
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

# $XIn_2S_4$ (X = Mg, Zn, Cd) SPİNEL BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK, FONON, TERMODİNAMİK ve OPTİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

**Zeynep KIZILIRMAK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**
**FİZİK ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2023**

## ETİK BEYAN

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

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

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

Zeynep KIZILIRMAK

19/01/2023

# XIn2S4 (X = Mg, Zn, Cd) SPİNEL BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK, FONON, TERMODİNAMİK ve OPTİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Zeynep KIZILIRMAK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2023

## ÖZET

Bu tezde XIn2S4 (X = Mg, Zn, Cd) spinel bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, fonon, termodinamik ve optik özellikleri incelenmiştir. Hesaplamalar yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) dayalı iki yaklaşım kullanılarak, yani yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGY) ile yapıldı. Tüm hesaplamalarda lineer tetrahedron (LT) ve Methfessel – Paxton (MP) yöntemi kullanıldı. Elektronik bant yapısı hesaplamaları, ZnIn2S4 ve CdIn2S4'ün dolaylı bant aralığı malzemeleri olduğunu, MgIn2S4'ün ise doğrudan elektronik bant aralığı olduğunu göstermektedir. Elastik hesaplamalar, bu bileşiklerin sünek malzemeler olduğunu ortaya koymaktadır. Bu bileşiklerin ses hızı ve Debye sıcaklığı elastik sabitlerden tahmin edildi. Hesaplanan değerler teorik verilerle oldukça bir uyum içindedir. Çalışılan bileşiklerin ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlılığı, tipik katıların aynı özelliklerini gösterir. Hesaplanan fonon dağılımı, XIn2S4 (X = Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin kübik spinel yapıda kararlı olduğunu göstermektedir.

Bilim Kodu : 20227
Anahtar Kelimeler : Spinel bileşikler, Elektronik bant yapısı, Elastik sabitler, Fonon dağılımı
Sayfa Adedi : 75
Danışman : Prof. Dr. Şule UĞUR

# THE INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL, ELECTRONIC, ELASTIC, PHONON, THERMODYNAMIC AND OPTICAL PROPERTIES OF XIn2S4 (X = Mg, Zn, Cd) SPINEL COMPOUNDS WITHIN THE DENSITY FUNCTIONAL THEORY

(M. Sc. Thesis)

Zeynep KIZILIRMAK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2023

## ABSTRACT

In this thesis, structural, electronic, elastic, phonon, thermodynamic and optical properties of XIn2S4 (X = Mg, Zn, Cd) spinel compounds were studied. The calculations were performed using two approximations to density functional theory (DFT), namely, the local density approximation (YYY) and the generalized gradient approximation (GGA). The linear tetrahedron (LT) method and the Methfessel–Paxton (MP) method were used in all calculations. Electronic band structure calculations show that the ZnIn2S4 and CdIn2S4 are an indirect band gap materials, whereas MgIn2S4 shows direct electronic band gap. The elastic calculations reveal that these compounds are ductile materials. The speed of sound and Debye temperature of these compounds has been estimated from the elastic constants. The calculated values are in reasonable agreement with theoretical data. Temperature dependence of heat capacity of studied compounds exhibit identical characteristics of typical solids. Calculated phonon dispersion illustrates that the XIn2S4 (X = Mg, Zn, Cd) compounds are stable in the cubic spinel structure.

Science Code : 20227
Key Words : Spinel compound, Electronic band structure, Elastic constants, Phonon dispersion
Page Number : 75
Supervisor : Prof. Dr. Şule UĞUR

# TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim, tez çalışma sürecinin yürütülmesi, tamamlanması ve karşılaştığım her türlü problemde desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Şule UĞUR'a teşekkürü borç bilirim. Hayatımın her alanında desteğini hiç esirgemeden hep yanımda olan sevgili annem Ahsen Figen KIZILIRMAK ve babam Cengiz KIZILIRMAK'a, bu süreçte desteğini hep hissettiğim kıymetli nişanlım Anıl GÜRER'e, tüm eğitim hayatım boyunca üzerimde emekleri olan değerli hocalarıma ve birlikte eğitim aldığım çalışma arkadaşlarım Sinan YÜZLÜ ve Ezgi TOK'a teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

**Sayfa**

ÖZET ..... iv

ABSTRACT ..... v

TEŞEKKÜR ..... vi

İÇİNDEKİLER ..... vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ ..... ix

ŞEKİLLERİN LİSTESİ ..... x

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... xii

1. GİRİŞ ..... 1

2. ÇOK PARÇACIK PROBLEMİ KURAMSAL TEORİLER ..... 3

2.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ..... 3

2.2. Çok Cisimli Sistemler ..... 3

2.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı ..... 4

2.4. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı ..... 5

2.5. Hohenberg Kohn Yaklaşımı ..... 6

2.6. Kohn-Sham Yaklaşımı ..... 8

2.7. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) ..... 9

2.8. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) ..... 10

2.9. GGY ve YYY Yaklaşımlarının Limitleri ..... 11

2.10. Pseudo-potansiyel Yöntemi (PP) ..... 12

3. MATERYAL VE METOT ..... 13

3.1. Tiyospinel Bileşiklerin Kristal Yapısı ..... 13

3.2. Yüzey Merkezli Kübik (fcc) Örgünün Temel Simetri Noktaları ..... 14

3.3. Yarıiletkenlerde Elektronik Özellikler ..... 15

3.4. Materials Design (MedeA) Paket Programı ..... 17

**Sayfa**

3.4.1. VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) modülü ..... 18

3.4.2. PHONON modülü (malzemenin fonon özellikleri)..... 20

3.4.3. MT modülü (termodinamik ve elastik özellikler)..... 22

4. BULGULAR VE TARTIŞMA..... 25

4.1. $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Yapısal Özellikleri ..... 27

4.2. $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Optik Özellikleri ..... 28

4.3. $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Elastik ve Termodinamik Özellikleri.... 34

4.4. $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Fonon Özellikleri ..... 42

4.5. $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Elektronik Özellikleri ..... 46

5. SONUÇ VE ÖNERİLER..... 65

KAYNAKLAR..... 67

ÖZGEÇMİŞ..... 75

# ÇİZELGELERİN LİSTESİ

**Çizelge** **Sayfa**

Çizelge 4.1. $MgIn_2S_4$, $ZnIn_2S_4$ ve $CdIn_2S_4$ spinel bileşiklerinin $E_{kesme}$, *k*-noktaları ve smearing değerleri ..... 26

Çizelge 4.2. $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin hesaplanan örgü $a_0$ (Å), içyapı ($u$) sabitleri ve Bulk modülleri ($B$) ..... 27

Çizelge 4.3. $MgIn_2S_4$ bileşiğinin hesaplanan Bulk modülü ($B$), Shear modülü ($G$), Voigt ($G_V$) ve Reuss ($G_R$) elastik modülleri, elastik sabitleri ($C_{11}$, $C_{12}$ ve $C_{44}$), Young modülü ($E$), elastik anizotropi faktörü ($A$) ve Poisson oranı($\sigma$), ($B/G$) oranı değerleri ..... 36

Çizelge 4.4. $ZnIn_2S_4$ bileşiğinin hesaplanan Bulk modülü ($B$), Shear modülü ($G$), Voigt ($G_V$) ve Reuss ($G_R$) elastik modülleri, elastik sabitleri ($C_{11}$, $C_{12}$ ve $C_{44}$), Young modülü ($E$), elastik anizotropi faktörü ($A$) ve Poisson oranı($\sigma$), ($B/G$) oranı değerleri ..... 38

Çizelge 4.5. $CdIn_2S_4$ bileşiğinin hesaplanan Bulk modülü ($B$), Shear modülü ($G$), Voigt ($G_V$) ve Reuss ($G_R$) elastik modülleri, elastik sabitleri ($C_{11}$, $C_{12}$ ve $C_{44}$), Young modülü ($E$), elastik anizotropi faktörü ($A$) ve Poisson oranı($\sigma$), ($B/G$) oranı değerleri ..... 39

Çizelge 4.6. $MgIn_2S_4$ bileşiğinin hesaplanan boyuna ($v_l$), enine ($v_t$), ortalama ($v_m$) ses hızları, yoğunluğu ($\rho$) ve Debye sıcaklığı ($\theta_D$)..... 40

Çizelge 4.7. $ZnIn_2S_4$ bileşiğinin hesaplanan boyuna ($v_l$), enine ($v_t$), ortalama ($v_m$) ses hızları, yoğunluğu ($\rho$) ve Debye sıcaklığı ($\theta_D$)..... 40

Çizelge 4.8. $CdIn_2S_4$ bileşiğinin hesaplanan boyuna ($v_l$), enine ($v_t$), ortalama ($v_m$) ses hızları, yoğunluğu ($\rho$) ve Debye sıcaklığı ($\theta_D$)..... 41

Çizelge 4.9. GGY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile BBB'nin merkezindeki ($\Gamma$) $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin hesaplanan optik fonon frekansları (THz). 46

Çizelge 4.10. $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin eV cinsinden hesaplanan Fermi enerji değerleri..... 47

Çizelge 4.11. $MgIn_2S_4$ bileşiğinin eV cinsinden hesaplanan bant aralık değerleri..... 50

Çizelge 4.12. $ZnIn_2S_4$ bileşiğinin eV cinsinden hesaplanan bant aralık değerleri, ..... 55

Çizelge 4.13. $CdIn_2S_4$ bileşiğinin eV cinsinden hesaplanan bant aralık değerleri,..... 60

# ŞEKİLLERİN LİSTESİ

**Şekil** **Sayfa**

Şekil 3.1. Kübik Kristal Yapısı Xcrysden Software ile detaylandırılmış. ..... 13

Şekil 3.2. MIn2S4 bileşiğinin (a) Normal ve (b) ters spinel-çeşidindeki kristal yapısı. Gri M atomları, mavi In atomları, S atomu sarı renk. (c) Kagomé kristalı 16d..... 14

Şekil 3.3. Kartezyen koordinatlarda yüzey merkezli kübik (fcc) örgünün birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları..... 15

Şekil 3.4. Birinci Brillouin bölgesindeki elektronunun enerjisinin (E), dalga vektörüne (k) göre değişim grafiği ..... 16

Şekil 4.1. $MgIn_2S_4$, $ZnIn_2S_4$ ve $CdIn_2S_4$ spinel bileşiklerinin kristal yapısı ..... 25

Şekil 4.2. $MgIn_2S_4$ bileşiği için hesaplanan dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımları..... 29

Şekil 4.3. $ZnIn_2S_4$ bileşiği için hesaplanan dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımları..... 30

Şekil 4.4. $CdIn_2S_4$ bileşiği için hesaplanan dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımları..... 31

Şekil 4.5. $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin kırılma indisleri..... 32

Şekil 4.6. $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin sönüm katsayıları ..... 33

Şekil 4.7. $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin yansıtıcılıkları..... 34

Şekil 4.8. $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin ısı sığalarının sıcaklıkla değişimi..... 41

Şekil 4.9. GGY ve L-T ile hesaplanan $MgIn_2S_4$ bileşiğinin fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrileri ..... 43

Şekil 4.10. GGY ve L-T ile hesaplanan $ZnIn_2S_4$ bileşiğinin fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrileri ..... 44

Şekil 4.11. GGY ve L-T ile hesaplanan $CdIn_2S_4$ bileşiğinin fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrileri ..... 45

Şekil 4.12. GGY ve M-P ile hesaplanan $MgIn_2S_4$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri ..... 48

Şekil 4.13. GGY ve L-T ile hesaplanan $MgIn_2S_4$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri ..... 49

Şekil 4.14. YYY ve M-P ile hesaplanan $MgIn_2S_4$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri ..... 51

**Şekil** **Sayfa**

Şekil 4.15. YYY ve L-T ile hesaplanan $MgIn_2S_4$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri ..... 52

Şekil 4.16. GGY ve M-P ile hesaplanan $ZnIn_2S_4$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri ..... 54

Şekil 4.17. GGY ve L-T ile hesaplanan $ZnIn_2S_4$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri ..... 56

Şekil 4.18. YYY ve M-P ile hesaplanan $ZnIn_2S_4$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri ..... 57

Şekil 4.19. YYY ve L-T ile hesaplanan $ZnIn_2S_4$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri ..... 58

Şekil 4.20. GGY ve M-P ile hesaplanan $CdIn_2S_4$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri ..... 59

Şekil 4.21. GGY ve L-T ile hesaplanan $CdIn_2S_4$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri ..... 61

Şekil 4.22. YYY ve M-P ile hesaplanan $CdIn_2S_4$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri ..... 62

Şekil 4.23. YYY ve L-T ile hesaplanan $CdIn_2S_4$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri ..... 63

# SİMGELER VE KISALTMALAR

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

| Simgeler | Açıklamalar |
|---|---|
| $a_0$ | Örgü sabiti |
| $A$ | Elastik anizotropi faktörü |
| $B$ | Bulk modülü |
| $C_{ij}$ | Elastik sabitleri |
| $C_v$ | Isı sığası |
| $E_{kesme}$ | Kesilim enerjisi |
| $E_g$ | Bant aralığı |
| $E$ | Young modülü |
| $E_{d-t}$ | Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi |
| $fcc$ | Yüzey merkezli kübik örgü |
| $G$ | Shear modülü |
| $G_V$ | Voigt modülü |
| $G_R$ | Reuss modülü |
| $H$ | Hamiltonyen operatörü |
| $k(\omega)$ | Sönüm katsayısı |
| $\sigma$ | Poisson oranı |
| $\theta_D$ | Debye sıcaklığı |
| $\Psi$ | Dalga fonksiyonu |
| $\vec{R}_I$ | Çekirdeğin koordinatı |
| $\vec{r}_i$ | Elektronun koordinatı |
| $\rho(\vec{r})$ | Elektron yoğunluğu |
| $\varepsilon_1(\omega)$ | Dielektrik fonksiyonun gerçek kısmı |
| $\varepsilon_2(\omega)$ | Dielektrik fonksiyonun sanal kısmı |
| $n(\omega)$ | Kırılma indisi |
| $\alpha(\omega)$ | Soğurma katsayısı |
| $R(\omega)$ | Yansıtma katsayısı |

| **Simgeler** | **Açıklamalar** |
|---|---|
| $N_A$ | Avogadro sayısı |
| $U$ | İçyapı sabiti |
| $v_m$ | Ortalama ses hızı |
| $v_l$ | Boyuna ses hızı |
| $v_t$ | Enine ses hızı |
| $V$ | Hacim |
| $V_{dış}(\vec{r})$ | Dış potansiyeli |
| $V_{K\text{-}S}$ | Kohn-Sham potansiyeli |

| **Kısaltmalar** | **Açıklamalar** |
|---|---|
| **DOS** | Durum yoğunluğu |
| **GGY** | Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı |
| **HF** | Hartre-Fock |
| **LO** | Boyuna optik mod |
| **L-T** | Lineer tetrahedron |
| **medeA** | Materials design programı |
| **M-P** | Methfessel ve Paxton |
| **PBE** | Perdew-Burke-Ernzerhof |
| **PP** | Pseudo-potansiyel |
| **SCF** | Öz uyum alan metodu |
| **THz** | Tera Hertz |
| **TO** | Enine optik mod |
| **VASP** | Vienna Ab initio Simulation Package |
| **YFT** | Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi |
| **YYY** | Yerel Yoğunluk Yaklaşım |

# 1. GİRİŞ

Katı yapıya sahip bileşikler, günlük hayatımızda fiziksel özelliklerinden dolayı pek çok alanda kullanılmaktadır. Özellikle iyi bir iletken, kolay şekil alabilmeleri ve fiziksel olarak dayanıklı olma gibi nedenlerle *metaller* ile elektronik endüstrisinde kullanım alanı bulan çeşitli bant aralıklarına sahip *yarıiletkenler* katı yapıya sahip bileşik grubundandır. Teknolojide kullanım alanı bulan yarıiletken elektronik devre elemanlarına örnek olarak FET, diyod, transistör ve fotopiller gösterilebilir. Yarıiletkenler ve yalıtkanlar özellikle elektriksel ve optik özellikleri bakımından birbirlerinden ayrılırlar. Yarıiletkenler tarihi 1839 yılında yapılan çalışmalara kadar dayanmaktadır. E. Becquerel elektrolitik sıvı içine batırılmış iki elektrot kullanarak bunlardan birinin üzerine ışık düşürmüştür. Sonuç olarak bu iki elektrod arasında potansiyel farkın oluştuğunu gözlemlemiştir. 1923 yılında Schottky tarafından kuru redresörlerin teorisi yayınlanarak yarıiletkenler üzerinde daha ayrıntılı çalışmalara başlanmıştır [1]. Sanayileşmedeki hızlı artış ile beraber enerji kaynakları hızla tükenmekte ve insanlara, diğer canlı organizmalara zarar veren zehirli maddeler çevreye salınmaktadır. Son yıllarda bilim adamları, yarıiletkenlerin özellikle çevresel problemlere yani enerji verimliliği, tehlikeli kimyasal atıklar, çevre kirliliği gibi konulara etkili çözüm bulabilmek için çalışmalarına devam etmektedir. Artan enerji kıtlığı ve kirlilik modern dünyanın en temel iki problemidir. Bu problemlere çözüm bulabilmek için ön plana çıkan çalışmalardan biri fotokatalitik özellik gösteren katı bileşiklerin kullanımıdır. Örneğin $MgIn_2S_4$, $CdIn_2S_4$ ve $ZnIn_2S_4$ gibi spinel katı bileşikler, iyi kimyasal kararlılıkları ve güçlü fotokatalitik özellikleri sayesinde teknolojide ve optoelektronik cihazlarda kullanım alanı bulmuştur. Ayrıca bahsi geçen bileşikler enerji korunumu, çevre kirliliği gibi konulara getirilecek çözümler açısından önemli katalizörlerdir. Belirli bir bant aralığına sahip bu yarıiletken bileşiklerin zararlı metal iyonuna sahip olmaması önemli bir avantajdır. Bu bileşikler, fotokatalitik performansın artırılması gereken noktalarda çoklu katkılama yöntemleri ile verimliliği arttırılmasına imkan sağlayabilmektedir [2-5].

Bu tez çalışmasına konu olan $MgIn_2S_4$, $ZnIn_2S_4$ ve $CdIn_2S_4$ katı bileşikleri kübik spinel yapıda kristalleşen yarıiletkenlerdir ve uzay grubu Fd-3m' dir [6]. Yüksek erime sıcaklığı, mekanik sertlik, manyetik, optik ve termal özelliklerinden dolayı spinel bileşikler; sensör veri depolama, biyoteknoloji, lazer enerji depolama, UV bölgeye düşen dalga boylarında yüksek yansıtma özellikleri sayesinde uzay teknolojisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Son zamanlarda optoelektronik cihaz teknolojisindeki potansiyel uygulamalarda bu yarı

iletkenler elektriksel ve optik özellikleriyle oldukça dikkat çekmektedir [7]. Üçlü spinel bileşiklerin genel formülü $AB_2C_4$ şeklinde ifade edilir. Burada A= Mg, Cd, Ca, Zn, Hg vb elementler, B=Cr, Mn, Al, Fe, Ga, In vb ve C=S, O, Se, Te vb elementlerden oluşabilmektedir [8]. Burada birçok üçlü spinel bileşik yüzey merkezli kübik (fcc) anyon altörgü yapısına sahiptir. Kristal yapıda tetrahedral yapının merkezinde A katyonları konumlanırken, oktahedral yapının merkezine B katyonları, polihedral yapının köşelerine C anyonları yerleşmektedir. Tetrahedral boşlukların oktahedral boşluklardan daha küçük olması sebebiyle A ile ifade edilen yerleri küçük yarıçaplı katyonlar, B ile ifade edilen yerleri ise daha büyük yarıçaplı katyonlar ile doldurulmaktadır. Spinel yapıya sahip kristaller çok çeşitli özelliklere sahip büyük bir bileşik grubunu kapsamaktadır. Saf veya karışık mineraller olarak doğada sıklıkla karşılaşılabilirler. Spinel bileşiklerin çoğu (özellikle halojen atomları içeren spineller) oldukça dar bir bant aralığına sahip tipik yarı iletkenlerdir. Oksijen bazlı spineller daha geniş bant aralığına sahip olmaları sebebiyle nadir toprak ve geçiş metali iyonları ile kolay ve verimli katkılamayı mümkün kılmaktadır [9].

Bu tezde çalışılmış olan $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) (sırasıyla; magnezyum indiyum sülfat, çinko indiyum sülfat, kadmiyum indiyum sülfat) spinel bileşikleri aynı zamanda kalkojenit yarı iletkenlerdir. Burada belirtilen X oksijen veya kalkojen yerine kullanılır. Yukarda bahsi geçen $AB_2C_4$ spinel formülünde A (tetrahedral) B (oktahedral) katyonlarının farklı oranlarda dağılımına göre bu yapılar normal, ters ve karmaşık olmak üzere üç gruba ayrılırlar [10-11]. Belirtilen bu üç grubu birbirinden ayırabilmek için kullanılan kimyasal formül $A_{1-\alpha}B_{\alpha}(A_{\alpha}B_{2-\alpha})C_4$ şeklindedir. Tetrahedral bölgeler parantez önündeki iyonlar tarafından tutulurken oktahedral bölgeler parantez içindeki iyonlar tarafından tutulur. Formül içerisindeki $\alpha$'nın üç farklı değeri şu şekilde belirleyicidir. "Normal" spinel için $\alpha=0$, "ters" spinel için $\alpha=1$ ve "karmaşık spinel" için $0 < \alpha < 1$ durumları söz konusudur.

Bu tez çalışmasında, lisanslı bir yazılım olan medeA programı kullanılarak, kübik yapıdaki $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) spinel bileşiklerinin GGY ile YYY yaklaşımları ve M-P ile L-T yöntemleri kullanılarak yapısal, elektronik, elastik, fonon, termodinamik ve optik özellikleri araştırıldı. Tezin ikinci bölümünde YFT hakkında kuramsal teoriler verildi. Üçüncü bölümünde $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerin kristal yapısı ve medeA programından bahsedildi. Dördüncü bölümde hesaplanan değerler yorumlandı. Beşinci bölümde ise sonuçlar sunuldu.

# 2. ÇOK PARÇACIK PROBLEMİ KURAMSAL TEORİLER

## 2.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) katıhal fiziği ve kuantum kimyasında teorik hesaplamalar için en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Thomas ve Fermi [23-24] tarafından yapılan çalışmalarla temeli atılan Hohenberg ve Kohn teoremleri (1964) [14-15] ile devam ettirilen YFT ve Yerel Yoğunluk Yaklaşımı, yaklaşık 2014 yılına kadar yalıtkanların, yarıiletkenlerin, atom ve moleküllerin elektronik ve ilgili özelliklerinin doğru tahmininde ciddi sınırlamalara sahiptir. Özellikle sonlu sistemlerde hesaplanan bant aralıkları, kristal yarıiletkenler ve yalıtkanlar için hesaplanan bant aralıkları, ölçülen değerleri tahmin etmede yetersiz kalmıştır. Bu problemle ilgili yoğun madde teorisi toplulukları günümüze kadar çözüm arayışlarına devam etmiştir. Bu yöntemin orijinal şekli Bagayoko, Zhao ve Williams (BZW) yöntemi olarak bilinir.

## 2.2. Çok Cisimli Sistemler

Mikroskobik açıdan bakıldığında bir maddenin ağır pozitif yüklü çekirdek (n) ve hafif negatif yüklü elektronların(e) birleşiminden meydana geldiği bilinmektedir. Sözü geçen çekirdek ve elektronlar, elektromanyetik açıdan nokta yükler olarak ve tam rölativistik olmayacak sistem şeklinde ele alınırsa bu sistem için hamiltonyen şu şekilde ifade edilir.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{R}_i}}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{r}_i}}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i,j}\frac{e^2 Z_i}{|\vec{R_i}-\vec{r_j}|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\vec{r_i}-\vec{r_j}|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R_i}-\vec{R_j}|} \quad (2.1)$$

$M_i$, $R_i$'deki çekirdeğin kütlesi olarak alınır. $R_i$ konumunda bulunan elektronlar $m_e$ kütlesine sahiptir. Çekirdeğin ve elektronların kinetik enerji operatörünü sırasıyla birinci ve ikinci terimler temsil eder. Diğer terimler ise elektronlar arasındaki, çekirdekler arasındaki, elektronlar-çekirdek arasındaki, Coulomb etkileşimlerini belirtmektedir. Sistemi daha anlaşılır hale getirmek için bu sisteme ait Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir.

Yapısal özellikleri belirlemede temel durum enerjisi zamandan bağımsızdır ve sistemin temel durum toplam enerjisi yeterlidir. Schrödinger dalga denkleminin zamandan bağımsız gösterimi,

$$H\Psi(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_I\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_I\}) \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada H çok parçacıklı sistemin hamiltoniyeni, $\Psi(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_I\})$ çok parçacıklı sistemin dalga fonksiyonu ve E sistemin toplam enerjisidir. Sistemin taban durumu özellikleri bu denklemin çözümüyle belirlenir. Eş. 2.1'in karmaşık yapısını daha basite indirgemek için bazı yaklaşımlar kullanılmaktadır [16-17].

### 2.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

1927 yılında yeni yeni keşfedilmeye başlanan kuantum kimyasında kullanılmak üzere Born ve Oppenheimer bu yaklaşımı önermiştir. Günümüzde hala kuantum kimyasında kullanılmaktadır [18].

Bu yaklaşımda elektronun kütlesinin çekirdeğin kütlesine göre çok daha hafif olduğu böylelikle çekirdek hareketinin elektron hareketine göre daha yavaş olduğu ifade edilir. Bu duruma göre çekirdek hareketsiz olarak kabul edilebilir. Kısacası çok cisimli sistemde yalnızca elektronun hareketi incelenir. Diğer taraftan çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşmesi sabit olarak kabul edilebilir. Tüm bu faktörler düşünüldüğünde Born-Oppenheimer yaklaşımında Hamiltonyen ifadesi,

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

şekline dönüşür. Eş. 2.3 incelendiğinde $N_i$ tane çekirdeğin bölgesindeki $N_e$ tane elektron hareketi tanımlanabilir.

Eş. 2.3 elektron hamiltonyeni olarak alınır. Çekirdek potansiyelinin etkisinde hareket eden elektronların oluşturduğu elektron bulutunun kinetik enerjisi ilk terimde, elektronların etkileşiminin yarattığı potansiyel enerji ikinci terimde, çekirdeklerin elektronlar üzerindeki dış potansiyel etkisi de son terimde yer almaktadır [19-20].

Born-Oppenheimer yaklaşımı ilk keşfinden günümüze kadar yaygın kullanılmasına rağmen bazı durumlar için yetersiz kalmaktadır. Elektron ile çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılmazsa bu yaklaşım geçersiz olmaktadır. Daha açık şekilde ifade etmek gerekirse uyarılmış moleküllerde çok hızlı hareket eden çekirdeğin hareketi elektron tarafından eş zamanlı fark edilemez [21].

Bu durumda nükleer harekette tanımlanan elektronik yapı çözümü için daha farklı yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Hartree-Fock yaklaşımı kuantum kimyasında oldukça kullanılan ve Born-Oppenheimer eksikliğini giderebilecek yaklaşımdır. Yaklaşımın avantajı ele alınırsa varyasyonel oluşu, tek elektron dalga fonksiyonunu içeren slater determinantı kullanışı, toplam enerjiyi minimize eden dalga fonksiyonunu kullanışı düşünülebilir. Ancak Hartree-Fock yaklaşımı elektronlar arasındaki ilişkiyi göz önünde bulundurmaz.

### 2.4. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı

1920'li yıllarda maddenin kuantum mekanik teorisinde elektron yoğunluğunu temel değişken olarak kullanan kişiler Thomas ve Fermi olmuştur [23-24]. Devam eden yıllarda çözülmesi en zor kabul edilen denklemlerden olan Schrödinger denkleminin çözümü için Hartree basit bir yöntem ileri sürmüştür. Çok cisimli dalga fonksiyonunu tek elektron dalga fonskiyon seti olarak ileri sürmüştür. Bu yönteme göre elektronlar hem birbirinden bağımsız şekilde hareket edip hem de diğer elektronların ortalama alanı ile etkileşmektedir. Bu yaklaşımdaki eksiklik tam da bu noktada keşfedilmiştir. Çünkü Coulomb etkileşimine göre elektronların hareketinin birbirinden bağımsız oluşu mümkün değildir. Hartree yaklaşımının diğer bir eksikliği ise Pauli dışarlama ilkesi ile çelişmesindendir. Pauli dışarlama ilkesi antisimetrik dalga fonsiyonu kullanan değiş tokuş potansiyeli ile doğrudan bağlantılıdır. Bu durum potansiyel yüksüz bir homojen sistemdeki elektronların bağlanma enerjilerine katkı sağlamaktadır. Hartree dalga fonksiyonları antisimetrik değil simetrik özelliktedir. Bu yönüyle Pauli dışarlama ilkesini ihmal etmesi sebebiyle tek elektronlu atomlarda daha doğru sonuçlar vermektedir.

HF yöntemi Yoğunluk Fonksiyonel teorisine göre daha az tercih edilme sebebi YFT tabanlı yöntemlerin hesaplama anlamında daha hızlı olmasıdır [22]. Hartree ve Fock çalışmalarını daha da genişleterek küçük moleküler sistemler üzerinde denemiştir. Katıhal sistemler üzerinde çalışmaların genişletildiği o dönemlerde gerçeğe yakın sistem üzerinde hesaplama

yapmak oldukça zor kabul edilmiştir. Buna karşılık Slater [25] 1951'de HF teorisinin zorluklarının üstesinden gelmek adına sistemi basitleştirmiştir. Elektron gazından yola çıkarak katıların elektronik yapıları üzerinde hesaplama yapılmasını mümkün kılmıştır. Slater $X_\infty$ olarak bilinen yöntemi sayesinde elektronik özelliklerin detaylandırılarak hesaplanmasına büyük katkılar sağlanmıştır. HF metodu Hartree teorisine yeni katkılar sağlayarak antisimetrik dalga fonksiyonlarını kullanan tek elektron dalga fonksiyonlarından, çok elektronlu dalga fonksiyonlarını daha net şekilde ifade etmiştir. Elektronik dalga fonksiyonlarını elektronik orbitallerin antisimetrik çarpımı olarak yazmıştır [26].

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} [\Psi_1(\vec{r}_1 s_1)\, \Psi_2(\vec{r}_2 s_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N s_N) - \Psi_1(\vec{r}_2 s_2)\, \Psi_2(\vec{r}_1 s_1) \dots \Psi_N(\vec{r}_N s_N) + \cdots .] \quad (2.4)$$

Hartree dalga fonskiyonu ile kıyaslandığında bu yaklaşımdaki dalga fonksiyonu daha komplikedir. Slater determinantı ile tanımlanabilir hale getirilmiştir.

$$\Psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2, \dots, \vec{r}_N s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1 s_1) & \Psi_1(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N s_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1 s_1) & \Psi_2(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N s_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1 s_1) & \Psi_N(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N s_N) \end{vmatrix} \quad (2.5)$$

Bu metodun dezavanatajı elektronlar arasındaki korelasyonu göz önünde bulundurmaması ve değiş-tokuş teriminin yerel olmaması sebebiyle HF denkleminin çözümü oldukça zorlaşmış ve yoğunluk fonksiyonel teorisine göre oldukça uzun hale gelmiştir. Bu yaklaşımın bir diğer ismi aynı zamanda "öz-uyum alanı" metodu olarak da bilinir [27].

## 2.5. Hohenberg Kohn Yaklaşımı

Hohenberg ve Kohn Teorisi, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin (YFT) gelişimini sağlayan ve onun merkezinde yer alan bir teorem olduğu belirtilmiştir. Ancak bu durum tam olarak doğru değildir. İkisi birçok yönden ayrışmakta ve YFT problemin çözümüne çok farklı açılardan yaklaşmaktadır [28]. 1964 yılında Hohenberg ve Kohn YFT üzerine iki adet teorem öne sürmüştür.

1. Teorem

Çok elektronlu sistemlerde taban durum yoğunluğu $\rho(r)$ ve dış potansiyel $V_{dış}$ arasında düzen ve uyum vardır. Buradan çıkarılacak sonuç şu şekildedir. Gözlemlenebilir olan $\hat{O}$ operatörünün beklenen değeri taban durumunda bulunan elektron yoğunluğunun benzersiz fonksiyonudur.

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle \tag{2.6}$$

2. Teorem

$\hat{O}$ için $H$ hamiltonyen olarak taban durumundaki toplam enerji fonksiyonu aşağıda verilmiştir.

$$H[\rho] \equiv E_{Vdış}[\rho] \tag{2.7}$$

şeklinde,

$$E_{Vdış}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{dış} | \Psi \rangle \tag{2.8}$$

$$E_{Vdış}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{dış}(\vec{r}) d\vec{r} \tag{2.9}$$

ifade edilir. Yukarda belirtilen $F_{HK}[\rho]$, Hohenberg-Kohn yoğunluk fonksiyoneli olarak çok elektronlu sistemler için evrenseldir. Taban durum yoğunluğu $Vdiş$'e uyacak şekilde $EVdış[\rho]$ için minimum değerine ulaşması sağlanmıştır. Hohenberg-Kohn denklemine göre çekirdek ve bunun poziyonları hakkında herhangi bir bilgi içermemektedir. Sonuç olarak fonksiyonel çok elektronlu sistemler adına aynı şeyi ifade etmektedir ve Yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanışsız bir teori olarak kalmaktadır. Bu sebeple Eş. 2.9'daki ikinci terim gereksiz olmaktadır.

## 2.6. Kohn-Sham Yaklaşımı

Hohenberg ve Kohn, yoğunluk fonksiyonel teorisinde elektronun taban durumu enerjisini hesaplamak adına elektron yoğunluğunun nasıl değerlendirileceğini tam olarak açıklayamamıştır. Ayrıca hali hazırdaki teoriyi yoğunlaştırılmış madde gibi sistemlerde kullanmak için işe yarar bir hesaplama şeması ortaya koyamamışlardır. Fakat Hohenberg-Kohn 2. Teorem ve Kohn-Sham teoremleri etkin bir potansiyel içinde hareket eden bağımsız parçacıklar için faydalı sonuçlar ortaya koymuştur.

Kohn-Sham denklemleri, etkileşimleri olmadığı halde sanki etkileşiyormuş gibi varsayılan elektronların durumlarını inceleyen Schrödinger denklemlerinden elde edilmiştir. Bu denklemlerin çözümü birbiriyle etkileşimde olmayan parçacıklar için kinetik enerjiyi vermektedir. Temel durum özelliğini barındıran Schrödinger denklemi;

$$H\psi(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \dots \overrightarrow{r_N}) = E\psi(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \dots \overrightarrow{r_N}) \tag{2.9}$$

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2(\overrightarrow{r_i}) + V_{dış}(\overrightarrow{r_i}) + \frac{e^2}{2}\sum_{i\neq j} \frac{1}{|\overrightarrow{r_i}-\overrightarrow{r_j}|}\right]\psi = E\psi \tag{2.10}$$

şeklin de belirtilir. Denklemin içeriğinde $\overrightarrow{r_j}$ parçacıkların koordinat ve spinlerini belirtmiştir. Temel durumda sistemin herhangi bir fiziksel özelliği, elektron yoğunluğunun fonksiyonu olarak,

$$E[\rho] = \min\left(F[\rho] + \int V_{dış}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}\right) \tag{2.11}$$

gösterilir. Denklemdeki $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N$ toplam elektron sayısı hakkında bilgi vermekte olup sabit bir değerdir. Vdış($\vec{r}$) potansiyelinden bağımsız olan F[ρ] ise, genel bir fonksiyondur ve,

$$F[\rho] = T_0[\rho] + \frac{e^2}{2}\int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\overrightarrow{r'})}{|\vec{r}-\overrightarrow{r'}|} d\vec{r}d\overrightarrow{r'} + E_{d-t}[\rho] \tag{2.12}$$

denklemde belirtilen $E_{d-t}[\rho]$, değiş tokuş korelasyon enerjisi olarak adlandırılır. Eşitlik doğru şekilde düzenlendiğinde Schrödinger denklemi,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{K-S}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2.13)$$

şekline dönüşümü sağlanır. $V_{K\text{-}S}$ burada Kohn-Sham potansiyeli olarak verilir ve

$$V_{K-S}(\vec{r}) = V_{elektron}(\vec{r}) + e^2\int\frac{\rho(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|}d\vec{r} + \upsilon_{d-t}(\vec{r}) \quad (2.14)$$

ifadesi ile tanımlanır.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i|\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.15)$$

$$\upsilon_{d-t}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{d-t}(\rho)}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (2.16)$$

Yukarda yer alan son iki denklem, Kohn–Sham denklemleri [15] olarak adlandırılır ve çok-elektron sistemlerinin özelliklerini tam olarak açıklar [29]. Kohn-Sham denklemlerinin çözülebilmesi için değiş-tokuş korelasyon ( $E_{d-t}(\rho)$ ) enerjisinin (fonksiyonelinin) belirlenmesi gerekmektedir. $E_{d-t}(\rho)$ nin belirlenmesi için yeni ve doğru yaklaşımlar bulmak Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin halen güncel araştırma konuları arasında yer almaktadır. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelini belirlemede en sık kullanılan iki yaklaşımdır. Bu tez çalışmasında sadece YYY ve GGY yaklaşımları kullanılmıştır.

### 2.7. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)

Kohn-Sham eşitliklerine bakılarak, değiş-tokuş korelasyon fonskiyonunun enerjisi yalnızca elektron yoğunluğuna bağlı olarak değişir [30]. Sistemde her bir noktanın aynı elektron yoğunluğuna sahip olduğu ve her bir elektronun çevresindeki elektronlarla çok cisim etkileşmesine sahip olduğu kabul edilir. Bu açıklamayı veren ifade Yerel Yoğunluk Yaklaşımı'dır. (YYY) [31]. Bu yaklaşımın ışığında homojen elektron gazı için kullanılan değiş-tokuş korelasyon enerjisi;

$$E_{d-t}^{YYY} = \int\rho(r)E'_{d-t}(\rho)\,d^3r \quad (2.17)$$

ile ifade edilir. Yukardaki eşitlikte yer alan $E'_{d-t}$, ρ yoğunluğundaki homojen bir elektron gazının parçacık başına düşen değiş-tokuş enerjisidir [32].

YYY'nin temel mantığında; iki temel varsayım yer almaktadır. Birincisi; $r$ noktasının yakın çevresi değiş-tokuş korelasyon etkilerini büyük ölçüde etkilemektedir. İkincisi ise sözü geçen değiş tokuş korelasyon etkileri bu noktanın yakınındaki yoğunluk varyasyonlarına kuvvetli şekilde bağlı değildir. Homojen elektron gazı sabit yoğunlukta etkileşen elektronların olduğu sistemlerdendir. Hedin ve Lundqvist [34-35] tarafından çok parçacığın pertürbasyon teorisi ile elektron gazının elektron başına değiş tokuş enerjisi hesaplanmıştır. Ceperley ve Alder [32] ise kuantum Monte-Carlo metot şeklindeki çeşitli yaklaşımları kullanarak aynı enerjiyi hesaplamıştır. Değiş-tokuş korelasyon enerjisini hesaplarken kullanılan yaklaşımlardan en doğru ve başarılı sonuç veren yaklaşım Ceperley ve Alder tarafından öne sürülen yaklaşım olmuştur.

Bu tez çalışması içerisinde Zunger ve Perdew [30] tarafından öne sürülen YYY'yi kullanan yöntemler ile hesaplamalar yapıldı. Yaklaşımdaki olumsuz durumlardan birisi Vander-Waals etkileşimlerinin bu yaklaşımla doğru şekilde tanımlanamaz oluşudur. Bunun dışında yalıtkanlar ve yarıiletkenler için belirlenen yasak bant aralık değerleri, deneysel verilere göre daha düşüktür.

Diğer yandan YYY hızlı şekilde değişime uğrayan elektron yoğunlukları için basitleştirme yöntemiyle metalik sistemler için tercih edilmesi gereken bir yaklaşımdır.

### 2.8. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY)

YYY yaklaşımından sonra değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonelini doğru biçimde ifade eden yöntem, elektron yoğunluğundaki yerel gradyent hakkında bilgileri kullanır. Bu yaklaşımın adı Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) dır. Yoğunluk gradyentinin büyük olması durumunda yerel yaklaşımlar yetersiz kalır ve bu noktada GGY kullanımı daha uygun olur. GGY her durum için YYY' ye göre iyi sonuç üretmez. Bağ uzunlukları ve toplam enerji değerleri için daha iyi sonuçları YYY vermektedir. Spin polarize etkilerinin göz ardı edildiği sistemlerde GGY için [36-38] değiş-tokuş korelasyon enerji denklemi;

$$E_{d-t}^{GGY}[\rho] = \int f[\rho(r), \vec{\nabla}\rho(r)]\, d^3r \qquad (2.18)$$

Şeklinde belirtilir. GGY için f fonksiyonu tek değildir. Birçok araştırmacı GGY fonksiyonunu farklı şekillerde ortaya koymuştur. GGY üzerine yapılan bu farklı tarzdaki çalışmalar literatürde Perdew-Wang [39] Perdew [40] Becke [41] Perdew, Vosko ve Jackson [42] Lee-Yang-Parr [43] Perdew-Burke ve Ernzerhof [44] şeklinde yer almaktadır.

Tez çalışmamda Perdew-Burke ve Ernzerhof [44] tarafından öne sürülen GGY'yi kullanan yöntem aracılığıyla hesaplamalar yapıldı.

Farklı fonksiyoneller, herhangi bir atomik konfigürasyon için farklı sonuçlar vereceğinden dolayı hesaplamada hangi fonksiyonelin kullanıldığının belirtilmesi gerekir.

### 2.9. GGY ve YYY Yaklaşımlarının Limitleri

Bu tez çalışmamda yer alan örgü sabiti, bulk modülü gibi temel durum özelliklerini deneysel verilerle uyumlu ve yakın değerlerde hesaplayan YYY yaklaşımı fazlaca tercih edilmektedir. Deneysel verilerle kıyaslandığında örgü sabiti değerleri YYY'de daha küçük olarak sonuç verirken bağ enerjileri deneysel verilerden daha büyük çıkmaktadır. Yüzey, ara yüzey ve dinamik hesaplamaların fonon dispersiyon bağıntılarını belirleme aşamasında YYY yaklaşımı doğru sonuçlar vermektedir [45-46]. YYY yaklaşımında optik özelliklerin yanı sıra zayıf bağların (hidrojen bağı gibi) hesaplanmasında iyi sonuçlar ortaya çıkmaktadır.

GGY yaklaşımı ile yapılmış hesaplamalarda, moleküllerin bağ uzunlukları deneysel değerlerden büyük, bulk modülleri ise deneysel değerlerden küçük çıktığı gözlemlenmiştir. Söz konusu yüzey enerji ölçümlerinde YYY, GGY hesaplamalarına göre daha büyük değerli sonuçlar ortaya koymuştur. Burada etkili olan, GGY yaklaşımında zayıf bağların göz önüne alınmasıdır. Gradyent-düzeltmeli fonksiyonellerin kullanılmaya başlanması ile günümüzde zayıf hidrojen bağlarının tanımlanmasında Becke-Lee-Yang-Parr (BL YP) daha iyi sonuçlar vermektedir [47-48].

## 2.10. Pseudo-potansiyel Yöntemi (PP)

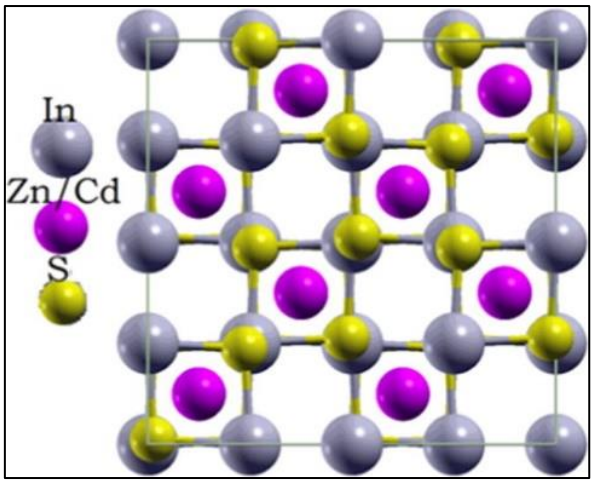
Cohen ve Heine, dalga fonksiyonlarının hesabında oldukça kullanışlı olan Pseudo (sanki) potansiyel metodu başarılı şekilde açıklamıştır [49]. Eş. 2.15 ve Eş. 2.16 da verilen Kohn-Sham denklemleri eldeki baz fonksiyonlarının setiyle çözülebilir. Periyodik sistemler için düzlem dalgalar nümerik çözümler ortaya koyar. Ancak düzlem dalgalar, kor orbitallerinin büyük çaplı titreşimleri sebebiyle Kohn-Sham denklemlerinde doğrudan kullanılmazlar. Doğru kullanım için büyük baz setlerine gereksinim duyulmaktadır [50]. Bu yöntemdeki temel amaç daha az sayıda düzlem dalga baz seti kullanarak elektronik dalga fonksiyonlarının genişletilmesine olanak sağlamaktır [51-52]. Pseudo-potansiyel metodu kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde ve dalga fonksiyonu hesabında oldukça başarılıdır [53].

# 3. MATERYAL VE METOT

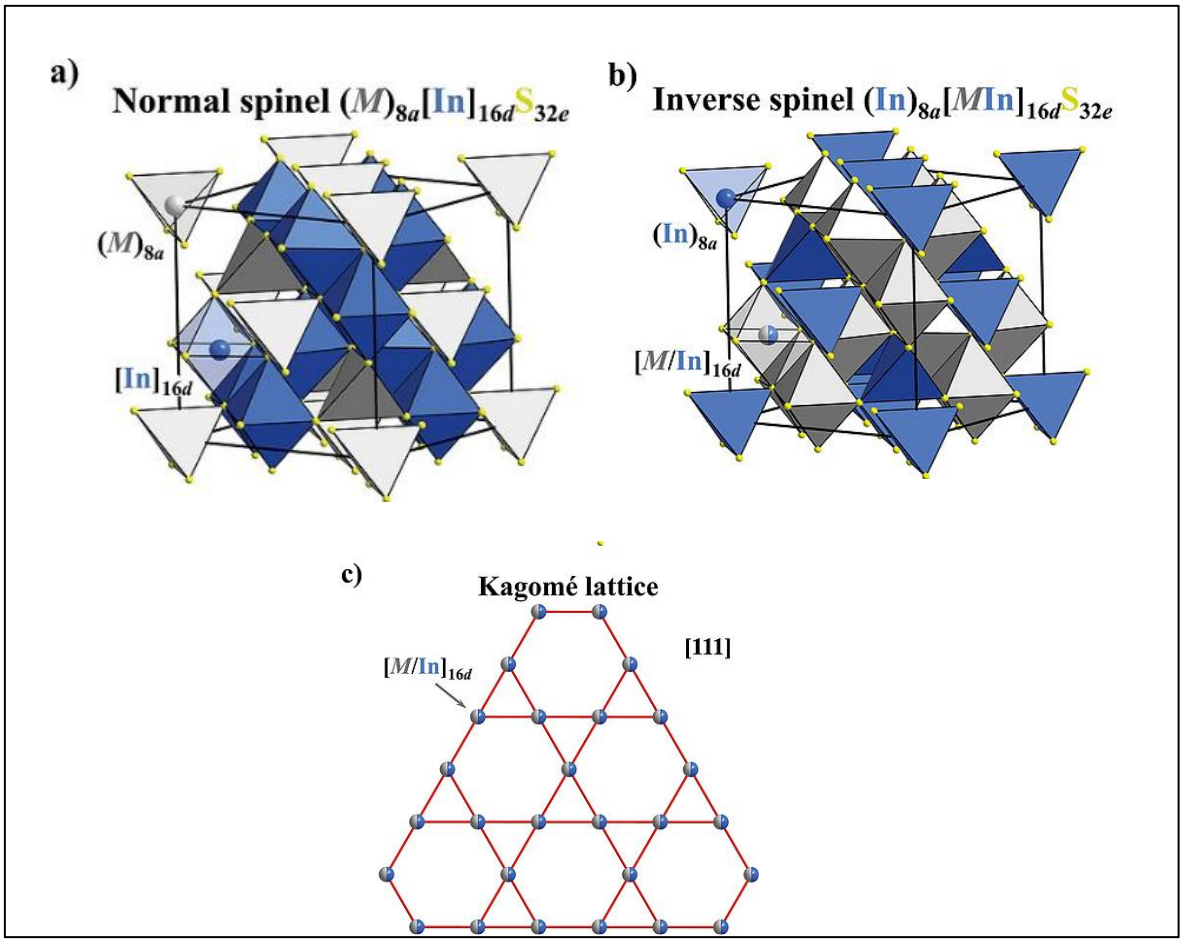
Tezin bu kısmında, incelenen kübik spinel bileşiklerin yapısı ve bu bileşiklerin bazı fiziksel özelliklerinin hesaplanmasında kullanılan MedeA paket programı ve takip edilen yöntemlerle ilgili bilgiler verilmiştir.

## 3.1. Tiyospinel Bileşiklerin Kristal Yapısı

Bu tezde çalışılan üçlü spinel bileşiklerin genel formülü $AB_2C_4$ şeklinde ifade edilir. Burada A= Mg, Cd, Ca, Zn, Hg vb elementler, B=Cr, Mn, Al, Fe, Ga, In vb ve C=S, O, Se, Te vb elementlerden oluşabilmektedir [8]. Bu kısımdaki A ve B metaller olarak konumlanırken C genellikle oksijen veya kalkojen olarak yerini alır. Katmanlı yapı gösteren $ZnIn_2S_4$ dışında oluşan birçok üçlü spinel bileşik yüzey merkezli kübik (fcc) anyon altörgü yapısına sahiptir [54-57]. Kristal yapıda tetrahedral yapının merkezinde A katyonları konumlanırken, oktahedral yapının merkezine B katyonları, polihedral yapının köşelerine C anyonları yerleşmektedir. Tetrahedral boşlukların oktahedral boşluklardan daha küçük olması sebebiyle A ile ifade edilen yerleri küçük yarıçaplı katyonlar, B ile ifade edilen yerleri ise daha büyük yarıçaplı katyonlar ile doldurulmaktadır.



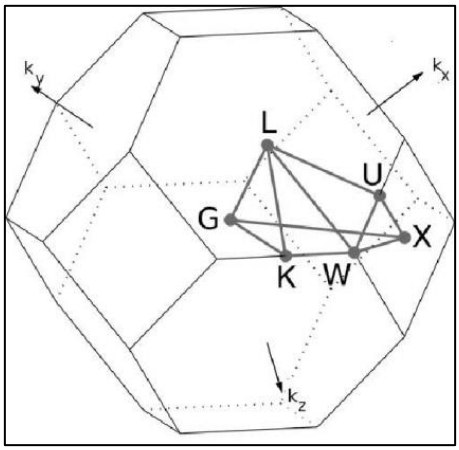

Şekil 3.1. Kübik Kristal Yapısı Xcrysden Software ile detaylandırılmış.




Şekil 3.2. MIn2S4 bileşiğinin (a) Normal ve (b) ters spinel-çeşidindeki kristal yapısı. Gri M atomları, mavi In atomları, S atomu sarı renk. (c) Kagomé kristalı 16d.

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

Birinci Brillouin bölgesi ters örgüde Wigner-Seitz ilkel hücresi olarak tanımlanır. Bu bölge başlangıç noktasından çıkan ters örgü vektörlerinin orta noktasına dik olacak şekilde geçirilen düzlemler tarafından kapatılan ve merkezinde bir örgü noktası içeren en küçük hacim olarak tanımlanır [58]. Yüzey merkezli kübik (fcc) örgünün birinci Brillouin bölgesi ve temel simetri noktaları Şekil 3.3'de verilmiştir.




Şekil 3.3. Kartezyen koordinatlarda yüzey merkezli kübik (fcc) örgünün birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları

Buradaki yüksek simetri noktaları; K: İki altıgen yüzeyin birleşme noktasının ortası, U: Bir altıgen, bir kare yüzeyin birleştiği kenarın orta noktası, W: Köşe nokta, X: Kare yüzeyin merkezi olarak tanımlanmaktadır.

Bu noktaların koordinatları ters örgüde;

| | |
|---|---|
| Γ (0, 0, 0) | L (1/2, 1/2, 1/2) |
| X (0, 1/2 , 1/2) | W (1/4, 1/2, 3/4) |
| K (3/8, 3/8, 3/4) | U (1/4, 5/8, 5/8) |

şeklindedir [27].

### 3.3. Yarıiletkenlerde Elektronik Özellikler

Katı maddeler elektriksel iletkenlikleri açısından üç sınıfa ayrılır.

1. İletkenler
2. Yarıiletkenler
3. Yalıtkanlar

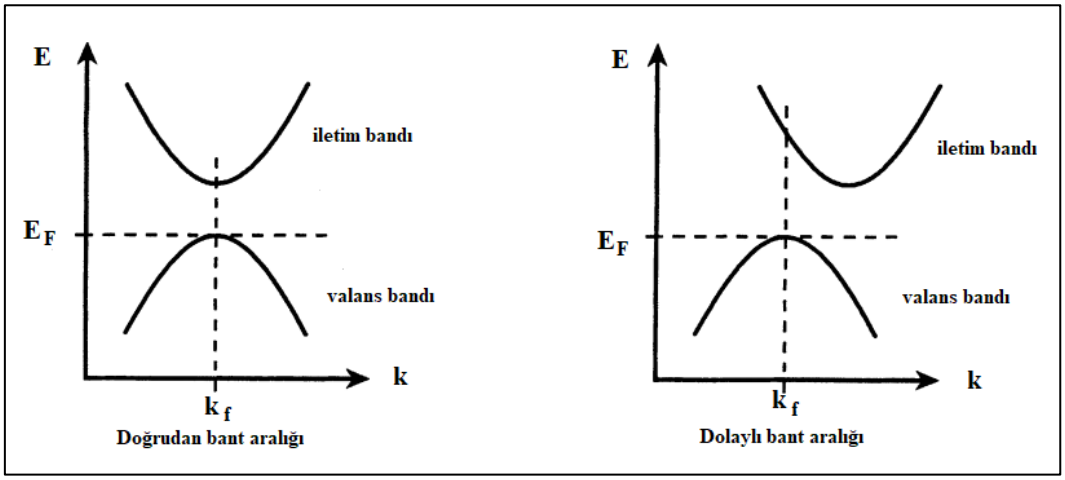
Yarıiletkenlerin elektriksel iletkenlik özellikleri katıların bant teorisi ile başarılı şekilde sergilenmektedir [62]. Yarıiletkenler elektriksel iletkenlikleri bakımından yalıtkanlar ve

iletkenler arasında bulunurken valans (değerlik) bandı mutlak sıfırda elektronlar tarafından tamamen doldurulmuştur. Bu bant boş banttan çok küçük enerji aralığı ile ayrılmış halde olan kristal metal yarıiletken olarak bilinmektedir. Mutlak sıfırda tam doldurulan seviyeye değerlik elektron bandı denilmektedir. Bu bantlar izin verilen enerji seviyelerine göre şekillenir. Değerlik elektron bandındaki elektronlar iletime katılım sağlamazlar. Bandın üstünde yer alan ilk boş seviye iletim bandıdır. Yarıiletken ve yalıtkanlar iletim ve değerlik elektron arasında bulundurduğu yasak enerji aralığı ile iletkenlerden ayrılmaktadır. Yarıiletkenin yasak enerji aralığı (0,15-4,7 eV) kadar yalıtkana göre daha düşüktür. Bu aralık kimyasal bağ yapısı ve atomların türüne göre belirlenir [63].

Bir malzemenin elektronik iletkenlik, elektronik iletkenliği sebebiyle oluşan yapısal bozulmalar, optik, mekanik, manyetik özelliklerinin belirlenmesinde kristalin bant yapısının bilinmesi önemli rol almaktadır.

Yarıiletkenler enerji bant aralılarına göre ikiye ayrılır. Birinci grupta doğrudan (direkt) bant aralığına sahip yarıiletkenler, ikinci grupta ise indirekt (dolaylı) bant aralığına sahip yarıiletkenler yer alır. Şek 3.4.' de verildiği üzere, yarıiletkenin birinci Brillouin bölgesinde yer alan enerjisi (E), dalga vektörüne (k) göre değişimiyle belirlenir.

Doğrudan bant aralığı gösteren yarıiletkenler için boşluk, iletkenlik bandının minimumu ile değerlik bandının maksimumu aynı k dalga vektörü değerinde oluşur. Bu değerler aynı k dalga vektörü değerinde değilse bu durumda yarıiletken dolaylı bant aralıklı olur [61].




Şekil 3.4. Birinci Brillouin bölgesindeki elektronunun enerjisinin (E), dalga vektörüne (k) göre değişim grafiği

Birinci Brillouin bölgesinde bulunan k dalga vektörleri içinde enerji değerlerinim hangi oranda bulunduğu durum yoğunluğuna göre belirlenir. Bu durum, her enerji seviyesine ait durum yoğunluğunu belirten eğrilerin yer aldığı bir grafikle gösterilir. Çok sayıda enerji değeri hesaplanır ve bu enerji farklarının sabit kaldığı noktada bir pik oluşur. Enerji değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunlukları bu pikler ile gösterilir [29,61].

### 3.4. Materials Design (MedeA) Paket Programı

MedeA paket programı Linux ve Windows işletim sistemlerinde çalışabilen malzemelerin çeşitli fiziksel özelliklerini hesaplamak amacıyla kullanılan lisanslı bir bilgisayar yazılımıdır. Materials Design (MedeA) programı, grafik kullanıcı ara yüzü, iş sunucusu ve görev sunucusu olmak üzere üç aşamadan oluşur. MedeA GUI ve görev sunucuları arasında doğrudan bir iletişim yoktur bunun yerine tüm veri akışları iş sunucusu üzerinden gerçekleştirilir. MedeA programının iş sunucusu ve görev sunucuları hem Windows hem de Linux işletim sistemleri üzerinde çalışabilen VASP, LAMMPS ve GIBBS gibi hesaplama kodlarını çalıştırmak için bir yükleme görüntüsü kurmaya izin verir. Hesaplamalı iş denetimini hesaplama sonuçlarının depolandığı iş sunucusu yapar. Grafik kullanıcı arabiriminin görev sunucusu ile doğrudan bağlantısı yoktur. Bütün veri alışverişi iş sunucusu tarafından gerçekleştirilir [64].

MedeA aşağıdaki nitelikleri elde etmede yardımcı olur;

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

Medea paket programı farklı alanlara hizmet eden modüller içermektedir. Bunlardan bazıları VASP, MT, GIBBS, LAMMPS, FORCEFILED, PHONON, FERMI olarak adlandırılabilir.

Bu tez çalışmasındaki hesaplamalar için programdaki modüllerden VASP [65,66], MT[67] ve PHONON [68] kullanıldı.

### 3.4.1. VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) modülü

VASP Programı katılara, yüzey ve ara yüzeylere veya yüzey üzerindeki moleküllere uygulanabilmektedir [65,69-71]. Bazı kristal yapılardaki malzemelerin yapısal özellikleri (bulk modülleri, örgü parametreleri, faz geçişleri), bant yapı (metal, yarıiletken, yalıtkan) sınıflandırılması, elastik özellikleri (poisson oranları, young ve shear modülleri), termodinamik özellikleri (özısı, genleşme, entropi), optik ve manyetik özellikler gibi birçok özellik VASP Programı aracılığıyla hesaplanabilir. Bu modül INCAR, POSCAR, POTCAR ve KPOINTS adı verilen dört farklı giriş dosyası kullanır. INCAR; hesaplama türü ve gerekli parametreler üzerine çalışır, POSCAR; atomik pozisyonlarda tercih edilir, Bravais örgüsü ve periyodik sınır şartlarını, POTCAR; hesaplamada kullanılan pseudo potansiyelleri, KPOINTS; Brilliouin bölgesinde kaç tane *k*-noktası bulunacağını içermektedir. Modülün çıkış dosyaları ise OUTCAR, OSZICAR, CONTCAR, CHGCAR, WAVECAR, EIGENVAL, PROCAR, XDATCAR, LOCPOT ve DOSCAR şeklindedir. Brillouin bölgesi integrasyonlarını gerçekleştirmek için yaygın olarak aşağıdaki iki şema kullanılır: bunlar Lineer Tetrahedron (L-T) yöntemi [72] ve diğeri Methfessel ve Paxton (M-P) yöntemidir [73].

Enerji durum seviyesi hakkında bilgi veren Fermi seviyesi bir malzemenin elektronlar tarafından işgal edilmiş en yüksek enerji seviyesi olarak bilinmektedir. Bu seviye aracılığıyla malzemenin iletken veya yalıtkan olduğu tespit edilmektedir. Elektronik bant yapısındaki boşluğun içinde yer alan Fermi seviyesi malzemenin yalıtkan olduğunu bildirir. Bu tür malzemelerde elektronik durum yoğunluğu eğrileri bu boşluktan hemen önce sıfıra gider ve *k* noktalarının integrasyonu kolaylıkla yapılabilmektedir. Fermi seviyesindeki işgal keskin ise bu durum iletkenliği bildirir. Fonksiyonların süreksiz olarak sıfıra düşmesi, düzlem dalga kullanımı ve *k* noktalarının integrasyonu açısından zorluk göstermektedir. Yakınsama sonucunun doğruluğu için çok sayıda k-noktası gerekmektedir. Bu nokta sayıları ne kadar artarsa Fermi seviyesinin tam değeri etrafında salınmasına yol açar. Bu durumu ortadan kaldırmak için *k* noktalarının kısmi olarak işgaline izin verilir (smearing). Smearing parametresi ve *k*-noktası oldukça yakından ilişkilidir. Kısmi doluluklar, *k*-noktalarının sayısını azaltmayı destekleyerek doğru bir bant yapısı enerjisi hesaplanmasını sağlar. L-T

[72] ve M-P [73] *k* noktası kullanımında tercih edilen yöntemlerdendir. VASP Programında L-T yöntemi daha çok yarıiletken ve yalıtkanlar için tercih edilirken, M-P yöntemi metallerin toplam enerjisinin hesaplanmasında daha doru sonuçlar verdiği için kullanılmaktadır. Diğer yandan optik özelliklerin hesaplanması için gerekli giriş parametreleri ayarlanır ve program aracılığıyla frekansa bağlı kompleks dielektrik fonksiyonu $\varepsilon(\omega)$ verileri elde edilir.

Açısal frekansa bağlı dielektrik fonksiyonu;

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

ile tanımlanır. Dokuz bileşenli tensör formu ise,

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

şeklindedir. Tezde çalışılan malzemelerin kristal yapıları kübik simetriye sahiptir. Bu nedenle Eş. 3.1 de belirtilen $\varepsilon_1(\omega)$ ve $\varepsilon_2(\omega)$ dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımlarına denk gelir [74]. Katı malzemenin bazı optik sabitleri dielektrik tensörü ile hesaplanabilir. Optikteki karmaşık fonksiyonların gerçek ve sanal kısımları arasındaki ilişkiyi Kramers-Kronig [75] bağıntıları açıklar. Buna göre;

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

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

şeklinde ifade edilir. Bu tezde çalışılan malzemelerin kristal yapıları kübik simetriye sahip olduğundan Eş. 3.2 de verilen dielektrik tensörünün tek bağımsız ($\varepsilon = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz}$) bileşeni vardır.

Bir malzemenin kırılma indisi $n(\omega)$, sönüm katsayısı $k(\omega)$, soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$ ve yansıtma $R(\omega)$ gibi bazı optik özellikleri dielektrik fonksiyonun gerçek ve sanal ( $\varepsilon_1(\omega)$ ve $\varepsilon_2(\omega)$ ) kısımları kullanılarak hesaplanabilir. Buna göre kırılma indisi $n(\omega)$ ve sönüm katsayısı $k(\omega)$ için;

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

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

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

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

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

bağıntıları kullanılır [74].

### 3.4.2. PHONON modülü (malzemenin fonon özellikleri)

Phonon programı Parlinski [68] tarafından yazılmış olup kuvvet sabitlerinden yararlanarak, durum yoğunluğu ile fonon dispersiyon eğrilerini elde etmede kullanılmaktadır. Malzemenin kristal yapısına göre toplam enerjiden türev ile elde edilen Hellmann-Feynman kuvvetleri için, denge konumundan ayrılan atomlar için kuvvet sabitleri bulunur. Böylelikle dinamik matrisler oluşur. Bu yöntemin adı doğrudan (direkt) metot veya süper hücre metodudur. Süper hücredeki sınır şartlarının özelliklerinden dolayı buradaki kuvvet sabitleri diğer klasik kuvvet sabitlerinden ayrılır. Periyodik sınır şartlarını kullanan MedeA içindeki VASP programı aracılığıyla Hellmann-Feynman kuvvetleri belirlenmektedir. Direkt metottaki taban durum enerjisi PHONON programı ile mutlak sıfırda;

$$E(R(n,\mu),\dots R(m,v),\dots) = E_0 + \frac{1}{2}\sum_{n,\mu,m,v}\Phi(n,\mu,m,v)U(n,\mu,)U(m,v) \quad (3.9)$$

şeklinde belirtilir. Bu enerji atomik yer değiştirmelerin *R (n, μ)* fonksiyonu olarak gösterilmektedir. Buradaki $\mu$ ve $n$ sırasıyla kristaldeki atomu ve birim hücreyi indislemektedir. (3.9) eşitliğinde belirtilen kuvvet sabitinin matris elemanları $\Phi(n,\mu,m,v)$;

$$\Phi_{i,j}(n,\mu,m,v) = \left.\frac{\partial^2 E}{\partial R_i(n,\mu)\partial R_i(m,v)}\right|_0 \quad (3.10)$$

olarak ifade edilir. Denge konumundaki atomlar için buradaki türevlerin 0 indisi kullanılmıştır. Dinamik matris,

$$D(k;\mu,v) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_v}} \sum_m \Phi(0,\mu;m,v) exp\{-2\pi ik[R(0,\mu) - R(m,v)]\} \quad (3.11)$$

şeklinde verilir. Eşitlikte yer alan $m$ tüm atomlar üzerinden alınan toplamı ifade eder. Dalga vektörü k olarak belirtilirken $M_\mu, M_v$ atomların kütleleridir. Buradaki dinamik matrisin öz değer eşitliği,

$$\omega^2(k,j)e(k,j) = D(k)e(k,j) \quad (3.12)$$

şeklinde belirtilir. Eşitlikteki $\omega^2(k,j)$, fonon frekanslarını verirken $e(k,j)$ polarizasyon denklemini ifade eder. Hellmann-Feynman kuvvetlerini oluşturan atomik yer değiştirmeler,

$$F(n,\mu) = -\frac{\partial E}{\partial R(n,\mu)} \quad (3.13)$$

şeklindedir. Eş. 3.9 yukarıdaki eşitlikte yerine konulursa,

$$F_i(n,\mu) = -\sum_{m,v,j} \Phi_{i,j}(n,\mu,m,v) U_j(m,v) \quad (3.14)$$

bağıntısı elde edilir. Kuvvet sabitleri matrisi ile oluşturulan kuvvetler ve atomik yer değiştirme bu bağıntı ile ilgilidir. Atomik koordinatlar ve örgü sabiti yardımıyla fonon frekanslarının hesaplanmasında sistemin toplam enerjisi minimize edilir. Sonrasında periyodik sınır şartlarındaki süper hücre içinde yer alan atomlar ($m$ + $L$,$v$) olarak yer değiştirmeye zorlanır. $L = (L_a, L_b, L_c)$ süper hücrenin örgü sabitleri şeklinde ifade edilirse, bu hücrede tek bir atomun yer değişimi,

$$F_i(n,\mu) = -\sum_L \Phi_{i,j}(n,\mu,(m+L),v) U_j(m,v) \quad (3.15)$$

eşitliğindeki gibi net kuvveti üretir. Kuvvet sabitleri yeniden tanımlanarak,

$$\Phi_{i,j}(n,\mu,m,v) = -\sum_L \Phi_{i,j}(n,\mu,m+L,v) \quad (3.16)$$

eşitliği elde edilir [27]. Bağıntıda yer alan $L$ süper hücredeki bütün atomlar üzerinden alınan toplamı ifade eder. PHONON programı Eş. 3.15'i kuvvet sabitlerine göre çözer.

### 3.4.3. MT modülü (termodinamik ve elastik özellikler)

MedeA üzerine kurulu MT modülü elastik sabitler ve bu sabitlere bağlı olarak kristalin diğer termodinamik ve mekanik özelliklerini hesaplamak üzere kullanılmıştır [67]**.** Kristal simetriye bağlı olarak zorlanma tensörü, elastik sabitlerinin elde edilmesi ile üretilir. Ardından VASP programı aracılığıyla zorlanma altındaki her hücre adına enerji hesabı yapılır. En son olarak modülde hesaplanan enerji sonucuna göre elastik özellikler hesaplanır ve analiz yapılır. Debye modeline göre ise Debye sıcaklıkları ve diğer termodinamik özellikler hesaplanır [67]**.** Modülde zorlanma tensörünü elde etmek için bozulmamış bravais örgü vektörlerine ($R$=($a$,$b$,$c$)) küçük yer değiştirmeler uygulanır, böylelikle

$$R' = R \begin{pmatrix} 1+e_{xx} & \frac{1}{2}e_{xy} & \frac{1}{2}e_{xz} \\ \frac{1}{2}e_{yx} & 1+e_{yy} & \frac{1}{2}e_{yz} \\ \frac{1}{2}e_{zx} & \frac{1}{2}e_{zy} & 1+e_{zz} \end{pmatrix} \tag{3.17}$$

elde edilir. ($R'$=($a$',$b$',$c$')) tensörü ile üretilen yeni birim hücre içinde enerji hesaplanır. Ardından bu enerjiler karşılaştırılarak

$$U = E_{top} - E_0 = \frac{V_0}{2}\sum_{i=1}^{6}\sum_{j=1}^{6} C_{ij}e_i e_j \tag{3.18}$$

bağıntısı yardımıyla elastik sabitleri ($C_{ij}$) matrisi hesaplanır [91,92]. Burada $U$, zorlanma ile ortaya çıkan enerjideki değişimdir. $V_0$ ise bozulmamış durumdaki birim hücrenin hacmini gösterir. Tez çalışmasında yer alan malzemelerin yapısı kübik simetri içermektedir. Eş. 3.18 simetri sebebiyle üç adet bağımsız elastik sabiti ($C_{11}$, $C_{12}$ ve $C_{44}$) vermektedir. Diğer elastik özellikler ise MT modülü içerisinde bulunan Voigt-Reuss-Hill [93,94] yaklaşımlarıyla hesaplanmıştır. Voigt ve Reuss sınır değerleri sırasıyla $V$ ve $R$ alt indislerini göstermek üzere Shear ve Bulk modülleri kübik kristaller için;

$$B_V = B_R = \frac{C_{11}+C_{12}}{3} \tag{3.19}$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (3.20)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (3.21)$$

şeklinde ifade edilir. Katı malzemelerde sertlik miktarını ifade eden Bulk modülü, basınç altında hacim değişimine karşı gösterilen direncin ölçüsüdür. Bulk modülü bu tezde (B),

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (3.22)$$

denklemi ile hsaplanmıştır. Shear modülü ise sertlik ölçüsünü belirlemekte iken bu ölçümün denklemi;

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (3.23)$$

şeklinde kullanılmıştır.

Young modülü ($E$) malzemenin uygulanan kuvvet altında elastik şeklinin değiştirilmesi üzerine;

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (3.24)$$

bağıntısı ile kullanılmıştır.

Poisson oranı ($\sigma$) ; malzemede görülen en ve boydaki deformasyonun oranı olarak

$$\sigma = \frac{1}{2}\left[\frac{B - \frac{2}{3}G}{B + \frac{1}{3}G}\right] \quad (3.25)$$

bağıntısı ile ifade edilmiştir. Kovalent bağlı malzemeler için bu oran 0,1 civarında iken iyonik bağlı malzemelerde oran 0,25 dolaylarındadır [27,95]. Anizotropi faktörü ($A$), elastik anizotropluk derecesine ait bir ölçüdür. Bu faktörün değeri 1 ise madde elastik açıdan izotrop

iken birden farklı olduğu durumlarda izotrop değildir [96]. Elastik sabitleri kübik yapı açısından,

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \tag{3.26}$$

Şeklinde ifade edilir [96]. MT modülü aracılığıyla Debye sıcaklığını ($\theta_D$) hesaplayabilmek için, düşük sıcaklıklarda fononların akustik titreşimlerinden ses hızı elde edilir. Debye sıcaklığı

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B}\left(\frac{6\pi^2 q}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}} v_m \tag{3.27}$$

eşitliği ile bulunur [64,97]. Bağıntıda yer alan $v_m$ ortalama ses hızını belirtir. $q$ birim hücredeki atom sayısına tekabül eder. $\hbar$ Plank sabiti ve $k_B$ Boltzmann sabiti olarak alınmaktadır. Ortalama ($v_m$) ses hızı, enine ($v_l$) ve boyuna ($v_t$) ses hızlarının kullanılmasıyla;

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}}, \qquad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \qquad v_m = \left[\frac{1}{3}\left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}\right)\right]^{-1/3} \tag{3.28}$$

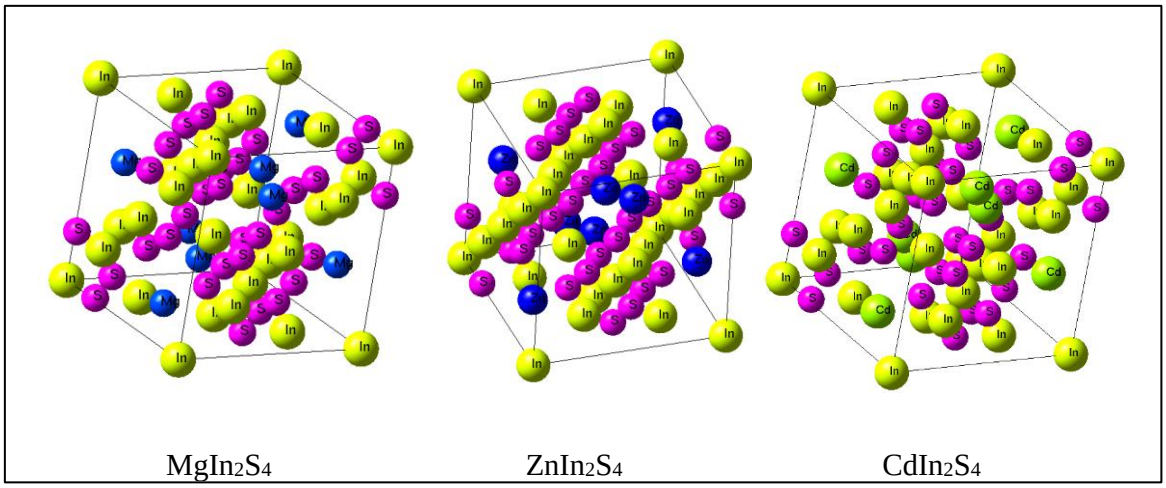
eşitliği yardımıyla hesaplanır [64]. Çalışılan malzemenin yoğunluğu bağıntıdaki $\rho$ ile ifade edilir. Isı sığasının ($C_V$) sıcaklığa bağlı olan değişimi,

$$C_V(T) = 9qk_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} x^4 \frac{\exp x}{(\exp x - 1)^2} dx \tag{3.29}$$

denklemi aracılığıyla hesaplanır [64].

# 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tezde çalışılan tiyospinel bileşikler içerisinde yer alan $MgIn_2S_4$, $ZnIn_2S_4$ ve $CdIn_2S_4$ üçlü spinelleri kübik spinel yapıda kristalleşen yarıiletkenlerdir (uzay grubu Fd-3m) [6]. Yüksek erime sıcaklığı, sertlik, manyetik, optik, termal özelliklerinden dolayı spinel bileşikler; sensör veri depolama, biyoteknoloji, lazer enerji depolama, UV bölgeye düşen dalga boylarında yüksek yansıtma özellikleri sayesinde uzay teknolojisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Son zamanlarda cihaz teknolojisinde potansiyel uygulamalarda bu yarı iletkenler elektriksel, optik, manyetik özellikleriyle oldukça dikkat çekmektedir [7]. Bu bileşikler fizikte farklı alt dallarda etkinlik göstermektedir. Manyetizma, ferroelektriklik veya süper iletkenlik. Üçlü spinel bileşiklerin veya yarı iletkenlerin genel formülü $AB_2C_4$ şeklinde ifade edilir. Burada A= Mg, Cd, Ca, Zn, Hg vb elementler, B=Cr, Mn, Al, Fe, Ga, In vb ve C=S, O, Se, Te vb elementlerden oluşabilmektedir [8]. Birçok üçlü spinel bileşik yüzey merkezli kübik (fcc) anyon altörgü yapısına sahiptir. Kristal yapıda tetrahedral yapının merkezinde A katyonları konumlanırken, oktahedral yapının merkezine B katyonları, polihedral yapının köşelerine C anyonları yerleşmektedir. $MgIn_2S_4$, $ZnIn_2S_4$ ve $CdIn_2S_4$ üçlü bileşiklerinde, Mg, Zn, Cd atomları 8a (0.125, 0.125, 0.125), In atomları 16d (0.5, 0.5, 0.5) ve S atomları ise (0.5, 0.5, 0.5) Wyckoff pozisyonlarına yerleşmiştir. Spinel bileşiklerde atomun koordinatları içyapı sabiti (u) olarak isimlendirilir ve örgü sabiti ($a_0$) gibi yapısal parametreler arasında sayılır. Fd-3m uzay grubunda yer alan spinellerde ideal *u* değeri 0.25' dir. Bu ideal değerden sapmalar, kristalin kararlılığını değiştirebildiği gibi bağ uzunluklarını, boşluk hacmini, bağ açılarını ve koordinasyon simetrisini de etkileyebilir.




Şekil 4.1. $MgIn_2S_4$, $ZnIn_2S_4$ ve $CdIn_2S_4$ spinel bileşiklerinin kristal yapısı

Yapılan tüm hesaplamalar için MedeA paket programı kullanılmıştır. Şekil 4.1. verilen kristal yapıların gösterimi için MedeA programının modüllerinden biri olan InfoMaticA Database'den yararlanılmıştır. VASP kütüphanesindeki iki farklı pseudo (sanki) potansiyeli seçilerek dalga fonksiyonlarının hesabı yapılmıştır. Bu fonksiyonlar GGY yaklaşımını etkin şekilde kullanan GGY [44] ile YYY yaklaşımını kullanan YYY [33] sanki potansiyelleridir. Pseudo potansiyellerin program kütüphanesinde yer alan elektron dağılımları şu şekildedir. Mg ($2p^6 3s^2$), Zn ($3p^6 3d^{10} 4s^2$), Cd ($4d^{10} 5s^2$), In ($4d^{10} 5s^2 5p^1$) ve S ($3s^2 3p^4$). Buna ek olarak bu potansiyellerin her biri adına Brillouin bölgesi integrasyonlarında öncesinde sözü geçen Methfessel-Paxton (M-P), lineer tetrahedron (L-T) yöntemleri kullanılmıştır. Malzemenin elastik, elektronik, fonon ve optik gibi hesaplanan özelliklerindeki doğruluk; düzlem dalga baz setleri, *k* uzayında bulunan integrallerin çeşidi (Methfessel-Paxton, lineer tetrahedron) ve *k* noktalarının sayısı gibi bazı parametrelere bağlı değişkenlik göstermektedir. Bu parametrelerdeki seçim araştırılan malzemeni kendisine ve özelliklerine bağlıdır. En doğru ve uygun parametre değerini bulma oldukça önemli iken elle yapılması zordur. Bu nedenle VASP programında en uygun parametre değerleri (yakınsama) belirleme süreci, MedeA içindeki Yakınsama Modulü (Automated Convergence) aracılığıyla otomatik olarak yapılmıştır.

Çizelge 4.1. $MgIn_2S_4$, $ZnIn_2S_4$ ve $CdIn_2S_4$ spinel bileşiklerinin $E_{kesme}$, *k*-noktaları ve smearing değerleri

| Bileşik | Pseudo-Potansiyel | Yöntem | $E_{kesme}$ (eV) | *k*-noktaları | smearing |
|---|---|---|---|---|---|
| $MgIn_2S_4$ | GGY | M-P | 287 | 5×5×5 | 0,225 |
| | | L-T | 287 | 5×5×5 | |
| | YYY | M-P | 287 | 6×6×6 | 0,225 |
| | | L-T | 287 | 6×6×6 | |
| $ZnIn_2S_4$ | GGY | M-P | 307 | 5×5×5 | 0,225 |
| | | L-T | 307 | 5×5×5 | |
| | YYY | M-P | 307 | 6×6×6 | 0,225 |
| | | L-T | 307 | 6×6×6 | |
| $CdIn_2S_4$ | GGY | M-P | 410 | 6×6×6 | 0,225 |
| | | L-T | 304 | 5×5×5 | |
| | YYY | M-P | 319 | 6×6×6 | 0,225 |
| | | L-T | 304 | 5×5×5 | |

Modül aracılığıyla $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) kübik spinel bileşiklerine ait olan en uygun parametre değerleri (*k* noktaları, smearing ve kesilim enerjisi ($E_{kesme}$) atomlar arası kuvvetler 0,02 eV/Å den daha az olana kadar hesaplandı ve Çizelge 4.1. de verildi. Bu çizelgede verilen yakınsama parametreleri, $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) spinel bileşiklerin yapısal, elastik, termodinamik, elektronik, fonon ve optik özelliklerini hesaplamada kullanılmıştır.

## 4.1. $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Yapısal Özellikleri

VASP modülü yardımıyla $MgIn_2S_4$, $ZnIn_2S_4$, $CdIn_2S_4$ spinel bileşiklerin örgü sabitleri ($a_0$), içyapı sabitleri ($u$), Bulk modülleri ($B$); kristallerin simetrisini bozmadan, yakınsama parametreleri de (Çizelge 4.1) kullanılarak, kristalin toplam enerjisinin kristalin hacmine oranını minimize ederek hesaplandı. Hesaplanan veriler literatürde yer alan diğer çalışmalarla birlikte [6, 8, 59, 77-79, 85, 88, 90] Çizelge 4.2'de belirtildi. Hesaplanan içyapı sabiti ($u$) değerleri; 0,2403 ile 0,2571 değerleri arasındadır. Spinellerde içyapı sabitinin ideal değeri 0.25 iken hesaplanan veriler bu değere yakındır. $MgIn_2S_4$ için GGY'nin M-P ve L-T yöntemleriyle hesaplanan "$u$" değerleri YYY'nin M-P ve L-T yöntemleriyle elde edilen "$u$" değerlerine göre daha büyük iken, $ZnIn_2S_4$ ve $CdIn_2S_4$ için bu değerler daha küçüktür. GGY'de hesaplanan örgü sabitleri YYY'de hesaplanan değerlere göre daha büyüktür. Bu durum GGY ve YYY teorilerinin gösterdiği genel bir davranış olarak bilinir [50,52]. $MgIn_2S_4$ için örgü sabiti değerleri; GGY ile hesaplandığında L-T ve M-P metotları için aynı değerde bulundu. $ZnIn_2S_4$ için GGY'de L-T yöntemi M-P'ye göre daha büyük örgü sabiti verirken YYY'de L-T ve M-P aynı değerde hesaplamalar verdi. $CdIn_2S_4$ için ise GGY'de M-P yöntemi, L-T'ye göre daha büyük örgü sabiti verirken YYY'de iki yöntemde de aynı değere ulaşıldı. Yapısal özellikleri hesaplanan $MgIn_2S_4$, $ZnIn_2S_4$, $CdIn_2S_4$ spinel bileşiklerin örgü sabiti değerleri GGY ve YYY kullanılarak M-P ve L-T den $a_0$ ($CdIn_2S_4$) > $a_0$ ($MgIn_2S_4$) > $a_0$ ($ZnIn_2S_4$) şeklinde sıralanmaktadır. Bulk modülleri için YYY'de hesaplanan değerlerde GGY ile kıyaslandığında daha büyüktür. Bu değerlendirme hesaplanan örgü sabitleri ile yakından ilgilidir ve YYY'de hesaplanan örgü sabitleri GGY'ye göre daha küçüktür.

Çizelge 4.2. $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin hesaplanan örgü $a_0$ (Å), içyapı ($u$) sabitleri ve Bulk modülleri ($B$)

| Bileşik | | Pseudo-Potansiyel | Yöntem | $a_0$ (Å) | $u$ | $B$ (GPa) | Referanslar |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $MgIn_2S_4$ | Bu çalışma | GGY | M-P | 10,861205 | 0,2432 | 63,20 | |
| | | | L-T | 10,861205 | 0,2432 | 63,79 | |
| | | YYY | M-P | 10,631972 | 0,2431 | 76,27 | |
| | | | L-T | 10,631972 | 0,2431 | 75,98 | |
| | Diğer Çalışmalar | | | 10,917 | 0,2565 | 66,53 | [78] |
| | | | | 10,523 | 0,256 | 79,00 | [6] |
| | | | | 10,60769<br>10,657<br>10,881<br>10.90 | 0,2571<br>0,2566<br>0,2562 | 74,6<br>83,24<br>70,27<br>74.58 | [88]<br>[79] YYY<br>[79] GGY<br>[77] |

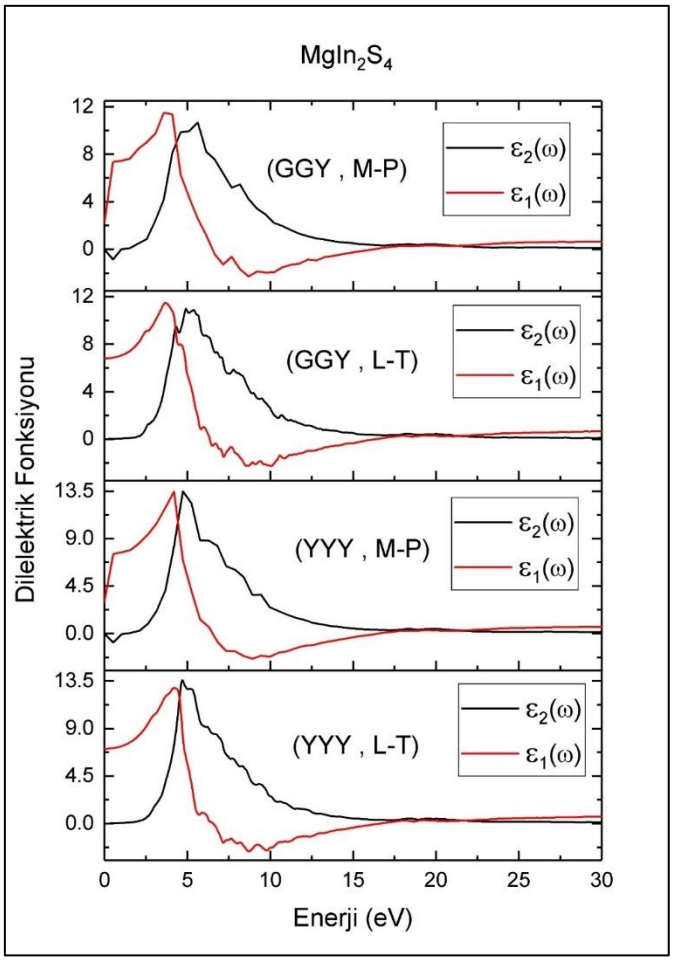
Çizelge 4.2. (devam) $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin hesaplanan örgü $a_0$ (Å), içyapı ($u$) sabitleri ve Bulk modülleri ($B$)

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $ZnIn_2S_4$ | Bu çalışma | GGY | M-P | 10,724981 | 0,2457 | 67,76 | |
| | | | L-T | 10,725668 | 0,2457 | 69,14 | |
| | | YYY | M-P | 10,477907 | 0,2465 | 82,78 | |
| | | | L-T | 10,477907 | 0,2465 | 84,41 | |
| | Diğer Çalışmalar | | | 10,82 | | 77,69 | [59] |
| | | | | 10,502 | 0,2534 | 87,801 | [90] YYY |
| | | | | 10,752 | 0,2544 | 73,128 | [90] GGY |
| | | | | 10,502 | 0.253 | 87.801 | [85] YYY |
| $CdIn_2S_4$ | Bu çalışma | GGY | M-P | 11,011770 | 0,2403 | 64,44 | |
| | | | L-T | 10,997240 | 0,2404 | 63,54 | |
| | | YYY | M-P | 10,741358 | 0,2409 | 79,88 | |
| | | | L-T | 10,741358 | 0,2409 | 79,01 | |
| | Diğer Çalışmalar | | | 11,95 | | 75,56 | [59] |
| | | | | 11,107 | 0,2616 | 66,90 | [78] |
| | | | | 10,78673 | | | [8] YYY |
| | | | | 11,06467 | | | [8] GGY |
| | | | | 10,7863 | 0,2591 | 78,9 | [88] |
| | | | | 10,755 | 0,2591 | 84,2693 | [79] YYY |
| | | | | 11,021 | 0,2592 | 63,721 | [79] GGY |

Bu tezde çalışılan spinel bileşiklerin YYY için Bulk modülleri karşılaştırıldığında $B$ (X=Zn) > $B$ (X=Cd) > $B$ (X=Mg) şeklinde bir sıralama gözlenir. $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) bileşikleri için GGY'den elde edilen teorik sonuçlar, Çizelge 4.2'de hesaplanan sonuçlarla oldukça uyumludur. Mahmood ve diğerleri (2019), Yousaf ve diğerleri (2015), Chate ve diğerleri (2014), $MgIn_2S_4$, $ZnIn_2S_4$, $CdIn_2S_4$ bileşikleri için GGY ve YYY kullanarak yapısal ve elastik özellikleri üzerine yaptığı teorik çalışmada elde edilen yapısal parametreler (örgü sabitleri, içyapı sabitleri, Bulk modülleri), bu çalışmada elde edilenlerle dengeli bir uyum içindedir.

## 4.2. $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Optik Özellikleri

Optik özellikler için; VASP modülü kullanılarak GGY ve YYY yaklaşımları ve M-P ve L-T yöntemleri ile Bölüm 3'de tanımlanan Eş.3.1'den Eş. 3.8'e kadar denklemlerden yararlanıldı.

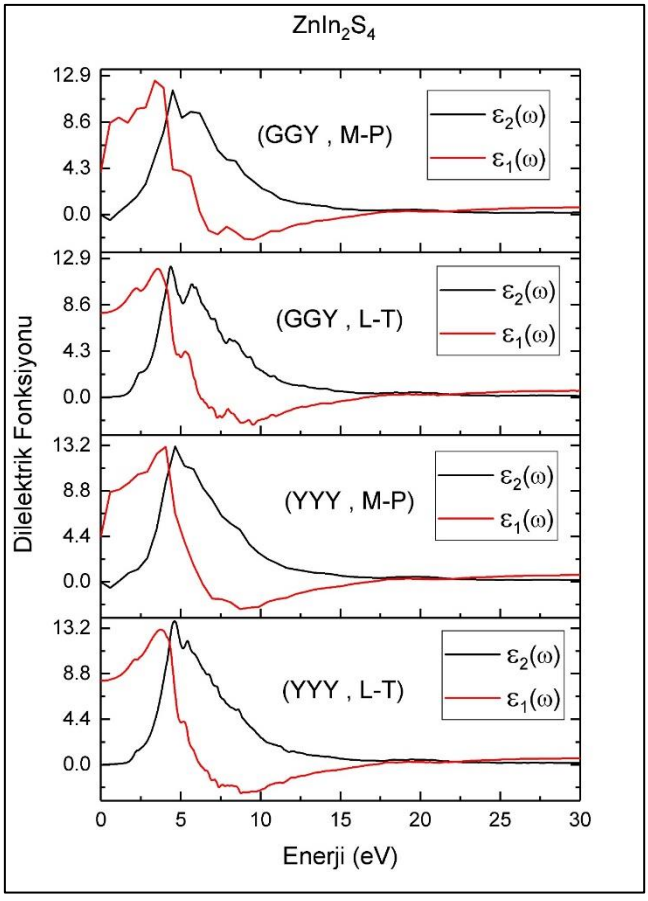



Şekil 4.2. $MgIn_2S_4$ bileşiği için hesaplanan dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımları

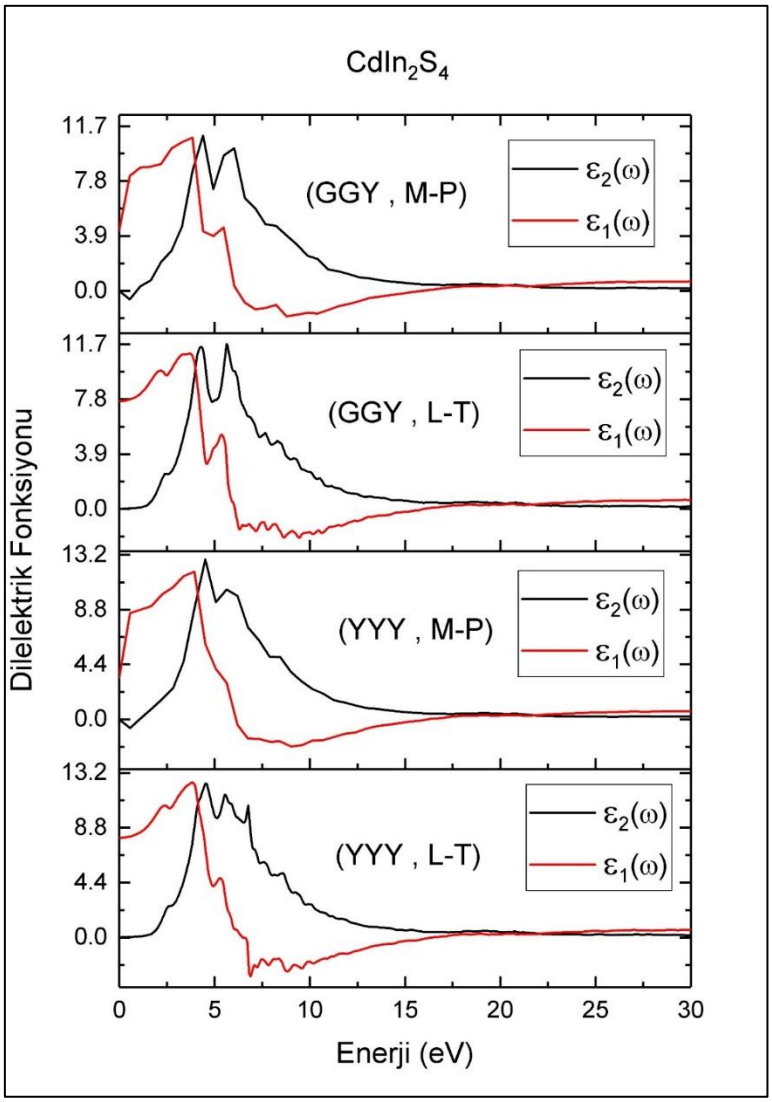
Optik özelliklerin belirlenmesi aşamasında ilk olarak kübik yapıdaki $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin normal spinel yapıya sahip dielektrik fonksiyonunun sanal ($\varepsilon_2(\omega)$) ve gerçek ($\varepsilon_1(\omega)$) bileşenlerinin foton enerjisine bağlı olarak hesaplanması sağlandı. Bir kristalin elektronik bant yapısına bağlı olan dielektrik fonksiyonunun optik spektroskopi aracılığıyla incelenmesi ve katıdaki genel bant davranışının gözlemlenmesinde etkili bir araçtır. $MgIn_2S_4$, $ZnIn_2S_4$ ve $CdIn_2S_4$ bileşikleri için M-P ve L-T yöntemleri ve GGY, YYY yaklaşımları ile hesaplanan değerler sırasıyla Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de çizdirilerek belirtildi. Şekildeki verilerden anlaşıldığı üzere kullanılan yaklaşım ve yöntemlerin eğri davranışının yapısında çok değişim yaratmadığı tespit edildi. Bu çıkarım üzerine optik özelliklere dair sonraki kesimler için yalnızca GGY yaklaşımındaki L-T yöntemi tercih edildi. Bileşiklerin tümünde $\varepsilon_1(\omega)$'in sıfır altındaki değerine denk gelen foton enerjisi değerleri yaklaşık 6 eV ile 20 eV aralığında bulunur. Bileşiklerdeki dielektrik özelliğin görüldüğü bölgeler $\varepsilon_1(\omega)$'in sıfırdan büyük olduğu değerlerdir. Hesaplanan statik dielektrik

sabiti (GGY yaklaşımındaki L-T yöntemi) $\varepsilon_1(0)$; $MgIn_2S_4$ için 6,82 eV, $ZnIn_2S_4$ için 8,05 eV ve $CdIn_2S_4$ için 7,79 eV'dur. Litaratürde bu değerler $MgIn_2S_4$ için; 6,71002 eV [79], 5,64 eV [78], 4.94 eV [77], $ZnIn_2S_4$ için 5,46 eV[59] ve $CdIn_2S_4$ için 6,20 eV[78], 6,88 eV [59], 7,39074 eV [79] dur.

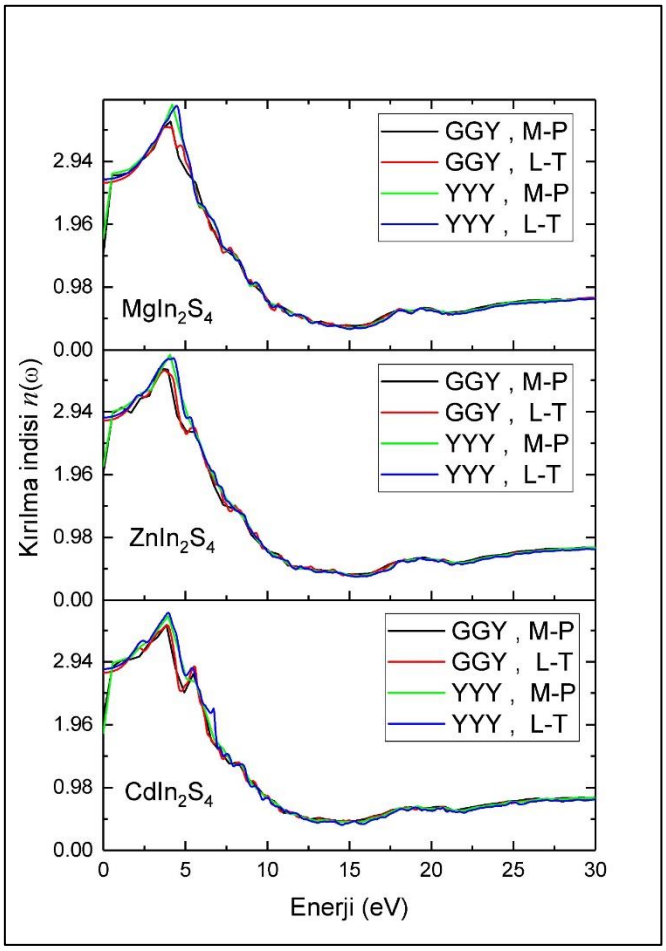
Dielektrik fonksiyonundaki sanal kısıma ait tepe bölgeleri ($\varepsilon_2(\omega)$) kristaldeki elektronların iletkenlik bandı ve değerlik bandı arasında yer alan doğrusal optik geçişi tanımlamaktadır. Tepeler tezde çalışılan bileşiğe ait elektronik durum yoğunluğu eğrisindeki yoğunluk olasılığına ait en yüksek değerlere karşılık gelir.




Şekil 4.3. $ZnIn_2S_4$ bileşiği için hesaplanan dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımları

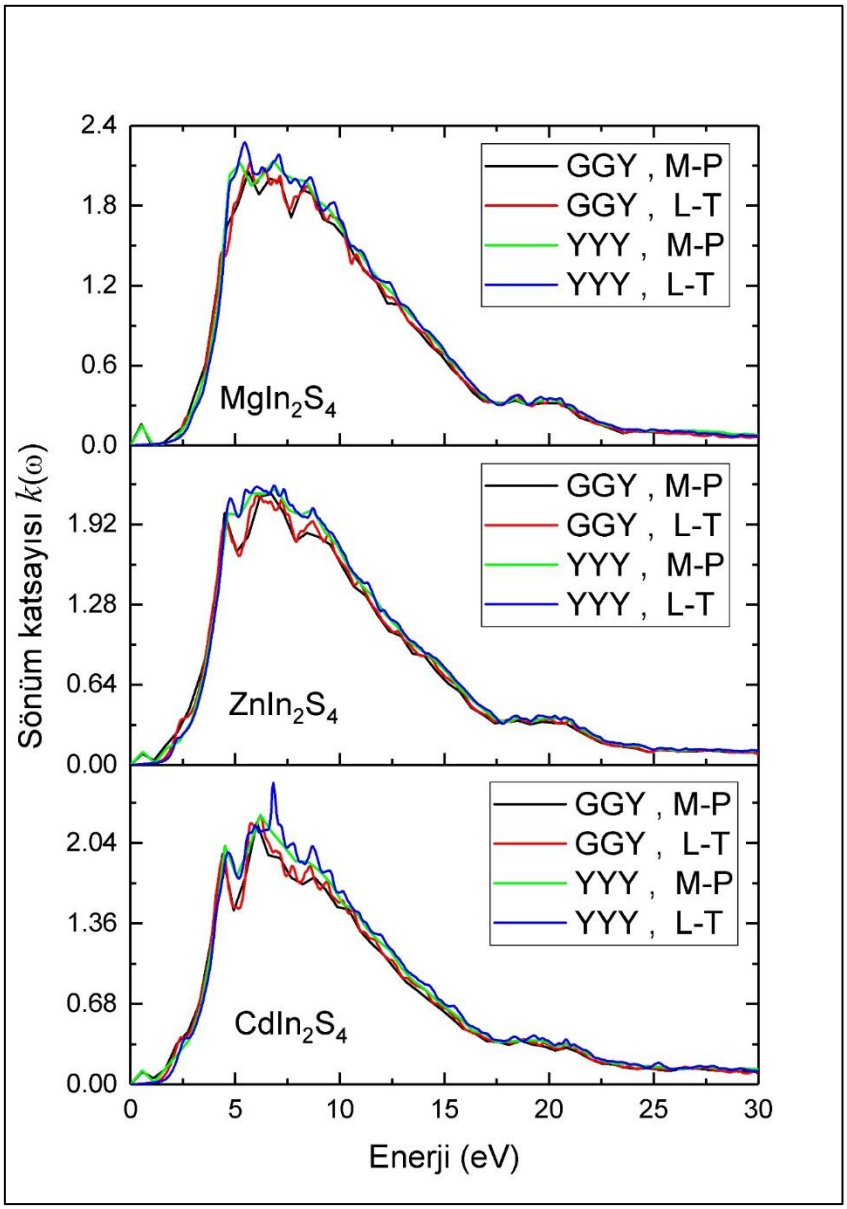



Şekil 4.4. $CdIn_2S_4$ bileşiği için hesaplanan dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımları

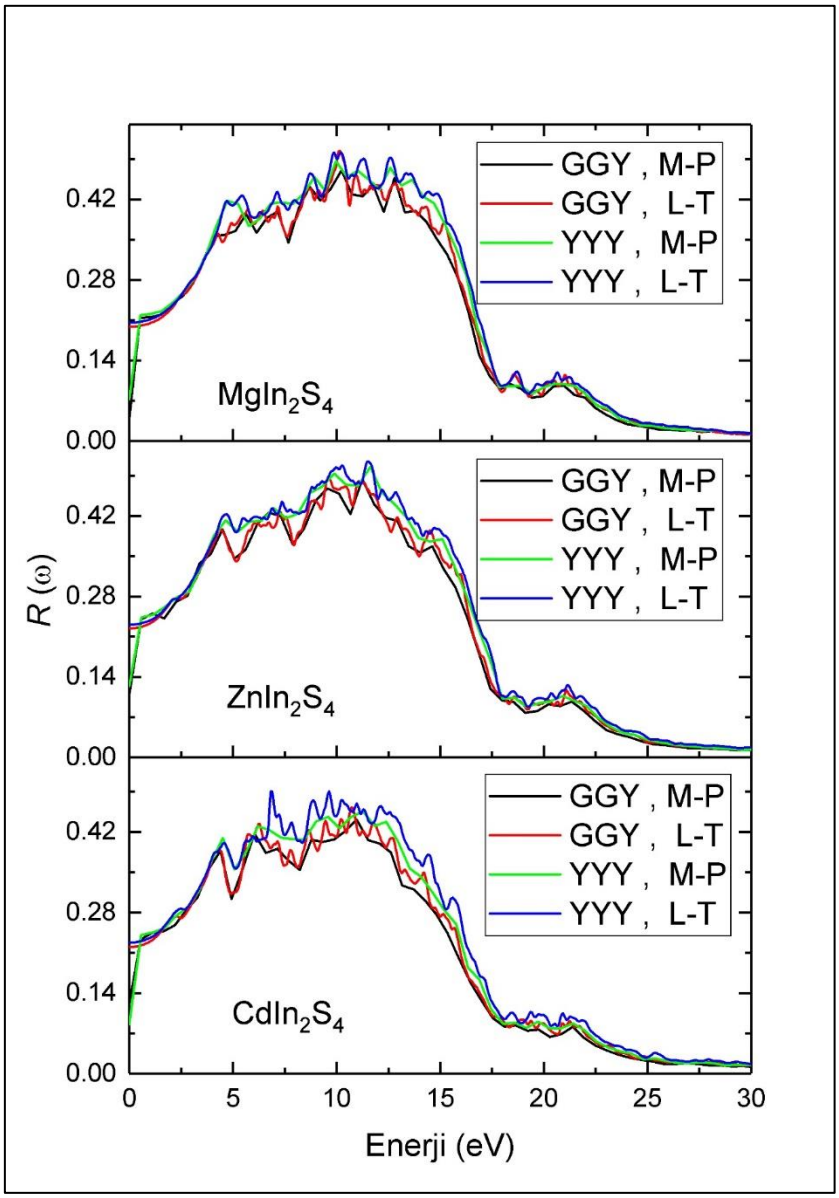



Şekil 4.5. $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin kırılma indisleri

$MgIn_2S_4$, $ZnIn_2S_4$ ve $CdIn_2S_4$ için sıfır frekans değerinde hesaplanan kırılma indisi $n(0)$ değerleri sırasıyla 2,63, 2,91 ve 2,87 olarak bulundu. Bu değerler litaratürde; $MgIn_2S_4$ için 2,22 [77], $ZnIn_2S_4$ için 2,62 ve $CdIn_2S_4$ için 2,33 [59] olarak hesaplanmıştır. Kırılma indisinin 1'den küçük olamayacağı gerçeği, hesaplanan bu değerlerin doğruluğunu kanıtlar.




Şekil 4.6. $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin sönüm katsayıları




Şekil 4.7. $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin yansıtıcılıkları

Şekil 4.6' da hesaplanan sönüm katsayıları $k(\omega)$ ve Şekil 4.7'de ise hesaplanan yansıtıcılıklar $(R(\omega))$, foton enerjisine bağlı olarak verildi. Çalışılan bileşiklerin için sönüm katsayılarının yaklaşık 3 eV ile 17 eV ve yansıtıcılıkların 5 eV ile 15 eV enerji aralığında olduğu bu şekillerden açıkça görülmektedir.

### 4.3. $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Elastik ve Termodinamik Özellikleri

Elastik sabitleri malzemenin sertliği hakkında önemli bilgiler içerir. Ayrıca titreşim ve mekanik davranışları arasındaki bağlantının kurulmasını sağlar. Bu şekilde malzemenin

mekanik, yapısal ve dinamik kararlılıklarını belirler. Malzemenin elastik özellikleri, Debye sıcaklığı, ısıl genleşme katsayısı, erime noktası ve özgül ısı gibi fiziksel özelliklerle ilgilidir. Tez çalışmasında 3.4.3'de verilen üç bağımsız elastik sabiti ($C_{11}$, $C_{12}$ ve $C_{44}$) bulunmaktadır. $C_{11}$ boyuna oluşum sağlayan esneklik ölçüsü olmakla birlikte boyuna zorlanmalarda malzemenin hacmi değişirken şekli değişmez. $C_{12}$ ve $C_{44}$ sabitleri ise kaymalarla alakalı olan şekil esnekliğidir. İlk elastik sabitin aksine bu ikisinde enine zorlanmalarda hacimde değişiklik olmazken malzeme şeklinde bozulma olabilir. Bu tez çalışmasında elastik sabitlerin hesaplanmasında birim hücre hacmi korunarak Eş. 3.17'deki gibi küçük bir zor (0,01) uygulandı. Ardından Eş. 3.18'i elde etmek adına, MedeA içinde yer alan MT ve VASP modülünden faydalanılarak, Bulk modülü (*B*), Shear modülü (*G*), Voigt ($G_V$) ve Reuss ($G_R$) elastik modülleri, Young modülü (*E*), elastik anizotropi faktörü (*A*) ve Poisson oranı ($\sigma$) hesaplamak için 3.19'dan 3.27'ye kadar olan denklemler kullanıldı. M-P ve L-T yöntemleri GGY, YYY yaklaşımları altında kullanılarak tezde yer alan üç ayrı bileşik $MgIn_2S_4$, $ZnIn_2S_4$ve $CdIn_2S_4$için elastik özellikler sırasıyla Çizelge 4.3, Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'de verildi.

Çizelge 4.3'de literatürde yer alan teorik ve deneysel çalışma sonuçlarına ek olarak *B/G* oranlarına yer verilmiştir. *B/G* oranı malzemenin kırılganlık veya süneklik bilgisini içerir. Bu oran Pugh [96] tarafından önerilmiştir. Kriter incelendiğinde malzemenin *B/G* oranı 1.75'den küçük ise kırılgan(brittle), büyükse sünek (ductile) davranış gösterir. Çizelge 4.3'de verilen $MgIn_2S_4$ bileşiğinin Bulk modülü (*B*) değerleri, GGY ile hesaplandığında YYY yaklaşımına göre daha küçük bulundu. Buna ek olarak GGY ile hesaplanan Bulk modülü değeri M-P ile hesaplandığında L-T'den daha küçük iken, YYY'de M-P kullanıldığında, L-T'ye göre daha büyüktür. Bulk modülü (*B*); Mahmood ve diğerleri (2019) GGY ile yaptığı çalışma ve Semari ve diğerleri (2010) YYY kullanılarak hesaplanan değerleri teorik çalışma ile uyumludur. Bütün GGY ve YYY yaklaşımları kullanılarak hesaplanan *B/G* oranları 1,75 kritik değerinden büyük olduğundan, bu bileşik sünek karakterlidir. Diğer teorik çalışmalarda da benzer davranış (sünek karakter) gözlenmiştir [78,88,99].

Kübik kristaller için mekaniksel olarak kararlılıkta kullanılan Born [101] kriterleri;

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

Çizelge 4.3. $MgIn_2S_4$ bileşiğinin hesaplanan Bulk modülü ($B$), Shear modülü ($G$), Voigt ($G_V$) ve Reuss ($G_R$) elastik modülleri, elastik sabitleri ($C_{11}$, $C_{12}$ ve $C_{44}$), Young modülü ($E$), elastik anizotropi faktörü ($A$) ve Poisson oranı($\sigma$), ($B/G$) oranı değerleri

| | | $MgIn_2S_4$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | GGY | | YYY | |
| | | M-P | L-T | M-P | L-T |
| $B$ (GPa) | Bu Çalışma | 63,20 | 63,79 | 76,27 | 75,98 |
| | Diğer [5] | - | | 75,4 | |
| | Diğer [88] | - | | 74,6 | |
| | Diğer [78] | 66,53 | | - | |
| | Diğer [78] | 55,42 (Deneysel) | | - | |
| | Diğer [6] | - | | 79,00 | |
| | Diğer [6] | - | | 76 (Deneysel) | |
| | Diğer [79] | 70,2711 | | 83,2484 | |
| | Diğer [90] | 66 | | 75 | |
| | Diğer [60] | 75,34 | | - | |
| $G$ (GPa) | Bu Çalışma | 30,17 | 32,26 | 28,23 | 30,44 |
| | Diğer [88] | - | | 24,0 | |
| | Diğer [78] | 26,40 | | - | |
| | Diğer [60] | 26,17 | | - | |
| $G_V$ (GPa) | Bu Çalışma | 30,65 | 32,89 | 30,31 | 32,79 |
| $G_R$ (GPa) | Bu Çalışma | 29,70 | 31,63 | 26,15 | 28,09 |
| $C_{11}$ (GPa) | Bu Çalışma | 95,57 | 97,56 | 99,69 | 100,94 |
| | Diğer [88] | - | | 95 | |
| | Diğer [78] | 102,34 | | - | |
| | Diğer [90] | - | | 129,2 | |
| | Diğer [60] | 119,43 | | - | |
| $C_{12}$ (GPa) | Bu Çalışma | 47,02 | 46,91 | 64,56 | 63,50 |
| | Diğer [88] | - | | 64 | |
| | Diğer [78] | 48,62 | | - | |
| | Diğer [90] | - | | 55,58 | |
| | Diğer [60] | 53,29 | | - | |
| $C_{44}$ (GPa) | Bu Çalışma | 34,90 | 37,93 | 38,80 | 42,17 |
| | Diğer [88] | - | | 38 | |
| | Diğer [78] | 26,11 | | - | |
| | Diğer [90] | - | | 43,17 | |
| | Diğer [60] | 22,37 | | | |
| $E$ (GPa) | Bu Çalışma | 78,09 | 82,82 | 75,35 | 80,52 |
| | Diğer [88] | - | | 71,1 | |
| | Diğer [78] | 69,96 | | - | |
| | Diğer [60] | 70,36 | | - | |
| $A$ | Bu Çalışma | 1,438 | 1,498 | 2,209 | 2,253 |
| | Diğer [60] | 0,6764 | | - | |
| $\sigma$ | Bu Çalışma | 0,29406 | 0,28362 | 0,33526 | 0,32328 |
| | Diğer [88] | - | | 0,3406 | |
| | Diğer [78] | 0,32 | | - | |
| | Diğer [60] | 0,3085 | | - | |
| $B/G$ | Bu Çalışma | 2,06 | 1,97 | 2,70 | 2,49 |
| | Diğer [88] | - | | 3,12 | |
| | Diğer [78] | 2,52 | | - | |

şeklindedir. $MgIn_2S_4$ bileşiği mekaniksel olarak kararlı bir yapıdadır çünkü Çizelge 4.3'de verilen elastik sabitler Eş. 4.1 sağlamaktadır. $C_{11}$, $C_{12}$ ve $C_{44}$ için bulunan değerler

literatürde bulunan teorik çalışmalarla [60,78,88,90] uyumludur. Sertliğin bir ölçüsü olan Young modülünün (*E*) hesaplanan değerlerinde; M-P yöntemi, L-T yöntemine göre düşük sonuçlar bulundu ve daha önceki çalışmalarla [60,78,88] Çizelge 4.3'de karşılaştırmalı olarak verildi. Elastik anizotropi faktörünün (*A*) tüm yaklaşım ve yöntemlerle hesaplanan değerleri; 1 (bir) değerine eşit olmadığından $MgIn_2S_4$ bileşiği anizotropiktir. Poisson oranı ($\sigma$) iyonik bağlı malzemeler için 0,25 civarındadır. Çizelge 4.3 incelendiğinde Poisson oranlarının hesaplanan değerleri 0,28362 ile 0,33526 aralığında olduğu görülmektedir. Bu yüzden $MgIn_2S_4$ bileşiği iyonik karakter göstermektedir. Diğer teorik çalışmalar [60,78,88] bu çalışmadan elde edilen sonuçlarla uyum içindedir.

Çizelge 4.4'de verilen $ZnIn_2S_4$ bileşiğinin Bulk modülü (*B*) değerleri, YYY ile hesaplandığında GGY yaklaşımına göre daha büyük bulundu. Buna ek olarak M-P değerleri L-T'den daha küçüktür. Hesaplanan Bulk modülü (*B*) ve Shear modülü (*G*) değerleri literatürdeki teorik çalışmalarla [59,60,85] iyi uyum içindedir. Bütün GGY ve YYY yaklaşımları kullanılarak hesaplanan *B/G* oranları 1,75 kritik değerinden büyük olduğundan, bu bileşik sünek karakterlidir. Diğer teorik çalışmalarda da benzer davranış (sünek karakter) gözlenmiştir [99]. Çizelge 4.4'de verilen elastik sabitler, Eş. 4.1 sağladığından $ZnIn_2S_4$ bileşiği mekaniksel olarak kararlı bir yapıdadır. $C_{11}$, $C_{12}$ ve $C_{44}$ için bulunan değerler literatürde bulunan teorik çalışmayla [60] bu çizelgede karşılaştırıldı. Young modülünün (*E*) hesaplanan değerlerinde; YYY yaklaşımı, GGY yaklaşımına göre yüksek sonuçlar verdi daha önceki çalışmayla [60] uyumlu bir sonuç bulundu. Elastik anizotropi faktörünün (*A*) tüm yaklaşım ve yöntemlerle hesaplanan değerleri; 1 (bir) değerine eşit olmadığından $ZnIn_2S_4$ bileşiği anizotropiktir. Poisson oranlarının hesaplanan değerleri 0,27624 ile 0,31074 aralığında olduğundan $ZnIn_2S_4$ bileşiği iyonik karakterilidir ve literatürde yer alan teorik çalışmayla [60] uyum içindedir.

Çizelge 4.4. $ZnIn_2S_4$ bileşiğinin hesaplanan Bulk modülü ($B$), Shear modülü ($G$), Voigt ($G_V$) ve Reuss ($G_R$) elastik modülleri, elastik sabitleri ($C_{11}$, $C_{12}$ ve $C_{44}$), Young modülü ($E$), elastik anizotropi faktörü ($A$) ve Poisson oranı($\sigma$), ($B/G$) oranı değerleri

| | | $ZnIn_2S_4$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | GGY | | YYY | |
| | | M-P | L-T | M-P | L-T |
| $B$ (GPa) | Bu Çalışma | 67,76 | 69,14 | 82,78 | 84,41 |
| | Diğer [59] | 77,69 | | - | |
| | Diğer [85] | 73,128 | | 87,801 | |
| | Diğer [60] | - | | 78,30 | |
| $G$ (GPa) | Bu Çalışma | 34,34 | 36,36 | 35,86 | 37,41 |
| | Diğer [60] | | | 27,19 | |
| $G_V$ (GPa) | Bu Çalışma | 34,79 | 36,99 | 36,86 | 38,83 |
| $G_R$ (GPa) | Bu Çalışma | 33,88 | 35,74 | 34,86 | 35,98 |
| $C_{11}$ (GPa) | Bu Çalışma | 105,26 | 107,77 | 118,56 | 119,93 |
| | Diğer [60] | - | | 122,27 | |
| $C_{12}$ (GPa) | Bu Çalışma | 49,01 | 49,82 | 64,89 | 66,65 |
| | Diğer [60] | - | | 56,32 | |
| $C_{44}$ (GPa) | Bu Çalışma | 39,24 | 42,33 | 43,54 | 46,96 |
| | Diğer [60] | | | 23,89 | |
| $E$ (GPa) | Bu Çalışma | 88,12 | 92,81 | 93,99 | 97,76 |
| | Diğer [60] | - | | 73,10 | |
| $A$ | Bu Çalışma | 1,395 | 1,461 | 1,623 | 1,763 |
| | Diğer [60] | - | | 0,7246 | |
| $\sigma$ | Bu Çalışma | 0,28323 | 0,27624 | 0,31074 | 0,30694 |
| | Diğer [60] | | | 0,3154 | |
| $B/G$ | Bu Çalışma | 1,97 | 1,90 | 2,30 | 2,25 |
| | Diğer [99] | - | | 2,23 | |

Çizelge 4.5'de verilen $CdIn_2S_4$ bileşiğinin Bulk modülü ($B$) değerleri, YYY ile hesaplandığında GGY yaklaşımına göre daha büyük bulundu. Buna ek olarak M-P değerleri L-T'den daha büyüktür. Hesaplanan Bulk modülü ($B$) değerleri literatürdeki teorik çalışmalarla [5,8,60,78,88] iyi uyum içindedir. Bütün GGY ve YYY yaklaşımları kullanılarak hesaplanan $B/G$ oranları 1,75 kritik değerinden büyük olduğundan, bu bileşik sünek karakterlidir. Hesaplanan Shear modülü ($G$) değerinin ise literatürdeki [60] teorik çalışma ile oldukça benzer olduğu görülmektedir. Çizelge 4.5'de verilen elastik sabitler, Eş. 4.1 sağladığından $CdIn_2S_4$ bileşiği mekaniksel olarak kararlı bir yapıdadır. $C_{11}$, $C_{12}$ ve $C_{44}$ için bulunan değerler literatürde bulunan teorik çalışmayla [60] bu çizelgede karşılaştırıldı. Young modülünün ($E$) hesaplanan değerlerinde; YYY yaklaşımı, GGY yaklaşımına göre yüksek sonuçlar verdi daha önceki çalışmayla [60] uyumlu bir sonuç bulundu. Elastik anizotropi faktörünün ($A$) tüm yaklaşım ve yöntemlerle hesaplanan değerleri; 1 (bir) değerine eşit olmadığından $CdIn_2S_4$ bileşiği anizotropiktir. Poisson oranlarının hesaplanan değerleri 0,28859 ile 0,34042 aralığında olduğundan $CdIn_2S_4$ bileşiği iyonik karakterilidir ve literatürde yer alan teorik çalışmayla [60,78,88] uyum içindedir.

Çizelge 4.5. $CdIn_2S_4$ bileşiğinin hesaplanan Bulk modülü ($B$), Shear modülü ($G$), Voigt ($G_V$) ve Reuss ($G_R$) elastik modülleri, elastik sabitleri ($C_{11}$, $C_{12}$ ve $C_{44}$), Young modülü ($E$), elastik anizotropi faktörü ($A$) ve Poisson oranı($\sigma$), ($B/G$) oranı değerleri

| | | $CdIn_2S_4$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | GGY | | YYY | |
| | | M-P | L-T | M-P | L-T |
| $B$ (GPa) | Bu Çalışma | 64,44 | 63,54 | 79,88 | 79,01 |
| | Diğer [60] | - | | 80,63 | |
| | Diğer [5] | - | | 78 | |
| | Diğer [8] | 62,86 | | 77,15 | |
| | Diğer [78] | 66,90 | | - | |
| | Diğer [88] | 78,9 | | - | |
| $G$ (GPa) | Bu Çalışma | 30,06 | 31,28 | 29,31 | 28,22 |
| | Diğer [60] | - | | 28,95 | |
| | Diğer [8] | 21,90 | | 27,70 | |
| | Diğer [78] | 23,41 | | - | |
| | Diğer [88] | 25,0 | | | |
| $G_V$ (GPa) | Bu Çalışma | 30,72 | 32,22 | 31,46 | 31,31 |
| | Diğer [8] | 25,16 | | 29,78 | |
| $G_R$ (GPa) | Bu Çalışma | 29,40 | 30,34 | 27,16 | 25,13 |
| | Diğer [8] | 18,64 | | 25,61 | |
| $C_{11}$ (GPa) | Bu Çalışma | 95,42 | 94,40 | 104,22 | 100,01 |
| | Diğer [60] | - | | 124,39 | |
| | Diğer [5] | - | | 121,5 | |
| | Diğer [8] | 77,55 | | 100,01 | |
| | Diğer [78] | 102,46 | | - | |
| | Diğer [88] | 96 | | - | |
| $C_{12}$ (GPa) | Bu Çalışma | 48,95 | 48,12 | 67,71 | 68,51 |
| | Diğer [60] | - | | 55,81 | |
| | Diğer [5] | - | | 24,6 | |
| | Diğer [8] | 55,51 | | 65,73 | |
| | Diğer [78] | 49,13 | | - | |
| | Diğer [88] | 69 | | | |
| $C_{44}$ (GPa) | Bu Çalışma | 35,71 | 38,27 | 40,26 | 41,68 |
| | Diğer [60] | - | | 26,64 | |
| | Diğer [5] | - | | 25,7 | |
| | Diğer [8] | 34,59 | | 38,21 | |
| | Diğer [78] | 21,46 | | - | |
| | Diğer [88] | 38 | | - | |
| $E$ (GPa) | Bu Çalışma | 78,04 | 80,60 | 78,31 | 75,57 |
| | Diğer [60] | - | | 77,57 | |
| | Diğer [78] | 62,89 | | - | |
| | Diğer [88] | 70 | | - | |
| $A$ | Bu Çalışma | 1,537 | 1,654 | 2,205 | 2,646 |
| | Diğer [60] | - | | 0,8124 | |
| $\sigma$ | Bu Çalışma | 0,29816 | 0,28859 | 0,33653 | 0,34042 |
| | Diğer [60] | - | | 0,3210 | |
| | Diğer [78] | - | | 0,34 | |
| | Diğer [88] | 0,3559 | | - | |
| $B/G$ | Bu Çalışma | 2,14 | 2,03 | 2,72 | 2,79 |

Çizelge 4.3-5 birlikte ele alındığında çalışılan bileşiklerin; $C_{11}$, $C_{12}$ ve $C_{44}$ değerlerinden *kararlı*, *B*/*G* oranlarından *sünek*, elastik anizotropi faktörü (*A*) değerinden *anizotropik* ve Poisson oranlarının ($\sigma$) değerlerinden *iyonik* karakterli oldukları görüldü.

$XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin; boyuna ($v_l$), enine ($v_t$), ortalama ($v_m$) ses hızları, yoğunluğu ($\rho$), Debye sıcaklığı ($\theta_D$) değerleri ve ısı sığalarının sıcaklıkla değişimi MedeA-MT modülü ile Bölüm 3.4.3'de verilen bağıntılar kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan bu değerler; $MgIn_2S_4$ için Çizelge 4.6'da, $ZnIn_2S_4$ için Çizelge 4.7'de ve $CdIn_2S_4$ için ise Çizelge 4.8'de verildi. Hesaplanan bu değerlerin literatürdeki diğer çalışmalarla [60,78,88] uyumlu olduğu bu çizelgelerden açıkça görülmektedir.

Çizelge 4.6. $MgIn_2S_4$ bileşiğinin hesaplanan boyuna ($v_l$), enine ($v_t$), ortalama ($v_m$) ses hızları, yoğunluğu ($\rho$) ve Debye sıcaklığı ($\theta_D$)

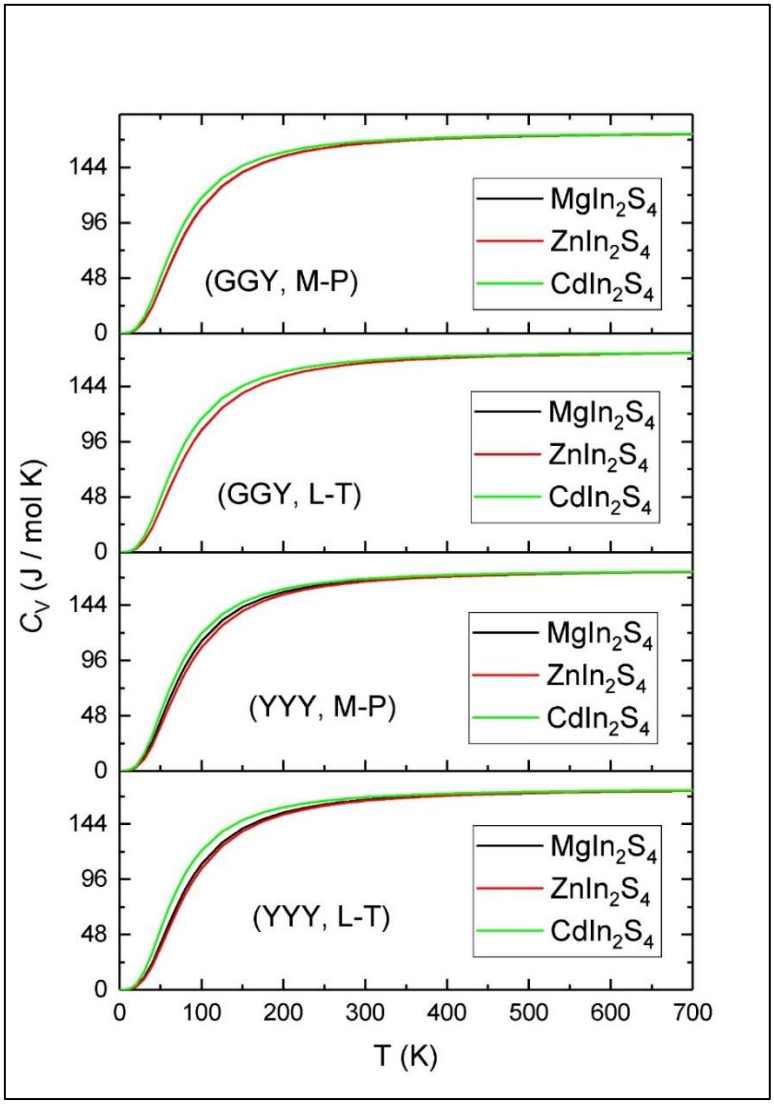
| | | $MgIn_2S_4$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | GGY | | YYY | |
| | | M-P | L-T | M-P | L-T |
| $v_l$ (m/s) | Bu Çalışma | 5113 | 5196 | 5194 | 5255 |
| | Diğer [ 78] | 5105,9 | | - | |
| $v_t$ (m/s) | Bu Çalışma | 2762 | 2856 | 2586 | 2685 |
| | Diğer [ 78] | 2601,3 | | - | |
| $v_m$ (m/s) | Bu Çalışma | 3082 | 3183 | 2901 | 3008 |
| | Diğer [ 78] | 3469,5 | | - | |
| $\rho$ (g/cm$^3$) | Bu Çalışma | 3,963 | 3,963 | 4,225 | 4,225 |
| | Diğer [ 78] | 3,90 | | - | |
| | Diğer [88 ] | 4,146 | | - | |
| $\theta_D$ (K) | Bu Çalışma | 323,1 | 333,6 | 310,8 | 322,2 |
| | Diğer [ 78] | 362,0 | | - | |
| | Diğer [88 ] | 378 | | - | |
| | Diğer [60 ] | 391 | | - | |

Çizelge 4.7. $ZnIn_2S_4$ bileşiğinin hesaplanan boyuna ($v_l$), enine ($v_t$), ortalama ($v_m$) ses hızları, yoğunluğu ($\rho$) ve Debye sıcaklığı ($\theta_D$)

| | | $ZnIn_2S_4$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | GGY | | YYY | |
| | | M-P | L-T | M-P | L-T |
| $v_l$ (m/s) | Bu Çalışma | 4993 | 5082 | 5164 | 5237 |
| | Diğer [60 ] | 5510 | | | |
| $v_t$ (m/s) | Bu Çalışma | 2746 | 2826 | 2706 | 2764 |
| | Diğer [60 ] | 2650 | | | |
| $v_m$ (m/s) | Bu Çalışma | 3060 | 3147 | 3027 | 3090 |
| | Diğer [60 ] | 3780 | | | |
| $\rho$ (g/cm$^3$) | Bu Çalışma | 4,558 | 4,557 | 4,888 | 4,888 |
| $\theta_D$ (K) | Bu Çalışma | 324,9 | 334,1 | 329,2 | 336,1 |
| | Diğer [60 ] | 362 | | - | |

Çizelge 4.8. $CdIn_2S_4$ bileşiğinin hesaplanan boyuna ($v_l$), enine ($v_t$), ortalama ($v_m$) ses hızları, yoğunluğu ($\rho$) ve Debye sıcaklığı ($\theta_D$)

| | | $CdIn_2S_4$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | GGY | | YYY | |
| | | M-P | L-T | M-P | L-T |
| $vl$ (m/s) | Bu Çalışma | 4728 | 4739 | 4858 | 4810 |
| | Diğer [ 78] | 4638,8 | | - | |
| $vt$ (m/s) | Bu Çalışma | 2536 | 2584 | 2412 | 2366 |
| | Diğer [ 78] | 2265,8 | | - | |
| $vm$ (m/s) | Bu Çalışma | 2832 | 2882 | 2706 | 2657 |
| | Diğer [ 78] | 3047,5 | | - | |
| $\rho$ (g/cm3) | Bu Çalışma | 4,679 | 4,698 | 5,041 | 5,041 |
| | Diğer [ 78] | 4,56 | | - | |
| | Diğer [ 88] | 4,978 | | - | |
| $\theta_D$ (K) | Bu Çalışma | 292,8 | 298,2 | 287,0 | 281,7 |
| | Diğer [ 78] | 312,5 | | - | |
| | Diğer [ 88] | 320 | | - | |
| | Diğer [60 ] | 342 | | - | |




Şekil 4.8. $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin ısı sığalarının sıcaklıkla değişimi

Isı sığalarının sıcaklıkla değişimi Şekil 4.8'de çizdirildi. Çalışılan bileşiklerinin ısı sığaları 0-700K sıcaklık aralığında benzer özellikler sergilemektedir. 200 K sıcaklık değerine kadar ısı sığaları hızlı bir artış göstermekte, 200 - 300 K arasındaki sıcaklık değerlerinde ise artış hızı yavaşlamaktadır. 350 K'den yüksek sıcaklıklarda bu bileşikler Dulong-Petit limiti [102] olarak bilinen sabit değerde kalmaktadır.

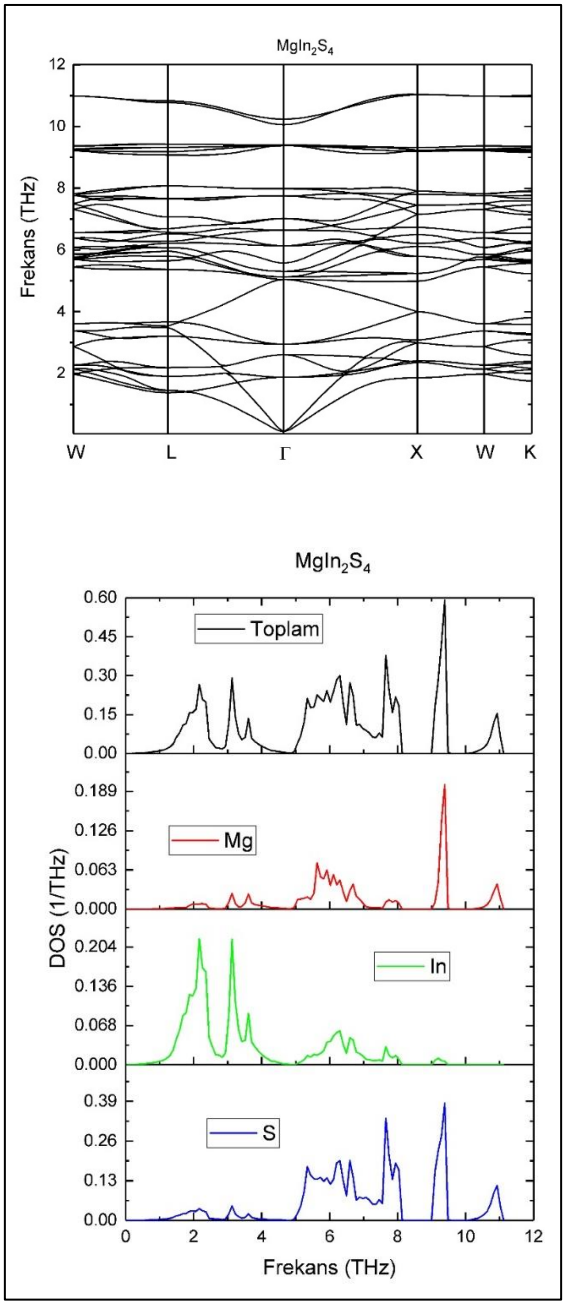
### 4.4. $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Fonon Özellikleri

Bölüm 3.4.2'te anlatılan PHONON programı ile $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin fonon frekanslarını bulmak için 56 atomdan oluşan 1x1x1'lik kübik süper hücreler oluşturuldu. MedeA-Vasp programı sayesinde Hellmann-Feynman kuvvetleri bulunurken atomların 0,02 Å'luk pozitif ve negatif yer değiştirmeleri sağlandı. Çalışılan tüm bileşikleri için, GGY ile YYY yaklaşımları ve M-P ile L-T yöntemleri kullanılarak fonon frekansları hesaplandı. Bulunan tüm sonuçlar topluca ele alındığında, kullanılan yaklaşım ve yöntemlerin fonon frekanslarını önemli ölçüde değiştirmediği görüldü. Bundan dolayı tezde, çalışılan bileşiklerinin sadece GGY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile elde edilen fonon dispersiyon eğrilerine yer verildi. $MgIn_2S_4$ için Şekil 4.9, $ZnIn_2S_4$ için Şekil 4.10, $CdIn_2S_4$ için Şekil 4.11' te verilen fonon eğrilerin hepsi pozitif frekans değerine sahiptir. Hesaplanan frekansların hiçbirinde negatif değer olmaması bu bileşiklerin dinamik olarak kararlı olduğunu göstermektedir. Tezde çalışılan bileşikleri oluşturan elementlerin atom ağırlıkları küçükten büyüğe Mg, S, Zn, Cd ve In şeklindedir.

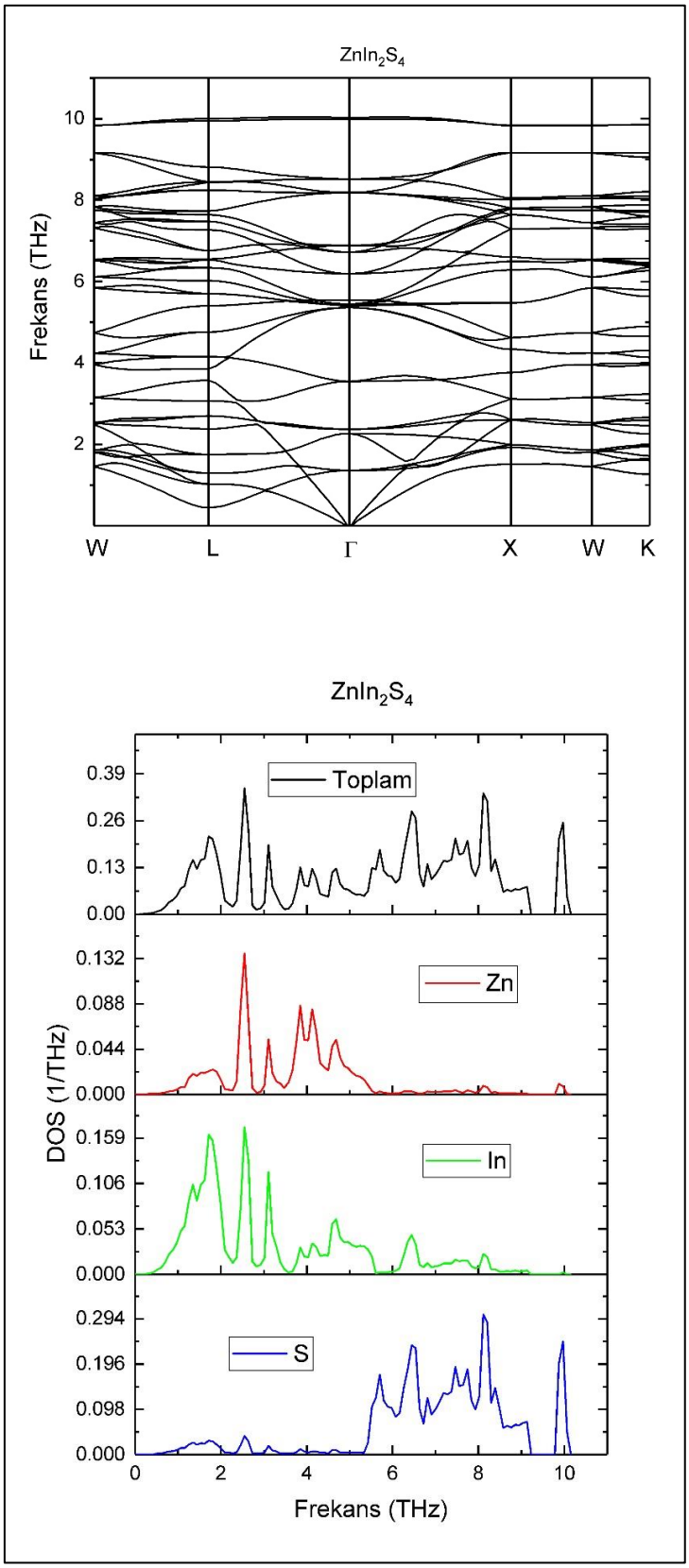
Şekil 4.9' da $MgIn_2S_4$ için verilen grafiklerden görüldüğü üzere en ağır olan In elementinin atomik titreşimleri 0-4 THz aralığında oldukça baskındır. 2 THz ile 4 THz aralığında ise düşük frekanslı optik modlar ile yüksek frekanslı akustik modların iç içe geçtiği anlaşılmaktadır. 5,2-8,1 THz aralığındaki fonon frekanslarına gelen katkılar, büyüklük sırasına göre S, Mg ve In atomlarının titreşimlerindendir. 9-11 THz frekans aralığında en çok hafif atom ağırlıklı Mg ve S atomları titreştiği görülmektedir.

Şekil 4.10' da $ZnIn_2S_4$ için verilen grafiklerden 0-2,2 THz aralığındaki fonon frekansları, büyük katkı In elementinin atomik titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 2,2 ile 6,1 THz aralığındaki fonon frekanslarına In ve Zn elementlerinin atomik titreşimleri katkı sağlarken, S elementinden de katkılar vardır. 9,8 THz ile 10,2 THz frekans aralığındaki titreşimler, S elementinin atomlarından gelmektedir.

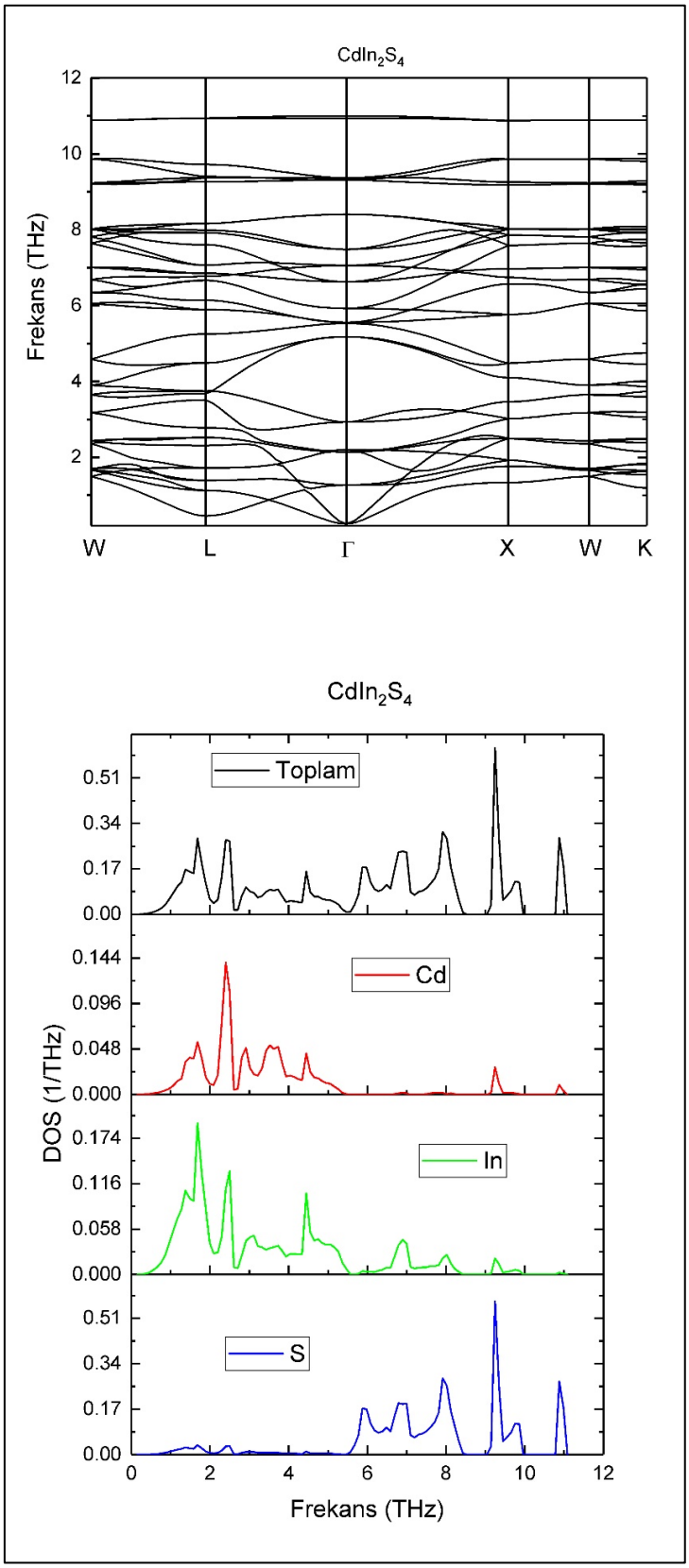
$CdIn_2S_4$ için Şekil 4.11' de verilen grafiklerden 0-5,5 THz aralığındaki fonon frekanslarını atom ağırlığı birbirine çok yakın olan In ve Cd elementlerinin atomik titreşimleri oluşturmaktadır. 5,5 THz ile 10,1 THz aralığında fonon frekanslarına bileşin tüm elementleri katkı sağlarken, 11 THz civarındaki frekanslar bileşikteki en hafif element olan S atomlarından kaynaklanmaktadır.




Şekil 4.9. GGY ve L-T ile hesaplanan $MgIn_2S_4$ bileşiğinin fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrileri




Şekil 4.10. GGY ve L-T ile hesaplanan $ZnIn_2S_4$ bileşiğinin fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrileri




Şekil 4.11. GGY ve L-T ile hesaplanan $CdIn_2S_4$ bileşiğinin fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrileri

Çizelge 4.9. GGY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile BBB'nin merkezindeki (Γ) $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin hesaplanan optik fonon frekansları (THz)

| $MgIn_2S_4$ | | | $ZnIn_2S_4$ | | | $CdIn_2S_4$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $T_{2u}$ | 1,878 | | $T_{2u}$ | 1,357 | | $T_{2u}$ | 1,269 |
| $E_u$ | 2,607 | | $E_u$ | 2,265 | | $T_{1u}$(I) | 2,144 |
| $T_{1u}$(I) | 2,951 | | $T_{1u}$(I) | 2,370 | | $E_u$ | 2,204 |
| $T_{2g}$(R) | 5,044 | | $T_{2g}$(R) | 3,546 | | $T_{2g}$(R) | 2,932 |
| $T_{1g}$ | 5,127 | | $T_{1u}$(I) | 5,360 | | $T_{1u}$(I) | 5,180 |
| $E_g$(R) | 5,308 | | $T_{1g}$ | 5,411 | | $A_{2u}$ | 5,533 |
| $A_{2u}$ | 5,576 | | $E_g$(R) | 5,445 | | $T_{1g}$ | 5,558 |
| $T_{1u}$(I) | 6,134 | | $A_{2u}$ | 5,544 | | $E_g$(R) | 5,927 |
| $T_{2u}$ | 6,642 | | $T_{1u}$(I) | 6,191 | | $T_{1u}$(I) | 6,625 |
| $T_{1u}$(I) | 7,015 | | $T_{2g}$(R) | 6,720 | | $T_{2u}$ | 7,059 |
| $T_{2g}$(R) | 7,748 | | $T_{2u}$ | 6,884 | | $T_{2g}$(R) | 7,484 |
| $E_u$ | 7,983 | | $E_u$ | 8,182 | | $E_u$ | 8,407 |
| $T_{1u}$(I) | 9,376 | | $T_{1u}$(I) | 8,185 | | $T_{2g}$(R) | 9318 |
| $T_{2g}$(R) | 9,397 | | $T_{2g}$(R) | 8,518 | | $T_{1u}$(I) | 9,363 |
| $A_{2u}$ | 10,056 | | $A_{2u}$ | 9,990 | | $A_{2u}$ | 10,938 |
| $A_{1g}$(R) | 10,235 | | $A_{1g}$(R) | 10,032 | | $A_{1g}$(R) | 10,996 |

Çalışılan bileşiklerin toplam 42 tane fonon modu vardır. Bunlardan 3 tanesi akustik ($T_{1u}$) fonon modu ve 39 tanesi ise optik fonon modudur. Bu modlar Γ noktasında; $A_{1g}$ (R)+ $2A_{2u}$ + $E_g$ (R)+ $2E_u$ +$T_{1g}$ +$4T_{1u}$ (IR)+$2T_{2u}$ +$3T_{2g}$ (R) şeklindeki nokta grubu simetrisine göre dağılır. İnaktif modlardır $A_{2u}$, $E_u$, $T_{2u}$ ve $T_{1g}$ şeklinde ifade edilir. $A_{1g}$, $E_g$ ve $T_{2g}$ raman aktif (R) modları ve $T_{1u}$ modları ise infrared aktif (IR) modlardır. PHONON programı [71] iyonik kristallerde, aktif infrared modları boyuna optik (LO) ve enine optik (TO) olmak üzere iki bileşenli olarak hesaplar. Fakat Γ noktasında, bütün indirgenemez gösterimler TO (enine optik) olarak bulunur. Çizelge 4.13'de, GGY yaklaşımı ve L-T yöntemi ile Γ noktasında çalışılan bileşiklerin hesaplanan optik fonon modlarının sayısal değerleri verildi.

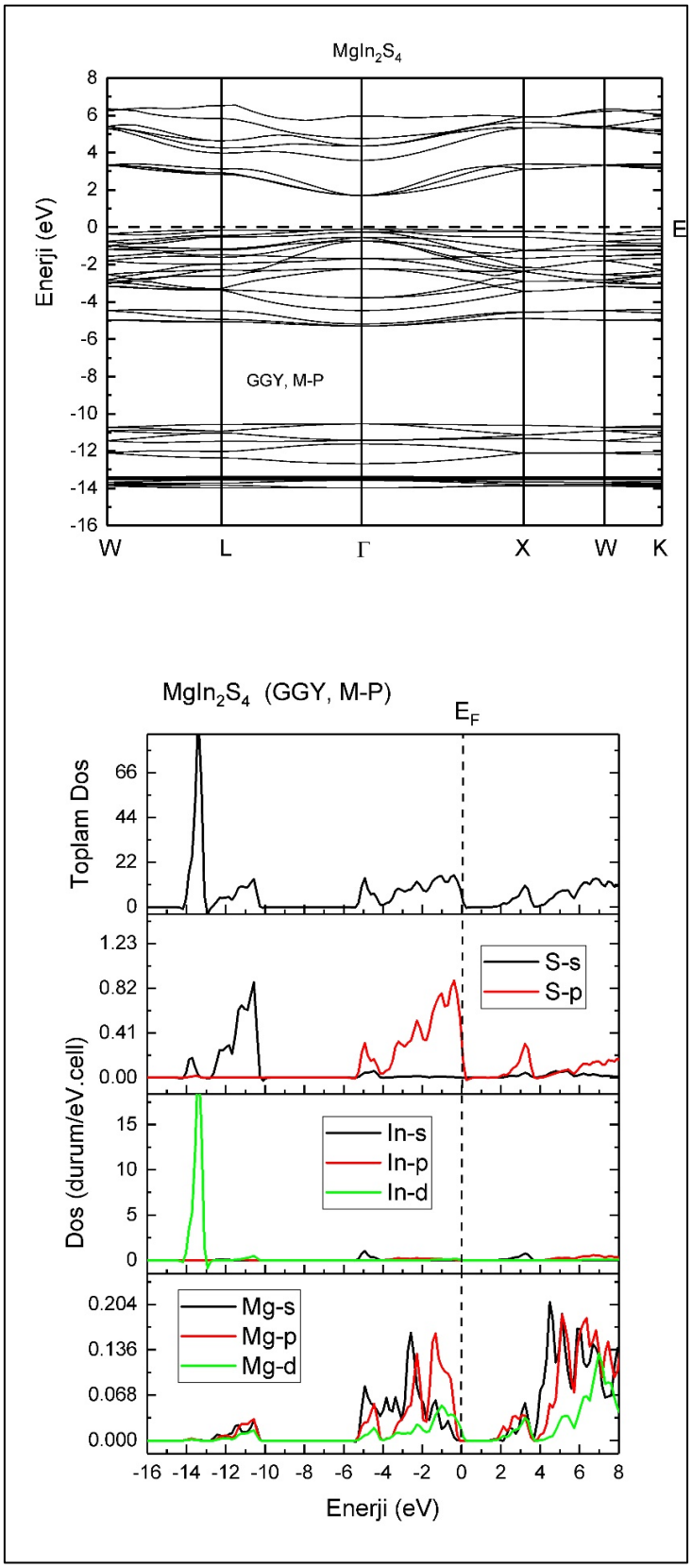
## 4.5. $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) Bileşiklerinin Elektronik Özellikleri

$XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) spinel bileşiklerinin GGY-YYY yaklaşımları ve M-P ile L-T yöntemleri kullanılarak elektronik bant enerjileri vasp mödülü kullanılarak hesaplandı. Çizelge 4.10.' da hesaplanan Fermi enerjileri değerleri verildi. Fermi seviyesini sıfır enerji seviyesi olarak belirlemek için hesaplanan bant enerjileri Çizelge 4.10' da verilen Fermi enerjilerinden çıkarıldı ve elektronik bant yapı grafiklerinin çizilmesi sağlandı. Bütün bant yapı grafiklerinde Fermi seviyesi ($E_F = 0$) kesikli çizgilerle gösterildi. $E_F = 0$'ın altında kalan bantlar değerlik bantları olarak isimlendirilir. Ayrıca elektonik katkılarının daha iyi incelenebilmesi için toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafikleri de çizildi.

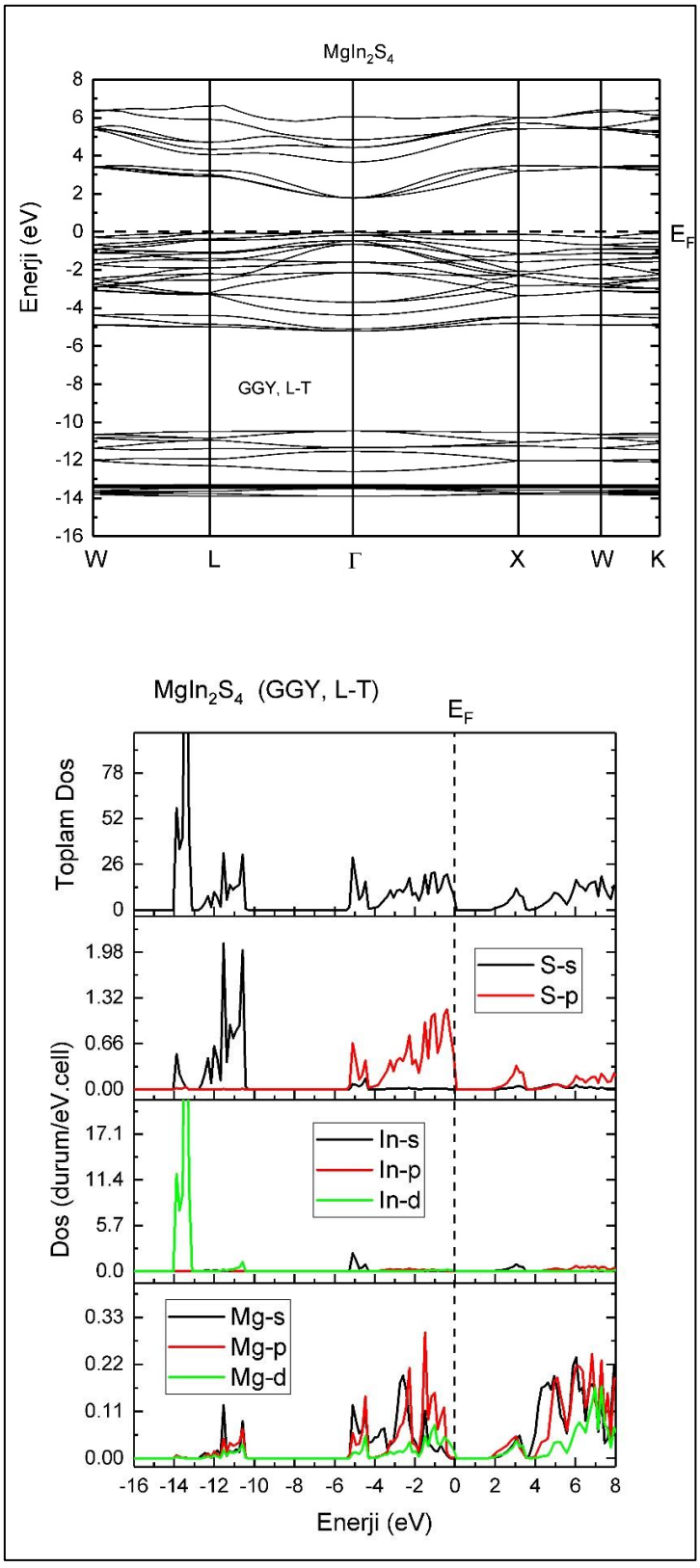
Çizelge 4.10. $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinin eV cinsinden hesaplanan Fermi enerji değerleri

| | GGY | | YYY | |
|---|---|---|---|---|
| | M-P | L-T | M-P | L-T |
| $MgIn_2S_4$ | 3,7580 | 3,6770 | 4,2309 | 4,1954 |
| $ZnIn_2S_4$ | 3,9791 | 3,8690 | 4,5758 | 4,4740 |
| $CdIn_2S_4$ | 3,3942 | 3,4014 | 4,0030 | 3,9378 |

Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te sırasıyla $MgIn_2S_4$ bileşiğinin; GGY ile M-P, GGY ile L-T, YYY ile M-P ve YYY ile L-T, yaklaşım ile yöntemleri kullanılarak elde edilen sonuçları çizdirildi. $MgIn_2S_4$ için verilen elektronik bant yapısı grafiklerine göre, iletkenlik bantlarının en düşük enerjili noktası ile değerlik bandlarının en yüksek enerjili noktasının Γ simetri ekseni boyuncadır. Bu iki noktanın aynı eksen boyunca olması sebebiyle $MgIn_2S_4$ bileşiğinin doğrudan bant aralığına sahip yarıiletken olduğu açıktır. Çizelge 4.1'de BBB'deki temel simetri yönleri için elde edilen elektronik enerji bant aralıkları verildi.




Şekil 4.12. GGY ve M-P ile hesaplanan $MgIn_2S_4$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri




Şekil 4.13. GGY ve L-T ile hesaplanan $MgIn_2S_4$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri

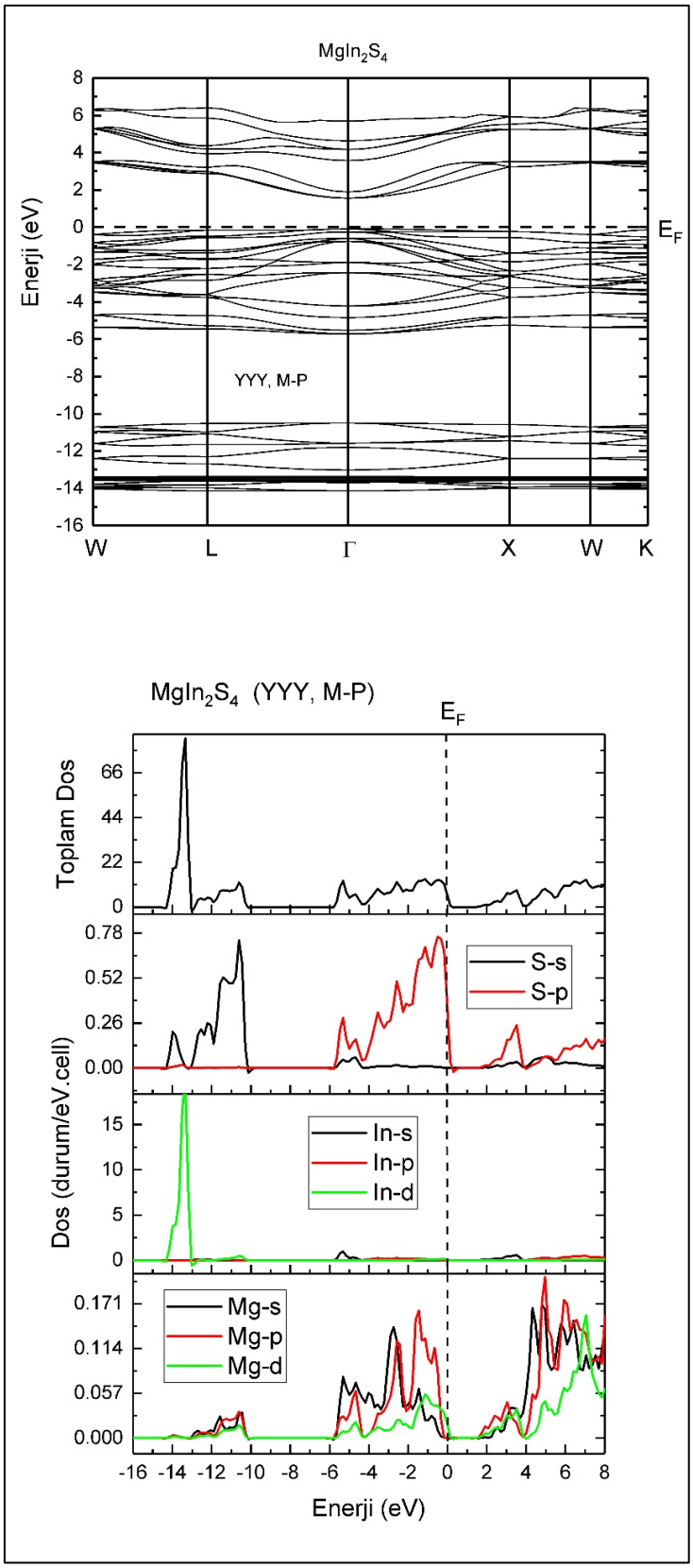
Çizelge 4.11. $MgIn_2S_4$ bileşiğinin eV cinsinden hesaplanan bant aralık değerleri

| | $MgIn_2S_4$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Bu Çalışma | | | | Diğer | |
| | GGY | | YYY | | | |
| | M-P | L-T | M-P | L-T | | |
| K-Γ | 1,84 | 1,84 | 1,70 | 1,71 | 1,84 | [78] |
| L-Γ | 1,85 | 1,85 | 1,71 | 1,72 | | |
| Γ-Γ | 1,79 | 1,80 | 1,65 | 1,66 | 1,77 | [78] |
| L-L | 2,95 | 2,98 | 3,03 | 3,04 | | |
| X-X | 3,33 | 3,30 | 3,45 | 3,46 | 3,57 | [78] |
| K-K | 3,30 | 3,32 | 3,39 | 3,39 | | |
| W-W | 3,66 | 3,68 | 3,80 | 3,83 | | |
| Γ-X | 3,21 | 3,22 | 3,31 | 3,34 | | |

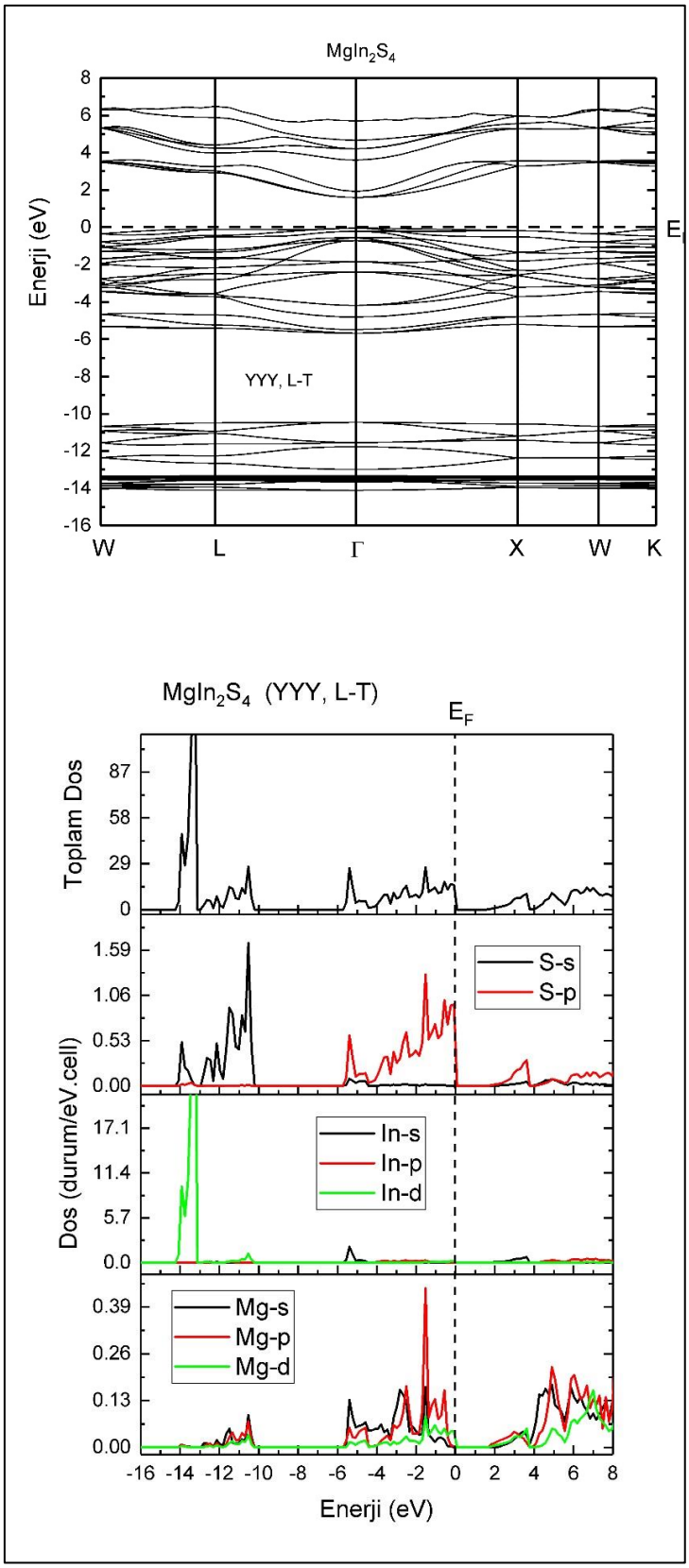
Çizelge 4.11'de verilen en düşük bant aralığı değerinin (Γ 'dan Γ 'ya ) GGY, M-P için 1,79 eV; GGY, L-T için 1,80 eV; YYY, M-P için 1,65 eV ve YYY, L-T için 1,66 eV olduğu görüldü. Γ 'dan Γ 'ya simetri noktasında, YYY bant aralık değerleri, GGY bant aralık değerleri göre daha düşüktür. Yaklaşımlar içerisinde ise bant aralık değeri bakımından M-P yöntemi, L-T yöntemine göre daha düşüktür.

Her iki yaklaşım ve yöntem için; X-X, L-L, W-W ve K-K simetrilerinde hesaplanan doğrudan bant aralıkları 2,95 eV ile 3,83 eV arasında, K-Γ, L-Γ ve Γ-X simetrilerinde dolaylı bant aralıkları ise1,70 eV ile 3,34 eV arasında bulundu.

Hesaplanan GGY, M-P sonuçları literatürdeki [78] teorik sonuçla uyumlu sonuçlar verdiği Çizelge 4.11'den açıkça görülmektedir.




Şekil 4.14. YYY ve M-P ile hesaplanan $MgIn_2S_4$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri

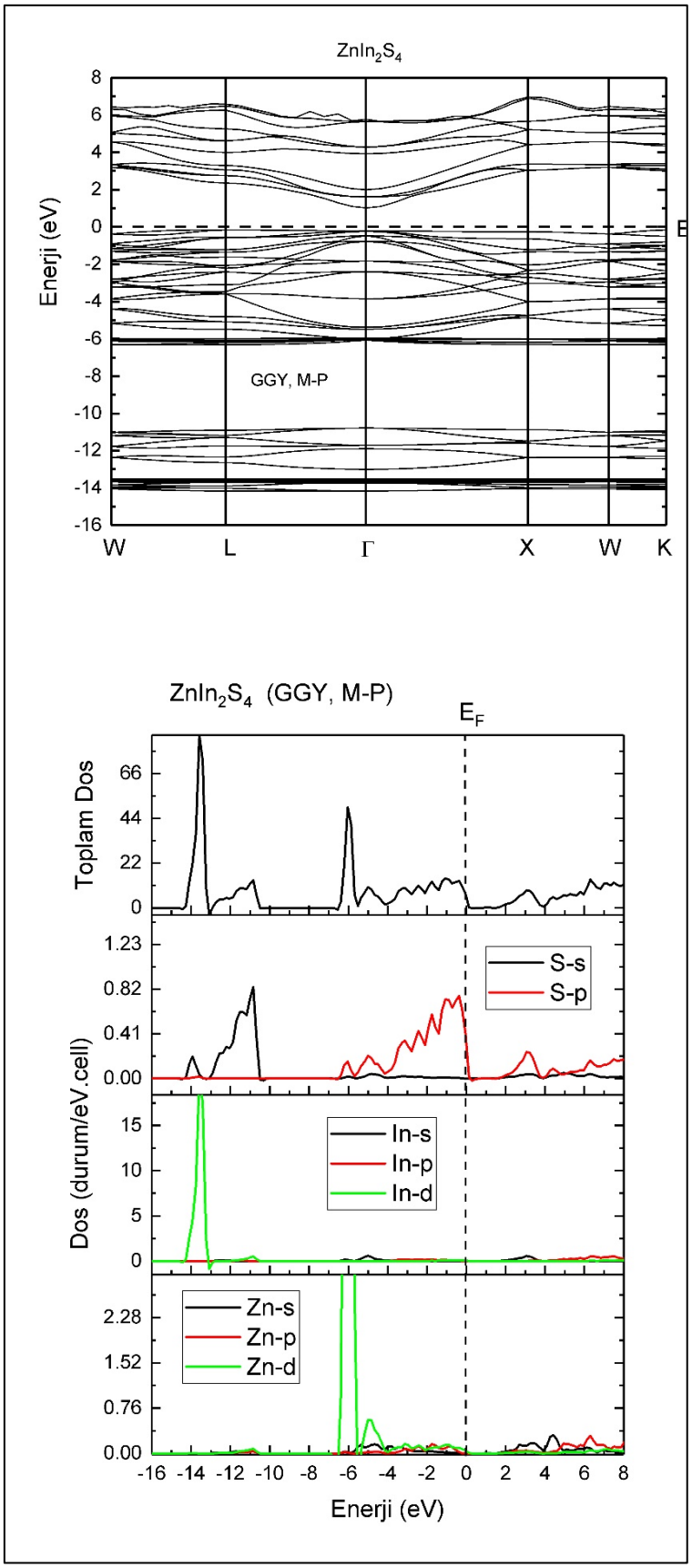



Şekil 4.15. YYY ve L-T ile hesaplanan $MgIn_2S_4$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri

Elektronik band yapı grafiklerinin altında verilen toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri $MgIn_2S_4$ bileşiği için -16 eV ile 8 eV aralığında elektronik katkının analizi için çizdirildi. Kullanılan yaklaşım ve yöntemlerden elde edilen dört adet durum yoğunluğu grafiği (Şekil 4.12-15) çok benzer davranış sergilemişlerdir. Bu dört eğriğe bakılarak, Fermi seviyesinin altındaki bölge birbirinden boşlukla ayrılmış iki kısım olarak incelenebilir. Birinci kısımda; -6 eV ile 0 eV arasında yer alan değerlik bantlarının oluşturduğu geniş tepe; S-p, Mg-s ve Mg-p orbitallerine ait elektronların enerjilerinden gelen katkılar tarafından oluşturulmaktadır. -10 eV ile -16 eV arasında yer alan ikinci kısımda iki farklı tepe vardır. -13.5 eV civarındaki keskin tepeyi In-d ve -10 eV ile -12 eV arasındaki geniş tepe S-s, Mg-s ve Mg-p orbitallerinde bulunan elektronların enerjileri oluşturmaktadır. 0 eV ile 10 eV arasındaki (Fermi seviyesinin üstü) iletim bantlarına katkıyı Mg-s, Mg-p, Mg-d, In-p ve S-p orbitallerinin sağladığı görülmektedir. Bu çalışmada çizdirilen eğriler ile literatürde yayınlanan [78] teorik elektronik durum yoğunluğu eğrileri olduça uyumludur.

Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da sırasıyla $ZnIn_2S_4$ bileşiğinin; GGY ile M-P, GGY ile L-T, YYY ile M-P ve YYY ile L-T, yaklaşım ile yöntemleri kullanılarak elde edilen elektronik band yapı grafikleri ile toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri çizdirildi. $ZnIn_2S_4$ için verilen elektronik bant yapısı grafiklerine göre, iletkenlik bantlarının en düşük enerjili noktası ile değerlik bandlarının en yüksek enerjili noktasının L-Γ simetri eksenleri boyunca olması sebebiyle bu bileşik dolaylı bant aralığına sahiptir. Çizelge 4.12'de BBB'deki temel simetri yönleri için elde edilen elektronik enerji bant aralıkları literatürdeki [100] teorik sonuçla birlikte verildi. Bu çizelgeye göre verilen en düşük bant aralığı değerleri (L 'den Γ 'ya ) GGY, L-T için 1,16 eV; GGY, M-P için 1,17 eV; YYY, L-T için 1,35 eV ve YYY, M-P için 1,38 eV 'dur. L 'den Γ 'ya YYY bant aralık değerleri, GGY bant aralık değerleri göre daha yüksektir.

Yaklaşımlar içerisinde ise bant aralık değeri bakımından M-P yöntemi, L-T yöntemine göre daha yüksektir. Her iki yaklaşım ve yöntem için; X-X, L-L, W-W ve K-K simetrilerinde hesaplanan doğrudan bant aralıkları 1,22 eV ile 3,70 eV arasında, K-Γ, L-Γ ve Γ-X simetrilerinde dolaylı bant aralıkları ise1,16 eV ile 3,40 eV arasında bulundu.

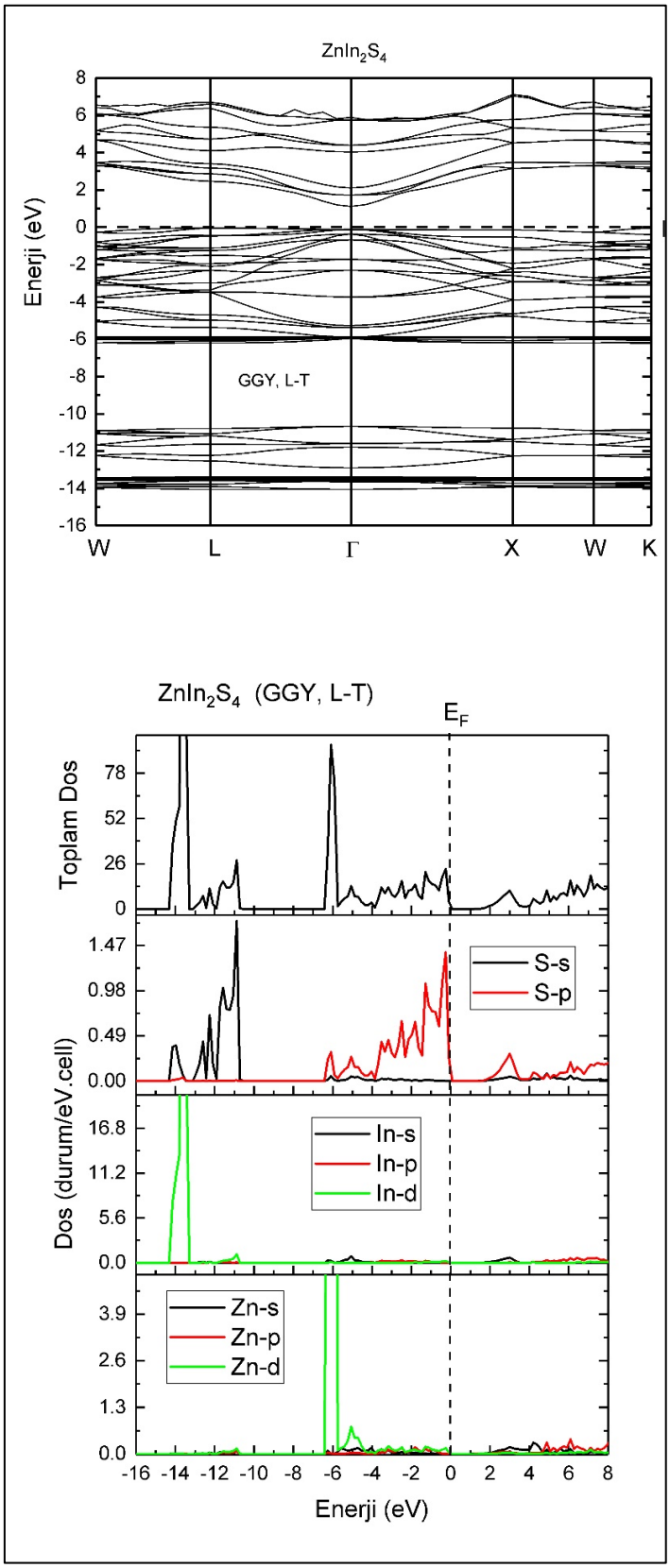



Şekil 4.16. GGY ve M-P ile hesaplanan $ZnIn_2S_4$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri

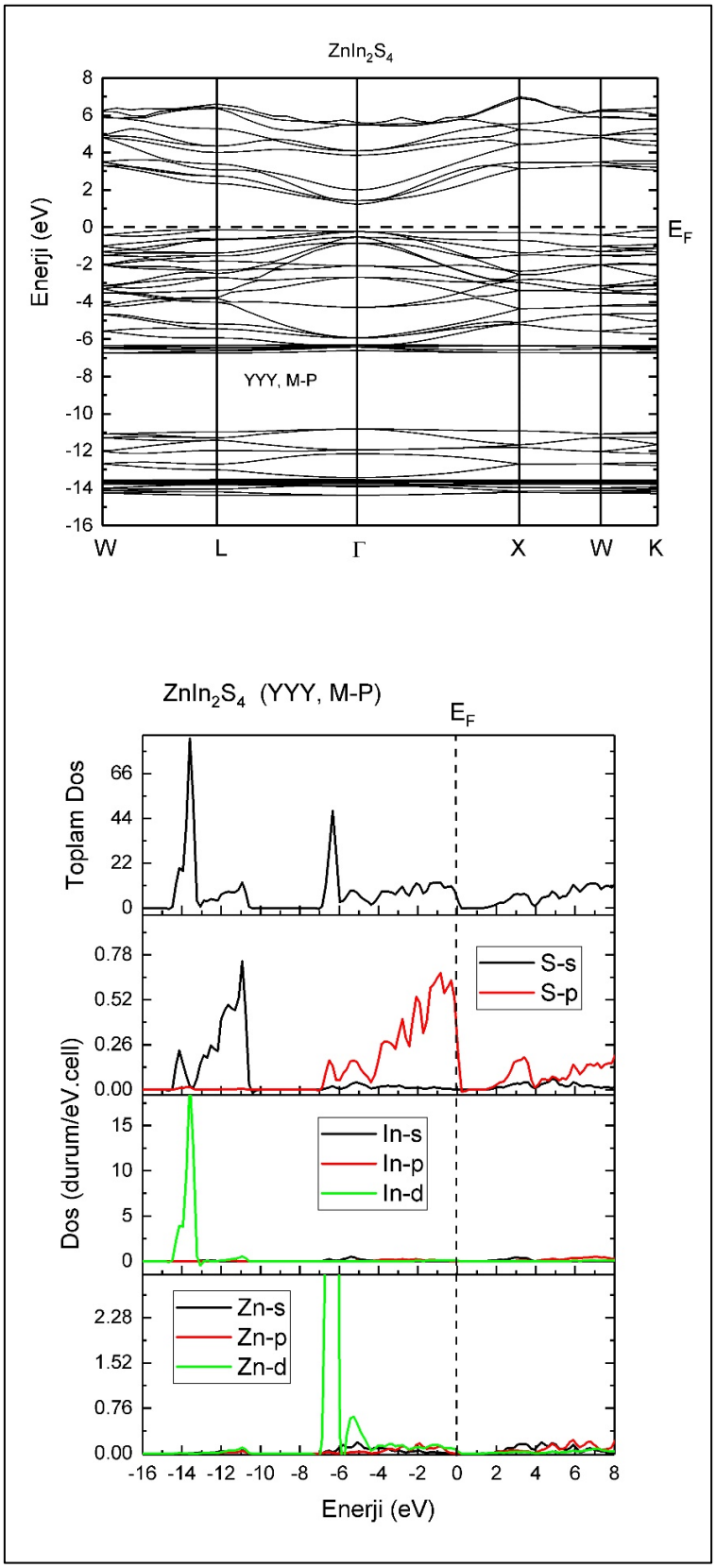
Çizelge 4.12. $ZnIn_2S_4$ bileşiğinin eV cinsinden hesaplanan bant aralık değerleri,

| | $ZnIn_2S_4$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Bu Çalışma | | | | Diğer | |
| | GGY | | YYY | | | |
| | M-P | L-T | M-P | L-T | | |
| K-Γ | 1,19 | 1,18 | 1,39 | 1,36 | 1,836 | [100] |
| L-Γ | 1,17 | 1,16 | 1,38 | 1,35 | | |
| Γ-Γ | 1,25 | 1,22 | 1,47 | 1,43 | | |
| L-L | 2,51 | 2,50 | 2,49 | 2,48 | | |
| X-X | 3,30 | 3,31 | 3,42 | 3,38 | | |
| K-K | 3,19 | 3,17 | 3,23 | 3,22 | | |
| W-W | 3,53 | 3,55 | 3,67 | 3,70 | | |
| Γ-X | 3,25 | 3,26 | 3,39 | 3,40 | | |

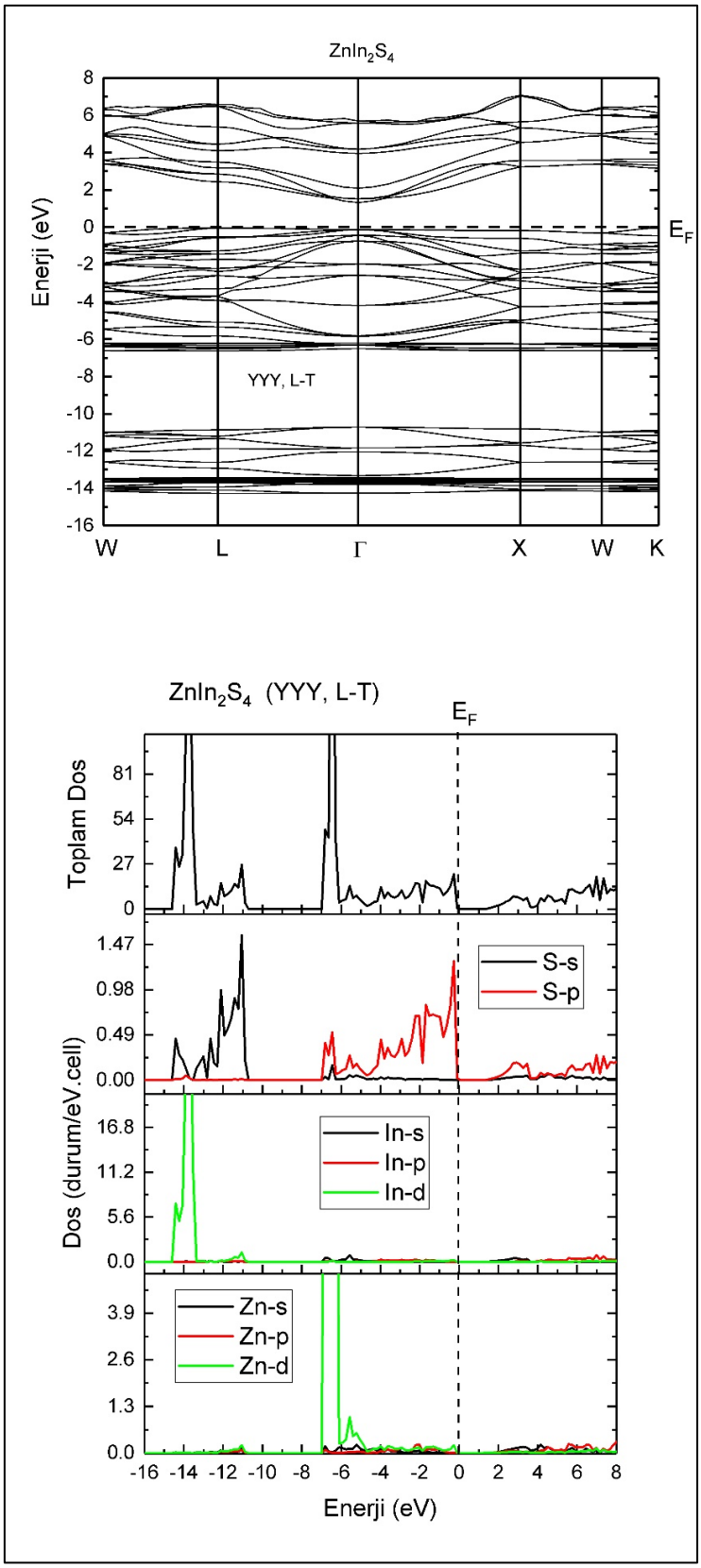
-16 eV ile 8 eV aralığında $ZnIn_2S_4$ bileşiği için toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri, elektronik katkının analizi için elektronik band yapı grafiklerinin altında çizdirildi. İki yaklaşım ve iki yöntemden elde edilen toplam dört adet durum yoğunluğu grafiği (Şekil 4.16-19) benzer davranış sergilediklerinden tüm şekillerde, Fermi seviyesinin altındaki alanları iki kısım olarak inceleyebiliriz. Birinci kısımda; -6 eV ile 0 eV arasında yer alan değerlik bantlarının oluşturduğu geniş tepe; S-p, In-s ve Zn-d orbitallerine ait elektronların enerjilerinden gelen katkılar tarafından oluşturulmaktadır. Özellikle -6 eV civarındaki keskin tepe, Zn-d elektronlarının enerjilerinden gelmektedir. -10 eV ile -16 eV arasında yer alan ikinci kısımda iki farklı tepe vardır. -13.5 eV civarındaki keskin tepeyi In-d ve -10 eV ile -12 eV arasındaki geniş tepe S-s, In-d ve Zn-p orbitallerinde bulunan elektronların enerjileri oluşturmaktadır. 0 eV ile 10 eV arasındaki (Fermi seviyesinin üstü) iletim bantlarına katkıyı Zn-s, Zn-p, In-s ve S-p orbitallerinin sağladığı görülmektedir.



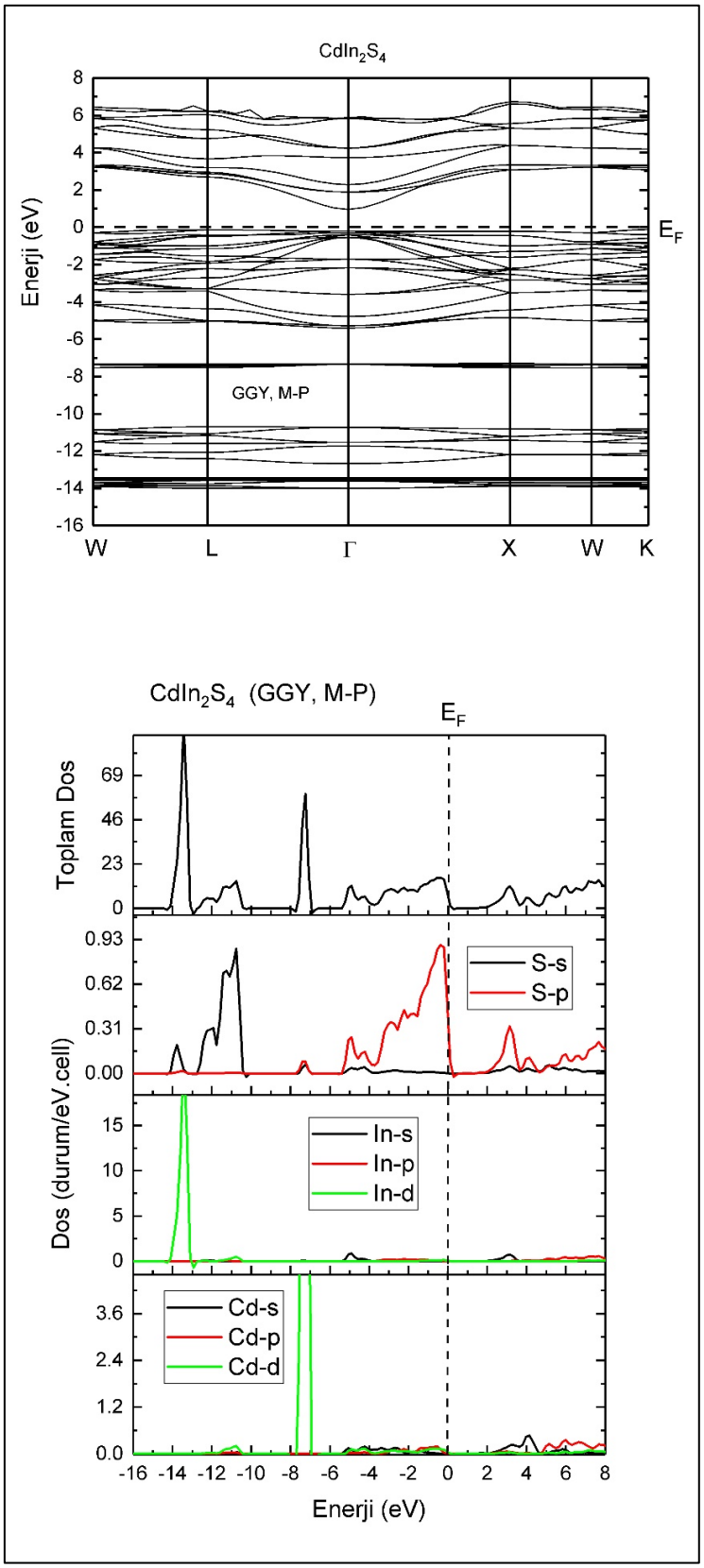

Şekil 4.17. GGY ve L-T ile hesaplanan $ZnIn_2S_4$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri




Şekil 4.18. YYY ve M-P ile hesaplanan $ZnIn_2S_4$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri




Şekil 4.19. YYY ve L-T ile hesaplanan $ZnIn_2S_4$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri

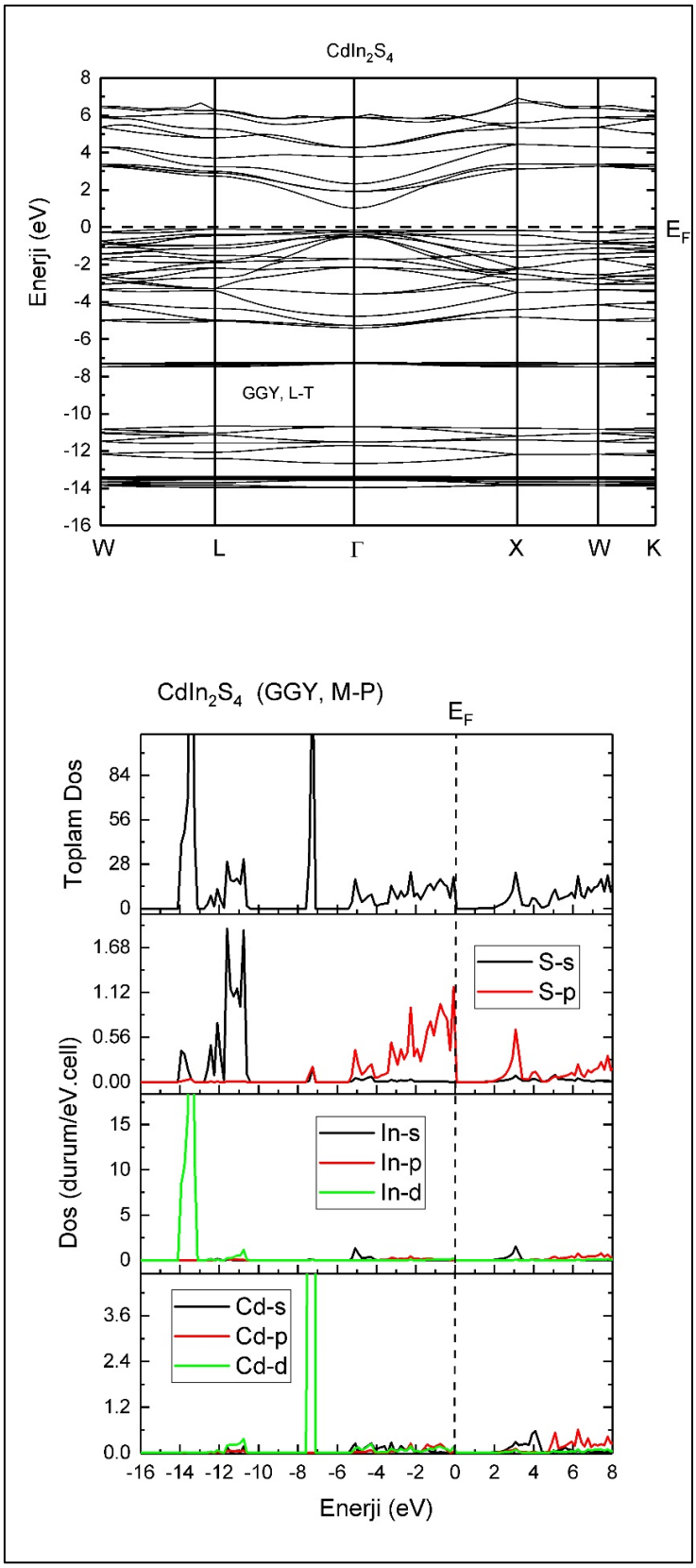



Şekil 4.20. GGY ve M-P ile hesaplanan $CdIn_2S_4$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri

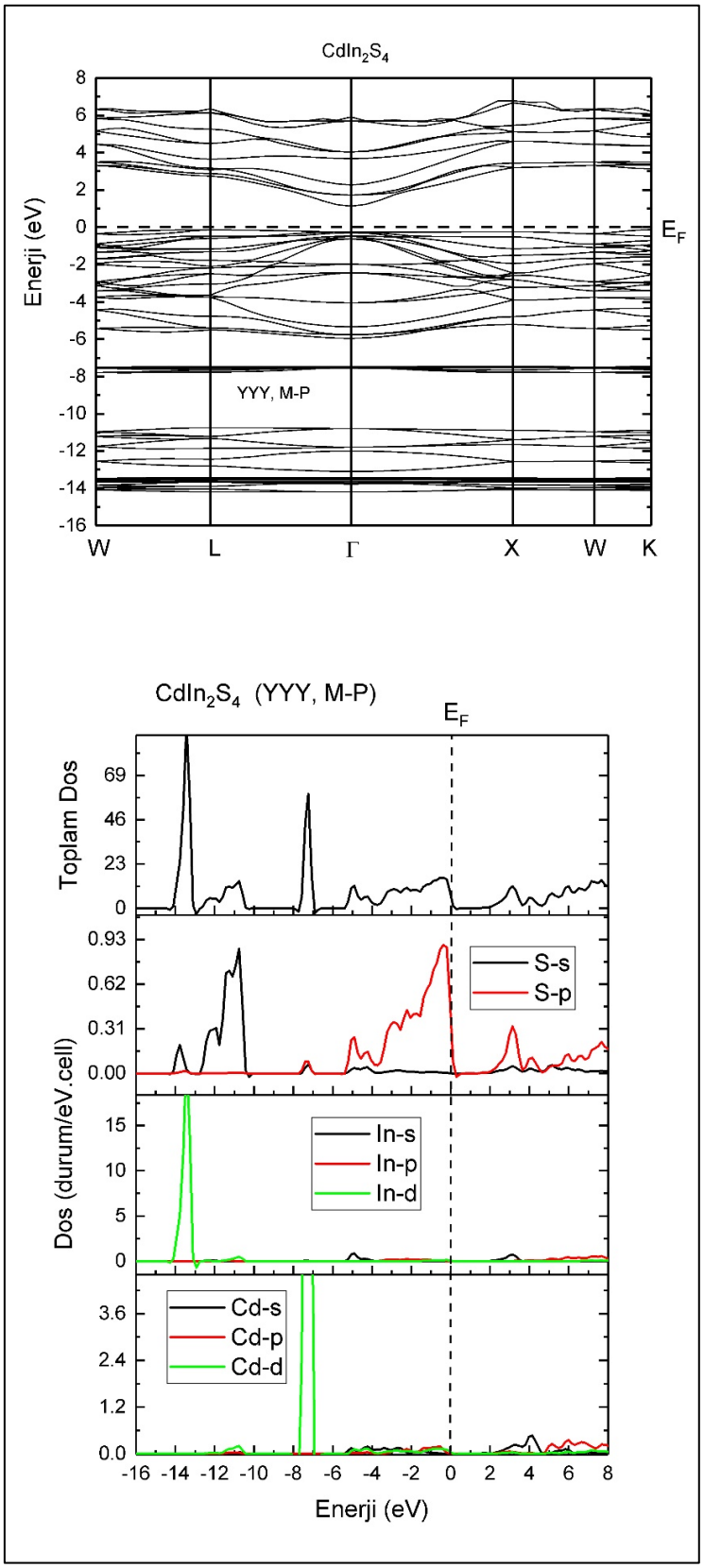
Şekil 4.20, Şekil 4.21, Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de sırasıyla $CdIn_2S_4$ bileşiğinin; GGY ile M-P, GGY ile L-T, YYY ile M-P ve YYY ile L-T, yaklaşım ile yöntemleri kullanılarak elde edilen elektronik band yapı grafikleri ile toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri çizdirildi. $CdIn_2S_4$ için verilen elektronik bant yapısı grafiklerine göre, iletkenlik bantlarının en düşük enerjili noktası ile değerlik bandlarının en yüksek enerjili noktasının K-Γ simetri eksenleri boyuncadır. Bu grafiklere göre $CdIn_2S_4$ bileşiği dolaylı bant aralığına sahip bir yarıiletkendir. Çizelge 4.13'de BBB'deki temel simetri yönleri için elde edilen elektronik enerji bant aralıkları literatürdeki [78] teorik sonuçla birlikte verildi. Bu çizelgeye göre verilen en düşük bant aralığı değerleri (K 'dan Γ 'ya ) GGY, L-T ve M-P için sırasıyla 1,08 eV ve 1,09 eV iken; YYY, L-T için 1,26 eV ve YYY, M-P için 1,25 eV 'dur. K 'den Γ 'ya YYY bant aralık değerleri, GGY bant aralık değerleri göre daha yüksektir. Her iki yaklaşım ve yöntem için; X-X, L-L, W-W ve K-K simetrilerinde hesaplanan doğrudan bant aralıkları 1,16 eV ile 3,65 eV arasında, K-Γ, L-Γ ve Γ-X simetrilerinde dolaylı bant aralıkları ise1,08 eV ile 3,45 eV arasında bulundu.

Çizelge 4.13. $CdIn_2S_4$ bileşiğinin eV cinsinden hesaplanan bant aralık değerleri,

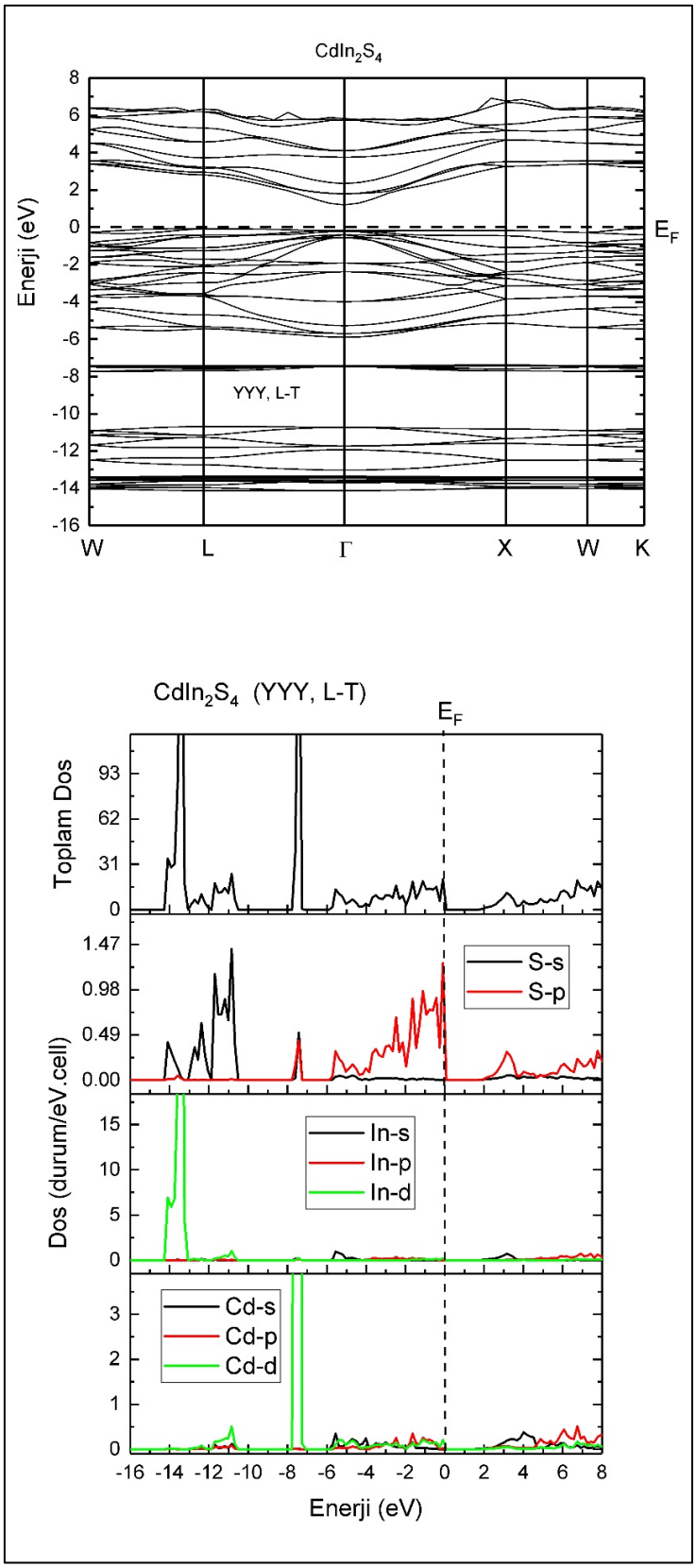
| | $CdIn_2S_4$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Bu Çalışma | | | | Diğer | |
| | GGY | | YYY | | | |
| | M-P | L-T | M-P | L-T | | |
| K-Γ | 1,09 | 1,08 | 1,25 | 1,26 | 1,07 | [78] |
| L-Γ | 1,10 | 1,10 | 1,28 | 1,29 | | |
| Γ-Γ | 1,16 | 1,16 | 1,40 | 1,37 | 1,12 | [78] |
| L-L | 2,84 | 2,82 | 2,89 | 2,88 | | |
| X-X | 3,25 | 3,23 | 3,43 | 3,43 | 3,22 | |
| K-K | 3,18 | 3,14 | 3,25 | 3,28 | | |
| W-W | 3,52 | 3,51 | 3,64 | 3,65 | | |
| Γ-X | 3,28 | 3,31 | 3,45 | 3,42 | | |




Şekil 4.21. GGY ve L-T ile hesaplanan $CdIn_2S_4$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri




Şekil 4.22. YYY ve M-P ile hesaplanan $CdIn_2S_4$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri




Şekil 4.23. YYY ve L-T ile hesaplanan $CdIn_2S_4$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri

-16 eV ile 8 eV aralığında $CdIn_2S_4$ bileşiği için toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri, elektronik katkının analizi için elektronik band yapı grafiklerinin altında çizdirildi. İki yaklaşım ve iki yöntemden elde edilen toplam dört adet durum yoğunluğu grafiği (Şekil 4.20-23) benzer davranış sergilemektedir. Bu sebeble tüm şekillerde, Fermi seviyesinin altındaki alanları iki kısıma ayırarak inceledik. Birinci kısımda; -8 eV ile 0 eV arasında yer alan değerlik bantlarının oluşturduğu geniş tepe; S-p, In-s ve Cd-d orbitallerine ait elektronların enerjilerinden gelen katkılar tarafından oluşturulmaktadır. Özellikle -7.5 eV civarındaki keskin tepe, Cd-d elektronlarının enerjilerinden gelmektedir. -10 eV ile -16 eV arasında yer alan ikinci kısımda iki farklı tepe vardır. -13.2 eV civarındaki keskin tepeyi In-d ve -10 eV ile -12 eV arasındaki geniş tepe S-s ve Cd-p orbitallerinde bulunan elektronların enerjileri oluşturmaktadır. 0 eV ile 10 eV arasındaki (Fermi seviyesinin üstü) iletim bantlarına katkıyı Cd-s, Cd-p, In-s ve S-p orbitallerinin sağladığı görülmektedir.

# 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tezde, yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) kullanılarak $XIn_2S_4$ (X=Mg, Zn, Cd) spinel bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, fonon, termodinamik ve optik, özellikleri GGY ile YYY yaklaşımları ve M-P ile L-T yöntemleri ile araştırıldı.

Kullanılan yöntem ve yaklaşımlardan hesaplanan örgü sabitleri ($a_0$), içyapı sabitleri ($u$), Bulk modülleri ($B$) birbirleri arasında ve literatürdeki diğer çalışmalarla kıyaslandı. Hesaplanan içyapı sabiti ($u$) değerleri; 0,2403 ile 0,2571 arasında değişiklik gösterdi. GGY ile YYY yöntemi hesaplanan $a_0$ değerleri için karşılaştırıldığında; GGY > YYY olurken, $B$ değerleri için karşılaştırıldığında ise YYY > GGY olduğu görüldü.

0 eV ile 30 eV aralığındaki foton enerjisine bağlı dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımları, kırılma indisi, sönüm katsayısı ve yansıtıcılık değerleri bulundu ve yorumlandı. Çalışılan bileşiklerin sıfır frekans değerinde hesaplanan kırılma indisi, statik dielektrik sabiti değerleri literatürdeki çalışmalarla karşılaştırıldı ve 5 eV ile 15 eV enerji aralığında yansıtıcılığa sahip olduğu bulundu.

Hesaplanan elastik özellikler literatürde bulunan teorik çalışmalarla uyumlu bulundu. Bu tezde kullanılan bütün yaklaşım ve yöntemler ile hesaplanan elastik sabitlerinden ($C_{11}$, $C_{12}$ ve $C_{44}$) bu bileşiklerin mekanik olarak *kararlı*, bir yapıya sahip olduklarını doğruladı. $B/G$ oranlarından çalışılan bileşiklein *sünek* karakterli bir yapıya sahip olduğu bulundu. Ayrıca elastik anizotropi faktörü ($A$) değerinden *anizotropik* ve Poisson oranlarının ($\sigma$) değerlerinden *iyonik* karakter sergiledikleri belirlendi. Isı sığalarının değerleri, yüksek sıcaklıklarda Dulong-Petit limitine yaklaştığı görüldü.

Hesaplanan fonon frekanslarının pozif bulunması tüm bileşiklerin dinamik olarak kararlı olduğunu doğruladı. Optik fonon frekanslarının inaktif modları, infrared aktif modları ve raman aktif (R) modların sayısal değerleri çizelgede raporlandı.

Elektronik bant yapı grafikleri ile toplam ve kısmi durum yoğunluğu grafiklerinden bileşiklerin yarıiletken davranış gösterdiği anlaşıldı. Çizdirilen grafiklerden ve hesaplanan bant aralık değerlerinden $MgIn_2S_4$ bileşiğinin doğrudan, $ZnIn_2S_4$ ile $CdIn_2S_4$ bileşiklerinin

ise dolaylı bant aralığına sahip oldukları bulundu. Çizelgede verilen bant aralığı değerleri literatürdeki sonuçlarla kıyaslandı.

Bu tez çalışmasından edilen sonuçlar; *International Gobeklitepe Applied Sciences Congress – II (May 6-8, 2021,*'de sözlü bildiri olarak sunuldu ve özet kitapçığında basıldı [103].

# KAYNAKLAR


1. Küpeli, A.Ö. (2005). *Güneş pilleri ve verimleri*. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

2. Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., Wageh, S. and Al-Ghamdi, A. A. (2017). Heterojunction photocatalysts. *Advanced Materials*, 29(20), 1601694.

3. Cao, S., Low, J., Yu, J. and Jaroniec, M. (2015). Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride. *Advanced Materials*, 27(13), 2150-2176.

4. Yadav, G. and d Ahmaruzzaman, M. (2022). ZnIn2S4 and ZnIn2S4 based advanced hybrid materials: structure, morphology and applications in environment and energy. *Inorganic Chemistry Communications*, 2(3), 109288.

5. Santamaría-Pérez, D., Amboage, M., Manjón, F. J., Errandonea, D., Muñoz, A., Rodríguez-Hernández, P. and Tiginyanu, I. M. (2012). Crystal chemistry of CdIn2S4, MgIn2S4, and MnIn2S4 thiospinels under high pressure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(26), 14078-14087.

6. Marinelli, M., Baroni, S. and Meloni, F. (1988). Structural and electronic properties of spinel semiconductors: An ab initio pseudopotential study of MgIn 2 S 4. *Physical Review B*, 38(12), 8258.

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

8. Krasnenko, V. and Brik, M. G. (2014). First-principles calculations of the electronic, optical and elastic properties of CdIn2S4 thiospinel at ambient and elevated pressure. *Materials Research Express*, 1(3), 015905.

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

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

11. Tablero, C. (2013). Electronic properties of doped magnesium thioindate ternary spinel in the normal and in the inverse structure. *Journal of Applied Physics*, 114(3), 033713.

12. Fermi, E. (1927). A statistical method for the determination of some atomic property. Endiconti. *Atti dell Accademia Nazionale dei Lincei*, 6, 602.

13. Fermi, E. (1927). Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. *Rendiconti Accademia Nazionale dei Lincei*, 6(602-607), 32.

14. Kohn, W. and Vashishta, P. (1983). *Theory of The Inhomogeneous Electron Gas*, In General density functional theory. Berlin: Springer, 79-147.

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

16. Vanhoof, V. (2006). *Density functional theory studies for transition metals: small (Fe, Co)-clusters in fcc Ag, and the spin density wave in bcc Chromium*. Doctoral Thesis, Katholieke Universiteit Department Natuurkunde en Sterrenkunde, Leuven.

17. A-Pabst, W. and Gregorová, E. (2007). *Effective thermal and thermoelastic properties of alumina, zirconia and alumina-zirconia composite ceramics* (1st edition). New York: Nova Science, 77-138.

18. Born, M. and Oppenheımer, R. (1927). *Annalem der Physik*. Leipzig: Teubner Verlag 84.

19. Vanhoof, V. (2006). *Density functional theory studies for transition metals: small (Fe, Co)-clusters in fcc Ag, and the spin density wave in bcc Chromium*. Doctoral Thesis, Katholieke Universiteit Department Natuurkunde en Sterrenkunde, Leuven.

20. Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D. (1976). *Solid state physics* (1st edition), New York: Holt Saunders Internat, 26-32.

21. Szabo, A. and Ostlund, N. S. (2012). *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory* (1st edition). Chelmsford: Courier Corporation, 142-152.

22. Massidda, S., Posternak, M. and Baldereschi, A. (1993). Hartree-Fock LAPW approach to the electronic properties of periodic systems. *Physical Review B*, 48(8), 5058.

23. Fermi, E. (1927). A statistical method for the determination of some atomic property. Endiconti. *Atti dell Accademia Nazionale dei Lincei*, 6, 602.

24. Fermi, E. (1927). A statistical method for determining some properties of the atom. *Rendiconti Accademia*, 6, 602-7.

25. Slater, J. C. (1930). Note on Hartree's method. *Physical Review, 35*(2), 210.

26. A-Pabst, W. and Gregorová, E. (2007). *Effective thermal and thermoelastic properties of alumina, zirconia and alumina-zirconia composite ceramics* (1st edition). New York: Nova Science, 77-138.

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

28. Görling, A. (1999). Density-functional theory beyond the Hohenberg-Kohn theorem. *Physical Review A*, 59(5), 3359.

29. Nazlı S. (2016). *Kübik yapıdaki Os2YPb (Y=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) heusler bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5-39

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

31. Martin, R. M. (2020). *Electronic structure: basic theory and practical methods* (1st edition). Cambridge: Cambridge University Press, 85-92.

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

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

34. Hedin, L. and Lundqvist, B. I. (1971). Explicit local exchange-correlation potentials. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 4(14), 2064.

35. Hedin, L. and Lundqvist, S. (1972). On local density schemes. *Le Journal de Physique Colloques*, 33(C3), C3-73.

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

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

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

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

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

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

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

43. Chengteh, L., Weitao, Y. and Robert, G. P. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2), 785-789.

44. Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865.

45. Giannozzi, P., De Gironcoli, S., Pavone, P. and Baroni, S. (1991). Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Physical Review B*, 43(9), 7231.

46. Gonze, X., Allan, D. C. and Teter, M. P. (1992). Dielectric tensor, effective charges, and phonons in α-quartz by variational density-functional perturbation theory. *Physical Review Letters*, 68(24), 3603.

47. Becke, A. D. (1992). Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. *The Journal of Chemical Physics*, 96(3), 2155-2160.

48. Sprik, M., Hutter, J. and Parrinello, M. (1996). Ab initio molecular dynamics simulation of liquid water: Comparison of three gradient-corrected density functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 105(3), 1142-1152.

49. Cohen, M. L. and Heine, V. (1970). Solid state physics (1st edition). In *The fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent application.* New York: Academic Press, 34-248.

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

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

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

53. Sütlü, A. (2008). *BeO'nun çinko sülfür ve würtzite fazlarının yapısal, elektronik ve titreşim özelliklerinin incelenmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

54. Casado, P. G. and Rasines, I. (1984). The series of spinels Co3− sAlSO4 (0< s< 2): study of Co2AlO4. *Journal of Solid State Chemistry*, 52(2), 187-190.

55. Garcia, L. (2002). A. Beltrá n, J. André s, R. Franco, JM Recio. Phys. Rev. B, 66, 224114.Ruiz-Fuertes, J., Errandonea, D., Manjón, F. J., Martínez-García, D., Segura, A., Ursaki, V. V. and Tiginyanu, I. M. (2008). High-pressure effects on the optical-absorption edge of Cd In 2 S 4, Mg In 2 S 4, and Mn In 2 S 4 thiospinels. *Journal of Applied Physics*, 103(6), 063710.

56. Ruiz-Fuertes, J., Errandonea, D., Manjón, F. J., Martínez-García, D., Segura, A., Ursaki, V. V. and Tiginyanu, I. M. (2008). High-pressure effects on the optical-absorption edge of Cd In 2 S 4, Mg In 2 S 4, and Mn In 2 S 4 thiospinels. *Journal of Applied Physics*, 103(6), 063710.

57. Lappe, F., Niggli, A., Nitsche, R. and White, J. G. (1962). The crystal structure of In2ZnS4. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 117(1-6), 146-152.

58. Wang, J., Yip, S., Phillpot, S. R. and Wolf, D. (1993). Crystal instabilities at finite strain. *Physical Review Letters*, 71(25), 4182.

59. Majid, F., Ata, S., ul Attique, H. M., Ali, A., Haq, B. U. and Laref, A. (2019). First-principle simulations of XIn2S4 (X= Zn, Cd) thiospinels for energy harvesting devices. *Chemical Physics Letters*, 723, 44-50.

60. Kushwaha, A. K., Khenata, R. and Bin Omran, S. (2016). Vibrational, mechanical and thermodynamical properties of indium thiospinels M In2S4 (M= Cd, Zn and Mg). *International Journal of Modern Physics B*, 30(6), 1650018.

61. Durlu, T. N. (1992). *Katıhal fiziğine giriş (3. Baskı).* Ankara: Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 1-65.

62. Sholl, D. S. and Steckel, J. A. (2011). *Density functional theory: a practical introduction* (1st edition). New York: John Wiley & Sons, 26-42.

63. Kittel, C. (2005). *Introduction to solid state physics* (1st edition), New York: John Wiley& Sons, 62-75.

64. İnternet: Materials Design Kullanım Kılavuzu. (2012). MedeA Manual v2.10, 3-298. Web: https://www.materialsdesign.com/medea-software, Son Erişim Tarihi: 03/01/2023.

65. Kresse, G. and Hafner, J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47(1), 558.

66. Zhang, G. M. and Hewson, A. C. (1996). Non-Fermi-liquid theory of a compactified Anderson single-impurity model. *Physical Review B*, 54(2), 1169.

67. Le Page, Y. and Saxe, P. (2002). Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress. *Physical Review B*, 65(10), 104104.

68. Parlinski, K., Li, Z. Q. and Kawazoe, Y. (1997). First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO 2. *Physical Review Letters*, 78(21), 4063.

69. Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1), 15-50.

70. Kresse, G. and Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3), 1758.

71. Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16), 11169.

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

73. Methfessel, M. P. A. T. and Paxton, A. T. (1989). High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, 40(6), 3616.

74. Şimşek, Ş. (2008). *AgNbO3 ve AgTaO3 kristallerinin elektronik band yapısı ve optik özelliklerinin incelenmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

75. Lucarini, V., Saarinen, J. J., Peiponen, K. E. and Vartiainen, E. M. (2005). *Kramers-Kronig relations in optical materials research* (1st edition). Berlin: Springer Science & Business Media, 32-45.

76. Chate, P. A., Hake, S. L., Sathe, D. J., Hankare, P. P. and Bhuse, V. M. (2014). Studies on hexagonal cadmium selenide thin film deposited by chemical route using ascorbic acid. *Journal of Materials Science,* 25(2), 811-816.

77. Mahmood, Q., Rashid, M., Noor, N. A., Ashiq, M. G. B., Ramay, S. M. and Mahmood, A. (2019). Opto-electronic and thermoelectric properties of MgIn2X4 (X= S, Se) spinels via ab-initio calculations. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 88, 168-173.

78. Semari, F., Khenata, R., Rabah, M., Bouhemadou, A., Omran, S. B., Reshak, A. H. and Rached, D. (2010). Full potential study of the elastic, electronic, and optical properties of spinels MgIn2S4 and CdIn2S4 under pressure effect. *Journal of Solid State Chemistry,* 183(12), 2818-2825.

79. Yousaf, M., Dalhatu, S. A., Murtaza, G., Khenata, R., Sajjad, M., Musa, A. and Saeed, M. A. (2015). Optoelectronic properties of XIn2S4 (X= Cd, Mg) thiospinels through highly accurate all-electron FP-LAPW method coupled with modified approximations. *Journal of Alloys and Compounds*, 625, 182-187.

80. Roknuzzaman, M. and Islam, A. K. M. A. (2013). Ab Initio Investigation of Nitride in Comparison with Carbide Phase of Superconducting InX (X= C, N). *International Scholarly Research Notices*, 1(3), 2013.

81. Madelung, O., Rossler, U. and Schulz, M. (2000). *Cadmium thioindate (CDIN2S4) electronic properties, ternary compounds, organic semiconductors* (1st edition). Berlin: Springer, 26-32.

82. Sirimanne, P. M., Sonoyama, N. and Sakata, T. (2000). Semiconductor sensitization by microcrystals of MgIn2S4 on wide bandgap MgIn2O4. *Journal of Solid State Chemistry*, 154(2), 476-482.

83. Kittel, C. (1971). *Introduction to solid state theory (8st edition).* New York: John & Wiley Sons, 145-200.

84. Yousaf, M., Saeed, M. A., Isa, A. R. M., Aliabad, H. R. and Sahar, M. R. (2013). An insight into the structural, electronic and transport characteristics of XIn2S4 (X= Zn, Hg) thiospinels using a highly accurate all-electron FP-LAPW+ Lo method. *Chinese Physics Letters*, 30(7), 077402.

85. Chaudhry, A. R., Haq, B. U., AlFaify, S., Shaari, A. and Laref, A. (2021). Computational investigation of electronic and optical properties of spinal sulfides Sc2XS4 (X= Zn, Mg and Be) for photovoltaic and solar cell applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 121, 105435.

86. Lee, S. J., Kim, J. E. and Park, H. Y. (2003). Optical absorption of Co2+ in MgIn2S4, CdIn2S4, and HgIn2S4 spinel crystals. *Journal of Materials Research*, 18(3), 733-736.

87. Zanib, M., Noor, N. A., Iqbal, M. A., Mahmood, I., Mahmood, A., Ramay, S. M. and Uzzaman, T. (2020). Density functional theory study of electronic, optical and transport properties of magnesium based MgY2Z4 (Z= S and Se) spinels. *Current Applied Physics*, 20(10), 1097-1102.

88. Bouhemadou, A., Haddadi, K., Khenata, R., Rached, D. and Bin-Omran, S. (2012). Structural, elastic and thermodynamic properties under pressure and temperature effects of MgIn2S4 and CdIn2S4. *Physica B: Condensed Matter*, 407(12), 2295-2300.

89. Belarouci, S., Ouahrani, T., Benabdallah, N., Morales-García, Á. and Franco, R. (2018). Quantum-mechanical simulations of pressure effects on MgIn2S4 polymorphs. *Phase Transitions*, 91(7), 759-771.

90. Yousaf, M., Inam, F., Khenata, R., Murtaza, G., Isa, A. R. M. and Saeed, M. A. (2014). Prediction study of structural, electronic and optical properties of XIn2S4 (X= Hg, Zn) thiospinels under pressure effect. *Journal of Alloys And Compounds*, 589, 353-363.

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

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

93. Voigt, W. (1928). *Lehrbuch der Kristallphysik* (1st edition). Leipzig: Teubner Verlag, 102-145.

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

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

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

97. Keeler, G., Rollins, R., Spicklemire, S., Syphers, D., McKay, S. R. and Christian, W. (1996). Solid state physics simulations. *Computers in Physics*, 10(3), 260-260.

98. Alzahrani, J., Al-Qaisi, S., Mahmood, Q. and Ghrib, T. (2021). First principle study of structural, electronic, and optical properties of XIn2S4 (X= Zn, Cd, Hg). *Journal of Materials and Physical Sciences*, 2(2), 69-77.

99. Luo, R. B., Liu, Q. J., Fan, D. H. and Liu, Z. T. (2022). First-principles calculations to investigate structural, electronic and optical properties of two-dimensional ZnIn2S4. *Applied Surface Science*, 605, 154739.

100. Ding, K., Li, Y., Chen, B. and Zhang, Y. (2014). Original investigation of a novel photocatalyst driven by visible light: ZnIn2S4. *Journal of the Physical Society of Japan*, 83(7), 074301.

101. Born, M. and Huang, K. (1954). *Dynamical theory of crystal lattice* (1st edition). London: Clarendon Press, 140-153.

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

103. Kızılırmak, Z. and Uğur, Ş. (2021). *Structural, elastic, electronic and phonon properties of $XIn_2S_4$ (X = Mg, Zn, Cd) spinel compounds via first-principles calculations*. Paper presented at the International Gobeklitepe Applied Sciences Congress – II, Harran University, Sanliurfa, 82-95.



*Gazili olmak ayrıcalıktır*