 10 GPa'a basınç artırıldığında %23,81 hacim çöküşü ve 130 GPa'dan 140 GPa'a artırıldığında %7,11'lik hacim çöküşü meydana geldi. Ayrıca faz geçiş mekanizmasının anlaşılabilmesi için uygulanan her bir basınç değerinde örgü uzunluklarının basınç ile nasıl değiştiğine bakıldı.



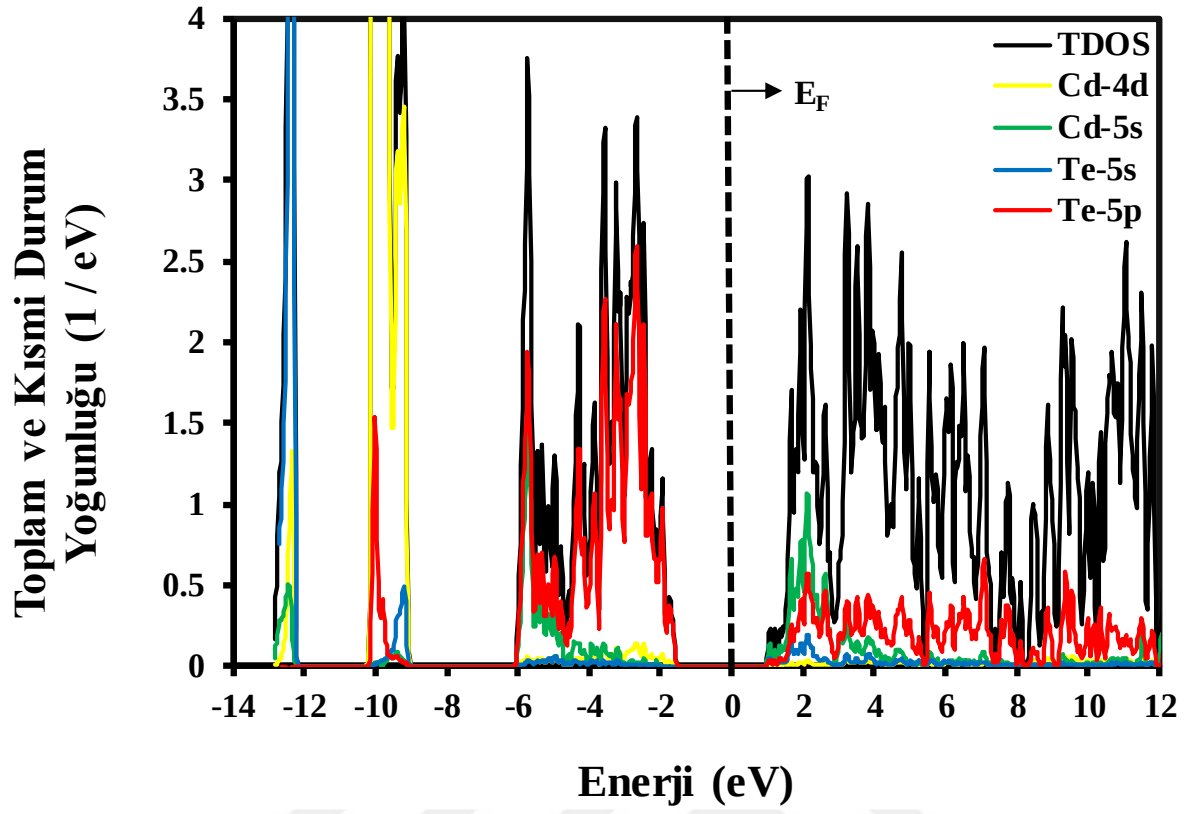
Şekil 4.42. CdTe bileşiğinin basınç ile örgü uzunluklarının değişim grafiği

Şekil 4.42.'den anlaşılır ki basınç 5 GPa'dan 10 GPa'a artırıldığında a ve c örgü uzunluklarında azalış gözlemlenirken b örgü uzunluğunda artış gözlemlendi. 130 GPa'dan 140 GPa'a artırıldığında a örgü uzunluğu azalırken b ve c örgü uzunluğunda artış gözlemlendi. Buraya kadar yapısal özelliklerden bahsettik şimdi elektronik özelliklerden bahsedeceğiz. Bant yapısı hesabı yaparken ilk olarak yüksek simetri noktaları belirledik, simetri noktaları giriş dosyamızda tanımladık, optimize örgü sabitini giriş dosyamıza girdik ve MP mesh olarak wurtzite yapısı için 7x7x4, NaCl yapısı için 8x8x8 ve Cmmm yapısı için 4x4x10 seçildi ve kullanıldı. Bant yapısı hesabı bittikten sonra DOS ve PDOS hesaplamaları için bant yapısından elde edilen minumun ve maksimum enerji noktalarından faydalandı.

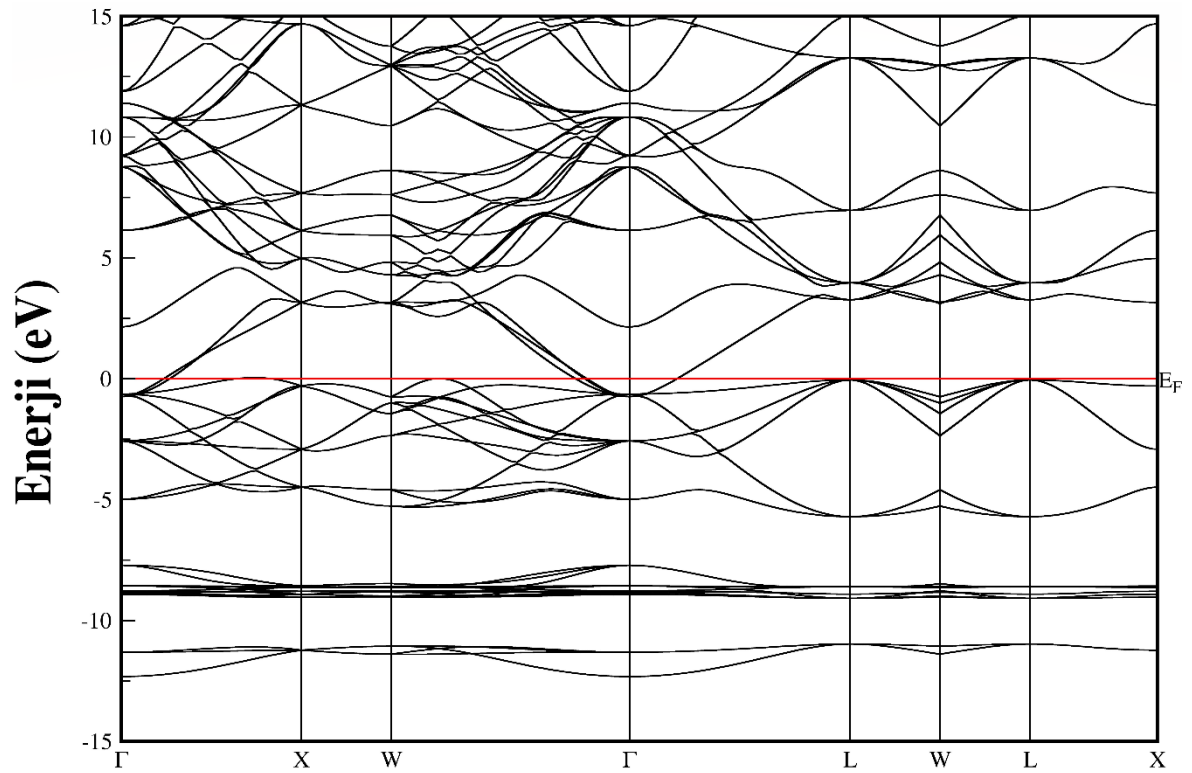


Şekil 4.43. CdTe bileşiğinin wurtzite yapısının bant grafiği

CdTe bileşiğinin wurtzite yapısı için yüksek simetri noktalarını Γ -M-K- Γ -A-L-H olarak seçildi. Burada fermi enerji çizgisinin üst kısmı iletim bandı ve alt kısmı ise valans bandıdır. Grafikten de görüldüğü gibi iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu arasında bir bant aralığı mevcuttur. Bu değer bizim çalışmamızda 2,10 eV olarak hesaplandı. Valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu aynı noktada (Γ) olduğu direk bant aralığı mevcuttur. Bu bant aralığının bulunması CdTe bileşiğinin wurtzite yapısının yarı iletken formda olduğunu gösterdi. Hosseini [99] teorik olarak bant aralığı değerini 1,54 eV, Zakharov ve arkadaşları [100] deneysel olarak bant aralığını 1,83 eV olarak hesapladı. Şekil 4.44'de DOS grafiğinden de görüldüğü üzere bir bant aralığı mevcuttur, bu grafikten de anlaşılacağı üzere yapımız yarı iletken formdadır. İletim bandında fermi enerjisine yakın seviyelerde en büyük katkı Cd'nin 5s orbitalinden, valans bandında fermi enerjisine yakın noktalarda -2 eV ile -6 eV arasında Te'nin 5p orbitalinden ve -9 eV ile -10 eV arasında ise Cd'nin 4d orbitalinden en büyük katkılar gelmektedir. -12 eV ile -13 eV arasında Te'nin 5s orbitalinden en büyük katkılar gelmektedir.

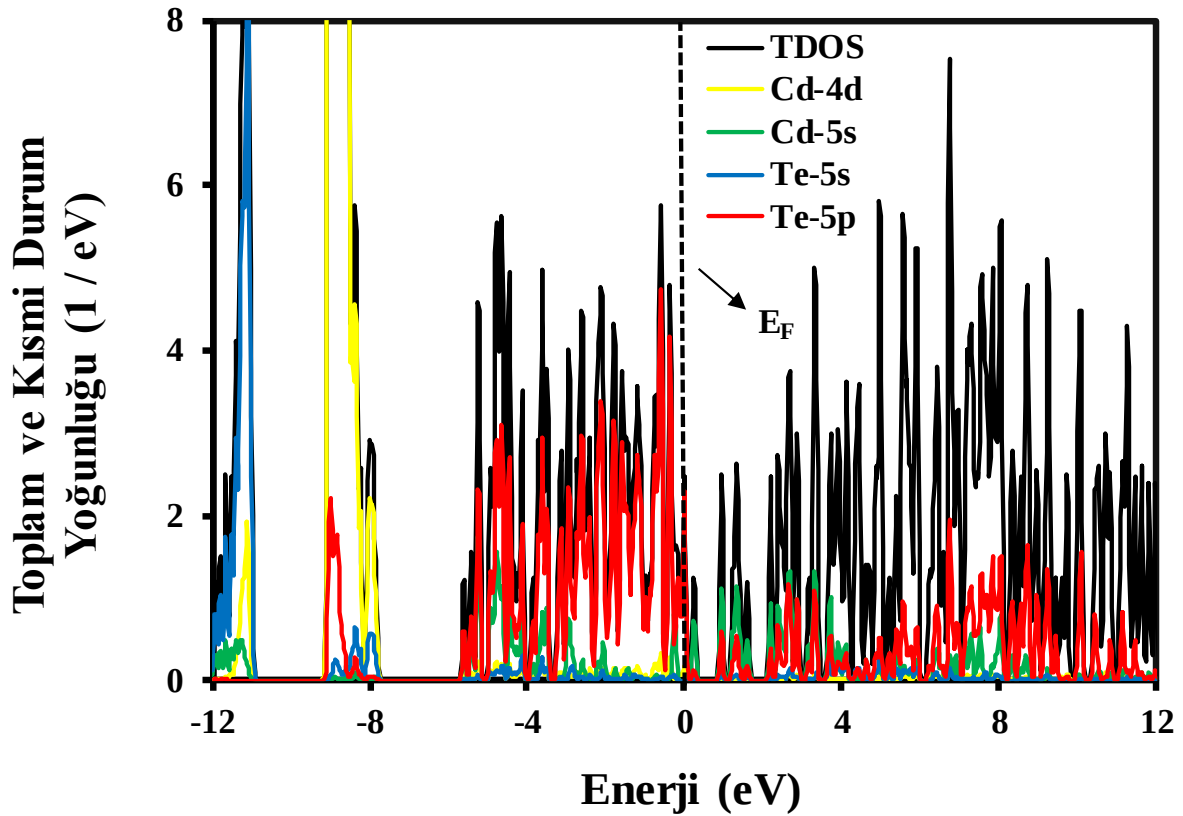


Şekil 4.44. CdTe bileşiğinin wurtzite yapısı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği



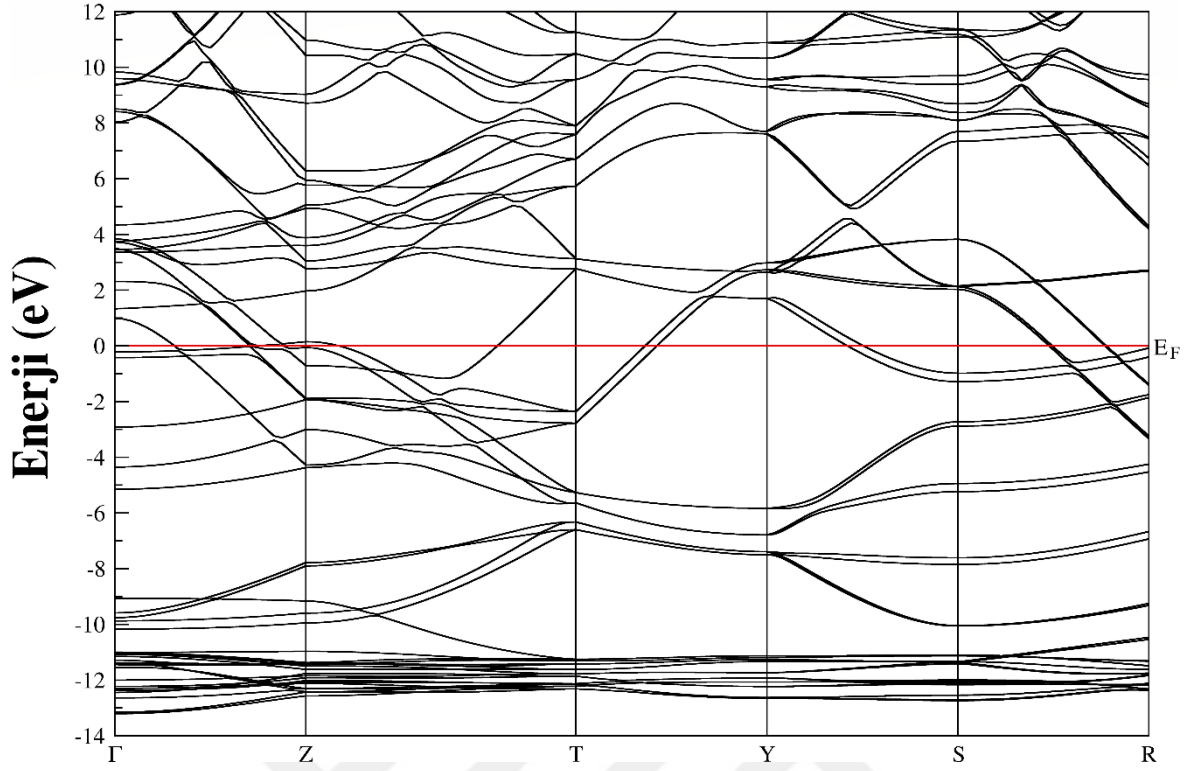
Şekil 4.45. CdTe bileşiğinin NaCl yapısının bant grafiği

CdTe bileşiğinin NaCl yapısı için yüksek simetri noktaları Γ -X-W- Γ -L-W-L-X olarak seçildi. Şekil 4.45’ de görüldüğü üzere NaCl yapısı için iletim bandı ile valans bandı birbirini kestiği için CdTe bileşiğinin NaCl yapısı metalik özellik göstermektedir. Şekil 4.46’dan görüldüğü üzere 0 eV ile 2 eV arasında en büyük katkı Cd’nin 5s orbitalinden, 0 eV ile -6 eV arasında en büyük katkı Te’nin 5p orbitalinden -8 eV ile -10 eV arasında en büyük katkı Cd’nin 4d orbitalinden ve -11 eV ile -12 eV arasında en büyük katkı Te’nin 5s orbitalinden gelmektedir.

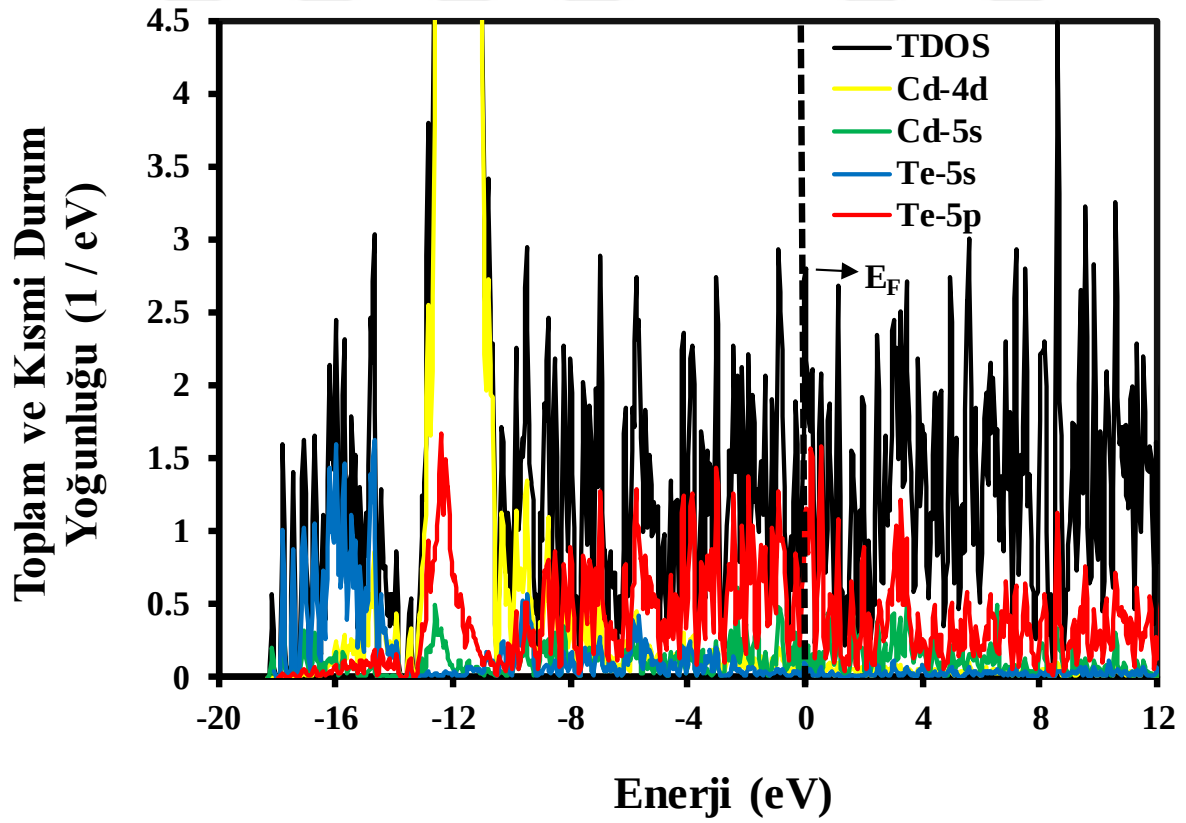


Şekil 4.46. CdTe bileşiğinin NaCl yapısı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği

Şekil 4.47’de CdTe bileşiğinin Cmmm yapısı için bant yapısı çizildi. Cmmm yapısı için yüksek simetri noktaları Γ -Z-T-Y-S-R olarak seçildi. Valans bandı ve iletim bandı fermi enerji seviyesini kesmesinden dolayı Cmmm fazı metalik özellik göstermektedir. Literatür taraması sonucunda bu faz için bir bant aralığı hesabına rastlanamadı. Şekil 4.48’den görülür ki 0 eV ile 12 eV arasında en büyük katkı Te’nin 5p orbitalinden, 0 eV ile -9 eV arasında en büyük katkı Te’nin 5p orbitalinden, -9 eV ile -13 eV arasında en büyük katkı Cd’nin 4d orbitalinden ve -13 eV ile -19 eV arasında en büyük katkı Te’nin 5s orbitalinden gelmektedir.



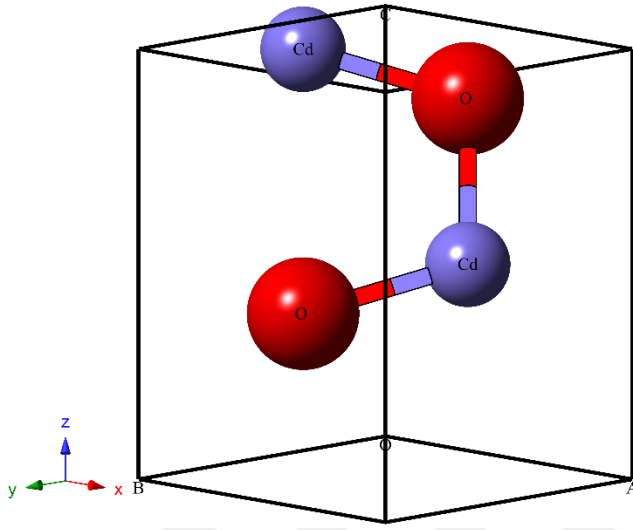
Şekil 4.47. CdTe bileşiğinin Cmmm yapısının bant grafiği



Şekil 4.48. CdTe bileşiğinin Cmmm yapısı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği

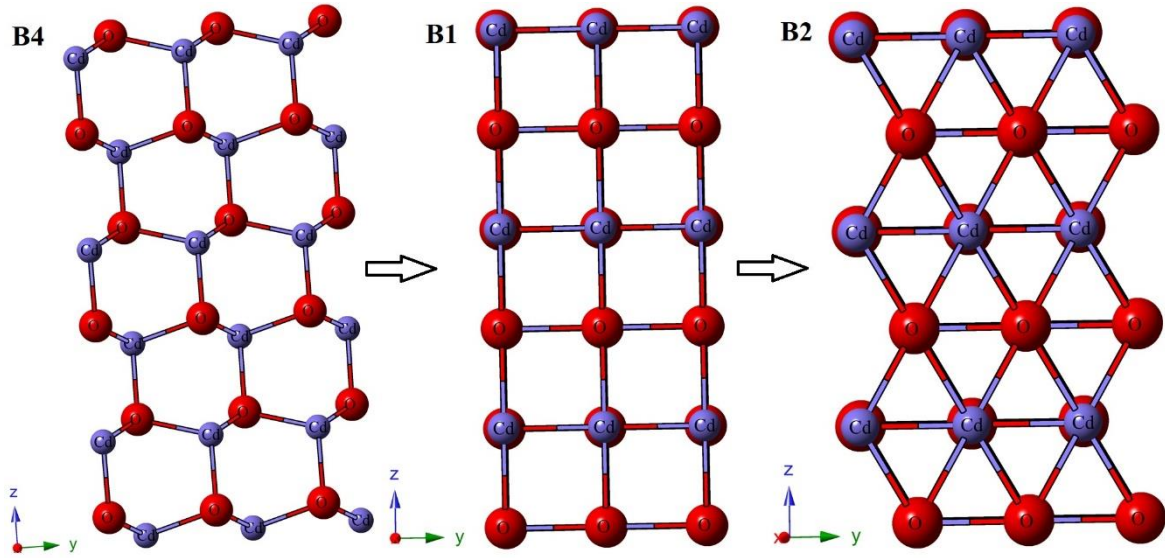
4.5. CdO Bileşiğinin Yapısal Faz Geçişleri ve Elektronik Özellikleri

Bu çalışmada CdO bileşiği için hekzagonal wurtzite tipi kristal yapısı kullanıldı. CdO bileşiğinin hekzagonal yapısında iki adet Cd atomu ve iki adet O atomu bulunur. CdO bileşiğinin wurtzite yapısının Crystalmaker programından elde edilen görüntüsü Şekil 4.49'de gösterildi.



Şekil 4.49. CdO bileşiğinin birim hücresi

Başlangıçta uygun örgü uzunluklarının belirlenebilmesi için CdO bileşiğini optimize ettik. Örgü uzunlukları belirlendikten sonra denge durumunda periyodik sınır koşulları göz önünde bulunarak 2x3x3 süper hücre uygulanarak sistem 72 atoma çıkarıldı. Atom sayısı artırılan hücrenin üzerine ilk olarak 5 GPa basınç uygulandı. 5 GPa'dan sonra basınç 5 GPa artırılarak 10 GPa çıkarıldı ve daha sonra kademeli olarak onar onar basınç 200 GPa kadar artırılmaya devam edildi. Basınç 5 GPa'dan 10 GPa'a artırıldığında yapılan analiz sonucunda başlangıçta hekzagonal wurtzite tipi yapıda olan CdO bileşiği uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan NaCl tipi yapıya bir faz geçişi ihtiva ettiği elde edildi. Basıncın artan etkisiyle 80 GPa'dan 90 GPa'a basınç artırıldığında uzay grubu $Pm\bar{3}m$ olan CsCl tipi yapıya faz geçişi elde edildi. Elde edilen bu yapıların görüntüsü Şekil 4.50'de gösterildi.



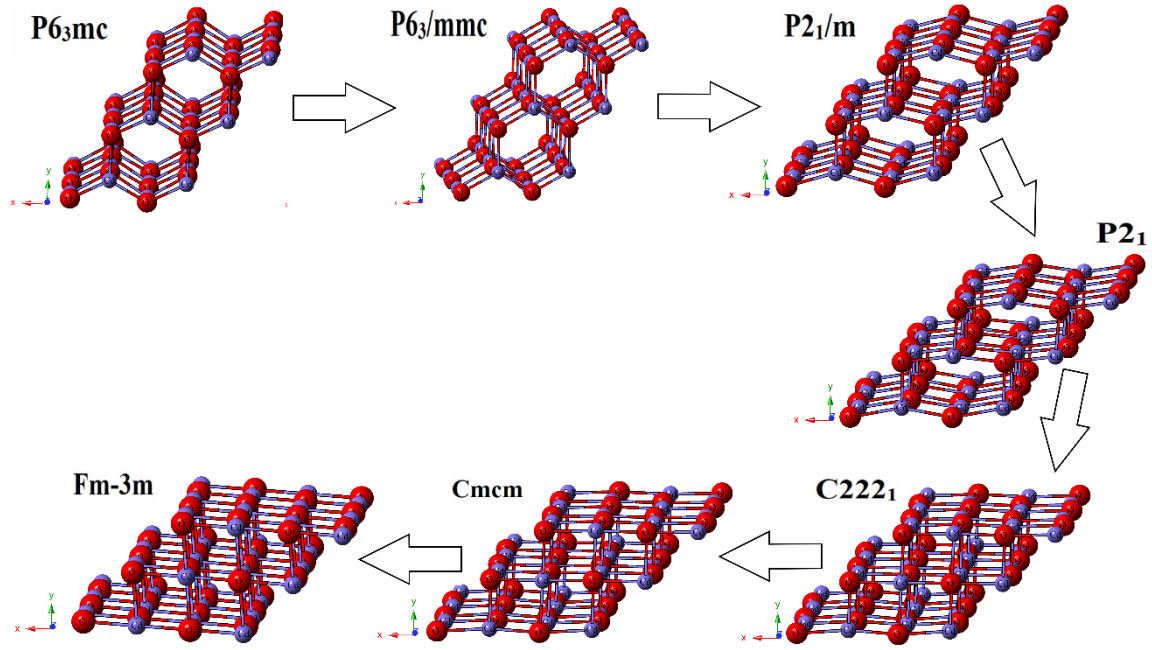
Şekil 4.50. CdO bileşiğinin yapılarının görüntüsü

Elde edilen bu yapıların KPLOT programıyla yapılan analizi sonucunda wurtzite yapısı için örgü uzunlukları $a = b = 3,6628 \text{ Å}$ ve $c = 5,6334 \text{ Å}$ olarak elde edildi. NaCl yapısı için $a = b = c = 4,6617 \text{ Å}$ olarak ve kübik CsCl yapısı için $a = b = c = 2,8484 \text{ Å}$ olarak elde edildi. Elde edilen bu verilere ilave olarak bulk modülü (B_0), bulk modülün türevi (B'_0), geçiş basıncı değerleri (P_t) ve hacim (V) değerleri hesaplandı ve çizelge 4.7'de literatürde bulunan diğer çalışmalar ile birlikte verildi.

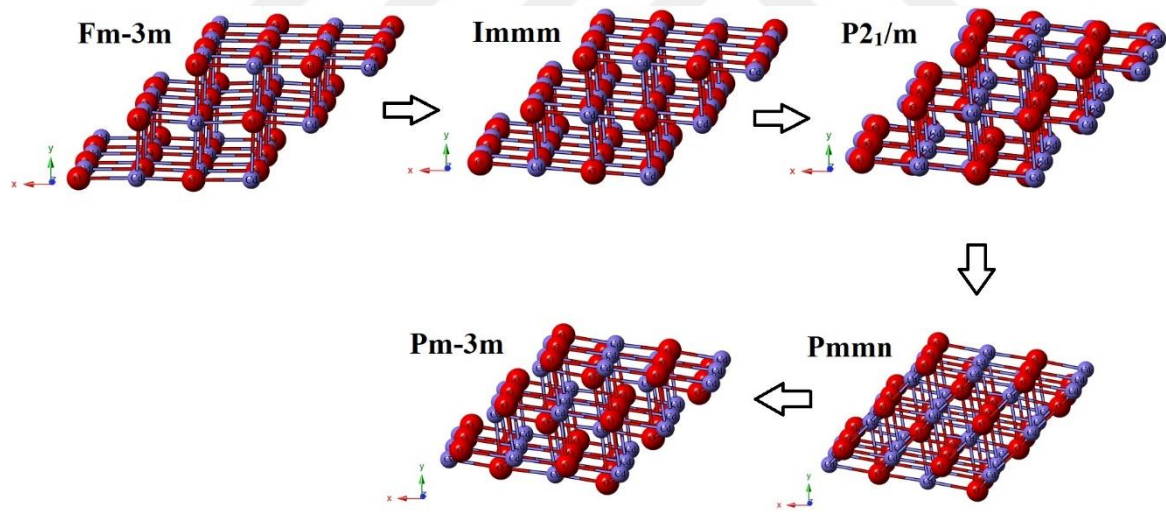
Çizelge 4.7. CdO bileşiğinin wurtzite, NaCl ve CsCl fazları için hesaplanan geçiş basıncı değerleri, örgü uzunlukları, hacim, bulk modülü ve türevi.

Faz	P_t (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	B_0 (GPa)	B'_0	Kaynaklar
wurtzite	0	3,6628	3,6628	5,6334	65,45	128,76	4,31	Bu çalışma
		3,6634	3,6634	5,8600	459,49	94,27	4,62	[14]
		3,6008	3,6008	5,6244		103,70	4,40	[101]
		3,6600	3,6600	5,8560	34,10	86,00	4,52	[102]
		3,6780	3,6780	5,8250		92,70	4,70	[103]
NaCl	3,6	4,6617	4,6617	4,6617	101,30	164,70	4,57	Bu çalışma
	3,7	4,7700	4,7700	4,7700	183,77	124,14	4,85	[14]
		4,6640	4,6640	4,6640		154,40	4,40	[101]
		4,7700	4,7700	4,7700	27,15	130,00	4,13	[102]
		4,7790	4,7790	4,7790	27,28	125,34	4,91	[104]
		4,7790	4,7790	4,7790		130,50	5,0	[103]
CsCl	49,7	2,8484	2,8484	2,8484	23,12	202,75	4,50	Bu çalışma
	51,5	2,9300	2,9300	2,9300	170,40	127,28	4,85	[14]
		2,9400	2,9400	2,9400	25,41	114,00	4,66	[102]
	83,1	2,9480	2,9480	2,9480	25,65	128,12	4,92	[104]

Çizelge 4.7.'den görüldüğü gibi bulunan sonuçlar hem deneysel hem de teorik çalışmalar ile uyum içerisindedir. CdO bileşiğini 5 GPa'dan 10 GPa'a çıkardığımızda wurtzite yapısından NaCl yapısına geçişi esnasında 110 minimizasyon adımı gerçekleşti. Bu geçiş esnasında herhangi bir ara durum olup olmadığı bulmak için oluşan minimizasyon adımları KPLOT programıyla analiz edildi ve bulunan ara durumların Crystalmaker programından elde edilen görüntüleri Şekil 4.51'de gösterildi ve bu ara durumların örgü uzunlukları, minimizasyon adım sayısı ve bulunan fazın uzay grubu Çizelge 4.8'de verildi. Basınç 80 GPa'dan 90 GPa'a artırıldığında NaCl yapısından CsCl yapısına geçişi sırasında 98 minimizasyon adımı gerçekleşti. Bu geçiş sırasında ara durum olup olmadığı KPLOT programıyla analiz edildi ve elde edilen ara durumların görüntüleri Şekil 4.52'de gösterildi ve analiz sonucu elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8 de verildi.



Şekil 4.51. CdO bileşiğinin 10 GPa’da elde edilen ara durumları

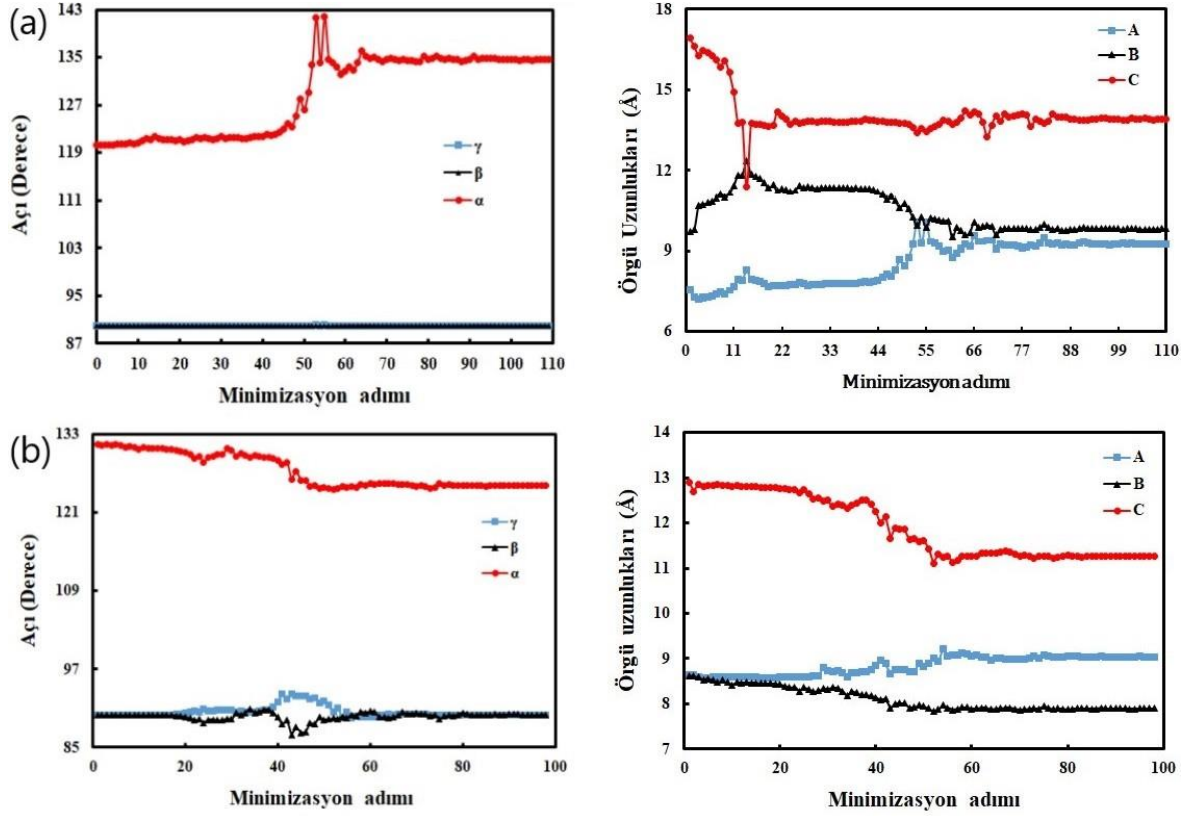


Şekil 4.52. CdO bileşiğinin 90 GPa’da elde edilen ara durumları

Çizelge 4.8. CdO bileşiğinin 10 GPa ve 90 GPa’da elde edilen ara durumlarının örgü uzunlukları, minimizasyon adım sayısı, uzay grupları ve açı değerleri

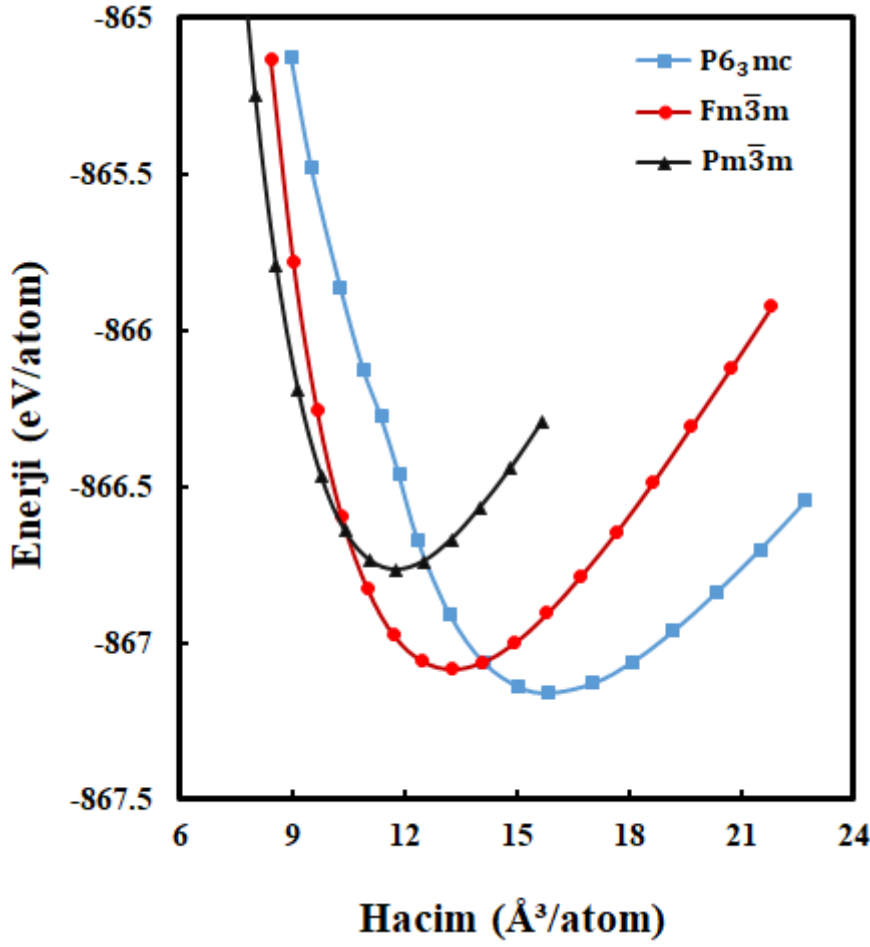
Basınç (GPa)	Adım Sayısı	Uzay grubu	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ
10								
	12	P6 ₃ /mmc	3,9113	3,9113	4,5882	90,00	90,00	120,00
	51	P2 ₁ /m	3,5033	4,5669	3,5033	90,00	102,71	90,00
	52	P2 ₁	7,7343	4,5288	4,6308	90,00	106,25	90,00
	65	C222 ₁	4,5883	3,6620	4,6901	90,00	90,00	90,00
	67	Cmcm	13,956	4,6688	4,7067	90,00	90,00	90,00
90								
	10	Immm	2,8260	4,2752	3,2440	90,00	90,00	90,00
	21	P2 ₁ /m	3,3260	4,2452	2,7855	90,00	91,16	90,00
	43	Pmmn	3,9655	4,3843	2,6678	90,00	90,00	90,00

Çizelge 4.8.’den anlaşıldığı üzere 10 GPa’da ilk 11 adımda yapımız wurtzite yapısını korumuş, 12. minimizasyon adımında hekzagonal uzay grubu P6₃/mmc olan yapıya, 51. minimizasyon adımında uzay grubu P2₁/m olan monoklinik yapıya, 52. minimizasyon adımında uzay grubu P2₁ olan monoklinik yapıya, 65. minimizasyon adımında uzay grubu C222₁ olan ortorombik yapıya, 67. minimizasyon adımında uzay grubu Cmcm olan monoklinik yapıya ve 69. minimizasyon adımında NaCl yapısına faz geçişi meydana geldi ve 110. minimizasyon adımında kararlılık sağlandı ve simülasyon son buldu. 90 GPa’da ilk 9 adımda NaCl yapısı korundu, 10. minimizasyon adımında uzay grubu Immm olan ortorombik yapıya, 21. minimizasyon adımında uzay grubu P2₁/m olan monoklinik yapıya, 43. minimizasyon adımında uzay grubu Pmmn olan ortorombik yapıya ve 48. minimizasyon adımda CsCl yapısına faz geçişi sağlanmış ve 98. adımında yapı karalığına ulaştı ve son buldu. Faz geçişinin doğasını açıklamak için süper hücre uygulanmış sistemin örge öteleme vektörleri arasındaki açıların ve bu vektörlerin uzunluklarının her bir minimizasyon adımına göre değişimi araştırıldı. Sırasıyla [100], [010] ve [001] yönleri boyunca bu vektörler $\vec{A}$, $\vec{B}$ ve $\vec{C}$ olarak gösterildi. $\vec{B}$ ve $\vec{C}$ arasındaki açı α , $\vec{A}$ ve $\vec{C}$ arasındaki açı β , $\vec{A}$ ve $\vec{B}$ vektörleri arasındaki açı γ olarak ifade edildi. 10 GPa’da ve 90 GPa’da örgü vektörü uzunlukların ve açıların minimizasyon adımlarına karşılık nasıl değiştiği Şekil 4.53’ de gösterildi.

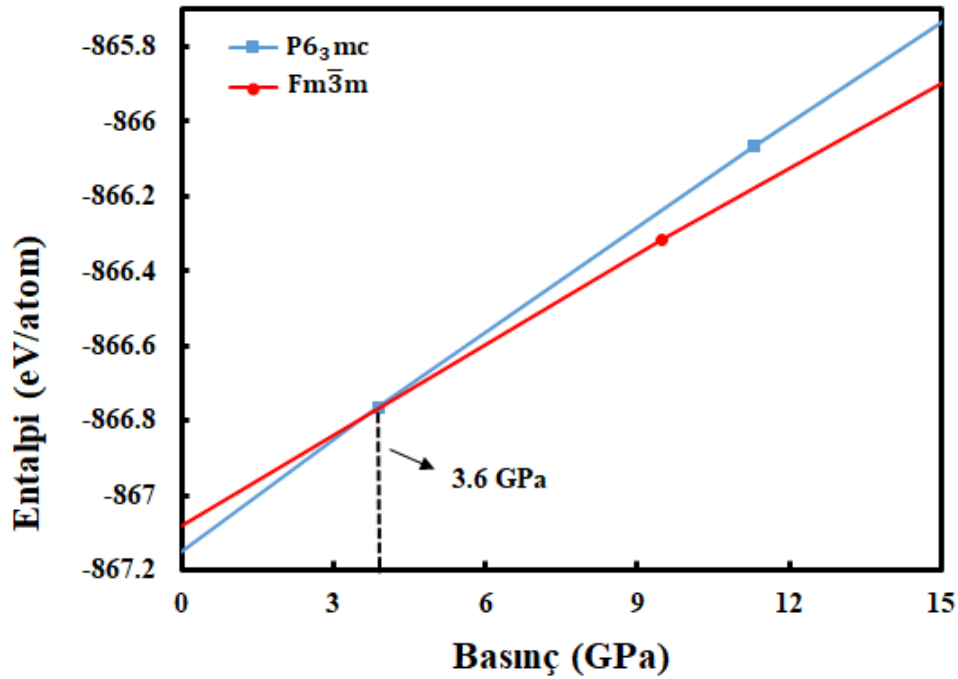


Şekil 4.53. (a) 10 GPa’da örgü uzunlukları ve açıların minimizasyon adımına göre değişimi
(b) 90 GPa’da örgü uzunlukları ve açıların minimizasyon adımına göre değişimi

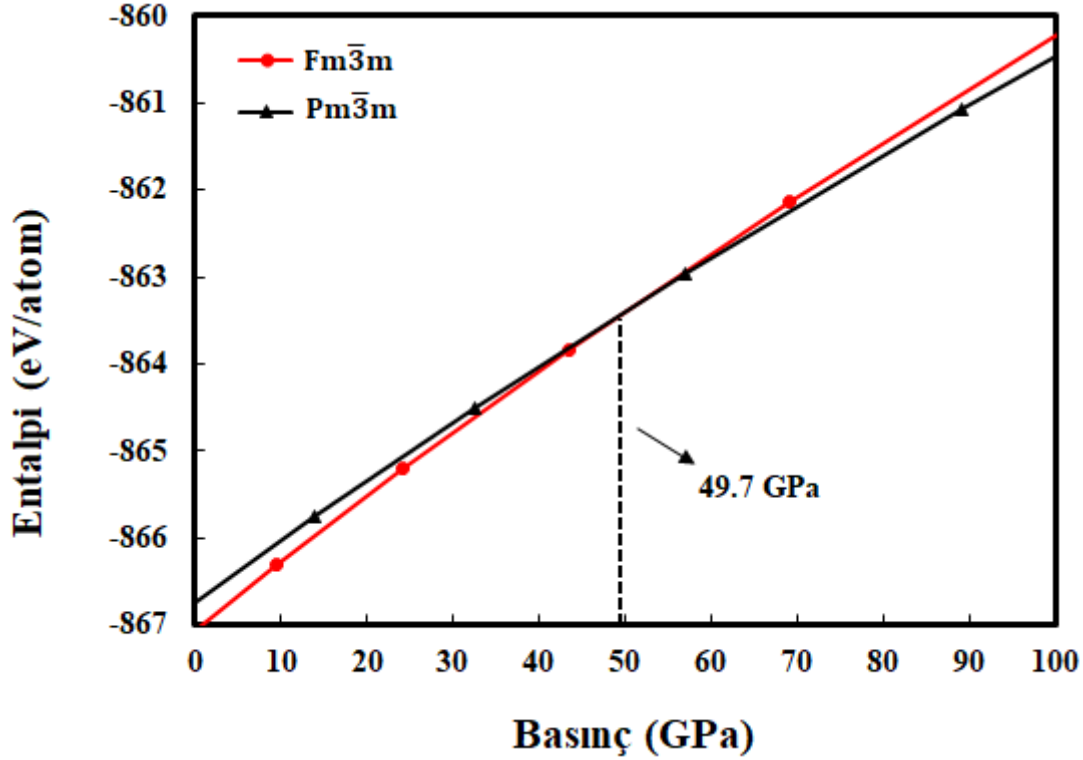
CdO bileşiğinin geçiş basıncı değeri hesaplamak için hacmin enerjiyle nasıl değiştiğini anlamamız gerektiği Bölüm 2.12’de bahsetmiştik. Sistemin örgü uzunlukları KPlot programıyla belirledikten sonra hacmi büyütüp küçültmek için örgü uzunluklarının büyütülüp küçültülmesi gerekmektedir. Faz geçişi gördüğümüz basınç değerleri için bu işlemler yapılır. Bir grafik programıyla enerji – hacim grafiği çizilir. Geçiş basıncı hesabı için bu iki eğrinin minimum enerji noktasından bir teğet çizilir ve bu teğetin eğimi bize geçiş basıncı verir. Bir başka yöntem ise bulunan enerji – hacim değerlerini kullanarak Bölüm 2.11’de verilen Birch – Murnaghan durum denklemine bu değerlerin fit edilmesidir. Buradan Gibbs serbest enerjisi kullanılarak entalpi değerleri hesaplanır, hesaplanan entalpi ve basınç değerine karşılık grafik çizilir. Bu grafikteki iki çizginin kesişim noktası bize geçiş basıncı değerini verir.



Şekil 4.54. CdO bileşiğinin fazlarının atom başına enerji – hacim eğrileri

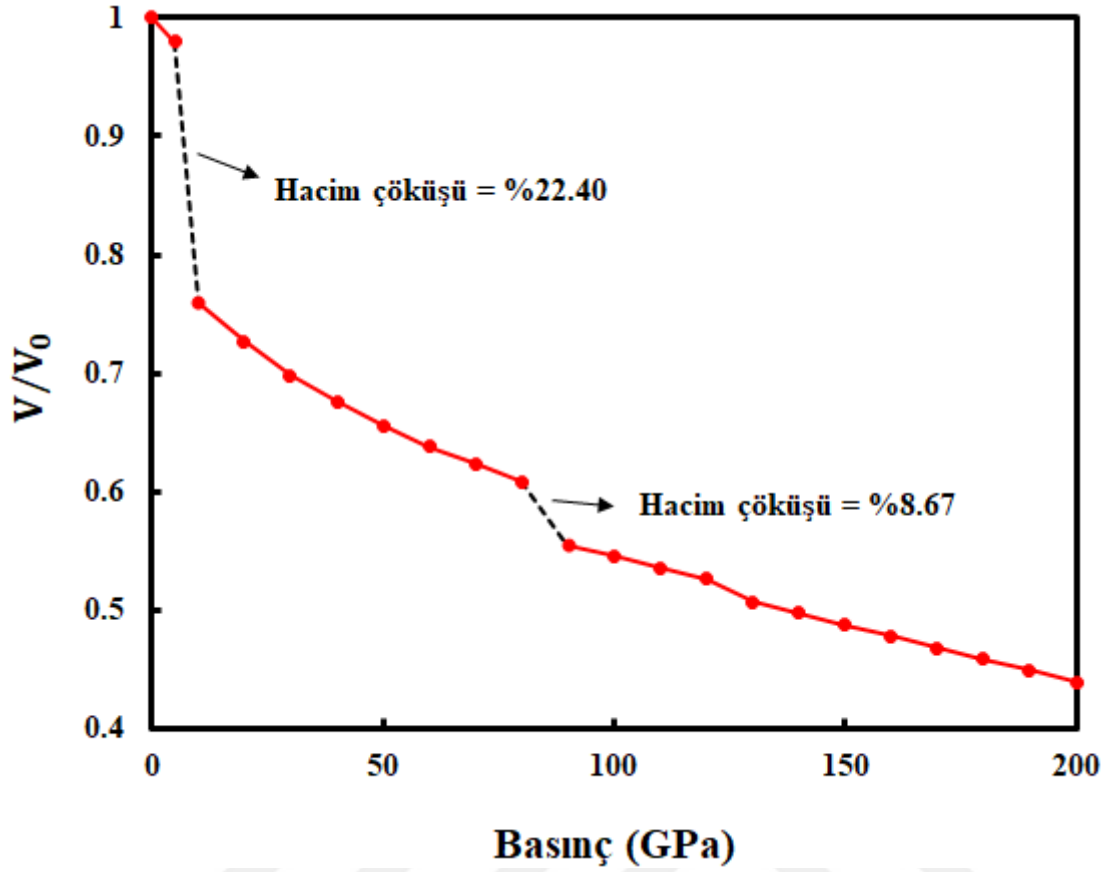


Şekil 4.55. 10 GPa’da CdO bileşiğinin hesaplanan basınca bağlı entalpi değişim eğrisi



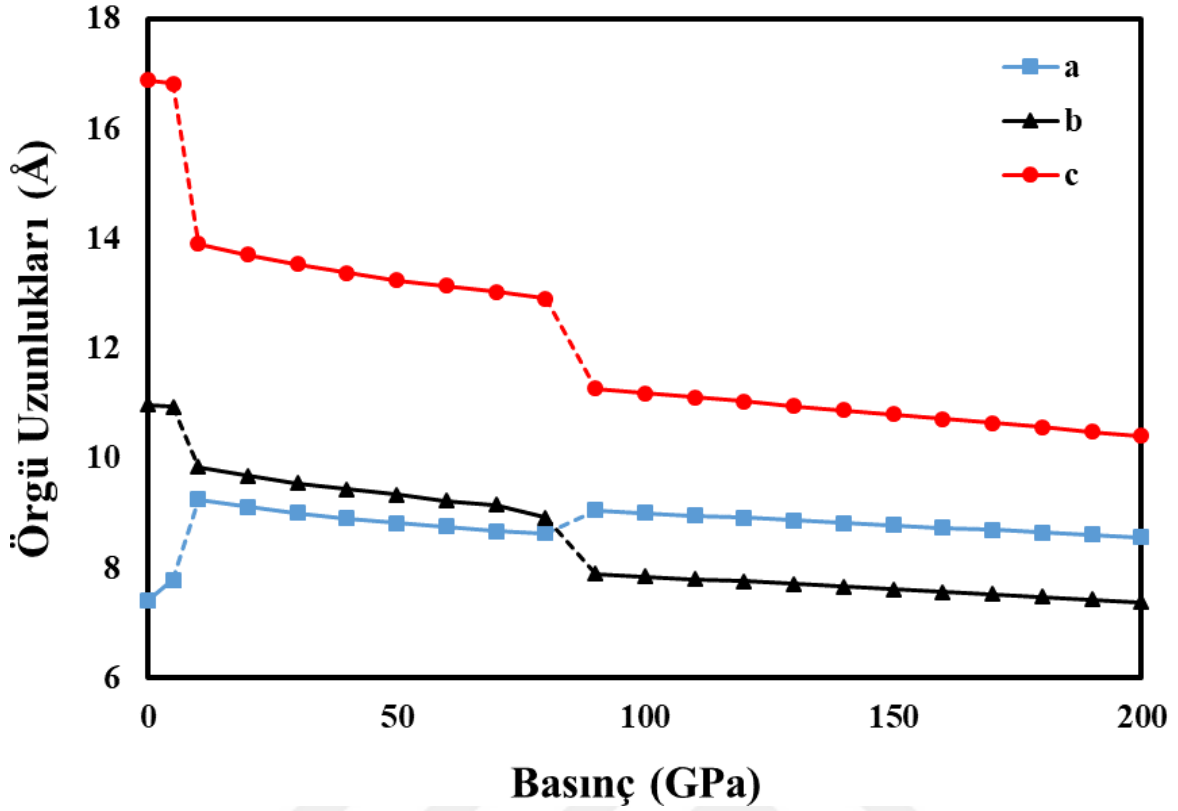
Şekil 4.56. 90 GPa’da CdO bileşiğinin hesaplanan basınca bağlı entalpi değişim eğrisi

Şekil 4.55.’den anlaşılır ki basınç 5 GPa’dan 10 GPa’a artırıldığında uzay grubu $P6_3mc$ olan hegzagonal yapıdan, uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan kübik yapıya 3,6 GPa’da faz geçişi meydana geldi. Kesişim noktasına karşılık gelen entalpi değeri -866,798 eV/atom bulundu. Şekil 4.56’dan görülür ki basınç 80 GPa’dan 90 GPa’a artırıldığında uzay grubu $Fm\bar{3}m$ olan kübik yapıdan, uzay grubu $Pm\bar{3}m$ olan kübik yapıya 49,7 GPa’da faz geçişi meydana geldi. Kesişim noktasına karşılık gelen entalpi değeri -863,48 eV/atom bulundu. Faz geçiş mekanizmasının doğasını daha iyi anlaya bilmek için indirgenmiş hacme karşılık basınç grafiği çizildi ve bu grafik Şekil 4.57’de gösterildi.



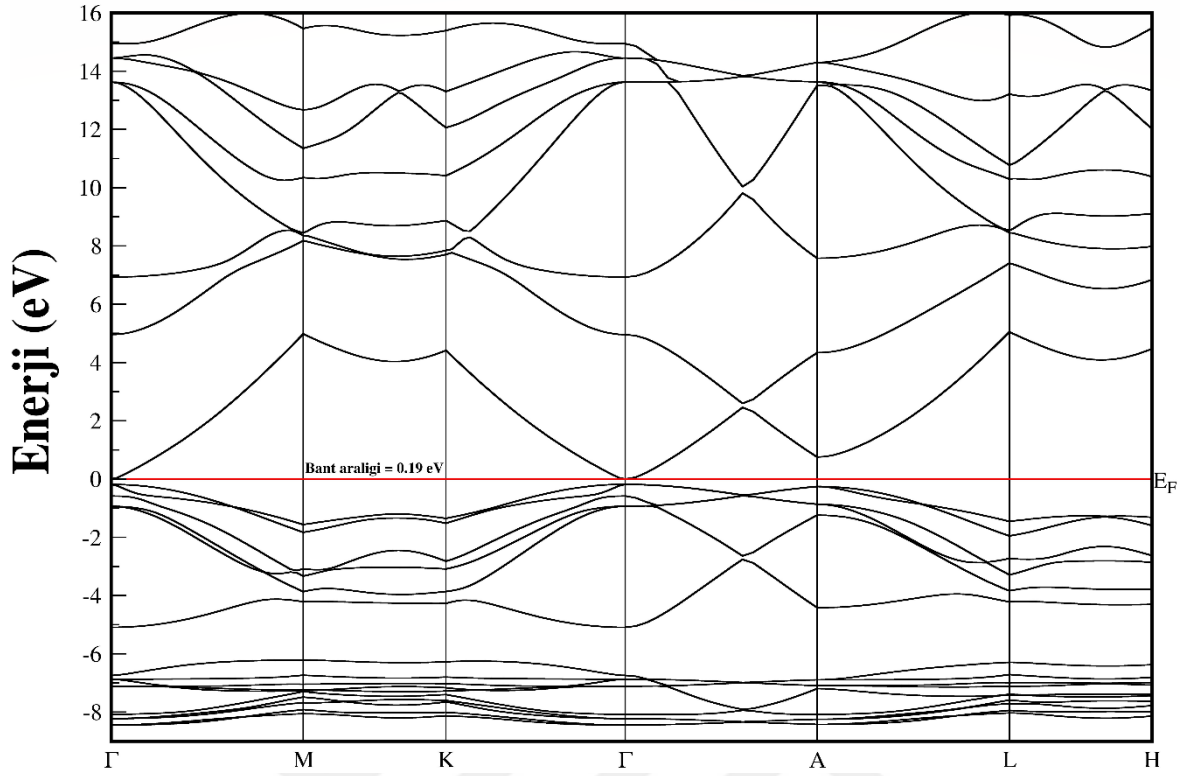
Şekil 4.57. CdO bileşiğinin basıncın etkisiyle hacmin değişim eğrisi

Şekil 4.57.' den görülür ki basınç 5 GPa'dan 10 GPa'a artırıldığında ve 80 GPa'dan 90 GPa'a artırıldığında hacim değerinde ani bir keskin düşüş gözlenmektedir. Bu düşüş bize hem 10 GPa'da hem de 90 GPa'da birinci dereden basınç ihtiva eden faz geçişi meydana geldiğini göstermektedir. Grafikten de görüldüğü gibi 5 GPa'dan 10 GPa'a basınç artırıldığında %22,40 hacim çöküşü ve 80 GPa'dan 90 GPa'a artırıldığında %8,67'lik hacim çöküşü meydana geldi. Ayrıca faz geçiş mekanizmasının anlaşılabilmesi için uygulanan her bir basınç değerinde örgü uzunluklarının basınç ile nasıl değiştiğine bakıldı.



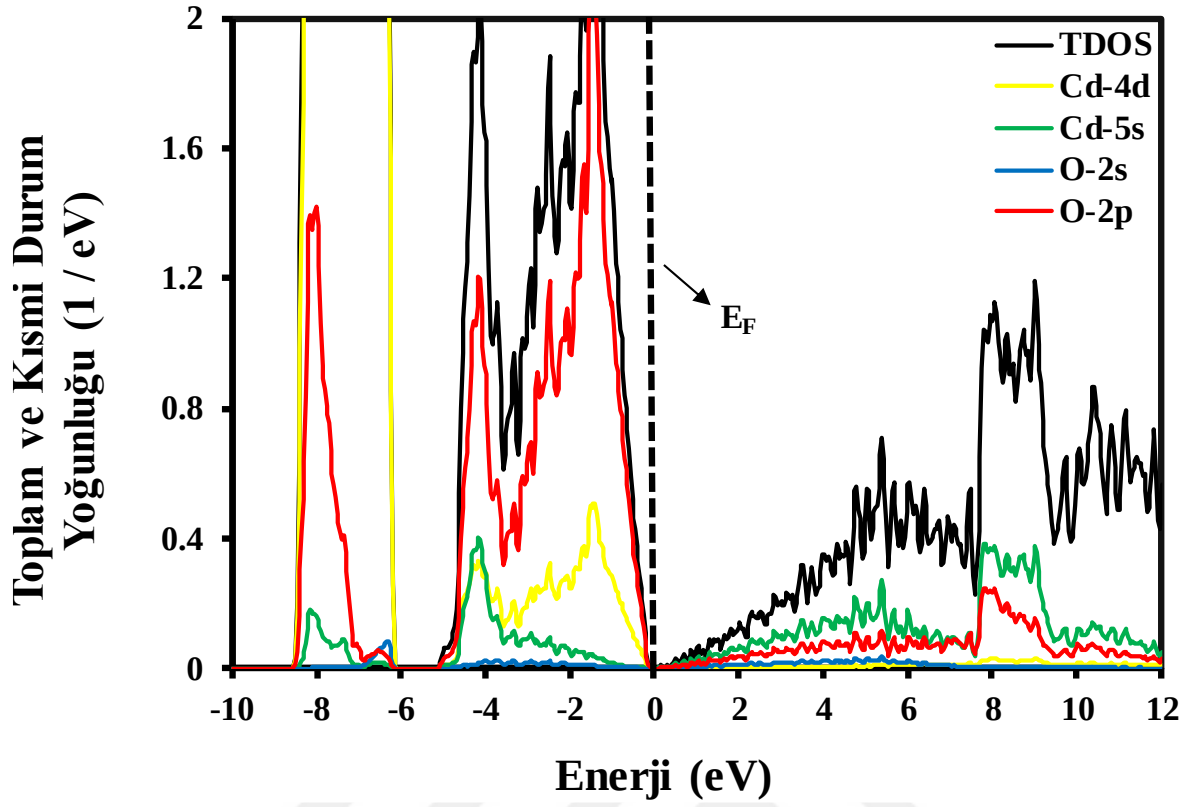
Şekil 4.58. CdO bileşiğinin basınç ile örgü uzunluklarının değişim grafiği

Şekil 4.58.'den anlaşılır ki basınç 5 GPa'dan 10 GPa'a artırıldığında ve 80 GPa'dan 90 GPa'a artırıldığında b ve c örgü uzunluklarında azalış gözlemlenirken a örgü uzunluğunda artış gözlemlendi. Buraya kadar yapısal özelliklerden bahsettik şimdi elektronik özelliklerden bahsedeceğiz. Bant yapısı hesabı yaparken ilk olarak yüksek simetri noktaları belirledik, simetri noktaları giriş dosyamızda tanımladık, optimize örgü sabitini giriş dosyamıza girdik ve MP mesh olarak wurtzite yapısı için 8x8x5, NaCl yapısı için 8x8x8 ve CsCl yapısı için 10x10x10 seçildi ve kullanıldı. Bant yapısı hesabı bittikten sonra DOS ve PDOS hesaplamaları için bant yapısından elde edilen minimum ve maksimum enerji değerlerinden faydalandı.

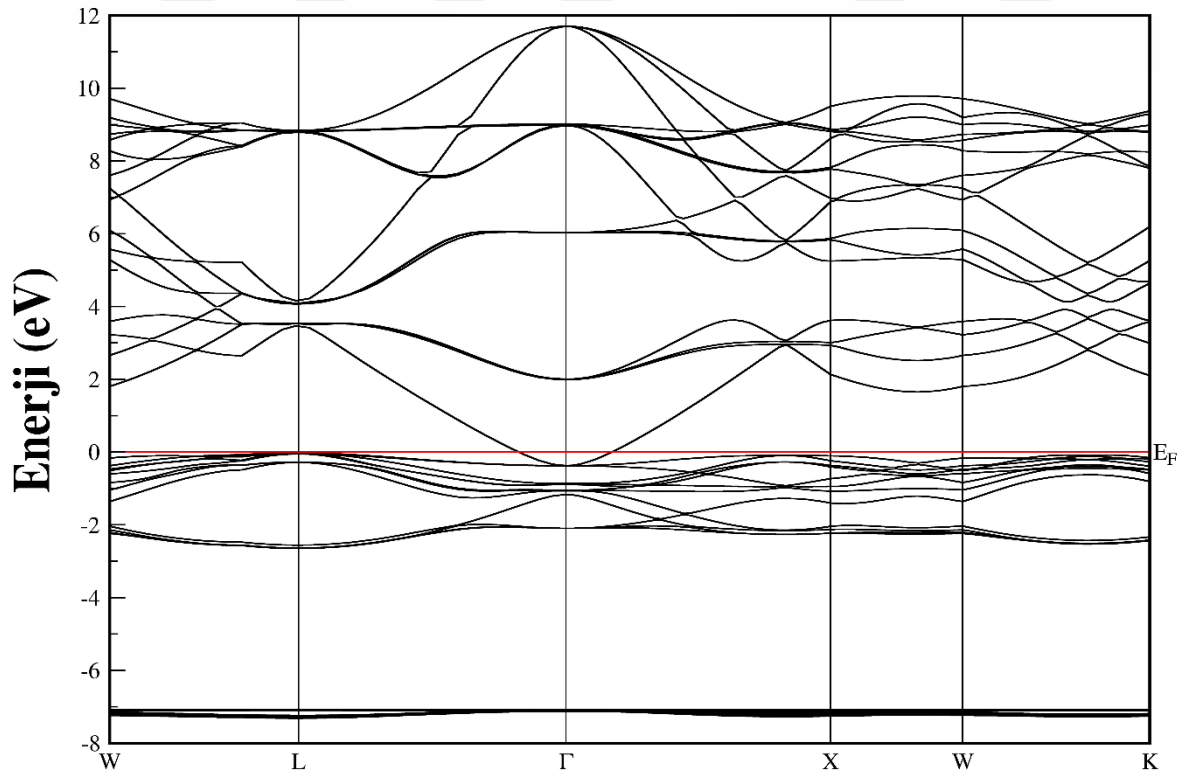


Şekil 4.59. CdO bileşiğinin wurtzite yapısının bant grafiği

CdO bileşiğinin wurtzite yapısı için yüksek simetri noktalarını Γ -M-K- Γ -A-L-H olarak seçildi. Burada fermi enerji çizgisinin üst kısmı iletim bandı ve alt kısmı ise valans bandıdır. Grafikten de görüldüğü gibi iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu arasında bir bant aralığı mevcuttur. Bu değer bizim çalışmamızda 0.19 eV olarak hesaplandı. Valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu aynı noktada (Γ) olduğundan direk bant aralığı mevcuttur. Bu bant aralığının bulunması CdO bileşiğinin wurtzite yapısının yarı iletken formda olduğunu gösterdi. Mostafa [14] yapmış olduğu çalışmada wurtzite yapısı için bant aralığını 0,13 eV olarak hesapladı. Şekil 4.61’de DOS grafiğinden de görüldüğü üzere bir bant aralığı mevcuttur, bu grafikten de anlaşılacağı üzere yapıımız yarı iletken formdadır. İletim bandında fermi enerjisine yakın seviyelerde en büyük katkı Cd’nin 5s orbitalinden, valans bandında fermi enerjisine yakın noktalarda 0 eV ile -5 eV arasında O’nin 2p orbitalinden ve -6 eV ile -9 eV arasında ise Cd’nin 4d orbitalinden en büyük katkılar gelmektedir.

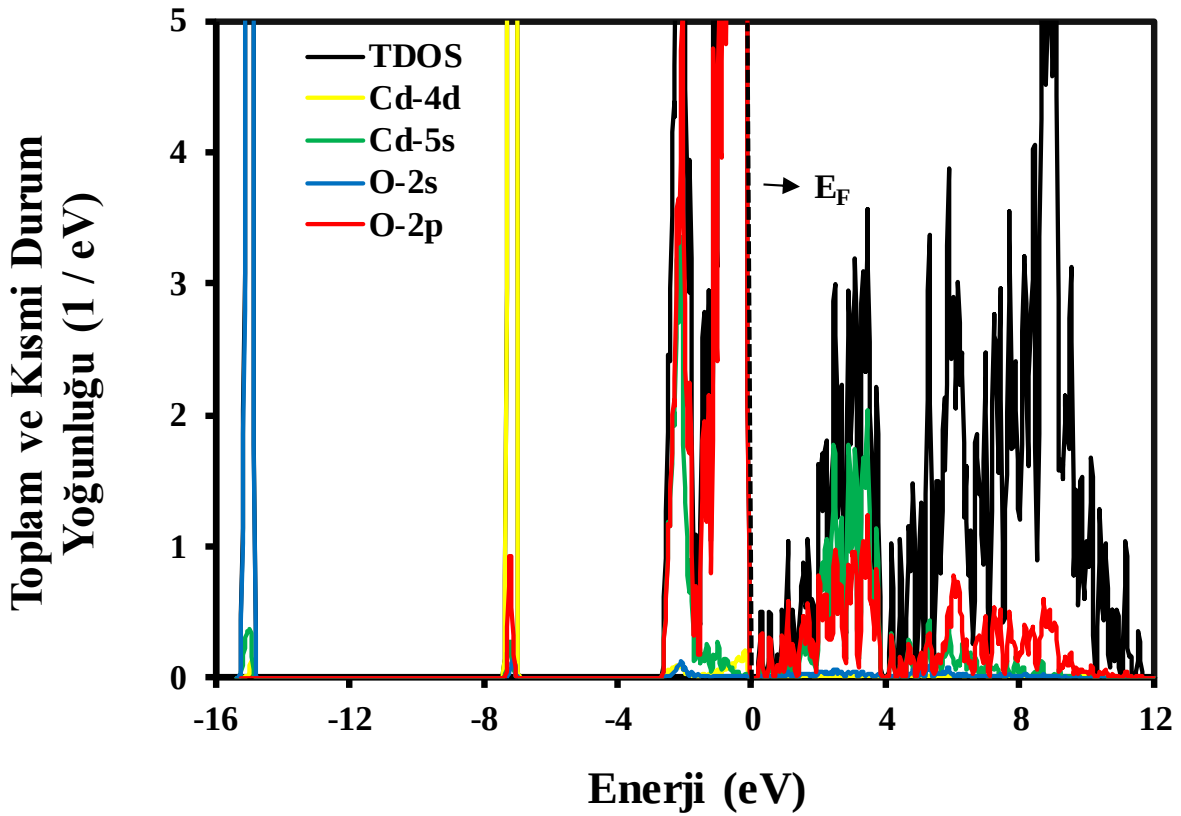


Şekil 4.60. CdO bileşiğinin wurtzite yapısı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği



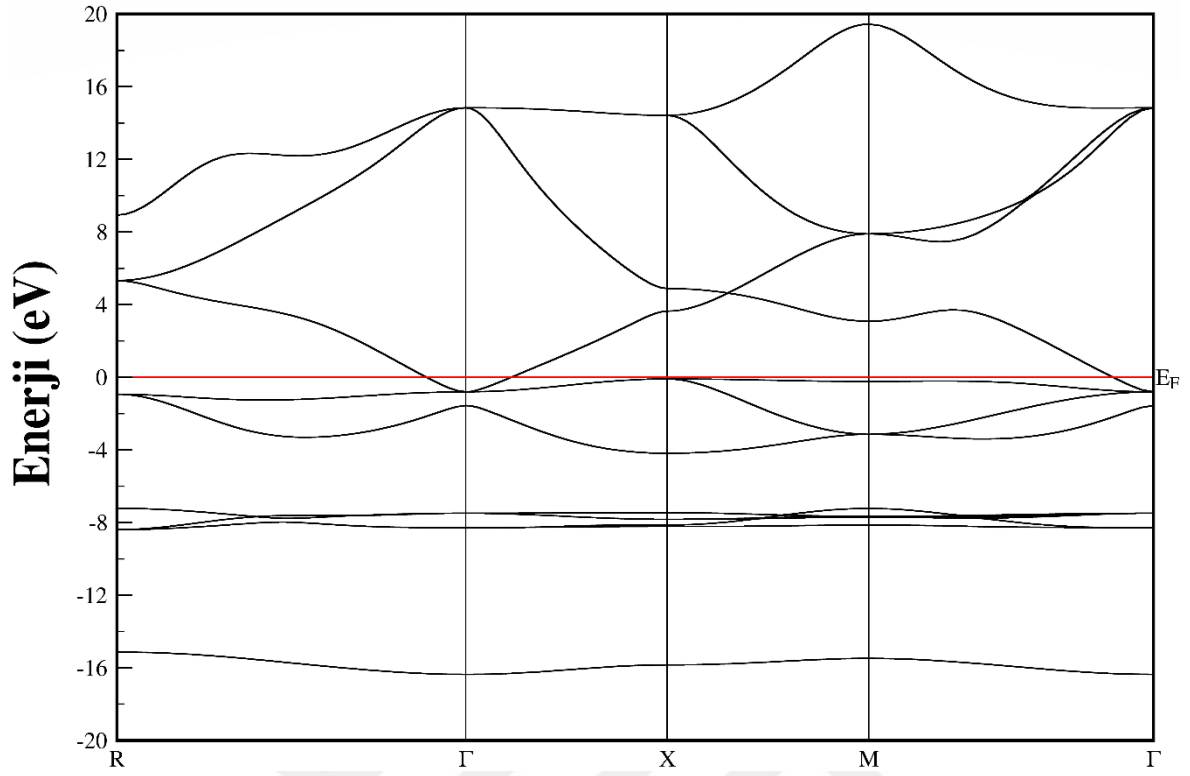
Şekil 4.61. CdO bileşiğinin NaCl yapısının bant grafiği

CdO bileşiğinin NaCl yapısı için yüksek simetri noktaları W-L- Γ -X-W-K olarak seçildi. Şekil 4.61’de görüldüğü üzere NaCl yapısı için iletim bandı ile valans bandı birbirini kestiği için CdO bileşiğinin NaCl yapısı metalik özellik göstermektedir. Şekil 4.62’den görüldüğü üzere 2 eV ile 4 eV arasında en büyük katkı Cd’nin 5s orbitalinden, 0 eV ile 2 eV arasında en büyük katkı O’nin 2p orbitalinden, 0 eV ile -4 eV arasında en büyük katkı O’nin 2p orbitalinden, -6 eV ile -8 eV arasında en büyük katkı Cd’nin 4d orbitalinden gelmektedir.

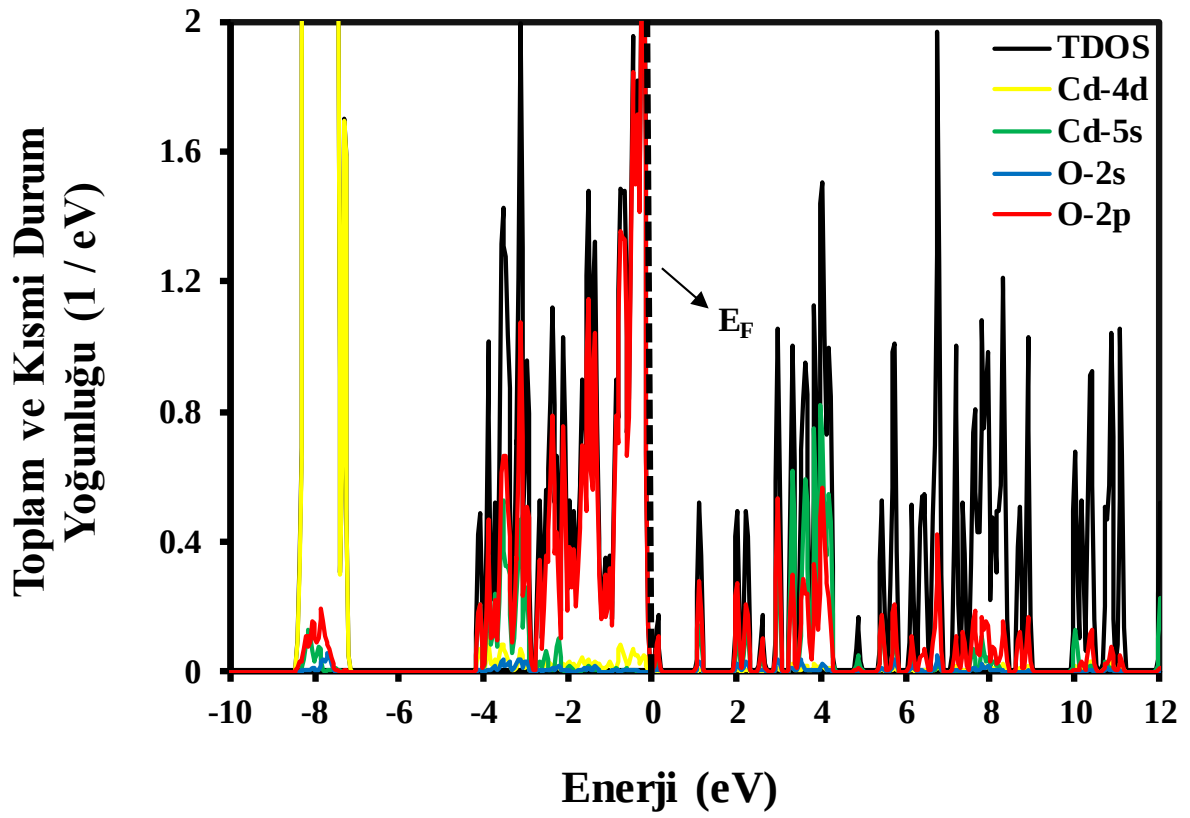


Şekil 4.62. CdO bileşiğinin NaCl yapısı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği

Şekil 4.63’de CdO bileşiğinin CsCl yapısı için bant yapısı çizildi. CsCl yapısı için yüksek simetri noktaları R- Γ -X-M- Γ olarak seçildi. Valans bandı ve iletim bandı fermi enerjisi kesmesinden dolayı CsCl yapısı metalik özellik göstermektedir. Şekil 4.64’den görülür ki 0 eV ile 3 eV arasında en büyük katkı O’nin p orbitalinden, 3 eV ile 5 eV arasında en büyük katkı Cd’nin s orbitalinden, 0 eV ile -4 eV arasında en büyük katkı O’nin 2p orbitalinden ve -6 eV ile -8 eV arasında en büyük katkı Cd’in 4d orbitalinden gelmektedir.



Şekil 4.63. CdO bileşiğinin CsCl yapısının bant grafiği



Şekil 4.64. CdO bileşiğinin CsCl yapısı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiği



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, yarı iletken CdS, CdSe, CdTe ve CdO bileşiklerinin hegzagonal wurtzite tipi yapılarının yapısal ve elektronik özellikleri yüksek basınç altında genelleştirilmiş grandyant yaklaşımı kullanılarak bir paket program olan SIESTA ile çalışıldı.

Normal koşullarda, hegzagonal yapıda kristalleşen CdX bileşikleri kademeli olarak artan basıncın etkisiyle ilk olarak wurtzite tipi yapıdan NaCl tipi yapıya faz geçişleri gerçekleşti. Daha sonra artan basıncın etkisiyle CdS ve CdSe bileşiği NaCl tipi yapıdan uzay grubu Pmmn olan ortorombik yapıya, CdTe bileşiği NaCl tipi yapıdan uzay grubu Cmmm olan ortorombik yapıya ve CdO bileşiği NaCl tipi yapıdan CsCl tipi yapıya dönüştü. Elde edilen yapıların örgü uzunlukları, hacim değerleri ve uzay grupları KPLOT programıyla yapılan analizler sonucunda bulundu. KPLOT programından elde ettiğimiz bulgular teorik ve deneysel verilerle karşılaştırmak için çizelgeler halinde verildi. Elde ettiğimiz yapıların görüntüleri KPLOT programından alınan sonuçlar kullanılarak Crystalmaker programı kullanılarak görselleştirildi.

Elde edilen yapıların hacimleri belirli aralıklarda büyütülüp küçültülerek enerji hacim grafikleri çizildi. Bulunan enerji ve hacim değerleri 3. Dereceden Birch – Murnaghan denkleminde fit edildi, elde edilen sonuçlardan entalpi basınç grafiği çizildi ve bu grafikten geçiş basıncı değerleri belirlendi.

Simülasyon çalışmalarında elde edilen basınç değerleri genellikle deneysel sonuçlardan yüksek çıkmaktadır. Bunun sebebi, sistem bir fazdan başka bir faza geçerken yüksek bir enerji bariyeri ile karşılaşmasıdır. Sistem karşılaştığı bu enerji bariyerini aşmak isteyecektir. Bu sebepten dolayı sistem fazlaca basınç etkisi altında kalacaktır. Bu nedenden dolayı çalışmamızda geçiş basıncı değerleri bulmak için entalpi hesabı yapıldı. Entalpi grafiğinde bulunan iki fazın kesişim noktaları bize geçiş basıncı değerini verir.

Bulduğumuz faz geçişlerinin doğasını daha iyi açıklayabilmek için her bir minimizasyon adımını KPLOT programıyla analiz ettik. Analiz sonucunda faz geçişleri esnasında

malzemelerin basıncın etkisiyle oluşan ara durumları araştırıldı ve bulunan bu ara durumlar çizelge olarak verildi. Bu çalışmadaki ara durumlar literatür için referans niteliğindedir.

Bu çalışmada ayrıca malzemelerin elektronik özellikleri incelendi. Elektronik özelliklerin görselleştirilmesinde Grace programı kullanıldı. CdX bileşikleri için yapılan bant yapısı hesabı sonucunda CdS ve CdSe bileşiği wurtzite ve NaCl yapısında yarı iletken, uzay grubu Pmmn olan yapısında metal özellikte, CdTe bileşiği wurtzite yapısında yarı iletken, NaCl ve ortorombik yapısında metal özellikte ve CdO bileşiği NaCl yapısında yarı iletken, NaCl ve CsCl yapısında ise metal özelliktedir. Bant yapısından elde sonuçlar literatürde bulunan teorik ve deneysel sonuçlar ile birlikte verildi. Bant hesabından elde edilen minimum ve maksimum enerji değerleri kullanılarak toplam durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri çizildi. Bu grafiklerden malzemelerde hangi orbitallerin ne kadar katkısı ve hangi bölgede katkılarının olduğu anlaşıldı.

CdS bileşiği yapılan çalışmamız Canadian Journal of Physics dergisinde 2017 yılında yayınlandı [105]. Ayrıca CdS ve CdSe bileşikleri için yapılan çalışma 32. uluslararası Türk fizik derneği kongresinde sözlü olarak sunuldu ve özet kitapçığında basıldı. CdO bileşiği 33. uluslararası Türk fizik derneği kongresinde sözlü olarak sunuldu ve özet kitapçığında basıldı.

KAYNAKLAR

1. Lukačević, I. and Kirin, D. (2010). High-pressure phase transition in CdTe by a density functional lattice dynamics approach. *Croatica Chemica Acta*, 83(1), 15-19.
2. Benkhattou, N., Rached, D., Soudini, B. and Driz, M. (2004). High- pressure stability and structural properties of CdS and CdSe. *Physica Status Solidi*, 241(1), 101-107.
3. Cardona, M. and Harbeke, G. (1965). Optical properties and band structure of wurtzite-type crystals and rutile. *Physical Review B*, 137(4), A1467.
4. Deligoz, E., Colakoglu, K. and Ciftci, Y. (2006). Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe, and CdTe. *Physica B: Condensed Matter*, 373(11), 124-130.
5. Li, Y., Zhang, X., Li, H., Li, X., Lin, C., Xiao, W. and Liu, J. (2013). High pressure-induced phase transitions in CdS up to 1 Mbar. *Journal of Applied Physics*, 113(8), 083509.
6. Ouendadji, S., Ghemid, S., Meradji, H. and Hassan, F.E.H. (2011). Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of CdS, CdSe and CdTe compounds. *Computational Materials Science*, 50(12), 1460-1466.
7. Shchennikov, V.V. and Ovsyannikov, S.V. (2007). Thermoelectric properties and phase transitions of II–VI semiconductors at high pressure. *Physica Status Solidi*, 244(10), 437-442.
8. Suzuki, T., Yagi, T., Akimoto, S.I., Kawamura, T., Toyoda, S. and Endo, S. (1983). Compression behavior of CdS and BP up to 68 GPa. *Journal of Applied Physics*, 54(13), 748-751.
9. Tan, J., Li, Y. and Ji, G. (2011). High-pressure phase transitions and thermodynamic behaviors of cadmium sulfide. *Acta Physica Polonica A*, 120(15), 501-506.
10. Tolbert, S.H. and Alivisatos, A. (1995). The wurtzite to rock salt structural transformation in CdSe nanocrystals under high pressure. *The Journal of Chemical Physics*, 102(1), 4642-56.
11. Wei, S. H. and Zhang, S. B. (2000). Structure stability and carrier localization in CdX (X= S, Se, Te) semiconductors. *Physical Review B*, 62(7), 6944.
12. Xu, Y. N. and Ching, W. (1993). Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals. *Physical Review B*, 48(6), 4335.
13. Zakharov, O., Rubio, A., Blase, X., Cohen, M. L. and Louie, S. G. (1994). Quasiparticle band structures of six II-VI compounds: ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, and CdTe. *Physics Review B Condens Matter*, 50(15), 10780.

14. Mostafa, K.F.N. (2009). *Fp-lapw calculations of the electronic properties and structural phase transitions in CoO and CdO*, Doctoral Thesis, An-Najah National University Faculty Of Graduate Studies. Nablus, 10-40.
15. Li, Y., Lin, C., Li, G., Xu, J., Li, X. and Liu, J. (2014). Structure determination of the high-pressure phase of CdSe. *Journal of Applied Physics*, 115(17), 223507.
16. Uzun, H., Findik, F. and Salman, S. (2008). *Malzeme biliminin temelleri*. (İkinci baskı). İstanbul: Değişim Yayınları, 55-65.
17. Kelly, A. and Knowles, K.M. (2012). *Crystallography and crystal defects*. (Second edition). United Kingdom: John Wiley & Sons, 99-105.
18. Biering, S. (2010). *The unusual structure of the mercury chalcogenides: relativistic effects in the solid state*, Doctoral Thesis, Massey University. New Zealand, 25-27.
19. Lee, J.G. (2016). *Computational materials science: an introduction*. (First press). New york: Crc Press, 20-30.
20. Born, M. and Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(26), 457-484.
21. Slater, J.C. (1929). The theory of complex spectra. *Physical Review B*, 34(28), 1293.
22. Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeischrift für Physik*, 61(1-2), 126-148.
23. Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Density functional theory. *Phyics Review B*, 136(30), 76.
24. Kohn, W. and Sham, L.J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review B*, 140(31), A1133.
25. Dirac, P.A. *Note on exchange phenomena in the thomas atom*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1930. Cambridge University Press.
26. Gell-Mann, M. and Brueckner, K.A. (1957). Correlation energy of an electron gas at high density. *Physical Review*, 106(39), 364.
27. Ceperley, D.M. and Alder, B. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(87), 566.
28. Vosko, S.H., Wilk, L. and Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A Critical Analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(41), 1200-1211.
29. Perdew, J.P. and Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(43), 5048.

30. Wang, Y. and Perdew, J.P. (1991). Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling. *Physical Review B*, 44(44), 13298.
31. Perdew, J.P., Chevary, J.A., Vosko, S.H., Jackson, K.A., Pederson, M.R., Singh, D.J. and Fiolhais, C. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(45), 6671.
32. Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(68), 3865.
33. Becke, A.D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(47), 3098.
34. 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(78), 785.
35. Parr, R.G. and Yang, W., *Density-functional theory of atoms and molecules, Vol. 16 of international series of monographs on chemistry*. 1989, Oxford University Press, New York.
36. Hamann, D., Schlüter, M. and Chiang, C. (1979). Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(52), 1494.
37. Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(51), 7892.
38. Troullier, N. and Martins, J.L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(9), 1993.
39. Squires, G.L. (2012). *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*. (Third edition). Newyork: Cambridge University Press, 15-30.
40. Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., Arias, T. and Joannopoulos, J. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64(54), 1045.
41. Lippert, R.A., Arias, T. and Edelman, A. (1998). Multiscale computation with interpolating wavelets. *Journal of Computational Physics*, 140(55), 278-310.
42. Soler, J.M., Artacho, E., Gale, J.D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P. and Sánchez-Portal, D. (2002). The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(56), 2745.
43. Bidasaria, S.K. (2008). *Electronic and mechanical properties of chemically functionalized nanowires*, Doctoral thesis, Georgia Institute of Technology. Atlanta, 11-13.

44. Murnaghan, F. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 50(57), 697.
45. Birch, F. (1947). Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical Review*, 71(58), 809.
46. Kohn, W. and Sham, L.J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(59), A1133.
47. Hybertsen, M.S. and Louie, S.G. (1986). Electron correlation in semiconductors and insulators: band gaps and quasiparticle energies. *Physical Review B*, 34(60), 5390.
48. Bechstedt, F. (1992). Festkörperprobleme. *Advances in Solid State Physics*, 32, 161.
49. Aroyo, M.I., Perez-Mato, J.M., Capillas, C., Kroumova, E., Ivantchev, S., Madariaga, G., Kirov, A. and Wondratschek, H. (2006). Bilbao crystallographic server: i. databases and crystallographic computing programs. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 221(62), 15-27.
50. Aroyo, M.I., Kirov, A., Capillas, C., Perez- Mato, J. and Wondratschek, H. (2006). Bilbao crystallographic server. ii. representations of crystallographic point groups and space groups. *Acta Crystallographica Section A*, 62(63), 115-128.
51. Artacho, E., Anglada, E., Diéguez, O., Gale, J.D., García, A., Junquera, J., Martin, R.M., Ordejón, P., Pruneda, J.M. and Sánchez-Portal, D. (2008). The siesta method; developments and applicability. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(64), 064208.
52. Ordejón, P., Artacho, E. and Soler, J.M. (1996). Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. *Physical Review B*, 53(65), R10441.
53. Perdew, J.P. and Yue, W. (1986). Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: generalized gradient approximation. *Physical Review B*, 33(67), 8800.
54. Zhang, Y. and Yang, W. (1998). Comment on generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 80(69), 890.
55. Hammer, B., Hansen, L.B. and Nørskov, J.K. (1999). Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdew-burke-ernzerhof functionals. *Physical Review B*, 59(71), 7413.
56. Wu, Z. and Cohen, R.E. (2006). More accurate generalized gradient approximation for solids. *Physical Review B*, 73(72), 235116.
57. Armiento, R. and Mattsson, A.E. (2005). Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory. *Physical Review B*, 72(73), 085108.
58. Perdew, J.P., Ruzsinszky, A., Csonka, G.I., Vydrov, O.A., Scuseria, G.E., Constantin, L.A., Zhou, X. and Burke, K. (2008). Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review Letters*, 100(74), 136406.

59. Pedroza, L.S., da Silva, A.J. and Capelle, K. (2009). Gradient-dependent density functionals of the perdew-burke-ernzerhof type for atoms, molecules, and solids. *Physical Review B*, 79(75), 201106.
60. Johnson, B.G., Gill, P.M. and Pople, J.A. (1993). The performance of a family of density functional methods. *The Journal of Chemical Physics*, 98(76), 5612-5626.
61. Miehlich, B., Savin, A., Stoll, H. and Preuss, H. (1989). Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chemical Physics Letters*, 157(79), 200-206.
62. Dion, M., Rydberg, H., Schröder, E., Langreth, D.C. and Lundqvist, B.I. (2004). Van der waals density functional for general geometries. *Physical Review Letters*, 92(80), 246401.
63. Román-Pérez, G. and Soler, J.M. (2009). Efficient implementation of a van der waals density functional: application to double-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 103(81), 096102.
64. Lee, K., Murray, É.D., Kong, L., Lundqvist, B.I. and Langreth, D.C. (2010). Higher-accuracy van der waals density functional. *Physical Review B*, 82(82), 081101.
65. Klimeš, J., Bowler, D.R. and Michaelides, A. (2009). Chemical accuracy for the van der waals density functional. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(83), 022201.
66. Cooper, V.R. (2010). Van der waals density functional: an appropriate exchange functional. *Physical Review B*, 81(84), 161104.
67. Berland, K. and Hyldgaard, P. (2014). Exchange functional that tests the robustness of the plasmon description of the van der waals density functional. *Physical Review B*, 89(85), 035412.
68. Vydrov, O.A. and Van Voorhis, T. (2010). Nonlocal van der waals density functional: the simpler the better. *The Journal of Chemical Physics*, 133(86), 244103.
69. Perdew, J.P. and Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10), 5048.
70. Perdew, J.P. and Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244.
71. Johnson, D.D. (1988). Modified broyden's method for accelerating convergence in self-consistent calculations. *Physical Review B*, 38(7), 12807-13.
72. Bitzek, E., Koskinen, P., Gähler, F., Moseler, M. and Gumbusch, P. (2006). Structural relaxation made simple. *Physical review letters*, 97(91), 170201.
73. Hundt, R., Schoen, J.C., Hannemann, A. and Jansen, M. (1999). Determination of symmetries and idealized cell parameters for simulated structures. *Journal of Applied Crystallography*, 32(3), 413-416.

74. Troullier, N. and Martins, J.L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(12), 1993-2006.
75. Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., Cholia, S., Gunter, D., Skinner, D., Ceder G. and Persson K. A. (2013). Commentary: the materials project: a materials genome approach to accelerating materials innovation. *Apl Materials*, 1(1), 011002.
76. Ong, S.P., Cholia, S., Jain, A., Brafman, M., Gunter, D., Ceder, G. and Persson, K.A. (2015). The materials application programming interface (API): a simple, flexible and efficient API for materials data based on representational state transfer (rest) principles. *Computational Materials Science*, 97, 209-215.
77. Monkhorst, H.J. and Pack, J.D. (1976). Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188-5192.
78. Wright, K. and Gale, J.D. (2004). Interatomic potentials for the simulation of the zinc-blende and wurtzite forms of ZnS and CdS: bulk Structure, properties, and phase stability. *Physical Review B*, 70(3), 035211.
79. Knudson, M.D., Gupta, Y.M. and Kunz, A.B. (1999). Transformation mechanism for the pressure-induced phase transition in shocked CdS. *Physical Review B*, 59(16), 11704-11715.
80. Nelmes, R. and McMahon, M., *Structural transitions in the group IV, III-V, and II-VI semiconductors under pressure*, in *semiconductors and semimetals*. 1998, Elsevier: Liverpool. 145-246.
81. Sowa, H. (2005). On the mechanism of the pressure-induced wurtzite- to NaCl-type phase transition in CdS: an X-ray diffraction study. *Solid State Sciences*, 7(20), 73-78.
82. Benkhattou, N., Rached, D., Soudini, B. and Driz, M. (2004). High-pressure stability and structural properties of cds and cdse. *Physica Status Solidi (b)*, 241(23), 101-107.
83. Nelmes, R., McMahon, M., Willardson, R. and Weber, E. (1998). *Semiconductors and Semimetals*. (first edition). New York: Academic Press, 219-225.
84. Benkhattou, N., Rached, D. and Rabah, M. (2006). Ab-initio calculation of stability and structural properties of cadmium chalcogenides CdS, CdSe, and CdTe under high pressure. *Czechoslovak Journal of Physics*, 56(4), 409-418.
85. Phuruangrat, A., Thongtem, T. and Thongtem, S. (2009). Effects of ethylenediamine to water ratios on cadmium sulfide nanorods and nanoparticles produced by a solvothermal method. *Materials Letters*, 63(26), 1538-1541.
86. Subba Ramaiah, K., Pilkington, R.D., Hill, A.E., Tomlinson, R.D. and Bhatnagar, A.K. (2001). Structural and optical investigations on CdS thin films grown by chemical bath technique. *Materials Chemistry and Physics*, 68(27), 22-30.

87. Liwei, S., Yun, Q., Jing, H., Yifeng, D., Licheng, Q., Ling, W. and Gang, T. (2014). Strain-assisted structural transformation and band gap tuning in BeO, MgTe, CdS and 2h-SiC: a hybrid density functional study. *Euro Physics Letters*, 106(28), 57001.
88. Batlogg, B., Jayaraman, A., Van Cleve, J.E. and Maines, R.G. (1983). Optical absorption, resistivity, and phase transformation in CdS at high pressure. *Physical Review B*, 27(29), 3920-3923.
89. Liu, S.W. and Rabii, S. (1976). Relativistic electronic structure of the NaCl polymorph of CdS. *Physical Review B*, 13(30), 1675-1680.
90. Wei, S.H. and Zhang, S.B. (2000). Structure stability and carrier localization in CdX (X= S, Se, Te) semiconductors. *Physical Review B*, 62(31), 6944.
91. Kong, B., Zeng, T. X., Zhou, Z. W., Chen, D. L. and Sun, X.W. (2014). High pressure phase transitions for CdSe. *Bulletin of Materials Science*, 37(33), 549-552.
92. Jia-Jin, T., Yan, C., Wen-Jun, Z. and Qing-Quan, G. (2008). Elastic and thermodynamic properties of CdSe from first-principles calculations. *Communications in Theoretical Physics*, 50(34), 220.
93. Mohr, M. and Thomsen, C. (2009). Phonons in bulk CdSe and CdSe nanowires. *Nanotechnology*, 20(35), 115707.
94. Benkhettou, N., Rached, D. and Rabah, M. (2006). Ab-initio calculation of stability and structural properties of cadmium chalcogenides CdS, CdSe and CdTe under high pressure. *Czechoslovak Journal of Physics*, 56(46), 409-418.
95. Bergstresser, T.K. and Cohen, M.L. (1967). Electronic structure and optical properties of hexagonal CdSe, CdS, and ZnS. *Physical Review*, 164(38), 1069-1080.
96. Hernandez-Calderon, I., *Optical properties and electronic structure of wide band gap II-VI semiconductors*, in *II-VI semiconductor materials and their applications*. 2018, Routledge: New york. p. 113-170.
97. Van Camp, P.E. and Van Doren, V. E. (1994). Structural phase transformation and ground state properties of cadmium telluride. *Solid State Communnications*, 91(8), 607-610.
98. Zerroug, S., Sahraoui, F.A. and Bouarissa, N. (2007). Structural parameters and pressure coefficients for CdS_xTe_{1-x}: FP-LAPW calculations. *The European Physical Journal B*, 57(1), 9-14.
99. Hosseini, S.M. (2008). Optical properties of cadmium telluride in zinc-blende and wurzite structure. *Physica B: Condensed Matter*, 403(47), 1907-1915.
100. Zakharov, O., Rubio, A., Blase, X., Cohen, M.L. and Louie, S.G. (1994). Quasiparticle band structures of six II-VI compounds: ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, and CdTe. *Physical Review B*, 50(48), 10780.

101. Duan, Y., Qin, L., Tang, G. and Shi, L. (2008). First-principles study of ground-and metastable-state properties of XO (X= Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn and Cd). *The European Physical Journal B*, 66(2), 201-209.
102. Guerrero-Moreno, R.J. and Takeuchi, N. (2002). First principles calculations of the ground-state properties and structural phase transformation in cdo. *Physical Review B*, 66(51), 205-205.
103. Schleife, A., Fuchs, F., Furthmüller, J. and Bechstedt, F. (2006). First-principles study of ground-and excited-state properties of mgo, zno, and cdo polymorphs. *Physical Review B*, 73(53), 245-212.
104. Peng, F., Liu, Q., Fu, H. and Yang, X. (2008). First-principles calculations on phase transition and elasticity of Cdo under pressure. *Solid State Communications*, 148(52), 6-9.
105. Yamcicier, C., Merdan, Z. and Kurkcu, C. (2017). Investigation of the structural and electronic properties of CdS under high pressure: an ab initio study. *Canadian Journal of Physics*, 96(54), 216-224.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : YAMÇIÇIER, Çağatay
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 11/06/1988, Tokat
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (541) 720 74 95
 e-mail : cagatay.yamcicier@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi / Fizik	Devam ediyor
Yüksek lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi / Fizik	2013
Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi / Fizik	2011
Lise	Mehmet Akif Ersoy Lisesi	2005

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2011-2012	Üzümlören Selçuk Çok Programlı Lisesi	Ücretli Öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

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

1. * Yamcicier, C., Merdan, Z. and Kurkcu, C. (2018). Investigation of the structural and electronic properties of CdS under high pressure: an ab initio study. *Canadian Journal of Physics*, 96(2), 216-224.
2. Kurkcu, C., AL, S., Merdan, Z., Yamcicier, C. and Ozturk, H. (2018). Investigation of structural and electronic properties of β -HgS: molecular dynamics simulations. *Chinese Journal of Physics*, 56, 783–792.

3. Kurkcu, C., Merdan, Z. and Yamcicier, C. (2018). Structural phase transition and electronic properties of CaO under high pressure. *Material Research Express*, 5, 125903.
4. Kurkcu, C., Merdan, Z. and Yamcicier, C. (2019). Pressure-induced phase transitions, electronic, elastic and vibrational properties of zinc oxide under high pressure. *Indian Journal of Physics*, 94, 1-11.
5. Canpolat, M., Kurkcu, C., Yamcicier, C. and Merdan, Z. (2019). Structural and electronic properties of BiOF with two-dimensional layered structure under high pressure: ab initio study. *Solid State Communications*, 288, 33-37.
6. Kürkçü, C., Yamcicier, C. and Kurban, M. (2019). Structural evolution and electronic properties of CaS: an ab initio study. *Solid State Sciences*, 90(93), 14-20.

B. ULUSLARARASI TOPLANTILAR, KONFERANSLAR VE SEMİNERLER

1. * Yamcicier, C., Merdan, Z. and Yamcicier, S. (2016, 6-9 September). *Structural phase transformation of CdSe: an ab initio constant pressure study*. Türk Fizik Derneği 32. Uluslararası Fizik Kongresi, Muğla.
2. * Yamcicier, C., Merdan, Z. and Yamcicier, S. (2016, 6-9 September). *First-principles study of structural properties of cadmium oxide under high pressure*. Türk Fizik Derneği 32. Uluslararası Fizik Kongresi, Muğla.
3. * Yamcicier, C., Merdan, Z., Yamcicier S., Kurkcu, C. and Ozdemir, E.G. (6-10 September, 2017). *Structural phase transition of cadmium sulfide under high pressure via the conjugate gradient method*. Türk Fizik Derneği 33. Uluslararası Fizik Kongresi, Muğla.
4. Kurkcu, C., Merdan, Z., Ozturk, H., Yamcicier, S., Yamcicier, C. and Kurkcu, C. (24 October – 1 November, 2015). *Ab initio molecular dynamics study of structural properties of FeF₂ as a function of pressure*. 1st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, Sarajevo.
5. Yamcicier, C., Merdan, Z. and Yamcicier, S. (6-10 June, 2016). *Investigation of structural and electronic properties of ZnO : a first principles study*. International Conference for Young Scientists, Kharkiv.
6. Kurkcu, C., Merdan, Z., Ozturk, H., Yamcicier, S., Yamcicier, C. and Kurkcu, C. (24-27 August, 2015). *The monoclinic phase of NiF₂: an ab initio constant-pressure study*. 9th International Physics Conference of The Balkan Physical Union, İstanbul.
7. Canpolat, M., Merdan, Z., Kurkcu, C. and Yamcicier, C. (6-9 September, 2016) *Pressure-induced phase transition and structural properties of BiOI*. Türk Fizik Derneği 32. Uluslararası Fizik Kongresi, Muğla.
8. Yamcicier, C., Merdan, Z. and Yamcicier, S. (28 September-02 October ,2016). *Pressure-induced phase transition of Wurtzite ZnO: An ab initio molecular dynamics*

- study. 2nd International Congress On The World Of Technology And Advanced Materials, Kırşehir.
9. Kurkcu, C., Merdan, Z., Ozturk, H., Yamcicier, S., Yamcicier, C. and Kurkcu, C. (24-27 August, 2015). *First-principles study of structural properties of CoF₂ at high pressure*. 9th International Physics Conference of The Balkan Physical Union, İstanbul.
 10. Merdan, Z., Yamcicier, C., Kurkcu, C. and Yamcicier, S. (8 September-02 October , 2016). *Investigation on structural properties of ZnO under high pressure: a first-principles study*. 2nd International Congress On The World Of Technology And Advanced Materials, Kırşehir.
 11. Kurkcu, C., Merdan, Z., Yamcicier, S., Al, S., Ozturk, H. and Yamcicier, C. (6-10 September, 2017). *The structural and electronic properties of CdS under high hydrostatic pressure via parrinello-rahman method*. Türk Fizik Derneği 33. Uluslararası Fizik Kongresi, Muğla.
 12. Yamcicier, S., Kurkcu, C., Ozdemir, E.G. and Yamcicier, C. (6-10 September, 2017). *Theoretical study of structural changes of ZnO under high hydrostatic pressure*. Türk Fizik Derneği 33. Uluslararası Fizik Kongresi, Muğla.
 13. Kurkcu, C., Merdan, Z., Ozturk, H., Yamcicier, S., Yamcicier, C. and Kurkcu, C. (24-27 August, 2015). *Phase transition and structural properties of CrO₂ compound: an ab initio molecular dynamics study*. 9th International Physics Conference of The Balkan Physical Union, İstanbul.
 14. Yamcicier, C., Merdan, Z., Yamcicier, S., Kurkcu, C. and Ozdemir, E.G. (6-10 September, 2017). *Structural and electronic properties of zirconium oxide under pressure*. Türk Fizik Derneği 33. Uluslararası Fizik Kongresi, Muğla.
 15. Canpolat, M., Merdan, Z., Yamcicier, C., Kurkcu, C. and Ozdemir, E.G. (6-10 September, 2017). *First principles simulation of pressure- induced phase transition in BiOI: structural properties*. Türk Fizik Derneği 33. Uluslararası Fizik Kongresi, Muğla.

Hobiler

Yüzme, Sinema, Balık tutma

*Bu çalışmadan çıkan yayınlar.

DİZİN

A

Atomic koordinat · 35
Ara durum 39, 40, 41

B

Basit kübik · 7
Born – Oppenheimer yaklaşımı · 15
Bulk modülü · 28
Birch – Murnaghan denklemi · 28, 29
Birim hücre · 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12

C

CdS · 3, 37
Conjugate gradients · 35
CdSe · 3, 50

Ç

Çizelge · 39, 41

D

Double zeta · 33

E

Eşitlik · 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29

F

FDF · 32
Fock ve Slater · 18
Faz geçişi · 31, 38, 41, 45

G

Giriş · 1, 2, 3
Gibbs serbest enerjisi · 23
Grace · 39
GGY · 21

H

Hacim merkezli kübik · 8
Hegzagonal sıkı paket · 10
Hatre – Fock yaklaşımı · 14, 17

İ

İletim bandı · 46

K

Kristal yapılar · 5
Kplot · 35
Kohn ve Sham · 14, 20

L

LDA · 21, 22, 23
Lattice constant · 34

M

Monoklinik · 6

O

Ortorombik · 6

Ö

Örgü uzunlukları · 36, 38, 39

P

Pseudopotansiyel · 23
Pearson sembolü · 7, 8, 9, 10, 11, 12
PBE · 23, 34, 35

R

Rombohedral · 6

S

Sodyum klorür yapı · 11
Sezyum klorür yapı · 12
Schrödinger dalga denklemi · 14
Siesta · 31, 32, 33
Single zeta · 33

Ş

Şekil · 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 37, 38, 40, 42, 43, 44, 45

T

Tetragonal · 6
Triklinik · 6

V

Valans bandı · 46

Y

Yüzey merkezli kübik · 9
Yoğunluk fonksiyonel teori · 14
Yedi kristal sistem · 6
Yarı iletken · 2, 5, 37, 46



GAZİ GELECEKTİR..