

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**Hg KALKOJENİT MALZEMELERİN YOĞUNLUK
FONKSİYONEL TEORİSİNE DAYALI *ab-initio* YÖNTEMİ İLE
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

DOKTORA TEZİ

ISMAHAN DÜZ

DENİZLİ, ŞUBAT - 2018

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI



Hg KALKOJENİT MALZEMELERİN YOĞUNLUK
FONKSİYONEL TEORİSİNE DAYALI *ab-initio* YÖNTEMİ İLE
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

DOKTORA TEZİ

ISMAHAN DÜZ

DENİZLİ, ŞUBAT - 2018

KABUL VE ONAY SAYFASI

Ismahan DÜZ tarafından hazırlanan “**Hg Kalkojenit Malzemelerin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine Dayalı ab-initio Yöntemi ile Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 26.02.2018 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Veysel KUZUCU

Üye
Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Üye
Prof. Dr. Koray YILMAZ

Üye
Prof. Dr. Seyfettin ÇAKMAK

Üye
Prof. Dr. Ekrem ARTUÇ

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07.03.2018.. tarih ve 10111..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2014FBE062 nolu proje ve TÜBİTAK-BİDEB tarafından 2211-A Genel Yurt İçi Doktora Burs Programı ile desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.



Ismahan DÜZ

ÖZET

**Hg KALKOJENİT MALZEMELERİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL
TEORİSİNE DAYALI *ab-initio* YÖNTEMİ İLE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ
DOKTORA TEZİ
ISMAHAN DÜZ
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: Prof. Dr. VEYSEL KUZUCU)

**(İKİNCİ DANIŞMAN: Prof. Dr. SEVGİ ÖZDEMİR KART)
DENİZLİ, ŞUBAT - 2018**

Bu çalışmada; Hg kalkojenit malzemelerinin basınca bağlı olarak değişen fazlarının Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine dayalı *ab-initio* toplam enerji hesaplamaları yapılmıştır. Elektron-iyon etkileşimi; izdüşümsel birleştirilmiş dalga potansiyelleri ile birlikte Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı kullanılarak tanımlanmıştır. Durum denklem parametreleri ve faz geçiş yolları; sırasıyla enerjinin hacme göre değişiminden ve entalpi basınç ilişkisinden elde edilmiştir. Elastik sabitleri ise deformasyon matrisinin uygulandığı sistemde toplam enerjinin deformasyon parametresine bağlı değişiminden bulunmuştur. Toplam enerji hesaplamalarından Hg kalkojenit malzemelerine ait fazların yapısal özelliklerinin mevcut deneysel ve diğer teorik çalışmalarla uyumlu olduğu tespit edilmiştir. HgSe ve HgTe malzemelerinde faz geçiş sırasının B3→B9→B1→B33→B2 şeklinde olduğu belirlenmesine rağmen HgS malzemesinde ise B3→B9→B1→B33→*Pmnm*→B2 biçiminde olduğu tespit edilmiştir. HgSe, HgTe ve HgS malzemelerinin 0 GPa basınçta elastik sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen elastik sabiti sonuçlarının mevcut deneysel ve teorik çalışmalarla kıyaslanabilecek düzeyde olduğu bulunmuştur. Ayrıca HgSe malzemesinin tüm fazlarının elastik sabitlerinin basınca bağlılığı araştırılmıştır. HgSe polimorfunun; bulk modülü, kesme modülü, Young modülü ve Poisson oranı gibi izotropik mekanik özellikleri ve Debye sıcaklığı gibi termodinamik özellikleri incelenmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Hg Kalkojenitler, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Elastik Sabitleri, İzotropik Mekanik Özellikler, Debye Sıcaklığı.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF Hg CHALCOGENIDE MATERIALS BY *ab-initio* METHOD BASED ON DENSITY FUNCTIONAL THEORY

PH.D THESIS
ISMAHAN DÜZ

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
PHYSICS

(SUPERVISOR: PROF. DR. VEYSEL KUZUCU)
(SECOND SUPERVISOR: PROF. DR. SEVGI OZDEMIR KART)

DENİZLİ, FEBRUARY 2018

In this study, *ab-initio* total energy calculations based on Density Functional Theory are performed for the pressure induced phases of Hg chalcogenide materials. Electron-ion interaction is defined by using the Generalized Gradient Approximation with the projector augmented wave potentials. The equation of state parameters and the phase transition paths are obtained from the energy-volume and enthalpy versus pressure relations, respectively. Elastic constants are obtained from total energy-deformation parameter landscape in the system to which the deformation matrix is applied. It has been determined from the total energy calculations that the structural properties of the phases of Hg chalcogenide materials are compatible with the existing experimental and other theoretical studies. It is reported that the phase transition sequence of HgSe and HgTe materials is $B3 \rightarrow B9 \rightarrow B1 \rightarrow B33 \rightarrow B2$, but for HgS material, it is $B3 \rightarrow B9 \rightarrow B1 \rightarrow B33 \rightarrow Pmmn \rightarrow B2$. Elastic constants of HgSe, HgTe and HgS materials are calculated at 0 GPa. It is found that the results of elastic constant obtained are comparable to those of the available experimental and theoretical studies. Furthermore, the pressure dependence of the elastic constants are investigated for the HgSe chalcogenide in all pressure induced phases. The isotropic mechanical properties of the HgSe polymorph such as bulk modulus, shear modulus, Young's modulus and Poisson's ratio, and the thermodynamic properties such as Debye temperature are investigated.

KEYWORDS: Hg Chalcogenides, Density Functional Theory, Elastic Constants, Isotropic Mechanical Properties, Debye Temperature.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|---|-----|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT | ii |
| İÇİNDEKİLER | iii |
| ŞEKİL LİSTESİ | v |
| TABLO LİSTESİ | vii |
| SEMBOL LİSTESİ | ix |
| ÖNSÖZ..... | x |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. TEMEL BİLGİLER..... | 8 |
| 2.1 Hg Kalkojenit Malzemelerde Oluşan Kristal Yapılar | 8 |
| 2.1.1 ZnS (B3) Yapı..... | 8 |
| 2.1.2 NaCl (B1) Yapı..... | 9 |
| 2.1.3 CsCl (B2) Yapı | 10 |
| 2.1.4 Cinnabar (B9) Yapı..... | 11 |
| 2.1.5 <i>Cmcm</i> (B33) Yapı | 12 |
| 2.1.6 <i>Pmnm</i> Yapı | 12 |
| 2.2 Hg Kalkojenit Malzemelerinin Basınca Bağlı Deneysel Özellikleri.. | 13 |
| 2.2.1 HgSe Malzemesinin Özellikleri..... | 13 |
| 2.2.2 HgTe Malzemesinin Özellikleri..... | 14 |
| 2.2.3 HgS Malzemesinin Özellikleri..... | 16 |
| 2.3 Faz Geçişleri..... | 17 |
| 2.4 Durum Denklemi | 18 |
| 2.4.1 Murnaghan Durum Denklemi | 19 |
| 2.4.2 Birch-Murnaghan Durum Denklemi..... | 19 |
| 2.4.3 Vinet Durum Denklemi | 22 |
| 2.4.4 Poirier-Tarantola Durum Denklemi..... | 23 |
| 2.5 Elastik Sabitleri | 24 |
| 3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ | 28 |
| 3.1 Çok Cisim Problemi | 28 |
| 3.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı..... | 30 |
| 3.3 Hartree-Fock Yaklaşımı | 31 |
| 3.4 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi | 35 |
| 3.4.1 Hohenberg-Kohn Teoremi | 37 |
| 3.4.2 Kohn-Sham Metodu..... | 38 |
| 3.4.3 Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyoneli | 41 |
| 3.4.3.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) ve Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı (LSDA) | 42 |
| 3.4.3.2 Gradyentle İlişkili Metotlar..... | 45 |
| 3.4.3.3 Yüksek Dereceden Gradyent ve Meta-GGA Metotları..... | 47 |
| 3.4.3.4 Hibrit veya Hiper-GGA Metotları..... | 49 |
| 3.4.4 Pseudopotansiyeller | 50 |
| 3.4.5 İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga Yöntemi..... | 53 |
| 4. YÖNTEM..... | 55 |
| 5. BULGULAR VE TARTIŞMA | 74 |
| 5.1 HgSe Kalkojenit Malzemesinin Yapısal Özellikleri | 74 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 5.2 | HgSe Kalkojenit Malzemesinde Faz Geçiş Davranışı..... | 79 |
| 5.3 | HgSe Kalkojenit Malzemesinin Mekanik Özellikleri | 82 |
| 5.4 | HgSe Kalkojenit Malzemesinin İzotropik Mekanik Özellikleri..... | 94 |
| 5.5 | HgTe Kalkojenit Malzemesinin Yapısal Özellikleri | 98 |
| 5.6 | HgTe Kalkojenit Malzemesinde Faz Geçiş Davranışı | 103 |
| 5.7 | HgTe Kalkojenit Malzemesinin Mekanik Özellikleri | 106 |
| 5.8 | HgS Kalkojenit Malzemesinin Yapısal Özellikleri | 113 |
| 5.9 | HgS Kalkojenit Malzemesinde Faz Geçiş Davranışı | 118 |
| 5.10 | HgS Kalkojenit Malzemesinin Mekanik Özellikleri | 120 |
| 6. | SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... | 128 |
| 7. | KAYNAKLAR..... | 132 |
| 8. | ÖZGEÇMİŞ..... | 144 |

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Şekil 1.1: Zaman ve uzunluğa göre simülasyon ölçeği..... | 2 |
| Şekil 2.1: ZnS yapısındaki HgSe'nin ilkel hücresi..... | 8 |
| Şekil 2.2: NaCl yapısındaki HgSe'nin ilkel hücresi..... | 9 |
| Şekil 2.3: CsCl yapısındaki HgSe'nin ilkel hücresi..... | 10 |
| Şekil 2.4: Cinnabar yapısındaki HgSe'nin ilkel hücresi..... | 11 |
| Şekil 2.5: <i>Cmcm</i> yapısındaki HgSe'nin ilkel hücresi..... | 12 |
| Şekil 2.6: <i>Pmmn</i> yapısındaki HgS'ün ilkel hücresi..... | 13 |
| Şekil 3.1: Kohn-Sham metodu için çözüm adımları (Nogueira ve diğ. 2003; LeSar 2013)..... | 40 |
| Şekil 3.2: Pseudo dalga fonksiyonu ve pseudopotansiyelin şematik gösterimi..... | 52 |
| Şekil 4.1: HgSe malzemesinin a) ZnS b) Cinnabar c) NaCl d) <i>Cmcm</i> e) CsCl yapıları için enerji kesme değerine (E_{kes}) göre toplam enerjinin değişimi..... | 57 |
| Şekil 4.2: HgTe malzemesinin a) ZnS b) Cinnabar c) NaCl d) <i>Cmcm</i> e) CsCl yapıları için enerji kesme değerine (E_{kes}) göre toplam enerjinin değişimi..... | 58 |
| Şekil 4.3: HgS malzemesinin a) ZnS b) Cinnabar c) NaCl d) <i>Cmcm</i> e) <i>Pmmn</i> f) CsCl yapıları için enerji kesme değerine (E_{kes}) göre toplam enerjinin değişimi..... | 59 |
| Şekil 4.4: HgSe malzemesinin a) ZnS b) Cinnabar c) NaCl d) <i>Cmcm</i> e) CsCl yapıları için k-nokta değerine göre toplam enerjinin değişimi..... | 60 |
| Şekil 4.5: HgTe malzemesinin a) ZnS b) Cinnabar c) NaCl d) <i>Cmcm</i> e) CsCl yapıları için k-nokta değerine göre toplam enerjinin değişimi..... | 61 |
| Şekil 4.6: HgS malzemesinin a) ZnS b) Cinnabar c) NaCl d) <i>Cmcm</i> e) <i>Pmmn</i> f) CsCl yapıları için k-nokta değerine göre toplam enerjinin değişimi..... | 62 |
| Şekil 5.1: ZnS (B3), cinnabar (B9), NaCl (B1), <i>Cmcm</i> (B33) ve CsCl (B2) fazları için HgSe'nin molekül başına toplam enerjisinin hacme göre değişimi..... | 75 |
| Şekil 5.2: HgSe polimorfunun basıncın fonksiyonu olarak entalpi eğrisi: (a) B3→B9, (b) B9→B1, (c) B1→B33 ve (d) B33→B2 faz geçişleri sırasıyla 1,92, 16,89, 32,49 ve 110,60 GPa basınçlarda gerçekleşmiştir..... | 80 |
| Şekil 5.3: Kübik ZnS yapısındaki HgSe'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi..... | 83 |
| Şekil 5.4: Trigonal cinnabar yapısındaki HgSe'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi..... | 84 |
| Şekil 5.5: Kübik NaCl yapısındaki HgSe'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi..... | 85 |
| Şekil 5.6: Ortorombik <i>Cmcm</i> yapısındaki HgSe'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi..... | 86 |
| Şekil 5.7: Kübik CsCl yapısındaki HgSe'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi..... | 87 |
| Şekil 5.8: (a) B3, (b) B9, (c) B1 ve (d) B33 fazlarındaki HgSe'nin basınca bağlı elastik sabitleri..... | 93 |
| Şekil 5.9: ZnS (B3), cinnabar (B9), NaCl (B1), <i>Cmcm</i> (B33) ve CsCl (B2) fazları için HgTe'nin toplam enerjisinin hacme göre değişimi..... | 98 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 5.10: HgTe polimorf yapısının basıncın fonksiyonu olarak entalpi eğrisi: (a) B3→B9, (b) B9→B1, (c) B1→B33 ve (d) B33→B2 faz geçişleri sırasıyla 2,35, 5,95, 14,29 ve 52,37 GPa basınçlarda gerçekleşmiştir..... | 104 |
| Şekil 5.11: Kübik ZnS yapısındaki HgTe'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi..... | 107 |
| Şekil 5.12: Trigonal cinnabar yapısındaki HgTe'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi..... | 108 |
| Şekil 5.13: Kübik NaCl yapısındaki HgTe'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi..... | 109 |
| Şekil 5.14: Ortorombik <i>Cmcm</i> yapısındaki HgTe'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi..... | 110 |
| Şekil 5.15: Kübik CsCl yapısındaki HgTe'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi..... | 111 |
| Şekil 5.16: ZnS (B3), cinnabar (B9), NaCl (B1), <i>Cmcm</i> (B33), <i>Pmnm</i> ve CsCl (B2) fazlarındaki HgS'nin toplam enerjisinin hacme göre değişimi..... | 114 |
| Şekil 5.17: HgS polimorfunun basıncın fonksiyonu olarak entalpi eğrisi: (a) B3→B9, (b) B9→B1, (c) B1→B33 ve (d) B33→ <i>Pmnm</i> ve (e) <i>Pmnm</i> →B2 faz geçişleri sırasıyla 1,14, 27,89, 57,89, 59,03 ve 202,11 GPa basınçlarda gerçekleşmiştir..... | 119 |
| Şekil 5.18: Kübik ZnS yapısındaki HgS'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi..... | 121 |
| Şekil 5.19: Trigonal cinnabar yapısındaki HgS'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi..... | 122 |
| Şekil 5.20: Kübik NaCl yapısındaki HgS'nin 0 GPa basınçta enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi..... | 123 |
| Şekil 5.21: Ortorombik <i>Cmcm</i> yapısındaki HgS'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi..... | 124 |
| Şekil 5.22: Ortorombik <i>Pmnm</i> yapısındaki HgS'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi..... | 125 |
| Şekil 5.23: Kübik CsCl yapısındaki HgS'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi..... | 126 |

TABLO LİSTESİ

Sayfa

| | |
|--|-----|
| Tablo 1.1: Kristal malzemelerin mekanik davranışının simülasyonunda önemli olan uzunluk ve zaman ölçekleri. Tablonun sol sütununda temel yapısal birimler gösterilmiş olup, orta sütunlarda uzunluk ve zaman ölçekleri, en sağda ise simülasyon hesaplarında kullanılan yaklaşımlar verilmiştir (LeSar 2013)..... | 2 |
| Tablo 2.1: İndis değiştirme..... | 26 |
| Tablo 4.1: Kübik ZnS (B3), trigonal cinnabar (B9), kübik NaCl (B1), ortorombik <i>Cmcm</i> (B33) ve kübik CsCl (B2) yapıları için uygulanan zorlanma matris elemanları (C, T ve O) ve enerji yoğunlukları ($\Delta E/V_0$). Matristeki verilmeyen diğer elemanlar sıfırdır..... | 65 |
| Tablo 5.1: ZnS (B3), cinnabar (B9), NaCl (B1), <i>Cmcm</i> (B33) ve CsCl (B2) yapılarındaki HgSe malzemesinin taban durum özellikleri. Tabloda çeşitli basınçlarda P (GPa) örgü parametreleri a (A^0), b (A^0) ve c (A^0), iç parametreler u_1 (Hg) ve u_2 (Se), bulk modülü B (GPa) ve bulk modülünün basınca göre türevi B' listelenmiştir..... | 76 |
| Tablo 5.2: B3→B9, B9→B1, B1→B33 ve B33→B2 faz geçişleri için P_t (GPa) geçiş basınçları..... | 81 |
| Tablo 5.3: Çeşitli basınçlarda (GPa) ZnS (B3), cinnabar (B9), NaCl (B1), <i>Cmcm</i> (B33) ve CsCl (B2) yapılarındaki HgSe polimorf yapısının bulk modülü B (GPa), tetragonal kesme modülü C_s (GPa) ve elastik sertlik katsayıları C_{ij} (GPa)..... | 89 |
| Tablo 5.4: Voigt, Reuss ve Hill yaklaşımları kullanılarak tek kristal elastik sabitlerinden HgSe polikristalinin izotropik bulk modülü B (GPa) ve kesme modülü G (GPa). Young modülü E (GPa) ve Poisson oranı ν Hill yaklaşımından elde edilmiştir..... | 95 |
| Tablo 5.5: HgSe malzemesinin izotropik elastik modüllerinden hesaplanan boyuna v_L (m/s), enine v_T (m/s) ve ortalama v_M (m/s) ses hızları ve Debye sıcaklığı θ_D (K)..... | 97 |
| Tablo 5.6: ZnS (B3), cinnabar (B9), NaCl (B1), <i>Cmcm</i> (B33) ve CsCl (B2) yapılarındaki HgTe'nin taban durum özellikleri. Tabloda çeşitli basınçlarda örgü parametreleri a (A^0), b (A^0) ve c (A^0), iç parametreler u_1 (Hg) ve u_2 (Te), bulk modülü B (GPa) ve bulk modülünün basınca göre türevi B' listelenmiştir..... | 99 |
| Tablo 5.7 : HgTe malzemesinde B3→B9, B9→B1, B1→B33 ve B33→B2 faz geçişleri için hesaplanan geçiş basınçları P_t (GPa)..... | 105 |
| Tablo 5.8: 0 GPa basınçta ZnS (B3), cinnabar (B9), NaCl (B1), <i>Cmcm</i> (B33) ve CsCl (B2) fazlarındaki HgTe polimorf yapısının bulk modülü B (GPa), tetragonal kesme modülü C_s (GPa) ve elastik sertlik katsayıları C_{ij} (GPa)..... | 112 |
| Tablo 5.9: ZnS (B3), cinnabar (B9), NaCl (B1), <i>Cmcm</i> (B33), <i>Pmmn</i> ve CsCl (B2) yapılarındaki HgS malzemesinin taban durum özellikleri. Tabloda çeşitli basınçlarda örgü parametreleri a (A^0), b (A^0) ve c (A^0), iç parametreler u_1 | |

| | |
|--|-----|
| (Hg) ve u_2 (S), bulk modülü B (GPa) ve bulk modülünün basınca göre türevi B' listelenmiştir | 115 |
| Tablo 5.10: HgS malzemesinde B3→B9, B9→B1, B1→B33, B33→ $Pm\bar{m}n$ ve $Pm\bar{m}n$ →B2 faz geçişleri için hesaplanan geçiş basınçları P_t (GPa)..... | 120 |
| Tablo 5.11: 0 GPa basınçta ZnS (B3), cinnabar (B9), NaCl (B1), $Cmcm$ (B33), $Pm\bar{m}n$ ve CsCl (B2) yapılarındaki HgS polimorf yapısının bulk modülü B (GPa), tetragonal kesme modülü C_s (GPa) ve elastik sertlik katsayıları C_{ij} (GPa)..... | 127 |

SEMBOL LİSTESİ

| | | |
|---------------|---|------------------------------------|
| a, b, c | : | Örgü Sabitleri |
| \hat{H} | : | Hamiltonyen Operatörü |
| ψ | : | Dalga Fonksiyonu |
| E_n | : | Enerji Özdeğerleri |
| ρ | : | Elektronik Yoğunluk |
| E_x | : | Değiş-tokuş Fonksiyonu |
| E_c | : | Korelasyon Terimi |
| E_{xc} | : | Değiş-tokuş Korelasyon Enerjisi |
| V_{xc} | : | Değiş-tokuş Korelasyon Potansiyeli |
| τ | : | Orbital Kinetik Enerji Yoğunluğu |
| G | : | Gibbs Serbest Enerji |
| S | : | Entropi |
| B | : | Bulk Modülü |
| B' | : | Bulk Modülün Basınca göre Türevi |
| σ | : | Zor Tensörü |
| ε | : | Zorlanma Tensörü |
| C_{ij} | : | Elastik Sabitleri |
| S_{ij} | : | Yumuşaklık Katsayıları |
| δ | : | Bozulum Parametresi |
| B_V | : | Voigt Bulk Modülü |
| B_R | : | Reuss Bulk Modülü |
| G_V | : | Voigt Kesme Modülü |
| G_R | : | Reuss Kesme Modülü |
| E | : | Young Modülü |
| ν | : | Poisson Oranı |
| θ_D | : | Debye Sıcaklığı |
| v_L | : | Boyuna Ses Hızı |
| v_M | : | Enine Ses Hızı |
| v_T | : | Ortalama Ses Hızı |
| u_1, u_2 | : | İç Parametreler |

ÖNSÖZ

Tanıştığımız günden bu yana sadece çalışmalarımda değil tüm yaşantımda olağanüstü bilgi ve birikimleriyle bana rehberlik eden, tüm sıkıntılarımdan beni çıkarıp sabırla bugünlere getiren, çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Veysel KUZUCU'ya sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Sevgi ve şefkatini üzerimden eksik etmeyip çalışmalarımın her aşamasında benimle büyük titizlikle ilgilenen, en sıkıntılı anlarımızda bile her şeyi bir kenara bırakıp beni çalışmaya teşvik eden, hatta yeri geldiğinde kendisinden çok beni düşünen, her türlü bilgi ve yardımını esirgemeyen, çok değerli ikinci danışmanım Prof. Dr. Sevgi ÖZDEMİR KART'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım boyunca yardıma ihtiyaç duyduğum her zaman benden bilgi ve birikimlerini eksik etmeyen saygıdeğer hocam Doç. Dr. Hasan Hüseyin KART'a çok teşekkür ederim.

Destekleri ve yönlendirmelerinden dolayı Doktora Tez İzleme Komitesinde bulunan değerli hocalarım Prof. Dr. Orhan KARABULUT, Prof. Dr. Cemal MERAN ve Prof. Dr. Koray YILMAZ'a, tez çalışmam sırasında her türlü destek ve katkıları için değerli hocam Yrd. Doç. Dr. İsa ERDEM'e çok teşekkür ederim.

Doktora öğrenimim sırasında TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı tarafından "2211-A Genel Yurt İçi Doktora Burs Programı" ile tarafıma verilen destek için TÜBİTAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma, 2014FBE062 nolu Doktora tez projesi ile Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimince desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı PAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren, her türlü maddi ve manevi desteklerini üzerimden eksik etmeyen, tezimin tüm aşamalarında beni yalnız bırakmayan, devamlı arkamda olduklarını hissettiğim çok fedakâr sevgili annem, babam ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

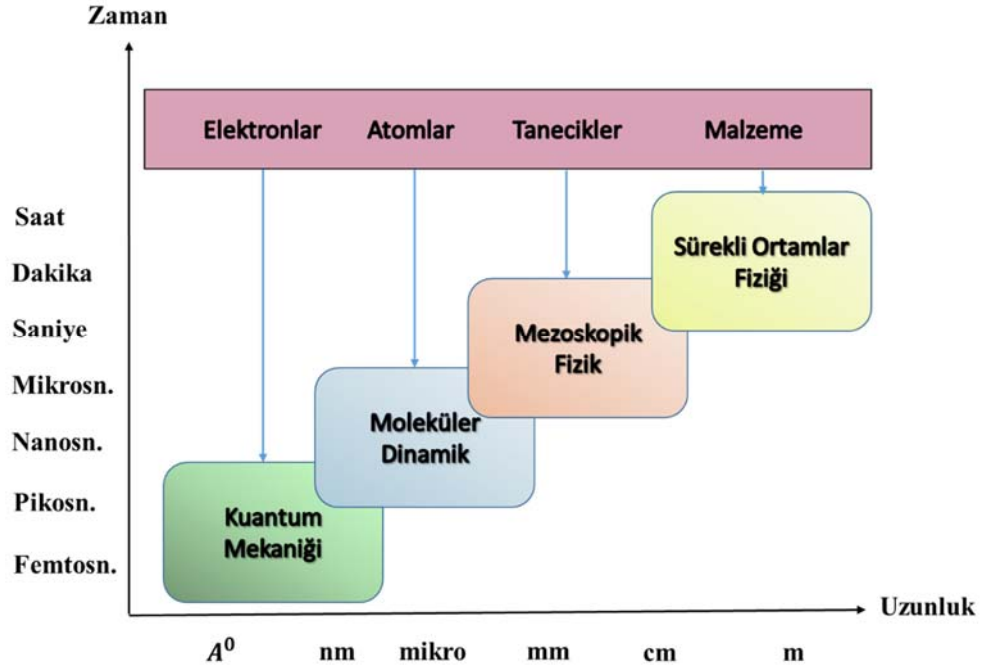
1. GİRİŞ

Bilgisayar simülasyon yöntemleri; istenilen sayıda atom ve molekül içeren makroskobik sistemlerin küçük parçalarını dikkate alan teknikleri kullanarak bu sistemleri inceleyip, özelliklerini belirlememizi sağlar. Bir simülasyon; uygun miktarda hesaplama ile sistemin küçük kopyalarının temsili konfigürasyonlarını üreterek yapısal ve termodinamik özelliklerin doğru değerlerinin elde edilmesini sağlar. Simülasyon teknikleri aynı zamanda atomik ve moleküler sistemlerin zamana bağlı davranışını belirleyerek, sistemin bir konfigürasyondan diğerine geçiş biçiminin ayrıntılı bir şekilde incelenmesine imkan verir (Leach 2001).

Simülasyon yöntemleri; Şekil 1.1'de görüldüğü üzere, her biri belli bir fiziksel olay topluluğuna odaklanmış, belirli uzunluk ve zaman aralığı için geliştirilmiştir. Tablo 1.1'de de anlaşıldığı üzere, uzunluk ölçekleri nanometreden metreye kadar uzanırken, zaman ölçekleri de femtosaniyeden onlarca yıla kadar değişebilmektedir (LeSar 2013). Simülasyon teknikleri;

- a) Sonlu eleman analizi (FEA),
- b) Monte-Carlo (MC) yöntemi,
- c) Moleküler Dinamik (MD),
- d) *Ab-initio* (başlangıçtan) ya da first principles (ilk prensipler),

olmak üzere dört kısımda incelenmektedir (Lee 2012). Fiziksel bir sistemi matematiksel olarak ifade eden FEA tekniğine göre, karmaşık problemler basit alt problemlere ayrıştırılarak her biri kendi içinde çözümlenerek tam çözüm bulunur. MC tekniğinde kullanılan hesaplama algoritmalarının temelinde rastgele sayı üretme ve belirli bir koordinat seti için sistemin enerjisini hesaplama bulunmaktadır (Jensen 2007). MC yöntemi, çok boyutlu integralleri ve oldukça zor olan sayısal problemleri çözmek için tasarlanmıştır. Bu teknik istatistiksel örneklemeye dayanır (LeSar 2013). Bir başka teknik olan MD tekniği malzemenin yapısı ve dinamiği hakkında atomik ölçekte bilgi verir. Bu teknik, atomik ve moleküler sistemlere uygulanan klasik mekanik düşüncelerine dayanır: Tüm atomlar üzerindeki toplam kuvvetler hesaplanır



Şekil 1.1 : Zaman ve uzunluğa göre simülasyon ölçeği.

Tablo 1.1: Kristal malzemelerin mekanik davranışının simülasyonunda önemli olan uzunluk ve zaman ölçekleri. Tablonun sol sütununda temel yapısal birimler gösterilmiş olup, orta sütunlarda uzunluk ve zaman ölçekleri, en sağda ise simülasyon hesaplarında kullanılan yaklaşımlar verilmiştir (LeSar 2013).

| Birim | Uzunluk ölçeği (m) | Zaman Ölçeği (s) | Metod |
|-------------------------|--------------------|------------------|---------------------|
| Kompleks yapı | 10^3 | 10^6 | Yapısal mekanik |
| Basit yapı | 10^1 | 10^3 | Kırılma mekanik |
| Bileşim | 10^{-1} | 10^0 | Süreklilik mekanik |
| Tanecik mikroyapısı | 10^{-3} | 10^{-3} | Kristal plastiklik |
| Dislokasyon mikroyapısı | 10^{-5} | 10^{-6} | Mikro-mekanizma |
| Tek dislokasyon | 10^{-7} | 10^{-9} | Dislokasyon dinamik |
| Atomik | 10^{-9} | 10^{-12} | Moleküler dinamik |
| Elektron orbitalleri | 10^{-11} | 10^{-15} | Kuantum mekanik |

ve Newton denklemleri, atomların bu kuvvetlere karşı nasıl hareket ettiğini belirlemek için çözümler. Sistemin denge ve zamana bağlı özellikleri atomların

hareketlerinden hesaplanır (LeSar 2013). *Ab-initio* simülasyon yönteminde ise herhangi bir deneysel girdiye ihtiyaç duyulmaksızın malzemenin fiziksel özellikleri belirlenebilmektedir. Bu sebeple bu yöntem gittikçe artan öneme sahiptir (Gygi ve Galli 2005).

Bu tez çalışmasında, *ab-initio* hesaplamalarında kullanılan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory / DFT) aracılığıyla Hg kalkojenit malzemelerin (HgX; X=Se, Te ve S) fiziksel özellikleri belirlenmiştir.

II-VI grubuna ait Hg kalkojenitler, oda koşullarında ZnS (zinc-blende) veya wurtzite yapıda kristalleşen ve ardından basınç altında NaCl (rocksalt) yapıya dönüşen (yarıiletken → metal geçişi) Zn ve Cd kalkojenitlerden farklı kristalografik özellikler sergilerler (McMahon ve Nelmes 1996). HgS, normal koşullar altında ZnS (β -HgS) ya da trigonal cinnabar (α -HgS) yapısında bulunur ve basınçla birlikte NaCl fazına geçiş yapar (Huang ve Ruoff 1985). HgSe ve HgTe malzemeleri taban durumda yarımetalik ZnS yapısında bulunur (Nelmes ve McMahon 1998) ve basıncın artmasıyla birlikte sırasıyla cinnabar (Nelmes ve McMahon 1998; Ford ve diğ. 1982; McMahon ve diğ. 1996^{a,b}) ve metalik NaCl fazına geçiş yapar (Huang ve Ruoff 1985; Nelmes ve McMahon 1998; McMahon ve diğ. 1996^a). Daha yüksek basınçlara çıktığında, HgSe ve HgTe malzemelerinin her ikisinde de *Cmcm* olarak adlandırılan NaCl yapısının ortorombik bozulmuş haline faz geçişi meydana gelir (Huang ve Ruoff 1985; Nelmes ve McMahon 1998; McMahon ve diğ. 1996^a; Huang ve Ruoff 1983^a).

Civa kalkojenit malzemeler ne gerçek metal, ne yarı iletken, ne de yalıtkan olarak davranırlar. Yarı-metaller ve / veya sıfır enerji aralıklı yarı iletkenler olarak adlandırılan materyal grubu alışılmadık özelliklere sahiptir. Önemli örneklerden bir tanesi, ZnS yapısında kristalleşen Hg tabanlı β -HgS, HgSe ve HgTe sistemleridir. Bu sistemler, parabolik olmayan iletim bandı ve ters çevrilmiş bant yapıları ile sıfır veya hatta negatif temel elektronik enerji aralıklarına sahiptir. Bu durum da, valans bandının en üst kısmının biraz aşağısında bulunan iletim bandının tabanını çeken Hg çekirdeğinin büyük ve etkili pozitif yükünden dolayı valans bandının maksimumu iletim bandının minimumunun bozulmasına neden olur. Yarımetalik özelliğe sahip HgSe malzemesinin; sınırlı serbest taşıyıcı konsantrasyonu, dielektrik fonksiyon anomalisi, yüksek elektron mobilitesi, zayıf-dağılımlı enine akustik modlara (weak-

dispersive transverse acoustic modes) sahip olması, uzak kızılötesi yansımadaki farklılıktan (anomali) sorumlu iki-fonon rezonans etkisi gibi özellikleri çeşitli transport (Dietl ve Szymańska 1978), optik (Witowski ve Grynberg 1980), Nötron ve Raman saçılımı (Szuszkiewicz ve diğ. 1999), magneto optik (Truchseß ve diğ. 2000) ve termal genleşme (Collins ve diğ. 1980) ölçümlerinde belirtilmiştir. HgTe malzemesinin ilginç özellikleri arasında; yaklaşık 0,02 eV değerinde enerji aralığına sahip olmasından dolayı taşıyıcı konsantrasyonunun yüksek olması (Strauss ve diğ. 1960), düşük enerjili dağınımsız enine akustik (TA) fonon modlarının varlığından dolayı band aralığının sıcaklığa bağlılığında farklılık oluşması (Kepa ve Giebultowicz 1982; Dornhaus ve Nimtz 1976), ısı kapasitesinde farklılıklar oluşması (Collins ve diğ. 1980), HgSe malzemesinde olduğu gibi iki-fonon rezonans etkisi (Witowski ve Grynberg 1979) verilebilir. HgS malzemesinin dikkat çekici özelliklerinden bazıları ise; belirgin bir band kenarı oluşumu (band edge dichroism) (Zallen 1967), büyük bir çift kırma (birefringence) (Bond ve diğ. 1967), optik aktivite (Ayrault ve diğ. 1972; Langlois ve diğ. 1973) ve güçlü akusto-optik etkilerdir (Sapriel 1971). Bu nedenle, Hg kalkojenitlerde bu olağandışı özellikler, fotoiletken, fotovoltajik, IR dedektörü, IR verici, ayarlanabilir lazerler, güneş pilleri, fotoelektrokimyasal piller, optik fiberler, optoelektronik modülatör ve sensörler, fotoelektrik dönüşüm cihazları ve termo-elektrik soğutucuları içeren optoelektronik teknolojide geniş uygulama alanları bulmaktadır (Mathe ve diğ. 2005; Willardson ve Beer 1981; Singh ve Mishra 1999; Kale ve Lokhande 1999; Rao ve diğ. 2008). Bunlara ek olarak, HgSe kalkojenit malzemesi; II-VI yarıiletken omik kontak olarak kullanılmakla birlikte egzoz gazlarından civa çıkarmak için kullanılan filtrelerde de uygulama alanı bulmaktadır. HgTe malzemesinin Cd, Zn ve Mn elementleri ile biraraya gelerek oluşturduğu $Hg_{1-x}Cd_xTe$, $Hg_{1-x}Zn_xTe$, $Hg_{1-x}Mn_xTe$ malzemeleri, fotoiletken ve fotovoltajik dedektör yapımında kullanılmaktadır. HgS malzemesi kırmızı pigment olarak kullanımının yanında civa metalinin üretiminde de önemli bir rol oynar (Biering ve Schwerdtfeger 2012^a).

Cıvanın yüksek toksikliğinden dolayı Hg kalkojenitlerle ilgili deneysel çalışmalar az sayıdadır (Esmaeili-Zare ve diğ. 2012). Cihaz kavramlarını ve uygulamalarını anlamaya yönelik bir temel kazandıran deneysel çalışmalarda Hg kalkojenitler başarılı bir şekilde araştırılmasına rağmen, atomik seviyedeki fizik altyapısı tarafından diğer II-VI kalkojenitlerinden farklı özellik gösteren niteliğinin

anlaşılması bilinmemektedir. Bu durum, oda koşullarında veya belirli basınç ve/veya sıcaklık koşullarında yapısal, elektronik, manyetik ve mekanik özellikler hakkında sistematik çalışmalar sağlayan *ab-initio* kuantum mekaniksel yöntemlerle başarılabilir. Bu nedenle Hg kalkojenitlerin yapısal ve elektronik özellikleri üzerine bazı *ab-initio* çalışmaları yapılmıştır. Delin ve Klüner (2002), ZnS yapısındaki HgSe ve HgTe'nin yarı-metalik yapıda olduğunu, β -HgS'nin küçük bir spin-yörüngeye bağlı bant aralığına sahip olduğunu FP-LMTO (full-potential linear muffin-tin orbital) metoduna dayalı hesaplamalarında göstermişlerdir. HgSe'nin fonon dispersiyon ilişkileri, ultrasoft pseudopotansiyelleri ile yerel yoğunluk yaklaşımı kullanılarak yapılan *ab-initio* çalışmasında, inelastik nötron saçılım ölçümleri ile de araştırılmıştır (Łazewski ve diğ. 2003). Tan ve diğerleri (2010) IIB-VIA bileşiklerinden ZnTe, CdTe ve HgTe'nin ZnS ve cinnabar yapıları arasındaki basınca bağlı faz geçişlerini, ZnS fazının yapısal ve termodinamik özelliklerini, elastik sabitlerini ve fonon dispersiyonlarını *ab-initio* düzlem-dalga pseudopotansiyel yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanarak hesaplamışlardır. HgTe'nin yüksek basınçta yapısal kararlılığı, band yapıları, elektronik ve optik özellikleri düzlem dalga baz setlerine dayalı first-principle hesaplamalar yapılarak rapor edilmiştir (Hao ve diğ. 2009). HgS malzemesinin cinnabardan NaCl yapısına faz geçiş kinetikleri ve cinnabar yapısının yapısal parametreleri DFT ve birleştirilmiş düzlem dalga+yerel orbitaller (augmented plane wave plus local orbitals) baz setleri kullanılarak incelenmiştir (Sun ve Dong 2005). Aynı araştırmacılar sonraki çalışmalarında HgS'nin yüksek basınç altında optik özelliklerini ve durumlar yoğunluğunu (Density of States, DOS) ilk prensip hesaplamaları ile araştırmışlardır (Sun ve Dong 2006). HgSe ve HgTe'de ZnS fazından "gizli" bir ortorombik C22₁ yapısına geçişin cinnabar fazına geçmeden önce gözlemlenmesi (McMahon ve diğ. 1996^b), DFT çerçevesinde *ab-initio* pseudopotansiyel çalışma ile doğrulanmıştır (Radescu ve diğ. 2009). Cardona ve diğerleri (2009), ZnS yapısındaki β -HgS, HgSe ve HgTe malzemelerinin elektronik bant yapısını, fonon dispersiyon ilişkilerini, özgül ısının sıcaklığa bağlılığını ve kristal yapının basınca bağlılığını DFT'ye dayalı simülasyonlar yaparak incelemişlerdir. Son zamanlarda, Biering ve Schwerdtfeger (2012^a) yaptıkları DFT çalışmasında; Zn ve Cd bazlı kalkojenitlere kıyasla daha ağır olan Hg kalkojenitlerin kristalografik ve elektronik yapılarında relativistik etkilerin önemli bir rol oynadığını bildirmişlerdir. Sonra, aynı araştırmacılar başka bir DFT çalışmasında Hg, Cd ve Zn bazlı kalkojenitlerin yüksek basınç fazlarının özelliklerini

ve basınca bağılı faz geçiş yollarını belirlemişlerdir (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b). Ayrıca bu çalışmada, HgSe ve HgTe malzemelerinin basınca bağılı faz geçiş sırasının $ZnS \rightarrow Cinnabar \rightarrow NaCl \rightarrow Cmc m \rightarrow CsCl$ şeklinde ve HgS için ise $Cinnabar \rightarrow NaCl \rightarrow Cmc m \rightarrow Pmm n \rightarrow CsCl$ biçiminde olduğunu bulmuşlardır (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b). Hg kalkojenitlerin ZnS yapısının basıncın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak elastik özellikleri ve $ZnS \rightarrow NaCl$ basınca bağılı yapısal geçişi; etkin interionic potansiyel (effective interionic potential) metodu kullanılarak yapılan hesaplamada bildirilmiştir (Varshney ve diğ. 2012). Daha yakın zamanlarda, Al Shafaay ve diğ. (2014), ZnS fazındaki ikili civa kalkojenitlerin yapısal ve mekanik özelliklerini, HgS_xSe_{1-x} ve HgS_xTe_{1-x} üçlü alaşımlarının bazı termodinamik ve elektronik özelliklerini DFT ye dayalı FP-LAPW+lo (full-potential linearized augmented plane wave plus local orbital) metodunu kullandıkları toplam enerji hesaplamalarıyla incelemişlerdir.

Görüldüğü üzere Hg kalkojenit malzemelerin mikroskobik yapıdaki davranışlarını geliştirmek amacıyla *ab-initio* simülasyon yöntemlerinin kullanılarak yapıldığı önceki çalışmaların çoğu yapısal, elektronik ve optik özelliklere dayalıyken, faz geçişi ve mekanik özellikleri sadece birkaçı ele almıştır. Bu nedenle, bu çalışmada temel amacımız; oda koşullarında ve yüksek basınçlarda HgX (X=Se, Te ve S) malzemelerinin yapısal ve mekanik özelliklerine ulaşmaktır. Anizotropik elastik sabitler bilgisi, malzemelerin mukavemeti, mekanik kararlılık ve faz geçişleri hakkında önemli bilgiler sağlamanın yanı sıra ölçülebilir fiziksel özellikler olan izotropik elastik modüllerin tahmininde de bir temel oluşturduğundan, HgSe polimorflarının yapısal-mekanik-izotropik özellikleri bir arada incelendi. HgTe ve HgS malzemelerinin de yapısal özellikleri, basınca bağılı faz geçiş davranışları ve elastik sabitleri araştırıldı.

Hg kalkojenitlerin ardışık faz geçiş davranışını, yapısal özelliklerini, izotropik ve anizotropik mekanik özelliklerini etkileyen unsurları mikroskobik yapıda anlamak amacıyla, DFT'ye dayalı *ab-initio* simülasyon yöntemleri kullanılarak skaler relativistik toplam enerji hesaplamaları yapıldı. Hesaplamalarda, skaler relativistik etkiler göz önüne alındı. Çünkü son çalışmalar, relativistik etkilerin, Zn ve Cd bazlı II-VI kalkojenitlerinden daha ağır olan Hg tabanlı bileşiklerin fiziksel özellikleri üzerine önemli rol oynadığını göstermiştir (Boutaiba ve diğ. 2009; Biering ve

Schwerdtfeger 2012^a; Biering ve Schwerdtfeger 2012^b). Toplam enerji hesapları Vienna *ab-initio* simülasyon paket (VASP) (Kresse ve Furthmüller 1996^{a, b}) programı kullanılarak elde edildi. Elektron-elektron etkileşimi olarak elektronik değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi; Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE96) tarafından parametrize edilen Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) (Perdew ve diğ. 1996) ile hesaba katıldı. Bu tez çalışmasında, Hg kalkojenitlerin yapısal özellikleri, birim hücrenin hacminin bir fonksiyonu olarak toplam enerjilerin Birch-Murnaghan denklemine fit edilmesiyle belirlendi. Faz geçiş basınçlarını hesaplayabilmek için basınca göre entalpi değişimleri incelendi. İki faza ait entalpi-basınç eğrilerinin kesişim noktasından faz geçiş basınçları tespit edildi. Hem deneysel gruplar hem de teorik çalışmalar arasında faz geçiş sıraları ve basınçları konusunda farklılıklar bulunmaktadır. Ayrıca, bu malzemelerin fiziksel özellikleri literatürde detaylı ve sistematik çalışılmamıştır. Bu tez çalışması ile Hg kalkojenit malzemelerinin hesaplanan yapısal özellikleri, faz geçiş davranışları ve mekanik özellikleri literatüre katkıda bulunacaktır. Buna ek olarak, çalışmamızda, HgSe'nin basınca bağlı fazlarının izotropik mekanik özellikleri ilk kez değerlendirildi. Teknolojik uygulamalardaki önemlerinden dolayı anizotropik elastik sabitlerinden elde edilen izotropik bulk modülü, kesme modülü, Young modülü ve Poisson oranı hesaplandı. HgSe polimorflarının Debye sıcaklıkları ortalama ses hızından bulundu.

Bu çalışmanın ikinci bölümünde HgSe, HgTe ve HgS kalkojenit malzemelerinde oluşan kristal yapılar, bu kalkojenitlerin basınca bağlı deneysel özellikleri verilmiş olup faz geçişleri, durum denklemleri ve elastik sabitleri hakkında da temel bilgiler sunuldu. Üçüncü bölümde, DFT hakkında ayrıntılı bilgi verildi. Yöntem başlıklı dördüncü bölümde HgSe, HgTe ve HgS kalkojenit malzemelerinin yapısal, mekanik, izotropik mekanik özellikleri ve faz geçişleri için kullanılan hesaplama yöntemi ve detayları anlatıldı. Beşinci bölümde elde edilen bulgular ve yapılan tartışmalar verildi. Altıncı bölümde ise sonuçlar özetlenerek sunuldu.

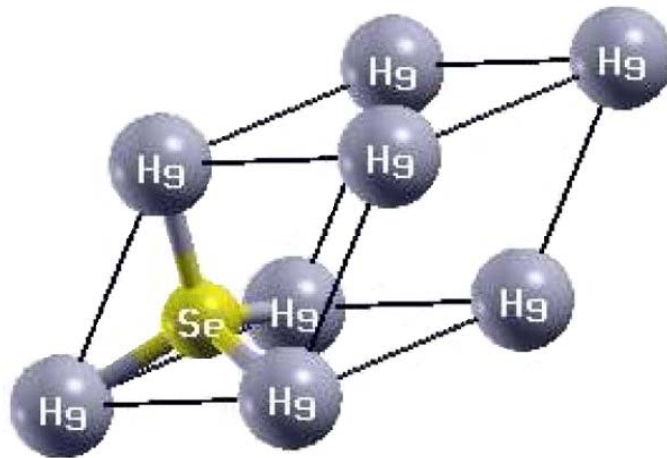
2. TEMEL BİLGİLER

2.1 Hg Kalkojenit Malzemelerde Oluşan Kristal Yapılar

Tezin bu bölümünde HgX (X=Se, Te, S) kalkojenit malzemelerinde oluşan kübik yapı gösteren ZnS, NaCl ve CsCl yapıları, trigonal cinnabar yapısı, ortorombik *Cmcm* ve *Pmmn* yapıları verildi.

2.1.1 ZnS (B3) Yapı

Strukturbericht gösterimi B3 biçiminde olan yapının Pearson sembolü cF8'dir. Uzay grubu 216 veya $F\bar{4}3m$ olan yapının Bravais örgüsü yüzey merkezli kübik (fcc) yapıdır. Baz, biri Zn ve diğeri S olmak üzere iki atomludur. Zn atomlarının Wyckoff pozisyonu 4(a) ve S atomlarının ise 4(c)'dir. Zn atomları (0, 0, 0) ve S atomları (1/4, 1/4, 1/4) konumlarına yerleşir. Bu yapı Zn atomlarının oluşturduğu fcc'nin başlangıcı (0, 0, 0), S atomlarının oluşturduğu fcc'nin başlangıcı (1/4, 1/4, 1/4)'de (veya tersi) olmak üzere iki fcc yapının iç içe girmesiyle oluşur. Burada, Zn atomları Hg ile ve S atomları da X (X=Se, Te ve S) ile yer değiştirir. Şekil 2.1'de ZnS yapısındaki HgSe'nin ilkel hücresi verildi.

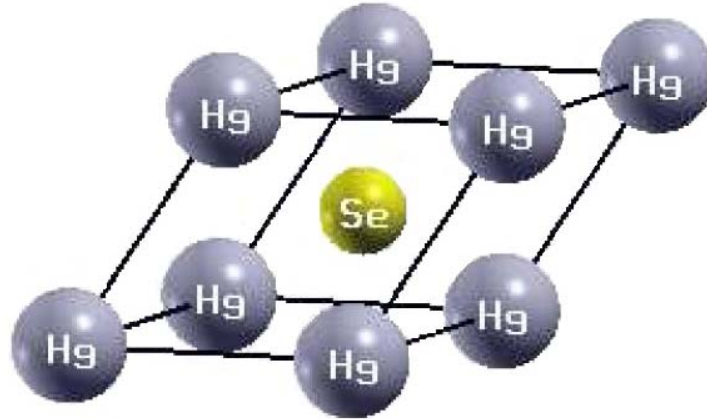


Şekil 2.1: ZnS yapısındaki HgSe'nin ilkel hücresi.

Oldukça yaygın bulunan ZnS yapısı oda koşullarında çeşitli III-V ve II-IV yarıiletkenleri de dahil olmak üzere bazı ikili bileşiklerin (AgI, AlAs, AlP, AlSb, BAs, BN, BP, BeS, BeSe, BeTe, CdS, CuBr, CuCl, CuF, CuI, GaAs, GaP, GaSb, Hg kalkojenitler, InAs, InP, MnS, MnSe, SiC, ZnSe ve ZnTe) bir fazıdır (Biering 2010).

2.1.2 NaCl (B1) Yapı

Strukturbericht gösterimi B1 şeklinde olan bu fazın Pearson notasyonu cF8 biçimindedir. Uzay grubu 225 veya $Fm\bar{3}m$ olan bu yapı birisi Na^+ iyonlarından diğeri Cl^- iyonlarından oluşan iki fcc yapının iç içe geçmesiyle oluşur. Bu fcc'lerden birinin merkezi (0, 0, 0) noktasında diğeri (1/2, 1/2, 1/2) noktasındadır. NaCl yapısının Bravais örgüsü fcc'dir. Baz iki atomludur. Baz atomlarından Na atomlarının Wyckoff pozisyonu 4(a) ve Cl atomlarının ise 4(b)'dir. Na atomları (0, 0, 0) ve Cl atomları (1/2, 1/2, 1/2) konumlarına yerleşir. Burada Na atomları Hg, Cl atomları ise X (X=Se, Te ve S) ile yer değiştirir. NaCl yapısındaki HgSe'nin ilkel hücresi Şekil 2.2'de gösterildi.



Şekil 2.2: NaCl yapısındaki HgSe'nin ilkel hücresi.

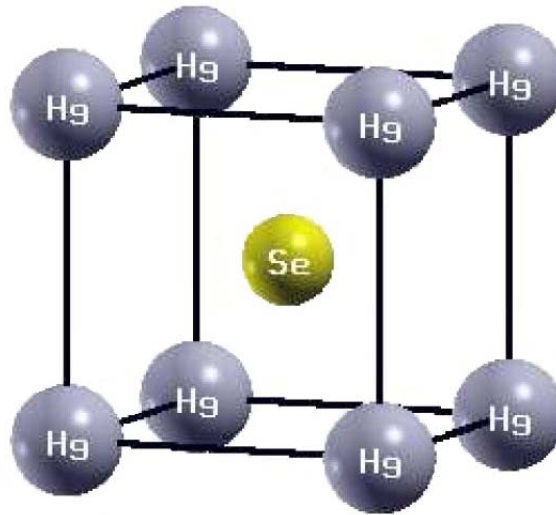
Bu yapı oda koşullarında (ambient pressure) CdO bileşiminde, KBr, LiCl, LiF, NaBr, NaF ve RbF gibi birçok alkali halojenürlerde ve BaS, CaO, CeSe, MgO, NiO, SrO, YbO, ZrO ve TbTe gibi çeşitli metal oksitler, sülfürler, selenitler ve tellüritlerde bulunur. Bu yapıyı gösteren diğer bileşikler AgCl, DyAs, GdN, PrBi, PuC ve ScN'dir. Ayrıca bu yapı AlN, GaN, InN, InP, ZnO, HgO, ZnX, CdX ve HgX

(X = S, Se ve Te) malzemelerinde yüksek basınç fazı olarak adlandırılmaktadır (Biering 2010).

2.1.3 CsCl (B2) Yapı

Sezyum klorür yapısı genellikle yüksek basınç altında oluşur. Bu faz; CsBr, CsI, RbCl, AlCo, AgZn, BeCu, MgCe, RuAl ve SrTl gibi bazı alkali halojenürlerde görülür. Hg kalkojenitlerde henüz bulunmamasına rağmen çok yüksek basınçlarda ortaya çıkması beklenmektedir. Genel olarak bu yapı, iki elementin iyonlarının yaklaşık olarak aynı büyüklükte olduğu ikili bileşiklerde oluşmaktadır (Biering 2010).

Strukturbericht gösterimi B2 olan CsCl yapısının Pearson sembolü cP2'dir. Uzay grubu 221 veya $Pm\bar{3}m$ olan yapının Bravais örgüsü basit kübik (sc) dir. Baz iki atomlu olup Cs atomlarının Wyckoff pozisyonu 1(a) ve Cl atomlarının ise 1(b)'dir. Cs atomları (0, 0, 0) ve Cl atomları (1/2, 1/2, 1/2) konumlarına yerleşir. İlkel hücrede 1 tane CsCl molekülü vardır. CsCl yapı, biri Cl^- iyonlarının oluşturduğu orijini (0, 0, 0)'da bulunan, diğeri Cs^+ iyonlarının oluşturduğu orijini (1/2, 1/2, 1/2)'de bulunan iki sc örgünün iç içe geçmesiyle oluşur. Burada Cs atomları yerine Hg, Cl atomları yerine X (X=Se, Te ve S) gelmektedir. CsCl yapısındaki HgSe'nin ilkel hücresi Şekil 2.3'de verildi.

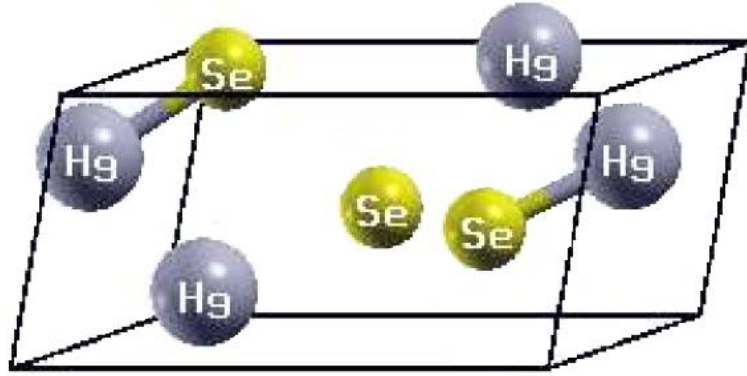


Şekil 2.3: CsCl yapısındaki HgSe'nin ilkel hücresi.

2.1.4 Cinnabar (B9) Yapı

Doğal olarak oluşan HgS mineralinden adını alan cinnabar yapısı, oda koşullarında HgO malzemesinde metastabil faz olarak bulunmuştur. Buna ek olarak HgSe, HgTe, CdTe, ZnTe ve GaAs malzemelerinde de yüksek basınç fazı olarak meydana gelir (Biering 2010).

Strukturbericht gösterimi B9 olan bu yapının Pearson sembolü hP6 biçimindedir. Uzay grubu 154 veya $P3_221$ olan trigonal bu yapı ilk kez Auvray ve arkadaşları tarafından HgS (prototip) malzemesinde bulunmuştur (Auvray ve Genet 1973). Baz atomların koordinatları üç tane Hg atomu için $(u_1, 0, 2/3)$, $(0, u_1, 1/3)$, $(-u_1, -u_1, 0)$ ve diğer üç S atomu için $(u_2, 0, 1/6)$, $(0, u_2, 5/6)$, $(-u_2, -u_2, 1/2)$ dir. Burada u_1 ve u_2 iç parametrelerdir. Hg atomlarının Wyckoff pozisyonu 3(a) ve S atomlarının ise 3(b)'dir. HgX (X=Se, Te, S) bileşikler için S yerine Se ve Te atomları da yerleştirilmiştir. Cinnabar yapısındaki HgSe'nin ilkel hücresi Şekil 2.4'de verildi.

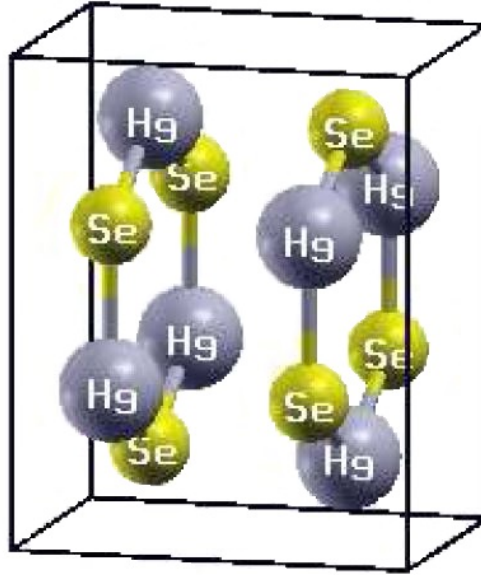


Şekil 2.4: Cinnabar yapısındaki HgSe'nin ilkel hücresi.

Cinnabar yapısı kayatuzu yapısının bozulmuş hali olmakla birlikte $c/a = \sqrt{6} = 2,449$ ve $u_1 = u_2 = 2/3$ olduğunda her iki yapı da özdeşdir (Biering 2010).

2.1.5 *Cmcm* (B33) Yapı

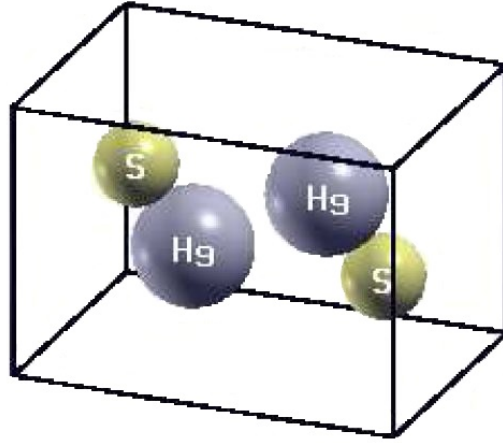
Uzay grubu *Cmcm* olarak adlandırılan ortorombik bu yapı, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgSe, HgTe, AlSb, GaP, GaAs, InP ve InAs gibi çeşitli ikili yapılarda bulunmaktadır (Biering 2010). Uzay grup numarası 63 olan bu yapıda baz atomlarından dört tane Hg atomu $(0, \pm u_1, \pm 1/4)$, $(1/2, \pm u_1 + 1/2, \pm 1/4)$ konumlarına ve dört tane X (X=Se, Te ve S) atomu da $(0, \pm u_2, \pm 1/4)$, $(\pm 1/2, \pm u_2 \pm 1/2, \pm 1/4)$ konumlarına yerleşir. *Cmcm* yapısındaki HgSe'nin ilkel hücresi Şekil 2.5'de verildi.



Şekil 2.5: *Cmcm* yapısındaki HgSe'nin ilkel hücresi.

2.1.6 *Pmmn* Yapı

Pmmn, uzay grup numarası 59 olan ortorombik bir yapıdır. Baz atomların koordinatları iki tane Hg atomu için $(\pm 1/4, \pm 1/4, \pm u_1)$ ve diğer iki S atomu için $(\pm 1/4, \pm 3/4, \pm u_2)$ dir. *Pmmn* yapısı, Hg kalkojenitlerden sadece HgS malzemesinde basınç altında oluşmaktadır. Bu yapı NaCl yapısının ortorombik bozulmuş hali olarak görülebilir. $a = c = b/\sqrt{2}$ ve atomik koordinatlar sırasıyla $(0, 1/2, 1/4)$ ve $(0, 0, 1/4)$ olduğu durumda her iki yapı da özdeşir. *Pmmn* yapısındaki HgS'ün ilkel hücresi Şekil 2.6'da verildi.



Şekil 2.6: *Pmmn* yapısındaki HgS'ün ilkel hücresi.

2.2 Hg Kalkojenit Malzemelerinin Basınca Bağlı Deneysel Özellikleri

2.2.1 HgSe Malzemesinin Özellikleri

HgSe kalkojenit malzemesi, oda koşullarında örgü sabiti $a=6,084 \text{ \AA}$ olan yarı-metalik ZnS yapısında bulunur (Kafalas ve diğ. 1962). İlk defa Bridgman tarafından 0,74 GPa basınçta cinnabar yapıya geçişin olduğu gözlemlenmiştir (Bridgman 1940). Özdirencin büyük oranda artmasıyla birlikte, 0,5-0,9 eV bir enerji aralığı (Kafalas ve diğ. 1962; Gluzman ve Shchennikov 1979; Ohtani ve diğ. 1982; Onodera ve diğ. 1982) ve % 9,0'luk bir hacim değişimi ($\Delta V/V_0$) ile yarı-metalik davranıştan yarıiletken yapıya geçişin olduğu tespit edilmiştir (Jayaraman ve diğ. 1963). Bu geçişin Mariano ve Warekois (1963) tarafından 1,5 GPa'da, Jayaraman ve diğerleri (1963) tarafından 0,8 GPa'da ve Ford ve diğerleri (1982) tarafından 0,95 GPa basınçta gerçekleştiği bulunmuştur. Nelmes ve diğerleri (1997) ADX (angle-dispersive diffraction) tekniğini kullanarak yaptıkları çalışmada Rietveld analizleri sonucunda 4 GPa'da örgü parametrelerin $a = 4,120 \text{ \AA}$, $c = 9,560 \text{ \AA}$ ve iç parametrelerin ise $u (\text{Hg}) = 0,662$ ve $v (\text{Se}) = 0,550$ olduğunu bildirmişlerdir. Cinnabar yapısındaki HgSe malzemesi, her bir atom 4 GPa basınçta 2,541, 2,891 ve 3,240 \AA bağ uzunluklarına sahip farklı komşu çiftlerine sahiptir. Bu nedenle, bu yapı 2+2+2 koordinasyona sahiptir (Biering 2010).

McMahon ve diğeri (1996^b) HgSe malzemesinde basıncın artmasıyla ZnS fazının, ortorombik bir şekilde bozulmasıyla meydana gelen C222₁ uzay gruplu bir faza geçişini tespit ettiler. Bu faz, küçük bir basınç aralığında (2,1-2,25 GPa) kararlıdır ve ZnS yapısından cinnabar yapısına geçiş arasında olduğu için “gizli” ara faz olarak adlandırılır (Biering 2010). Bu fazın, 2,25 GPa basınçta örgü parametreleri $a = 5,992 \text{ \AA}$, $b = 5,879 \text{ \AA}$, $c = 6,045 \text{ \AA}$ ve iç parametreleri ise $x(\text{Hg}) = 0,302$ ve $y(\text{Se}) = 0,207$ olarak belirlenmiştir (McMahon ve diğ. 1996^b).

Daha yüksek basınçlara kadar çıkılan direnç ve kırınım çalışmasında cinnabar fazının, 15,5 GPa basınçta NaCl yapısına dönüştüğü gözlemlenmiştir (Onodera ve diğ. 1982; Ohtani ve diğ. 1982). Bu yapının 21 GPa’da örgü parametresi $a = 5,360 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur (Huang ve Ruoff 1983^a). 15,7 GPa’da hacim değişimi ise % 0,2 dir (Nelmes ve McMahon 1998).

28 GPa basınç altında HgSe-IV olarak nitelendirilen bir diğeri faza geçiş tespit edilmiştir (Huang ve Ruoff 1983^a). Bu fazın hegzagonal, ortorombik ve cisim-merkezli (beta-tin benzeri) yapıda olabileceği şeklindeki tartışmalardan sonra ADX teknikleri kullanılarak ortorombik *Cmcm* yapısı olduğu karakterize edildi. 35,6 GPa basınçta örgü parametreleri $a = 5,153 \text{ \AA}$, $b = 5,559 \text{ \AA}$, $c = 4,972 \text{ \AA}$ ve atomik konumları ise $y_1(\text{Hg}) = 0,644$ ve $y_2(\text{Se}) = 0,141$ olarak tespit edilmiştir. NaCl yapısından *Cmcm* yapısına geçişte % 0,9 değerinde küçük bir hacim değişikliği meydana gelmiştir (Nelmes ve diğ. 1997; Biering 2010). Sonuç olarak; $\text{ZnS} \xrightarrow{P_t=0,74, 1,5, 0,8, 0,95 \text{ GPa}} \text{Cinnabar} \xrightarrow{P_t=15,5 \text{ GPa}} \text{NaCl} \xrightarrow{P_t=28 \text{ GPa}} \text{Cmcm}$ ve ZnS-cinnabar aralığında da $\text{ZnS} \xrightarrow{P_t=2,1-2,25 \text{ GPa}} \text{C222}_1$ şeklinde meydana gelen geçiş sıralarının verilen geçiş basınçlarında olduğu görülmektedir.

HgSe kalkojenit malzemesinde 50 GPa’a kadar deneysel olarak başka bir geçiş gözlemlenmemiştir (Nelmes ve McMahon 1998).

2.2.2 HgTe Malzemesinin Özellikleri

HgTe kalkojenit malzemesi oda koşullarında coloradoite adı verilen demir-siyah renkli metalik bir parlaklığa sahip ve çok yumuşak bir mineral olarak doğada

bulunur ve yarımetalik ZnS yapısına sahiptir (Biering 2010). HgTe'nin düşük basınç fazı olan bu yapı, $a = 6,460 \text{ \AA}$ değerinde örgü sabitine sahiptir (Kafalas ve diğ. 1962). Genel olarak HgTe malzemesi, HgSe'ye çok benzer bir geçiş sırası verir: ZnS → cinnabar → NaCl → *Cmcm* ve ZnS ile cinnabar yapıları arasında “gizli” bir ara faz olan C222₁ fazı gözlemlenmektedir (Nelmes ve McMahon 1998).

İlk geçiş, öz dirençte büyük bir artış ile (Blair ve Smith 1961) elektronik özelliklerin yarımetalden yarıiletken davranışa doğru değiştiği 1,3 GPa basınçta meydana gelir (Bridgman 1940). HgTe malzemesinde cinnabar yapısına geçiş, % 11'lik bir hacim değişikliği ile oluşmaktadır (San-Miguel ve diğ. 1995). 3,6 GPa basınçta $a = 4,383 \text{ \AA}$, $c = 10,022 \text{ \AA}$, $u(\text{Hg}) = 0,641$ ve $v(\text{Te}) = 0,562$ yapısal parametrelere sahip olduğu bulunmuştur (Wright ve diğ. 1993; Mariano ve Warekois 1963). Cinnabar yapısındaki HgTe, her atomun 2,732, 2,995 ve 3,460 \AA 'da farklı üç çift komşuya sahip olduğu 4 + 2 koordinasyona sahiptir (Nelmes ve McMahon 1998; Biering 2010).

HgSe malzemesinde ZnS ve cinnabar yapıları arasında “gizli” ara faz olarak gözlemlenen ortorombik C222₁ yapısı McMahon ve diğerleri (1996^b) tarafından HgTe kalkojenit malzemesinde de bulunmuştur. Bu faz ilk defa 2,25 GPa basınçta gözlemlenmiş olup, bu basınçtaki hacim değişimi % 1,2 dir. 2,55 GPa'da yapısal parametreler $a = 6,295 \text{ \AA}$, $b = 6,241 \text{ \AA}$, $c = 6,364 \text{ \AA}$, $x(\text{Hg}) = 0,315$ ve $y(\text{Te}) = 0,205$ olarak bulunmuştur (McMahon ve diğ. 1996^b). Bu yapı, hacim değişiminin $\Delta V/V_0 = \% 8,7$ olduğu 2,6 GPa'da cinnabar fazına dönüşür. HgTe'nin ZnS fazının bu olağandışı davranışı, elastik sabitlerinin basınca bağlılığını araştıran çalışmada (Miller ve diğ. 1981) ve termal genişlemenin incelendiği diğer bir çalışmada (Besson ve diğ. 1996) rapor edilmiştir.

Daha yüksek basınçlara çıkıldığında, yapı NaCl yapısına daha benzer hale gelir (San-Miguel ve diğ. 1995). Kırınım çalışmaları ile birlikte öz direncin incelenmesi ile 8 GPa basınçta metalik NaCl fazına geçişin meydana geldiği gözlemlenmiştir (Ohtani ve diğ. 1982; Onodera ve diğ. 1982; Biering 2010). Bu yapının NaCl yapısı olduğu 15 GPa (Huang ve Ruoff 1983^b) ve 20 GPa (Werner ve diğ. 1983) basınçlara kadar yapılan EDX çalışmalarında da doğrulanmıştır. Yeni fazın, 8,9 GPa'da $a = 5,843 \text{ \AA}$ örgü parametresine sahip olduğu (Huang ve Ruoff

1983^b) ve geçişte hacim değişikliğinin % 3 olduğu bulunmuştur (San-Miguel ve diğ. 1995).

Daha sonra, 12 GPa basınçta HgTe-IV'e geçiş meydana gelir (Ohtani ve diğ. 1982; Onodera ve diğ. 1982; Biering 2010). ADX tekniği ile McMahon ve diğerleri (1996^a) tarafından bu yapının *Cmcm* yapısı olduğu ortaya konulmuştur. Bu yapının 18,5 GPa basınçta $a = 5,563 A^0$, $b = 6,152 A^0$ ve $c = 5,105 A^0$ örgü parametrelerine sahip olduğu ve yapıdaki Hg ve Te atomlarının $y(\text{Hg}) = 0,624$ ve $y(\text{Te}) = 0,152$ konumlarına yerleştiği tespit edilmiştir. Bu durum, beş katlı koordinasyona yol açmaktadır. NaCl yapısından *Cmcm* yapısına geçiş için hacim değişikliği 11 GPa'da % 1,2'dir.

HgTe'nin *Cmcm*'den sonraki fazları hala tartışma konusudur. Sıkıştırma üzerine Huang ve Ruoff (1985) 38,1 GPa basınçta CsCl'nin bozulmuş hali olduğu düşünülen bir yapıya (HgTe-V) geçişin olduğunu bildirmişlerdir. Fakat daha sonra Nelmes ve diğerleri (1995) bozulmuş CsCl veya bcc yapısı ile nitelenebilen yapıya 28 GPa basınçta geçiş olduğunu bildirmişlerdir. *Cmcm*'in HgTe-V yapısının tek fazlı haline tamamiyle dönüşmesi için ~ 50 GPa basınç gereklidir. Nelmes ve diğerleri (1995) tarafından HgTe-V yapısının bozulmuş cisim merkezli kübik yapı olmakla birlikte 51 GPa'da $a = 3,299 A^0$ örgü parametresine sahip olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak; faz geçiş sırası ve geçiş basınçları $\text{ZnS} \xrightarrow{P_t=1,3 \text{ GPa}} \text{Cinnabar} \xrightarrow{P_t=8 \text{ GPa}} \text{NaCl} \xrightarrow{P_t=12 \text{ GPa}} \text{Cmcm} \xrightarrow{P_t=28 \text{ GPa}} \text{bozulmuş CsCl}$ şeklinde özetlenebilir. Ayrıca ZnS-Cinnabar aralığında meydana gelen gizli geçişin geçiş sırası ve basınçları $\text{ZnS} \xrightarrow{P_t=2,25 \text{ GPa}} \text{C222}_1, \text{C222}_1 \xrightarrow{P_t=2,6 \text{ GPa}} \text{Cinnabar}$ şeklinde verilmektedir.

2.2.3 HgS Malzemesinin Özellikleri

Oda koşullarında, HgS kalkojenit malzemesi, siyah renkli yarı kararlı ZnS fazı ve/veya kırmızı renkli cinnabar fazından oluşur. Bu cinnabar fazının yapısal parametreleri $a = 4,145 A^0$, $c = 9,496 A^0$, $u(\text{Hg}) = 0,7198$ ve $v(\text{S}) = 0,4889$ (Auvray ve Genet 1973), ZnS fazının örgü parametresi ise $a = 5,851 A^0$ 'dir. ZnS yapısı ~ 5 GPa basınçta cinnabar fazına dönüşür (Bridgman 1940). Cinnabar fazı z eksenine

paralel S-Hg-S spiral zincirlerle 2+4 koordinasyonlu bir yapıdır. Bu yapı, cinnabar fazındaki HgO malzemesinde gözlenen yapıya oldukça yakındır. Fakat HgSe ve HgTe'nin cinnabar fazlarında gözlemlenen 2+2+2 ve 4+2 şeklinde koordine edilmiş yapılardan farklıdır (Biering 2010). Farklı grupların yaptığı EDX çalışmalarında, cinnabar yapısından NaCl yapısına geçişin olduğu gözlemlenmiştir (Huang ve Ruoff 1983^c; Werner ve diğ. 1983). Huang ve Ruoff (1983^c) tarafından cinnabar-NaCl geçişi için bildirilen 13 GPa geçiş basıncı, Werner ve diğerleri (1983) tarafından tepki almıştır. Çünkü, 20 GPa basınçta cinnabar fazından Raman piklerini gözlemleyen Werner ve diğerleri (1983) kırınım tekniklerini kullanarak 24 GPa'a kadar herhangi bir faz geçişi belirlemenin mümkün olmadığını bildirmişlerdir. Bu sebeple bu basıncın altında NaCl yapısına geçişin olmadığını vurgulamışlardır. Huang ve Ruoff (1985) sonraki çalışmalarında cinnabar-NaCl geçişinin önce bildirdikleri 13 GPa'da olduğunu doğrulamışlardır ve 20 GPa'da cinnabara ait Raman çizgilerinin varlığını cinnabar fazından kalıntılara atfetmişlerdir. Nelmes ve McMahon (1998), yüksek çözünürlüklü ADX tekniklerini kullandıkları çalışmada cinnabardan NaCl yapısına geçişin 20,5 GPa'da olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca 52 GPa basınçta NaCl yapısından HgS-III fazına geçiş olduğunu ve HgSe ve HgTe malzemelerinde olduğu gibi bu yapının *Cmcm* yapısı olabileceğini önermişlerdir (Nelmes ve McMahon 1998). Sonuç olarak; faz geçiş sırası ve basınçları $ZnS \xrightarrow{P_t=5 \text{ GPa}} \text{Cinnabar} \xrightarrow{P_t=13, 20,5 \text{ GPa}} \text{NaCl} \xrightarrow{P_t=52 \text{ GPa}} \text{Cmcm}$ şeklinde özetlenebilir.

2.3 Faz Geçişleri

Sistemin termodinamik kararlılığında bir değişim varsa termodinamik nesnelere makroskobik boyutta olan bir topluluktan başka bir topluluğa geçer. Buna faz geçişi denilmektedir. Faz geçişi Gibbs serbest enerjideki artış ya da azalışla ilgilidir (Durak 2010). Malzemeler, Gibbs serbest enerjisi en düşük olan fazda bulunma eğilimindedirler. Bu serbest enerji,

$$G = E + PV - TS \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Bu eşitlikte, E sistemin toplam enerjisi, P basınç, V hacim, T sıcaklık ve S entropidir. Taban durumunda hesaplamalar $T = 0 K$ sıcaklığında yapıldığı için Gibbs serbest enerji yerine entalpi (H) kullanılabilir:

$$H = E + PV . \quad (2.2)$$

Entalpinin basınca bağlı değişiminde yapılara ait eğrilerin kesiştiği nokta faz geçiş basıncını (P_T) göstermektedir. Dolayısıyla faz geçiş basıncında yapıların entalpileri eşittir.

Ehrenfest ve Acad (1933) Gibbs serbest enerjinin türevinin sürekli-sürekli olması durumuna göre faz geçişlerini birinci dereceden ve ikinci dereceden olmak üzere iki kısma ayırmışlardır. Birinci derece geçişlerde, Gibbs serbest enerjinin (G) birinci türevleri olan entropi (S) ve hacimde (V) süreksizlik vardır.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V . \quad (2.3)$$

İkinci derece geçişlerde ise Gibbs serbest enerjinin birinci türevleri sürekli olmasına rağmen, ikinci türevlerinde (c_p : ısı sığası, K_T : sıkıştırılabilirlik, β_P : termal genleşme katsayısı) süreksizlik vardır.

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{c_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = -VK_T, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right) = V\beta_P \quad (2.4)$$

2.4 Durum Denklemi

Termal genleşme, bulk modülü, Gruneisen parametresi, Anderson-Gruneisen parametresi ve termal basınç gibi termoelastik ve termodinamik özellikler, katıların yüksek basınçta ve yüksek sıcaklıktaki davranışlarını anlamak için büyük öneme sahiptir. Bu özellikler, basınç-hacim-sıcaklık (P-V-T) ilişkilerini veren durum denklemi (EOS) olarak adlandırılan bir denklem aracılığıyla belirlenmektedir (Özgen ve diğ. 2012). P-V-T ilişkisine bakılarak sabit sıcaklıktaki basıncın hacme göre değişimi izotermal bulk modülünü $B_T = -V(\partial P/\partial V)_T$ ve sabit basınçta hacmin

sıcaklığa göre değişimi de termal genleşmeyi $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_P$ vermektedir (Singh ve diğ. 2004).

Katılarda sıklıkla kullanılan bazı durum denklemleri: Murnaghan (1944), Birch-Murnaghan (Birch 1947), Vinet (Vinet ve diğ. 1987) ve Poirer-Tarantola (1998) durum denklemleridir.

2.4.1 Murnaghan Durum Denklemi

Murnaghan EoS, Murnaghan'ın bulk modülün basınca göre lineer değiştiği varsayımından türetilmiştir (Murnaghan 1944). Bu EoS'a göre bulk modülü ve hacimsel değişim sırasıyla,

$$B(P) = B_0 + B'_0 P , \quad (2.5)$$

$$\frac{V}{V_0} = \exp \left[- \int_{P_0}^P \frac{dP}{B(P)} \right] = \left(1 + \frac{B'_0}{B_0} P \right)^{-1/B'_0} \quad (2.6)$$

şeklinde verilmektedir. Literatürde yaygın olarak kullanılan Murnaghan denklemi, yalnızca % 10'luk sıkıştırma oranlarına kadar uygulanabilir ve bu değerden yüksek sıkıştırmalarda Murnaghan EoS çökmeye başlar (Angel ve diğ. 1997).

2.4.2 Birch-Murnaghan Durum Denklemi

Francis Birch'in 1947'de yayınladığı Birch-Murnaghan izotermal durum denklemi (Birch 1947), bir cismin hacmi ile maruz kaldığı basınç arasındaki ilişkiyi vermektedir. Bu denklem adını, Albert Francis Birch ve Francis Dominic Murnaghan'dan almıştır. Bir katının sıkıştırılması çoğu malzeme için sıcaklıktan çok basınca bağlıdır. Bu nedenle, yüksek basınca ve sıcaklığa iyi uyum sağlayan EoS bulmak için izotermal EoS kullanılmalı ve ardından bir termal genleşme düzeltmesi eklenmelidir (Anderson 1995). Birch-Murnaghan EoS'da izotermal bir eşitlik olup sıcaklığa bağlı değildir. Yüksek basınç altındaki katıların izotermal davranışını tanımlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Sınırlı gerilme teorisine (finite strain

theory) dayalı olarak geliştirilen bu durum denklemi, katının iç potansiyel enerjisinden türetilmiştir. Bir katının enerjisi, üç ana katkıya sahip olan Helmholtz enerjisi ile ifade edilebilir (Anderson 1995).

$$A = E_{st} + A_{vib} + E_{el} \quad . \quad (2.7)$$

Burada, A Helmholtz energy, E_{st} durgun örgünün mutlak sıfır sıcaklığında potansiyeli, A_{vib} bir örgü noktası etrafındaki atomların hareketi nedeniyle oluşan titreşim enerjisi ve E_{el} serbest elektronlardan kaynaklanan potansiyeldir. Manyetizasyon gibi başka katkılar da mevcuttur, fakat birçok katı malzeme için diğer katkılarla kıyaslandığında küçük kabul edilirler. İletken olmayan katılar için E_{el} ifadesi de ihmal edilebilir. Bu teori, katı malzemenin zorlanma enerjisinin, enerjinin Taylor serisine açılarak bulunabileceğini belirtir:

$$f = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \quad . \quad (2.8)$$

Sıfır sıcaklıkta ve E_{el} teriminin ihmal edildiği varsayılırsa enerji fonksiyonu $A \approx E_{st}$ yazılabilir. Bu durumda Helmholtz energy, Euler zorlanmasının Taylor serisine açılımı olarak ifade edilebilir.

$$A = a + bf + cf^2 + df^3 + \dots \quad (2.9)$$

Denklem (2.9)'u ikinci derece terimden sonra kesildiğinde ve sıfır zorlanmada enerji sıfır kabul edildiğinde aşağıdaki denklem elde edilir:

$$A = bf + cf^2 \quad . \quad (2.10)$$

Basınç tanımdan aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial A}{\partial f} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right) \quad . \quad (2.11)$$

İki türev ayrı ayrı alınıp Denklem (2.11)'de yerine konulursa basınç aşağıdaki gibi elde edilir:

$$P = b \frac{(1 + 2f)^{5/3}}{3V_0} + 2cf \frac{(1 + 2f)^{5/3}}{3V_0} \quad . \quad (2.12)$$

Sıfır zorlanmada basınçta sıfırdır ve $b = 0$ olur. Bulk modülünün tanımı kullanılarak en son bilinmeyen c katsayısı bulunabilir.

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{2cV}{9V_0} (1 + 2f)^{5/2} [5f(1 + 2f)^{3/2} + (1 + 2f)^{5/2}] \quad . \quad (2.13)$$

Sıfır zorlanmadaki bulk modülü ifadesinden aşağıdaki basınç denklemi elde edilir:

$$P = 3B_0 f (1 + 2f)^{5/2} \quad . \quad (2.14)$$

Denklem (2.8) kullanılarak Euler zorlanma ifadesinde yerine konulursa, ikinci derece Birch-Murnaghan EoS elde edilir:

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left(\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right) \quad . \quad (2.15)$$

Yukarıda verilene benzer bir türetme Denklem (2.9)'da üçüncü dereceden sonraki terimler ihmal edilerek yapılabilir. Böylece aşağıda verildiği gibi üçüncü derece Birch-Murnaghan EoS elde edilir (Anderson 1995).

$$P(V) = -\frac{\partial E}{\partial V} = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad . \quad (2.16)$$

Buna karşılık gelen enerjinin hacme göre değişim denklemi:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (2.17)$$

şeklindedir. Burada, sıfır basınçta; E_0 denge durumundaki toplam enerji, V_0 dengedeki hacim, B_0 bulk modülü ve B'_0 bulk modülünün basınca göre birinci türevidir.

Ayrıca, $B = -V(\partial P/\partial V)_T$ eşitliği kullanılarak hacmin bir fonksiyonu olarak bulk modülü Denklem 2.18'de türetilmiştir:

$$B(V) = \left(\frac{B_0}{2}\right) \left[-\frac{3}{4}(B'_0 - 4) \left(5 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{5}{3}} - 7 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{7}{3}} \right) \left(\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right) + 7 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{7}{3}} - 5 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{5}{3}} \right]. \quad (2.18)$$

Toplam enerji-hacim (E-V) verilerinin durum denklemine fit edilmesiyle yapısal optimizasyon gerçekleştirilir. Bunun sonucunda, sistemin kararlı yapısındaki hacmi, enerjisi, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevi gibi fiziksel özelliklere ulaşılmaktadır.

2.4.3 Vinet Durum Denklemi

Birch-Murnaghan durum denkleminin geliştirilmesi ile elde edilen Vinet durum denklemi (Vinet EoS) 1987 yılında yayınlanmıştır. Katılarda çok yüksek basınçlarda termodinamik parametreler arasındaki ilişkileri Vinet zoruna ($f_N = (V/V_0)^{1/3}$) dayanarak veren bir durum denklemdir. Vinet durum denklemi, sınırlı gerilme teorisine dayalı oluşturulan durum denklemlerine oldukça yüksek basınçlarda katıların hacim değişimini de ilave etmektedir (Vinet ve diğ. 1987). Bu durum denklemi sadece Debye sıcaklığı üzerinde uygulanabilmektedir (Taravillo ve diğ. 2001).

Vinet durum denklemine göre hacmin bir fonksiyonu olan toplam enerji,

$$E(V) = E_0 + \frac{2V_0B_0}{(B'_0 - 1)^2} \left[2 - \left[5 + 3 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3} (B'_0 - 1) - 3B'_0 \right]^3 \exp \left[-\frac{3}{2}(B'_0 - 1) + \left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3} - 1 \right] \right] \right] \quad (2.19)$$

şeklinde verilmektedir. Bu denklemde E_0 , V_0 , B_0 ve B'_0 sırasıyla sıfır basınçta denge durum enerjisi, denge hacmi, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevidir. $P = -\partial E/\partial V$ eşitliği kullanılarak hacmin fonksiyonu olarak basınç,

$$P(V) = 3B_0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-2/3} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3}\right] \exp \left[-\frac{3}{2}(B'_0 - 1) \left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3} - 1 \right] \right] \quad (2.20)$$

biçiminde elde edilir.

2.4.4 Poirier-Tarantola Durum Denklemi

Üçüncü derece logaritmik Poirier-Tarantola durum denklemi, Poirier ve Tarantola tarafından 1998 yılında önerilmiştir. Bu durum denklemi lineer zorun veya hidrostatik sıkıştırma olarak da ifade edilen doğal zorun $f_N = 1/3 \ln(V/V_0)$ değişiminden elde edilir (Poirier ve Tarantola 1998). Üçüncü derece Poirier-Tarantola, Birch-Murnaghan ve Vinet EoS'lar karşılaştırıldığında, Poirier-Tarantola EoS kullanılarak yapılan fit sonuçlarının Birch-Murnaghan ve Vinet EoS kullanıldığında elde edilen sonuçlardan daha kötü olduğu rapor edilmiştir (Vočadlo ve diğ. 2000).

Poirier-Tarantola durum denklemine göre hacmin fonksiyonu olan toplam enerji aşağıda verilmiştir:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{2} \left[\ln \left(\frac{V_0}{V} \right) \right]^2 + \frac{B_0 V_0}{6} \left[\ln \left(\frac{V_0}{V} \right) \right]^3 (B'_0 - 2). \quad (2.21)$$

Bu eşitlikte sıfır basınçta E_0 denge durum enerjisi, B_0 bulk modülü, V_0 denge hacmi, B'_0 bulk modülünün basınca göre türevidir. $P = -\partial E/\partial V$ ifadesi kullanılarak basınç,

$$P(V) = B_0 \frac{V_0}{V} \left[\ln \left(\frac{V_0}{V} \right) + \frac{(B'_0 - 2)}{2} \left[\ln \left(\frac{V_0}{V} \right) \right]^2 \right] \quad (2.22)$$

eşitliği ile elde edilir.

Yukarıda açıklandığı üzere Murnaghan durum denklemi, % 10'un üzerindeki sıkıştırma oranlarında sapmaya başlar. Vinet durum denklemi, oldukça yüksek

basınçlarda daha doğru sonuçlar vermektedir. Poirier-Tarantola durum denklemi ile üçüncü derece Birch-Murnaghan ve Vinet durum denklemlerinden elde edilen sonuçlardan daha kötü sonuçlara ulaşıldığı bazı çalışmalarda bildirilmiştir. Bu sebeplerden dolayı bu tez çalışmasında üçüncü derece Birch-Murnaghan durum denklemi kullanıldı.

2.5 Elastik Sabitleri

Bir kristal homojen ve sürekli bir ortam gibi kabul edilerek elastik özellikleri belirlenebilir. Genellikle,

- a) Kristale zor (σ) türünden tanımlanmış kuvvetler uygulanır ve zorlanma (ε) türünden atomların yer değiştirmeleri belirlenir.
- b) Zor ve zorlanma arasındaki ilişkiden elastik sabitleri tanımlanır.

Zor (σ), birim yüzey alanı başına düşen geri çağırma kuvveti olup aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$\sigma = \frac{F}{A} . \quad (2.23)$$

Burada, F zor türünden tanımlanmış kuvvet, A kesit alanıdır. Zorlanma (ε) ise, atomların relatif yerdeğiştirmesini (deformasyonu) tanımlayan boyutsuz sabittir. Üç boyutlu durumda zor,

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

şeklinde ve zorlanma ise

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

biçiminde iki ranklı tensör olarak ifade edilir. Burada σ_{ij} ve ε_{ij} tensörün bileşenleridir.

Esneklik sınırları içinde Hooke kanunu, bir sistem üzerine uygulanan zorun zorlanmayla doğru orantılı olduğunu ifade eder. Buna göre zor, zorlanma türünden aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Nye 1957):

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (i, j, k, l = 1, 2, 3) \quad . \quad (2.26)$$

Burada i, j, k, l indisleri x, y, z ile tekrarlanır. Bu eşitlikte C_{ijkl} kristalin seksen bir elastik sertlik katsayısını ifade etmektedir. Benzer şekilde zorlanmanın her bir bileşeni aşağıda verildiği gibi zorun tüm bileşenlerine lineer olarak bağlıdır (Nye 1957):

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (i, j, k, l = 1, 2, 3) \quad . \quad (2.27)$$

Burada S_{ijkl} kristalin yumuşaklık katsayılarıdır. (2.27) Eşitliği her biri dokuz terimli dokuz eşitlik anlamına gelir. Dolayısıyla C_{ijkl} sertlik katsayılarında (stiffness coefficients) olduğu gibi seksen bir tane de S_{ijkl} yumuşaklık katsayısı (compliance coefficients) vardır (Dikici 1993).

Zor ve zorlanma bileşenleri simetrik olduğundan dolayı ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ve $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk}$),

$$C_{ijkl} = C_{ijlk} \quad (2.28)$$

ve

$$C_{ijkl} = C_{jikl} \quad (2.29)$$

olduğu ortaya çıkar. (2.28) ve (2.29) Eşitliklerinden bağımsız C_{ijkl} sayısı seksen birden otuz altıya düşer. C_{ijkl} 'deki özel durumlar S_{ijkl} için de düşünülürse,

$$S_{ijkl} = S_{ijlk} \quad (2.30)$$

ve

$$S_{ijkl} = S_{jikl} \quad (2.31)$$

ifadeleri elde edilir. (2.30) ve (2.31) Eşitliklerinden seksen bir bağımsız S_{ijkl} katsayısından geriye bağımsız otuz altı katsayı kalır (Nye 1957). Geleneksel olarak

buradaki ij ve kl alt indisler x, y, z ile tekrarlanır ve Tablo 2.1'de verilen dönüşüm yapıldığında tek alt indisle gösterilebilir.

Tablo 2.1: İndis değiştirme.

| | | | | | | |
|------|-------------|-------------|-------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| ij | 11 (xx) | 22 (yy) | 33 (zz) | 23, 32 (yz, zy) | 31, 13 (zx, xz) | 21, 12 (xy, yx) |
| i | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |

Örnek olarak, $C_{11} = C_{xxxx}$, $C_{12} = C_{xyxy}$, $C_{44} = C_{yzyz}$ şeklinde yazılır. Bu durumda zor ve zorlanma tensörü bileşenleri sırasıyla,

$$\sigma_i = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix}, \varepsilon_i = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_6 & \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 & \varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

şeklinde verilir. Bunların yerine konulmasıyla (2.26) Eşitliği ile verilen Hooke kanununun genelleştirilmiş hali aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j, \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6) \quad (2.33)$$

Burada C_{ij} , 6x6 lık bir matristir. (2.33) Eşitliğinin matris formu,

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

şeklinde verilir (Dikici 1993). (2.33) Eşitliğine benzer olarak tüm zorlanma bileşenleri için,

$$\varepsilon_i = S_{ij}\sigma_j, \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6) \quad (2.35)$$

eşitliği yazılabilir (Nye 1957).

Hg kalkojenit malzemeler basınca bağlı olarak kübik ZnS, NaCl, CsCl, trigonal cinnabar, ortorombik $Cmcm$ ve $Pmmn$ yapılarında bulunabilmektedir. Bunlardan üç tane bağımsız elastik sabitine sahip olan kübik yapılar için elastik sabiti matrisi C_{ij} aşağıdaki gibi verilir (Dikici 1993):

$$(C_{ij}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}. \quad (2.36)$$

Altı bağımsız elastik sabitine sahip olan trigonal yapı için elastik sabiti matrisi C_{ij} ,

$$(C_{ij}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

şeklinde verilir. Son olarak dokuz bağımsız elastik sabitine sahip ortorombik yapılar için ise C_{ij} elastik sabiti matrisi aşağıdaki gibidir (Dikici 1993):

$$(C_{ij}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}. \quad (2.38)$$

Bir malzemenin tam olarak karakterize edilebilmesi için elastik sabitlerinin mekanik kararlılık koşullarını sağlaması gereklidir (Wallace 1972). Kübik kristaller için elastik kararlılık şartları: $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$, $C_{11} > B > C_{12}$ şeklindedir (Beckstein ve diğ. 2001; Wallace 1972; Wang ve diğ. 1993; Karki ve diğ. 1997). Tetragonal kristaller için elastik kararlılık şartları: $C_{11} > 0$, $C_{33} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{66} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0$, $2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13} > 0$ denklemleri ile verilir (Beckstein ve diğ. 2001). Ortorombik kristaller için ise elastik kararlılık şartları ise $C_{11} > 0$, $C_{22} > 0$, $C_{33} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{55} > 0$, $C_{66} > 0$, $C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0$, $C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0$, $C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0$, $C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} > 0$, $\frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) > B > \frac{1}{3}(C_{12} + C_{13} + C_{23})$ biçimindedir (Beckstein ve diğ. 2001).

3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ

3.1 Çok Cisim Problemi

Bir malzemenin özelliklerini belirleyebilmek için o malzemeyi oluşturan iyi tanımlanmış atom topluluklarını, izole edilmiş bir molekülü veya bir mineralin kristal yapısını tanımlayan atomların belirlenmesi gerekir. Her atom kendi bünyesinde bir enerjiye sahip olup bu atomlar hakkında bilinmesi gereken en temel bilgilerden biri atomların enerjisinin nasıl değiştiğidir. Bir atomun nerede olduğunu tanımlamak için, çekirdeğinin ve elektronların nerede olduklarının tanımlanması gerekir. Kuantum mekaniği çerçevesinde atomlar üzerine yapılan incelemelerde elde edilen önemli bir gözlem, atomik çekirdeklerin elektronlardan çok daha ağır olmasıdır. Bir atomun çekirdeği elektron kütlelerinden 1800 kat daha büyük bir kütleyle sahiptir. Bu durum elektronlar çevresel değişimlere çekirdeklerden çok daha hızlı bir şekilde karşılık verdiği anlamına gelmektedir. Bu yüzden fiziksel problem iki kısma ayrılmaktadır: Bunlardan birincisi atomik çekirdeklerin sabit konumları için elektron hareketini tanımlayan denklemlerin çözülmesi iken; diğeri ise bir çekirdek topluluğu alanı içinde hareket eden bir elektron topluluğu için elektronların en düşük enerji konfigürasyonlarını veya durumlarını bulmaktır. En düşük enerjili durum elektronların taban durumu olarak bilinir. Çekirdeklerin ve elektronların farklı matematiksel problemlere ayrılarak incelenmesi Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak adlandırılır. Bir sistem, R_1, \dots, R_N konumlarında N- tane çekirdeğe sahipse taban durum enerjisi E , bu çekirdek konumlarının bir fonksiyonu olarak $E(R_1, \dots, R_N)$ şeklinde ifade edilebilir. Bu enerji, atomların adyabatik potansiyel enerji yüzeyi olarak bilinmektedir. Bu potansiyel enerji yüzeyi hesaplanırsa malzemenin enerjisinin nasıl değiştiği problemi çözülmüş olur (Sholl ve Steckel 2009).

Zamandan bağımsız relativistik olmayan Schrödinger Denklemini,

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.1)$$

olarak yazılabilir (Chew 2012). Bu denklemde \hat{H} Hamiltonyen operatörü ve ψ dalga fonksiyonu Hamiltonyen'in çözüm seti veya öz durumlarıdır. Bu çözümlerin her biri,

ψ_n dalga fonksiyonlarını ve E_n enerji özdeğerlerini vermektedir. Hamiltonyen'in basit bir forma sahip olduğu ve Schrödinger denkleminin tam olarak çözülebildiği bir harmonik salınıcı veya bir kutu içindeki parçacık gibi çeşitli problemler vardır (Sholl ve Steckel 2009). Fakat daha karmaşık olan, çok sayıda elektronun çok sayıda çekirdekle etkileşmesi durumunda Hamiltonyen operatörünün tam formu,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.2)$$

şeklinde verilmektedir. Burada M_i , \vec{R}_i konumundaki çekirdeğin kütlesi; m_e , \vec{r}_i konumundaki elektronun kütlesi; e ve Z_i elektronun ve çekirdeğin yükünü ifade etmektedir. Denklemden verilen ilk terim çekirdeklerin, ikinci terim ise elektronların kinetik enerji operatörüdür. Son üç terim sırasıyla; elektronlar ve çekirdek arasındaki çekici Coulomb etkileşmesini, elektronlar arasındaki itici Coulomb etkileşmesini ve çekirdek-çekirdek etkileşmesini tanımlamaktadır (Cottenier 2013). Schrödinger denkleminin çözümü ile N-tane elektronun her birinin uzaysal koordinatlarının bir fonksiyonu olan $\psi = \psi(r_1, \dots, r_N)$ elektronik dalga fonksiyonu elde edilir. ψ dalga fonksiyonu, N- tane elektronun koordinatlarının her birinin bir fonksiyonu olmasına rağmen, bireysel elektronların dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak da $\psi = \psi_1(r)\psi_2(r), \dots, \psi_N(r)$ şeklinde ifade edilebilmektedir. Bu eşitlik Hartree çarpımı olarak bilinir. Her bir atom tek bir çekirdeğe ve çok sayıda elektrona sahip olduğundan, N elektronların sayısı M çekirdeklerin sayısından oldukça fazladır. Örneğin, tek bir CO₂ molekülüne ait tam dalga fonksiyonu 66 boyutlu (22 elektronun her biri için 3 boyut) bir fonksiyondur. Bu durumda $\psi_i(r)$ bireysel elektronik dalga fonksiyonun, eş-zamanlı olarak diğer tüm elektronlara ait bireysel elektronik dalga fonksiyonlarıyla olan etkileşimleri dikkate alınmalıdır. Diğer bir ifadeyle Schrödinger denklemi bir çok cisim problemidir.

Belirli bir koordinat seti için dalga fonksiyonu doğrudan gözlenememekle birlikte ölçülebilen nicelik, N-tane elektronun belirli bir koordinat setinde r_1, \dots, r_N bulunma olasılığıdır. Bu olasılık, $\psi^*(r_1, \dots, r_N)\psi(r_1, \dots, r_N)$ ifadesi ile verilmektedir. Burada ψ^* , ψ dalga fonksiyonunun kompleks eşleniğidir. Bir başka göz önünde

bulundurulması gereken nokta da malzeme içindeki elektronlara 1. elektron, 2. elektron gibi etiketler verilememesidir. Bu durum, ilgilenilen niceliğin, gerçekte N- elektron setinin herhangi bir sırada r_1, \dots, r_N koordinatlarına sahip olma olasılığı olduğunu göstermektedir. Bu olasılık, uzayın belirli bir noktasındaki elektron yoğunluğu $n(r)$ ile verilmektedir. $n(r)$ elektron yoğunluğu bireysel elektron dalga fonksiyonları cinsinden,

$$n(r) = 2 \sum_i \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (3.3)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Toplama işareti içindeki terim, $\psi_i(r)$ bireysel elektron dalga fonksiyonu içindeki bir elektronun r konumuna yerleşme olasılığıdır. Bu denklemdaki 2 çarpanı Pauli dışarlama ilkesi gereğince konulmuştur. Çünkü her bir bireysel elektron dalga fonksiyonu farklı spine sahip iki farklı elektron tarafından işgal edilmektedir. Bu durum, klasik fizikle açıklanamamakla birlikte tamamen kuantum mekaniksel bir etkidir (Sholl ve Steckel 2009).

3.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Born-Oppenheimer Yaklaşımı veya adyabatik yaklaşım olarak bilinen bu yaklaşım, çok cisim probleminin çözümü için önerilen ilk yaklaşımdır. Elektron ve çekirdeklerin hareketlerinin ayrı ayrı incelendiği Born-Oppenheimer Yaklaşımında temel düşünce olarak; elektronun kütlesinin çekirdeğin kütlesine göre çok küçük olduğu $\left(\frac{M}{m} = 1836,1\right)$ dikkate alınmaktadır. Bu sebeple, çekirdeklerin hızı elektronların hızından çok küçük olacağından çekirdeğin hareketi sabit kabul edilmektedir. Çekirdeğin sabit olduğu bir alanda elektronlar hareket halinde düşünülmektedir (Cottenier 2013; Biering 2010). Bu yaklaşıma göre Denklem (3.2)'deki ilk terim yani çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilir. Ayrıca son terimdeki çekirdekler arasındaki itici Coulomb etkileşmesi denkleme sabit olarak katkıda bulunur (Koch ve Holthausen 2001; Harrison 2007). Bu durumda

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \hat{V}_{dış} \quad (3.4)$$

denklemleri elde edilir. Burada birinci terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim elektronlar arasındaki itici Coulomb etkileşmesini, son terim de elektron-çekirdek ve çekirdek-çekirdek etkileşmelerini tanımlamaktadır. Son terim olan $\hat{V}_{dış}$ ifadesi

$$\hat{V}_{dış} = - \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|} \quad (3.5)$$

şeklinde verilmektedir. Buradaki r_i ve R_{α} sırasıyla elektronun ve çekirdeğin konumu, Z_{α} ise çekirdeğin yükünü belirtmektedir (Shigeta ve diğ. 1998).

Born-Oppenheimer Yaklaşımı, moleküler fizikte ve kuantum kimyasında bir moleküler sistemin fiziksel özelliklerini hesaplamak için sıklıkla kullanılmaktadır. Bu yaklaşımda elektronik Hamiltoniyen çözümleri, nükleer koordinatlara parametrik olarak bağlı elektronik enerjileri tanımlamaktadır. Elektronik problemin çözülmesiyle çekirdek bir potansiyel enerji yüzeyinde hareket eder. Hamiltoniyen'in çözümleri potansiyel enerji yüzeyini çok etkili ve pratik şekilde vermektedir. Potansiyel enerji yüzeyi kimyasal reaksiyonlar ve spektroskopik veriler hakkında önemli bilgiler vermektedir (Shigeta ve diğ. 1998).

3.3 Hartree-Fock Yaklaşımı

Elektronların birbirleriyle etkileşmediği kabul edilirse, Denklem (3.4)'de verilen tam elektronik Hamiltoniyen,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N h_i \quad (3.6)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklemde h_i , elektronun kinetik ve potansiyel enerjisini tanımlamaktadır.

Bu Hamiltoniyen baz alınarak Schrödinger Denklemi sadece bir elektron için yazılıp çözümlendiğinde elde edilen sonuçlar,

$$h\chi = E\chi \quad (3.7)$$

denklemini sağlamalıdır. Bu denklem aracılığıyla tanımlanan özfonksiyonlara spin yörüngeleri/orbitalleri denilmektedir. Her bir tek elektron denklemi için çok sayıda özfonksiyon olduğundan bu durum $\chi_j(x_i)$ ($j = 1, 2, \dots$) şeklinde bir spin orbital seti tanımlamaktadır. Burada x_i , i . elektronun konumunu ve spini (yukarı veya aşağı) tanımlayan koordinat vektörüdür. Bu $\chi_j(x_i)$ spin orbitalinin enerjisi E_j ile gösterilmektedir. Spin orbitalleri; $j = 1$ yörüngesi en düşük enerjiye sahip, $j = 2$ yörüngesi bir sonraki daha yüksek enerjiye sahip yörünge olarak belirtilmektedir. Bu durumda toplam Hamiltonyen tek elektron operatörlerinin (h_i) toplamına eşittir ve H 'nin özfonksiyonları da tek elektron spin orbitallerinin çarpımına eşittir:

$$\psi(x_1, \dots, x_N) = \chi_{j_1}(x_1)\chi_{j_2}(x_2) \dots \chi_{j_N}(x_N) . \quad (3.8)$$

Bu dalga fonksiyonunun enerjisi spin orbital enerjilerinin toplamına eşittir:

$$E = E_{j_1} + \dots + E_{j_N} . \quad (3.9)$$

Hartree yaklaşımı dalga fonksiyonları ile ilgili tüm önemli ölçütleri sağlamamaktadır. Elektronlar fermiyon olduklarından, iki elektron birbiriyle yer değiştirdiğinde dalga fonksiyonu işaret değiştirmek durumundadır. Bu anti-simetri prensibi olarak bilinmektedir. İki elektron yer değiştirdiğinde Hartree çarpımının işaretinin değişmemesi sorunu Slater determinantı kullanılarak giderilebilir. Slater determinantında, N-elektron dalga fonksiyonu, anti-simetri kuralını sağlayacak biçimde tek elektron dalga fonksiyonları birleştirilerek oluşturulmaktadır. Toplam dalga fonksiyonu, tek elektron dalga fonksiyonlarını içeren bir matrisin determinantı şeklinde ifade edilmektedir. Örneğin iki elektron için Slater determinantı,

$$\begin{aligned} \psi(x_1, x_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{bmatrix} \chi_j(x_1) & \chi_j(x_2) \\ \chi_k(x_1) & \chi_k(x_2) \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_j(x_1)\chi_k(x_2) - \chi_j(x_2)\chi_k(x_1)] \end{aligned} \quad (3.10)$$

şeklinde ifade edilmektedir. $(1/\sqrt{2})$ katsayısı normalizasyon sabitidir. Bu ifade üstü kapalı da olsa elektron değiş tokuşunun fiziksel bir tanımını vermektedir: İki elektron yer değiştirirse işaretleri değişmektedir. Ayrıca elektronlar arasında ayırım yapmayan bu ifadeye göre iki elektron aynı koordinatlara sahipse veya tek elektron dalga

fonksiyonlarından iki tanesi aynıysa sonuç sıfır olmaktadır. Bu durum, Slater determinantının Pauli dışarlama ilkesini sağladığını ortaya koymaktadır. N elektronlu bir sisteme Slater determinantı genelleştirildiğinde, tek elektron spin orbitallerinden meydana gelen NxN boyutlu bir matrisin determinanı elde edilir. Schrödinger denklemini çözmek için Slater determinantı kullanıldığında uygulanan metodun değiş-tokuşu içereceği garantilenmiş olur. Fakat bu elektron korelasyonunu tanımlamaz.

Bir Hartree-Fock (HF) hesabında amaç; atomların çekirdeklerinin konumları sabit tutularak N tane etkileşen elektronun dalga fonksiyonunu belirlemektir. Her bir elektron için Schrödinger denklemi,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) \right] \chi_j(x) = E_j \chi_j(x) \quad (3.11)$$

şeklinde verilmektedir. Bu denklemde $V(r)$ terimi dış potansiyel, $V_H(r)$ terimi ise Hartree potansiyelidir:

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3 r' . \quad (3.12)$$

Burada $\rho(r')$, r konumuna yerleşen referans elektronun dışında kalan diğer elektronların yoğunluğudur.

HF yaklaşımı, tam dalga fonksiyonunun tek bir Slater determinantı kullanılarak elde edilebileceğini varsaymaktadır. Dolayısıyla tek elektron denkleminin N tane en düşük enerjili spin orbitalleri bulunmaktadır; bu spin orbitallerinin Slater determinantı aracılığıyla $\chi_j(x)$, $j = 1, \dots, N$ ve toplam dalga fonksiyonu yapılandırılmaktadır.

Tek elektron denklemini gerçekten çözebilmek için bilgisayar ortamında keyfi bir sürekli fonksiyon tarif edilemediğinden, sonlu miktarda bir bilgi kullanılarak spin orbitallerinin tanımlanması gerekmektedir. Bunu gerçekleştirmek için, gerçek spin orbitalleri değerlerini yaklaşık olarak vermesi amacıyla birbirine eklenebilen sonlu bir fonksiyon seti oluşturulmalıdır. Sonlu fonksiyon seti $\phi_1(x), \phi_2(x), \dots, \phi_K(x)$ şeklinde yazıldığında spin orbitalleri,

$$\chi_j(x) = \sum_{i=1}^K \alpha_{j,i} \phi_i(x) \quad (3.13)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. HF yaklaşımında kullanılan bütün spin orbitallerini tam olarak tanımlamak için, bu denklemde sadece $\alpha_{j,i}$ ($i = 1, \dots, K$ ve $j = 1, \dots, N$) açılım katsayılarının bulunması gerekmektedir. $\phi_1(x), \phi_2(x), \dots, \phi_K(x)$ fonksiyon setine baz seti denilmektedir. Daha büyük baz seti kullanmak (K 'nin artırılması), hesaplamaların doğruluğunu artırmasının yanında çözümü bulmak için gerekli çabayı da artıracaktır. Benzer olarak, gerçek malzemelerde spin orbitallerine çok benzer baz fonksiyonlarının seçilmesi, HF hesabının duyarlılığını geliştirecektir.

Bir HF simülasyonunu gerçekleştirmek için bireysel spin orbitallerinin genişletildiği baz seti, spin orbitalleri tarafından sağlanması gereken denklemler ve spin orbitallerinden dalga fonksiyonunun yapılandırılması için bir yöntem geliştirilmiştir. Fakat hala bir kritik zorluk bulunmakla birlikte bu zorluk, spin orbitallerinin oluşturulması için tek elektron denklemlerinin çözülmesi gerektiğidir. Tek elektron denklemlerindeki Hartree potansiyelinin tanımlanması için elektron yoğunluğunun bilinmesi gerekmektedir. Elektron yoğunluğunu hesaplamak için de bireysel spin orbitallerinin bulunan elektron dalga fonksiyonunu tanımlanmasını sağlamalıdır. Bu döngünün üstesinden gelmek için bir HF hesaplaması aşağıdaki gibi iteratif bir yöntemle verilebilir:

1. $\alpha_{j,i}$ açılım katsayıları belirlenerek, $\chi_j(x) = \sum_{i=1}^K \alpha_{j,i} \phi_i(x)$ spin orbitalleri için bir başlangıç tahmini yapılır.
2. Elde edilen bu spin orbitallerinden elektron yoğunluğu $\rho(r')$ tanımlanır.
3. 2. adımdaki elektron yoğunluğu kullanılarak spin orbitalleri için tek elektron denklemleri çözülür.
4. 3. adımda bulunan spin orbitalleri 2. adımda kullanılan orbitallerle uyumluysa, bunlar çözmeye çalışılan HF probleminin çözümleridir. Uyumlu değilse, 2. adıma geri dönülür ve spin orbitalleri için yeni bir tahmin yapılır.

HF yaklaşımı elektron değiş-tokuşunun tam bir tarifini verir. Bu tarif, HF hesaplamalarından elde edilen dalga fonksiyonlarının, tam Schrödinger denkleminin gerçek çözümleri olarak, iki veya daha fazla elektronun konumları değiştirildiğinde

tamamen aynı özelliklere sahip olduğunu ifade etmektedir. Sonsuz büyüklükte bir baz seti ile HF hesaplamaları yapıldığında N tane elektronun hesaplanacak olan enerjisi Hartree-Fock limiti olarak adlandırılır. HF metodu elektronların diğer elektronlardan nasıl etkilendiğini doğru bir şekilde tanımlamadığından, bu enerji gerçek elektron dalga fonksiyonunun enerjisi ile aynı değildir. Özetle, HF yöntemi elektron korelasyonlarının üstesinden gelemeyebilir. Elektron korelasyonunu veren tam bir fonksiyonu bulmak, en basit sistemlerde bile oldukça zordur. Elektron korelasyon enerjisi, Hartree-Fock Limiti ve gerçek (relativistik olmayan) taban durum enerjisi arasındaki farktır. Elektron korelasyonu, çoğunlukla, elektronlar daha düşük enerjili orbitallerden daha yüksek enerjili orbitallere uyarıldıklarında veya geçiş yaptıklarında söz konusu olan bazı konfigürasyonların dalga fonksiyonu içine katılması ile tanımlanır. Bunu gerçekleştiren metotlardan biri, tek determinant metotlarıdır. Bu metotlarda, bir Slater determinantı referans dalga fonksiyonu gibi kullanılır ve uyarılmalar bu dalga fonksiyonu üzerinden yapılır. Tek bir referans determinantını temel alan metotlar, “Hartree-Fock Sonrası” metotlar olarak bilinirler. Bu metotlar: Konfigürasyon Etkileşmesi (Configuration Interaction, CI), Çiftlenmiş Topaklar (Coupled Cluster, CC), Møller-Plesset pertürbasyon teorisi (Møller-Plesset Perturbation Theory, MP) ve 2. Derece Konfigürasyon Etkileşmesidir (Quadratic Configuration Interaction, QCI). Diğer bir metot grubu ise, referans dalga fonksiyonu olarak birden fazla Slater determinantı kullanmaktadır. Bu metot grubu, Çok Konfigürasyonlu Öz-Uyum Alanı (Multiconfigurational Self-Consistent Field, MCSCF), Çok İlişkili Tek ve Çift Konfigürasyon Etkileşimi (Multireference Single and Double Configuration Interaction, MRDCI) ve N-Elektron Değerlik Durumu Pertürbasyon Teorisi (N-Electron Valence State Perturbation Theory, NEVPT) gibi metotlardan oluşmaktadır (Sholl ve Steckel 2009).

3.4 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

İlk prensiplerden atomların etkileşim potansiyellerinin hesaplanması için günümüzde kullanılan yöntemlerin çoğu Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine (Density Functional Theory, DFT) dayanmaktadır. Bu teorinin öneminden birçok kaynakta bahsedilmiştir (Callaway ve March 1984; Parr ve Yang 1989; Eschrig 1996; Kotliar ve diğ. 2006). İlk defa DFT kavramı, metallerdeki elektronik yoğunluğun

hesaplanması için basitleştirilmiş iteratif çözüm yolu (Kresse 1995) ile verilmiştir: İlk olarak, elektronların deneme dalga fonksiyonları ve deneme başlangıç elektronik yoğunluğu $\rho_0(r)$, Hamiltoniyen içine yerleştirilir. Dalga fonksiyonları matrisin iteratif diagonalleştirilmesi yöntemi ile geliştirilir ve yeni elektronik yoğunluk $\rho(r)$ hesaplanır. Yeni yoğunluk $\rho(r)$ başlangıç yoğunluğu $\rho_0(r)$ 'ye eklenir ve yeni etkin potansiyel hesaplanır. İterasyon, elektronik yoğunluk değişimi çok küçük olana kadar ($\rho_{n+1}(r) \cong \rho_n(r)$) devam eder.

Klasik moleküler dinamik (MD) yöntemleri, atom/iyonlara etki eden kuvvetleri hesaplamak için atomlararası potansiyeller gerektirirken, ab *initio* moleküler dinamik (Ab-*initio* Molecular Dynamics, AIMD) yöntemleri, MD yörüngesi üretildiğinde gerçekleştirilen elektronik yapı hesaplamalardan gelen kuvvetleri hesaplar. DFT (Hohenberg ve Kohn 1964; Kohn ve Sham 1965), birçok AIMD yönteminin temelini oluşturmaktadır. DFT; belirli konumlarda bulunan atom/iyon topluluğu ile başlayarak, taban durumundaki elektronik enerjiyi hesaplamayı ve Hellmann-Feynman Teoremi (Feynman 1939) yoluyla atom/iyonlara etki eden kuvvetleri belirlemeyi mümkün kılar. DFT içindeki birçok yöntem, DFT'nin Kohn-Sham (KS) yörüngesel gösterimini (KS-AIMD yöntemleri) kullanır; böylece küçük boyutlu sistemler (bir veya iki yüz parçacık) oldukça kısa simülasyon zamanlarında (birkaç on pikosaniye) çalışılır. Ayrıca DFT'nin Hohenberg-Kohn (HK) gösterimi (Hohenberg ve Kohn 1964) kullanılarak, elektronik orbitaller ortadan kaldırılır, "büyük" sistemlerle (birkaç bin parçaya kadar) ve uzun sürelerle (yüzlerce pikosaniye) performans simülasyonları yapılır. Son yıllarda ab *initio* hesaplamaları, malzemenin özelliklerinin araştırılması üzerinde büyük bir etki yapmıştır. Ab *initio* yöntemlerinin yüksek başarısının başlıca nedeni, parametrenin serbest olması ve atom numarasından başka bir girdi gerektirmemesidir. Ayrıca bilgisayar performansındaki ve algoritmalarındaki gelişmeler, bu yöntemlerin giderek artan sayıdaki fiziksel ve kimyasal olgulara uygulanmasına olanak tanır. Malzemenin yapısal, elektronik ve dinamik özelliklerinin eş zamanlı incelenmesine izin veren Kohn-Sham tarafından önerilen Yerel Yoğunluk Fonksiyonel (Local Density Functional, LDF) Teorisi, halihazırda uygulanabilir olan en başarılı yöntemdir (Kohn ve Sham 1965). Bu bağlamda ilk başarılı ab *initio* hesaplaması, Car ve Parrinello tarafından yapılmıştır (Car ve Parrinello 1985). Car ve Parrinello, çalışmalarında bir düzlem-dalga baz seti için, elektronik dalga fonksiyonları üzerinden Hamiltoniyeni

hesaplamak amacıyla etkili bir çözüm yolu önerdiler. Onlar, Kohn-Sham enerji fonksiyonelinin elektronik taban durumda minimum seviyede olması gerçeğinden yola çıkmışlardır (Ovrutsky ve diğ. 2014). Daha sonraları bu fonksiyonelin minimize edilmesi için bazı yeni teknikler ve algoritmalar geliştirilmiştir (Stich ve diğ. 1989; Gillan 1989; Arias ve diğ. 1992; Ovrutsky ve diğ. 2014).

DFT hesapları Schrödinger denkleminin tam çözümlerini vermez. Bu durum Hohenberg-Kohn teoremiyle uygulanan tam fonksiyonelin bilinmemesinden kaynaklanmaktadır. Değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin doğru şekli tam olarak bilinmemesine rağmen yaklaşık fonksiyoneller ile birçok malzemenin fiziksel özellikleri başarıyla tanımlanmaktadır. Kohn-Sham denklemlerinin geliştirilmiş çeşitli algoritmalar ile daha doğru bir biçimde çözülmesiyle DFT metodunun başarısı arttırılmıştır.

3.4.1 Hohenberg-Kohn Teoremi

Hohenberg ve Kohn (HK) (1964) tarafından önerilen teoremde, bir dış potansiyelde elektron sisteminin toplam enerjisi E tam olarak elektron yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyoneli olarak verilmektedir. Ayrıca $E[\rho]$ 'yu minimuma indiren yoğunluğun, taban durum elektronik yoğunluğu olduğu ve diğer taban durum özelliklerinin de taban durum yoğunluğunun fonksiyonelleri olduğu belirtilmiştir. Thomas-Fermi (TF), Thomas-Fermi-Dirac (TFD) ve benzeri yaklaşımların teorik olarak doğrulanmasını sağlayan bu teorem sayesinde DFT sağlam bir zemine oturtulmuştur.

HK teoremi, fonksiyonel bir $E[\rho]$ 'nin var olduğunu belirtmekle birlikte bu fonksiyonelin ne olduğunu veya nasıl bulunabileceğini belirtmekte başarısız olur. Bu teorem sadece böyle bir fonksiyonele ihtiyaç duyulduğunu ifade etmiştir.

TF, TFD gibi modeller de doğru fonksiyoneli bulmak için girişimlerde bulunulmuştur. Bu modeller pek de ileri düzeyde sayılmamasına rağmen doğru yönde atılmış adımlardır (LeSar 2013). Bir sonraki konu başlığında günümüzdeki teorik hesaplamaların çoğunun temelini oluşturan ve bu modeller üzerine geliştirilen bir yaklaşım olan Kohn-Sham metodu sunulacaktır.

3.4.2 Kohn-Sham Metodu

Bu bölümde, çok elektronlu sistemlerin kuantum mekaniğinin temeli olan Schrödinger denklemini çözmek için Kohn-Sham (KS) yaklaşımı verilmektedir. Bu yaklaşımın kullanılmaya başlanmasıyla; korelasyon enerjisinin geliştirilmesinde ilerleme sağlanmasıyla birlikte, TF/TFD modellerinin eksik kısımlarının birçoğu çözüme kavuşturulmuş ve günümüzde yapılan çoğu DFT hesaplamalarının da temeli atılmıştır (Parr ve Yang 1989).

Elektron yoğunluğu ρ 'nun bir fonksiyoneli olan toplam elektronik enerjiyi ifade eden $E[\rho]$ fonksiyoneli; dış potansiyel ve elektronik enerjilerden gelen katkıların toplamı olup aşağıdaki gibi gösterilmektedir (LeSar 2013):

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v_{dış}(r)\rho(r)dr . \quad (3.14)$$

Bu denklemde,

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (3.15)$$

şeklinde verilen $F[\rho]$; kinetik enerji $T[\rho]$ ve elektronlar arasındaki etkileşim enerjisinin $V_{ee}[\rho]$ toplamıdır.

TF ve TFD modellerindeki en önemli eksiklik, kinetik enerjinin elektronların kabuk yapısında bulunan süreksizlikleri yansıtmamasıdır. Bu zorluklardan kaçınmak için KS Teoremi, N elektronlu bir sistemin elektron yoğunluğunun, tek elektron orbitalleri ψ_i 'nin toplamı olarak yazılabileceğini göstermiştir:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 . \quad (3.16)$$

Yoğunluğun tek elektron orbitallerinde yazılmasının önemi;

- (1) Schrödinger denkleminin çözüm bulma işlemlerinin büyük oranda basitleştirilmesi,
- (2) Kabuklardaki süreksizliklerin, çözümlerin doğal sonucu olmasıdır.

Tek elektron problemlerine çözüm bulunması ile çok elektron probleminde de yaşanan zorluklar indirgenmiştir. Kohn ve Sham kinetik enerji fonksiyoneli aşağıda verilen eşitlik ile tanımlanır:

$$T_{KS}[\rho] = \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \psi_i \right\rangle . \quad (3.17)$$

KS Teoremi, yoğunluk için basit bir yörünge dalga fonksiyonu varsayımında bulunur ve daha sonra bu yaklaşık dalga fonksiyonuna ait tam (exact) kinetik enerji fonksiyonuyla kinetik enerjiyi yaklaşık olarak hesaplar. Denklem (3.15)'de yoğunluk fonksiyonelinin elektronik kısmı aşağıdaki gibi verilir:

$$F[\rho] = T_{KS}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] . \quad (3.18)$$

Bu eşitlikte, E_{XC} terimi değiş-tokuş korelasyon enerjisi olarak adlandırılır ve

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_{KS}[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (3.19)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada $T[\rho]$ kinetik enerjiyi, $J[\rho]$ ise elektronlar arasındaki klasik elektrostatik etkileşimi gösterir.

KS metodu Şekil 3.1'de gösterildiği gibi iteratif çözüm yolunu kullanır. İlk olarak, Denklem (3.16)'dan başlangıç elektron yoğunluğu ρ_0 'ı oluşturan bir dizi dalga fonksiyonu ψ_i^0 tahmin edilir. Bu yoğunluğa dayanan etkin KS potansiyeli, $E[\rho]$ 'nin fonksiyonel türevini alarak bulunur ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$v_{KS}(r) = v_{ats}(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r - r_1|} dr_1 + v_{XC}(r) . \quad (3.20)$$

Bu eşitlikte, $v_{XC} = \delta E_{XC} / \delta \rho(r)$ ve E_{XC} seçilen değiş-tokuş korelasyon fonksiyonudur.

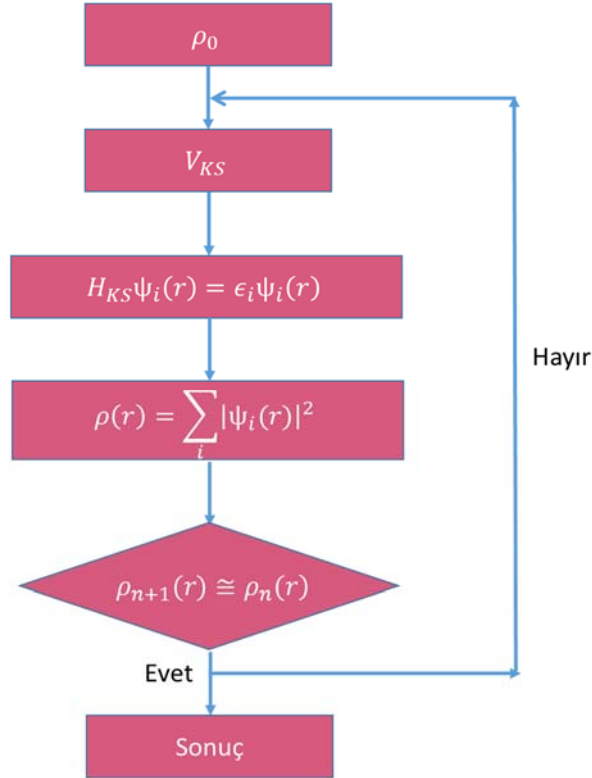
v_{KS} etkin KS potansiyeli, iterasyon döngüsünde önceki basamağın elektron yoğunluğu ile tanımlandığından, Hamiltoniyen elektronlar arasındaki doğrudan etkileşimleri içermez; her elektron, sabit elektron dağılımına ($\rho(r)$) dayalı bir dış alanda hareket ettiği biçiminde tanımlanır. Hamiltoniyen;

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(r) \quad (3.21)$$

ve

$$H_{KS}\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (3.22)$$

biçiminde verilir. Denklem (3.22) yeni bir dizi ψ dalga fonksiyonu verir (Bir elektronun orbital enerjisi ϵ 'dir). Bu fonksiyonlardan yeni ρ yoğunlukları, sonrasında da yeni v_{KS} potansiyelleri elde edilir. Denklem (3.22) tekrar çözülür ve öz uyumlu ρ bulunana kadar bu süreç devam eder. Elde edilen elektron yoğunluğu, bir tekrardan sonraki tekrara kadar öngörülen miktardan daha fazla değişmeyen bir ρ anlamına gelir (LeSar 2013).



Şekil 3.1: Kohn-Sham metodu için çözüm adımları (Nogueira ve diğ. 2003; LeSar 2013).

Genellikle, aşağıda verildiği üzere, dalga fonksiyonu ψ bir dizi baz fonksiyonu olarak genişletilir:

$$\psi = \sum_j c_j \Phi_j . \quad (3.23)$$

Denklem (3.22)'yi çözmek için Hamiltonyen matrisi oluşturulur ve sonrasında özvektörler ve özdeğerleri bulmak için diagonalleştirilir. Hamiltonyen matris elemanları,

$$H_{ij} = \int \Phi_i^*(r) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}(r) \right\} \Phi_j(r) dr \quad (3.24)$$

şeklinde verilir.

KS metodunda enerji, Denklem (3.22)'de verilen “orbital” enerjilerinin (ϵ_i) toplamı değildir. Doğru toplam enerjiyi elde etmek için ek terimler kullanılmalıdır. Toplam enerji (Nogueira ve diğ. 2003),

$$E = \sum_i^n \epsilon_i - \int \left[\frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)}{|r - r_1|} dr_1 + v_{XC}(r) \right] \rho(r) dr + E_{XC} \quad (3.25)$$

ile ifade edilir.

Şekil 3.1'deki iteratif yöntemin, hesaplamada kullanılan baz setlerinin seçimi için minimum enerji durumuna yakınsadığını vurgulamak önemlidir. Kötü bir baz seti, sistemin taban durumunun kötü hesaplanmasına yol açacaktır. En düşük enerjiyi veren baz setleri genelde tercih edilmektedir (LeSar 2013).

3.4.3 Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyoneli

Çok cisim problemi çözülerek Schrödinger denkleminin ait taban durum enerjisi bulunabilir. Hohenberg, Kohn ve Sham tarafından elde edilen sonuçlar, istenen taban durumuna, enerji fonksiyonelinin enerjisinin minimize edilerek ulaşılabilineceğini ve bunun da tek parçacık denklem setinin çözülerek başarılabilceğini göstermiştir. Ancak bu yaklaşımın kritik bir zorluğu vardır: Kohn-Sham denklemlerinin çözülebilmesi için değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin, $E_{XC}[\rho]$, belirlenmesi gerekmektedir (Sholl ve Steckel 2009).

E_{xc} değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli,

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (3.26)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikte E_x değiş-tokuş fonksiyonu, E_c ise korelasyon terimidir. E_c için kullanılan çok sayıda modeller olmuştur. Sıklıkla kullanılanlarda ise E_c , E_x gibi ρ 'nun basit bir fonksiyonudur (LeSar 2013). Değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerinin her biri çoğunlukla parçacık başına enerji, ε_x ve ε_c terimleri cinsinden de yazılabilir. Böylece E_{xc} enerjisi,

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_x[\rho(r)]dr + \int \rho(r)\varepsilon_c[\rho(r)]dr \quad (3.27)$$

Eşitliği ile gösterilir (Jensen 2007).

Hohenberg ve Kohn teoremiyle varlığı kesinleşen değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin doğru şekli tam olarak bilinmemesine rağmen, bu fonksiyonel genellikle iki yaklaşım ile türetilmektedir. Bunlardan bir tanesi Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA) diğeri ise Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımıdır (Generalized Gradient Approximation, GGA) (Sholl ve Steckel 2009).

3.4.3.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) ve Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı (LSDA)

Hohenberg-Kohn Teoremi ile varlığı kesin olarak kabul edilen değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin doğru ve tam şekli bilinmiyordu. Homojen elektron gazı durumu bu fonksiyonelin tam halinin türetilbileceğini ortaya koymuştur. Homojen elektron gazında elektron yoğunluğu uzaydaki tüm noktalarda sabit olduğu için bu gaz durumu Kohn-Sham denklemlerini aktif olarak kullanmak amacıyla pratiklik sağlar. Bunun için her konumdaki değiş-tokuş korelasyon potansiyeli için, belirli bir konumdaki elektron yoğunluğuna sahip homojen elektron gazına ait olarak bilinen değiş-tokuş korelasyon potansiyeli seçilebilir:

$$V_{xc}(r) = V_{xc}^{elektron\ gazı}[\rho(r)] . \quad (3.28)$$

Bu yaklaşımda, yaklaşık değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli tanımlayabilmek için yalnızca yerel yoğunluk kullanılır ve bu sebeple Yerel Yoğunluk Yaklaşımı olarak isimlendirilmektedir. LDA yaklaşımı ile Kohn-Sham denklemleri tam olarak tanımlanmasına rağmen, gerçek değiş-tokuş korelasyon

fonksiyoneli kullanılmadığından bu denklemlerden elde edilen sonuçların gerçek sistemi niteleyen Schrödinger denkleminde tam bir çözüm veremeyeceği gözden kaçırılmamalıdır (Sholl ve Steckel 2009).

Yerel Yoğunluk Yaklaşımında, yoğunluğun lokal olarak homojen elektron gazı gibi davranabileceği veya eşdeğer olarak yoğunluğun yavaşça değişen bir fonksiyon olduğu varsayılmaktadır. Bu kısıtlamanın olması, birçok katı malzemede değerlik elektron yoğunluğu yavaşça değiştiği için katı yapılar için fonksiyonelin başarısını gösterir. Molekül ve atomlarda elektron yoğunluğu genellikle yavaşça değişmez. Bu sebeple bu yaklaşım, atom ve moleküllerin özelliklerinin tahmin edilmesinde çok başarısız kalır.

Bu yaklaşımda değiş-tokuş enerjisi aşağıdaki gibi verilir:

$$E_x^{LDA}[\rho] = -C_x \int \rho^{4/3}(r) dr \quad . \quad (3.29)$$

Burada, $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$ katsayıdır. Parçacık başına düşen değiş-tokuş enerjisi ise,

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho] = -C_x \rho^{1/3} \quad (3.30)$$

biçiminde verilir. α ve β spin yoğunluklarının eşit olmadığı durumlarda, LDA yerine Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı (Local Spin Density Approximation, LSDA) kullanılır. Bu yaklaşıma göre değiş-tokuş enerjisi ise aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$E_x^{LSDA}[\rho] = -2^{1/3} C_x \int (\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3}) dr \quad . \quad (3.31)$$

Değiş-tokuş enerjisi LSDA yaklaşımında toplam yoğunluk ve spin-polarizasyon fonksiyonu terimleri cinsinden de yazılabilir:

$$\varepsilon_x^{LSDA} = -C_x f_1(\zeta) \rho^{1/3} \quad . \quad (3.32)$$

Burada, $f_1(\zeta)$ fonksiyonu aşağıdaki gibi verilir:

$$f_1(\zeta) = \frac{1}{2} [(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3}] \quad . \quad (3.33)$$

Bu denklemde ζ spin polarizasyon fonksiyonu, ρ_α ve ρ_β arasındaki normalize edilmiş farkı ifade eder. ζ terimi ise ρ_α ve ρ_β cinsinden $(\rho_\alpha - \rho_\beta)/(\rho_\alpha + \rho_\beta)$ eşitliği ile gösterilir.

Dolu kabuğa sahip sistemler için, LSDA LDA'ya eşittir ve bu durumda LDA ve LSDA birbirinin yerine kullanılabilir. Slater tarafından 1951'de önerilen X_α yöntemi, korelasyon enerjisinin ihmal edildiği ve değiş-tokuş teriminin Eşitlik (3.34)'de verildiği LDA metodu olarak düşünülebilir (Slater 1951).

$$\varepsilon_{x_\alpha} = -\frac{3}{2}\alpha C_x \rho^{\frac{1}{3}} \quad . \quad (3.34)$$

Bu eşitlikte $\alpha = 2/3$ ise Dirac ifadesine ulaşılır. Orijinal X_α yönteminde $\alpha = 1$ kullanılmıştır, ancak $3/4$ değeri alındığında atomik ve moleküler sistemler için daha iyi uyum sağlandığı gösterilmiştir. Slater adı, Denklem (3.31)'den görüldüğü üzere genellikle elektron yoğunluğunun $4/3$ üssüne yükseltilmesini içeren L(S)DA değiş-tokuş enerjisinin eşanlamlısı olarak kullanılır.

Homojen elektron gazının korelasyon enerjisinin analitik formu, yüksek ve düşük yoğunluk limitlerinde türetilmiştir. Ara yoğunluklar için ise, korelasyon enerjisi, kuantum Monte Carlo yöntemleriyle yüksek hassasiyetle belirlenmiştir. Bu sonuçları DFT hesaplamalarında kullanmak için uygun formülasyonlar Vosko, Wilk ve Nusair (VWN) ve Perdew ve Wang (PW) tarafından oluşturulmuştur (Vosko ve diğ.1980; Perdew ve Wang 1992). Bunlardan Perdew ve Wang (1992) tarafından önerilen parametrisasyon ise Eşitlik (3.35)'de verilmiştir. Bu denklemde a , α , β_1 , β_2 , β_3 ve β_4 yine uygun fit sabitleridir.

$$\varepsilon_{c/a}^{PW}(x) = -2a\rho(1 + \alpha x^2)\ln\left(1 + \frac{1}{2a(\beta_1 x + \beta_2 x^2 + \beta_3 x^3 + \beta_4 x^4)}\right) \quad . \quad (3.35)$$

LSDA yöntemi, korelasyon enerjisi için seçilen formüle bağlı küçük farklılıklar hariç, homojen elektron gazı özel durumu için kesin bir DFT yöntemidir. Moleküler sistemler için, LSDA yaklaşımı, değiş-tokuş enerjisini yaklaşık % 10 oranında tahmin eder, böylece tüm korelasyon enerjisinden daha büyük hatalar yaratır. Bu yaklaşımda, elektron korelasyonu ve bağ kuvvetleri çoğunlukla gerçek değerinden daha büyük olarak tahmin edilmektedir. Temel varsayımlardaki sadeliğe

rağmen, LSDA yöntemlerinin, genellikle dalga mekaniği Hartree-Fock yöntemleriyle elde edilen değerlere benzer bir doğruluk ile sonuç verdiği bulunmuştur. Ayrıca yavaşça değişen bir elektron yoğunluğunun oldukça geçerli olduğu metaller gibi genişletilmiş sistemleri tanımlamak için fizik camiasında kapsamlı bir şekilde kullanılmaktadır (Jensen 2007).

3.4.3.2 Gradyentle İlişkili Metotlar

LSDA yaklaşımı sonrasındaki gelişmeler, homojen olmayan elektron gazı üzerine olmuştur. Bu yönde atılmış adımlarda, değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerinin yalnızca elektron yoğunluğuna değil aynı zamanda yoğunluğun türevlerine de bağlı olduğu bulunmuştur. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı yöntemlerinde, yoğunluğun birinci türevi bir değişken olarak dahil edilmiştir (Jensen 2007).

En eski ve en popüler GGA değiş-tokuş fonksiyonlarından biri Becke tarafından LSDA değiş-tokuş enerjisine bir düzeltme olarak önerilmiştir (Becke 1988):

$$\varepsilon_x^{B88} = \varepsilon_x^{LDA} + \nabla\varepsilon_x^{B88} \quad . \quad (3.36)$$

Burada, $\nabla\varepsilon_x^{B88}$ ve x fonksiyonları aşağıdaki gibidir:

$$\nabla\varepsilon_x^{B88} = -\beta\rho^{1/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1}x} \quad ,$$

ve

$$x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad . \quad (3.37)$$

β parametresi, boyutsuz gradyent değişkeni x 'i kullanarak nadir gaz atomları için bilinen verilere fit edilerek belirlenir. B88 değiş-tokuş fonksiyoneli, enerji yoğunluğu için doğru asimtotik davranışa sahip olmasına rağmen değiş-tokuş potansiyeli için değildir (Ortiz ve Ballone 1991). LSDA sonucuna kıyasla değiş-tokuş enerjisindeki hatayı yaklaşık 100 kat azaltır ve bu nedenle yalnızca ayarlanabilir parametre içeren basit bir fonksiyonel formu için önemli bir iyileşmeyi temsil eder.

Handy ve Cohen (2001), parametreleri HF seviyesinde hesaplanan değişim enerjilerine göre optimize ederek (3.36) Denklemi ile ilgili çeşitli fonksiyonları araştırmışlar ve buldukları en iyi modele OPTX (OPTi-mized eXchange) adını vermişlerdir. Ayrıca yüksek mertebeden türevlerin dahil edilmesiyle önemli bir gelişme sağlanamadığı da tespit edilmiştir.

Benzer olarak, korelasyon enerjisi için önerilen çeşitli GGA fonksiyonelleri de mevcuttur. Bunlardan bir tanesi Lee, Yang ve Parr (LYP) (Lee ve diğ. 1988) tarafından önerilmiştir:

$$\begin{aligned} \varepsilon_c^{LYP} = & -4a \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho^2(1+d\rho^{-1/3})} - ab\omega \left\{ \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{18} \left[144(2^{2/3})C_F(\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + \right. \right. \\ & (47 - 7\delta)|\nabla\rho|^2 - (45 - \delta)(|\nabla\rho_\alpha|^2 + |\nabla\rho_\beta|^2) + 2\rho^{-1}(11 - \delta)(\rho_\alpha|\nabla\rho_\alpha|^2 + \\ & \left. \left. \rho_\beta|\nabla\rho_\beta|^2) \right] + \frac{2}{3}\rho^2(|\nabla\rho_\alpha|^2 + |\nabla\rho_\beta|^2 - |\nabla\rho|^2) - (\rho_\alpha^2|\nabla\rho_\beta|^2 + \rho_\beta^2|\nabla\rho_\alpha|^2) \right\} \quad (3.38) \end{aligned}$$

$$\omega = \frac{e^{-cp^{-1/3}}}{\rho^{14/3}(1+d\rho^{-1/3})}$$

$$\delta = cp^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{(1+d\rho^{-1/3})} .$$

Burada a, b, c ve d parametreleri; helyum atomu verilerine fit edilerek belirlenir.

Bu çalışmalara ilave, Perdew ve çalışma arkadaşları tarafından da birkaç değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli önerilmiştir: PW86 (Perdew ve Wang 1986), PW91 (Perdew ve Wang 1992) ve PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof 1996). Bu üç fonksiyonel, aynı temel yapının iyileştirilmesi şeklindedir. PBE fonksiyoneline göre değiş-tokuş kısmı Denklem (3.39)'de görüldüğü üzere LDA fonksiyonuna çarpan olarak eklenen bir geliştirme faktörü kullanılarak yazılır. Bu eşitlikte x boyutsuz gradyent değişkeni Denklem (3.37)'de tanımlanmıştır:

$$\varepsilon_x^{PBE} = \varepsilon_x^{LDA} F(x) \quad , \quad (3.39)$$

burada,

$$F(x) = 1 + a - \frac{a}{1 + bx^2} . \quad (3.40)$$

Korelasyon kısmı da benzer şekilde, LDA fonksiyoneline bir geliştirme faktörünün eklenmesi ile yazılır (Jensen 2007):

$$\begin{aligned}\varepsilon_c^{PBE} &= \varepsilon_c^{LDA} + H(t) \\ H(t) &= cf^3 \ln \left[1 + dt^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4} \right) \right] \\ A &= d \left[\exp \left(-\frac{\varepsilon_c^{LDA}}{cf^3} \right) - 1 \right]^{-1} \\ f(\zeta) &= \frac{1}{2} [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}] \\ t &= [2(3\pi^3)^{1/3} f]^{-1} x\end{aligned}\tag{3.41}$$

Burada, t değişkeni bir başka spin-polarizasyon fonksiyonu vasıtasıyla x değişkeniyle ilişkilidir. Denklem (3.41)'de ζ spin polarizasyonudur. a, b, c ve d parametreleri ise herhangi deneysel verilere fit edilmemiş olup, tamamen değiş-tokuş korelasyon fonksiyonellerini oluşturan koşullardan türetilmiştir. Bunlara ilave, son yıllarda, PW91 fonksiyoneli zayıf etkileşimlerin performansını artırmak için düzenlenmiştir (mPW91) (Adamo ve Barone 1998). Periyodik sistemlerin performansını arttırmak amacıyla PBE fonksiyoneli benzer şekilde yeniden tanımlanmıştır (RPBE) (Hammer ve diğ. 1999).

3.4.3.3 Yüksek Dereceden Gradyent ve Meta-GGA Metotları

GGA yöntemlerinin iyileştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar, değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonellerinin elektron yoğunluğuna daha yüksek mertebeden türevlerine bağlılığını da kapsamaktadır. Meta-GGA fonksiyoneli olarak adlandırılan bu fonksiyonlar aşağıdaki gibi verilmektedir (Harrison 2007):

$$E_{xc}^{Meta-GGA} \approx \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|, \nabla^2\rho(r), \tau) dr \quad .\tag{3.42}$$

Burada, $\rho(r)$ elektronik yük yoğunluğu, $\nabla\rho$ bu yoğunluğun gradyenti, $\nabla^2\rho(r)$ yoğunluğun laplasyeni ve τ orbital kinetik enerji yoğunluğudur. Etkin potansiyel

(Kohn-Sham denklemindeki tüm potansiyel terimler) ve orbitaller ile ilişkili olan orbital kinetik enerji yoğunluğu;

$$\begin{aligned}\tau(r) &= \frac{1}{2} \sum_i^{\text{dolu durumlar}} |\nabla\varphi_i(r)|^2 \\ &= \frac{1}{2} \sum_i^{\text{dolu durumlar}} \varepsilon_i |\varphi_i(r)|^2 - v_{\text{etkin}}(r)\rho(r) + \frac{1}{2}\nabla^2\rho(r), \quad (3.43)\end{aligned}$$

şeklinde ifade edilir.

Laplasyen veya orbital kinetik enerji yoğunluğunun bir değişken olarak dahil edilmesi ile meta-GGA fonksiyonelleri oluşturulur ve genel olarak yörünge bilgileri kullanan fonksiyoneller bu kategoride sınıflandırılır.

Kinetik enerji fonksiyonellerini iyileştirmek üzere ilave terimler getirilerek yapılan ilk çalışmaların birisinde (3.44) Denkleminde verildiği gibi BR değiş-tokuş fonksiyoneli önerilmiştir (Becke ve Roussel 1989):

$$\begin{aligned}\varepsilon_x^{BR} &= -\frac{2 - (2 + ab)e^{-ab}}{4b}, \\ a^3 e^{-ab} &= 8\pi\rho, \\ a(ab - 2) &= b \frac{\nabla^2\rho - 4(\tau - \tau_w)}{\rho}.\end{aligned} \quad (3.44)$$

Daha sonraları, Denklem (3.45)'te verilen B95 korelasyon fonksiyoneli öz-etkileşim problemine uymayan birkaç fonksiyonelden biri olarak önerilmiştir (Becke 1996).

$$\varepsilon_c^{B95} = \varepsilon_c^{\alpha\beta} + \varepsilon_c^{\alpha\alpha} + \varepsilon_c^{\beta\beta},$$

burada,

$$\varepsilon_c^{\alpha\beta} = [1 + a(x_a^2 + x_\beta^2)]^{-1} \varepsilon_c^{PW,\alpha\beta}, \quad (3.45)$$

ve

$$\varepsilon_c^{\sigma\sigma} = [1 + bx_\sigma^2]^{-2} \frac{(\tau - \tau_w)_\sigma}{2^{5/3} C_F \rho_\sigma^{5/3}} \varepsilon_c^{PW,\sigma\sigma}.$$

Burada σ ; α ve β spinlerine bağlıdır. Kapalı bir şekilde spine bağlı x_σ terimi, Denklem (3.37)'de tanımlanmıştır. a ve b fit parametreleri ve ε_c^{PW} terimi, LSDA korelasyon fonksiyonelinin Perdew ve Wang (1992) tarafından parametreleştirilmiş halini ifade etmektedir.

Bu çalışmalara takiben, çeşitli Meta-GGA fonksiyonelleri üretilmiştir: VSXC (Voorhis-Scuseria eXchange-Correlation) değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli kinetik enerji yoğunluğunu içermektedir (Voorhis ve Scuseria 1998). TPSS (Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria) değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli deneysel bir parametre içermemekte olup, PBE fonksiyonelinin geliştirilmiş halidir (Tao ve diğ. 2003).

3.4.3.4 Hibrit veya Hiper-GGA Metotları

Lokalize temel fonksiyonlara dayanan DFT hesaplamalarında en yaygın kullanılan fonksiyoneller, fonksiyonelin değiş-tokuş teriminin tam sonuçlarını korelasyon terimi için yaklaşık değerlerle karıştıran "hibrit" fonksiyonellerdir. Bu sebeple, tam değiş-tokuş terimi içeren modeller genellikle hibrit yöntemler olarak adlandırılır. Bu yöntemlerde tam değiş-tokuş enerjisi, Kohn-Sham orbitalleri türünden ifade edilebilen değiş-tokuş enerji yoğunluğundan elde edilebilir:

$$E^{değiş-tokuş}(r) = -\frac{1}{2n(r)} \int \frac{|\sum_{dolu\ durumlar} \varphi_i^*(r') \varphi_i(r)|^2}{|r - r'|} d^3r' \quad . \quad (3.46)$$

Yerel olmayan tam değiş-tokuş enerjisini baz alan bir fonksiyonelin belli bir uzaysal konumdaki durumu, bütün uzaysal konumlardaki elektron yoğunluğu bilinmeden ifade edilemez. Hiper-GGA fonksiyonelleri, bir GGA fonksiyoneli ile birlikte tam değiş-tokuş enerjisinden gelen katkıları içermektedir. Bu nedenle, hiper-GGA fonksiyonelleri hibrit-GGA yöntemleri olarak da bilinmektedir. Buna ek olarak, hibrit-meta-GGA fonksiyonelleri de bulunmakla birlikte olup, bu fonksiyoneller meta-GGA fonksiyonellerini tam değiş-tokuş ile birleştirirler (Sholl ve Steckel 2009). Hibrit modellere örnek gösterilebilecek en yaygın kullanılan ve en iyi sonuçlara ulaşılabilen yöntem, Denklem (3.47)'de verilen Becke'nin üç parametrelili formülasyonu olan B3LYP yöntemidir (Becke 1993):

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{tam} + b\Delta E_x^{B88} + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} . \quad (3.47)$$

Burada, a , b ve c parametreleri deneysel verilere fit edilerek belirlenir ve E_x^{GGA} ve E_c^{GGA} için seçilen formlara bağlıdır. Tipik olarak; $a \cong 0,2$, $b \cong 0,7$ ve $c \cong 0,8$ 'dir (Jensen 2007). Küçük moleküllerin karakterini belirlemede mükemmel sonuçlar veren B3LYP yönteminin homojen yoğunluk sınırını sağlamaması nedeniyle, özellikle metaller gibi katı malzemelerde iyi tahminlerde bulunması beklenemez (Sholl ve Steckel 2009).

3.4.4 Pseudopotansiyeller

Elektronları, dış yörüngelerdeki valans elektronları ve iç yörüngelerdeki kor elektronları olmak üzere iki gruba ayırarak, atomların elektronik yapıları hakkında detaylı bilgi edinilebilir. İç kabuk elektronları, çekirdeğe sıkı sıkıya bağlıdır. Birçok yönden, iç kabuk elektronları ve çekirdek, çekirdeğin normal yükünden iç kor elektronları ile ilişkili yükün çıkarılmasıyla elde edilen yüke sahip ve esas olarak eylemsiz bir çekirdek olarak düşünülebilir. Pseudopotansiyel yaklaşımda, iç kor elektronları dondurulmuş olarak kabul edilir ve sadece dış valans elektronları elektronik yapının hesaplanmasında kullanılır (LeSar 2013).

İç elektronların etkileri, her çekirdeğin ve kor elektronlarının, ortamdaki değişikliklere yanıt vermeyen donmuş bir çekirdek olarak ele alındığı pseudopotansiyellerin kullanılması ile modellenmiştir. Pseudopotansiyel hesaplamaların doğruluğu, tüm elektronları içeren hesaplamalarla kıyaslanarak araştırılır. Pseudopotansiyel yöntemler, tüm elektronları dikkate alan hesaplamalardan çok daha hızlıdır (Singh 1994). Eğer bir hesaplama gerçekleştirilirken bir sistemdeki tüm elektronlar açıkça dahil edilmişse ve çekirdeklerin Coulomb potansiyelinden üretilen V_{dis} varsa, düzlem dalga baz seti kullanılarak yapılan hesaplama maliyeti çok olacaktır. Çekirdek yakınındaki oldukça güçlü potansiyel ve farklı durumlar arasındaki ortogonallik koşulu nedeniyle dalga fonksiyonlarının hızlı titreşimi, çok büyük kesme enerjisine ve dolayısıyla baz setlerine ihtiyaç duyulacağı anlamına gelir. Yalnızca valans elektronlarının atomlar arası etkileşimlere güçlü bir şekilde katıldığı ve kor elektronlarının sabit olduğu düşünüldüğünde her atom türü için çekirdek ve kor elektronlarının etkilerini hesaba

katan bir pseudopotansiyel oluşturulabilir. Bu potansiyele karşılık gelen pseudodalga fonksiyonları gerçek dalga fonksiyonlarının hızlı titreşimlerini göstermezler ve gerekli düzlem dalgalarının sayısını önemli ölçüde azaltırlar (Philips 1958).

En basit olan, parametreleri deneysel verilere fit edilen pseudopotansiyellerdir. Burada fonksiyonel bir form varsayılır ve parametreler deneye uyacak şekilde seçilir. *Ab-initio* pseudopotansiyelleri, serbest atomların dalga fonksiyonları Schrödinger denkleminde yerleştirilip elde edilen hesaplamalar ile tespit edilir. Pseudopotansiyeller hakkında ayrıntılı bilgi (Nogueira ve diğ. 2003) referansında elde edilebilir.

Sistemin davranışını belirten dalga fonksiyonu ψ , değerlik elektronlarından gelen katkıları gösteren ϕ fonksiyonu ile iyon korunun katkılarını gösteren ϕ_c fonksiyonlarının toplanması ile,

$$\psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (3.48)$$

biçiminde elde edilir. Bu denklemde b_c normalizasyon katsayısıdır ve

$$\langle \psi | \phi_c \rangle \geq 0 \quad (3.49)$$

şeklinde verilir. b_c normalizasyon katsayısı, ψ dalga fonksiyonu ile ϕ_c fonksiyonunun ortogonal olmasını sağlar. Denklem (3.48) ve (3.49) kullanılarak Schrödinger denklemi,

$$H\phi + \sum_c (\varepsilon - E_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \phi = \varepsilon \phi \quad (3.50)$$

şeklinde elde edilir. H Hamiltonyen operatörü, ε enerji özdeğeri, E_c kor bölgesinin enerji özdeğeri, ϕ pseudopotansiyel dalga fonksiyonudur. Benzer şekilde,

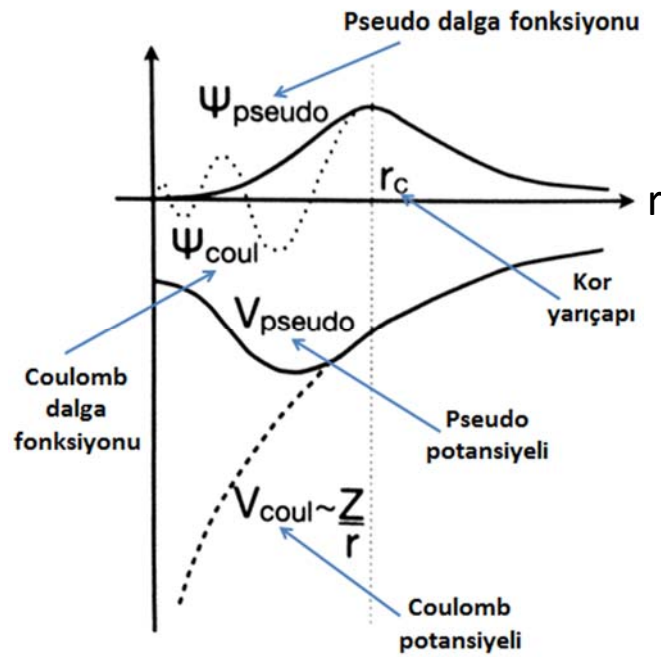
$$(H + V_R)\phi = \varepsilon \phi \quad (3.51)$$

ve

$$(T + V_{pseudo})\phi = \varepsilon \phi \quad (3.52)$$

Eşitlikleri ile de gösterilebilir. Burada, V_R itici potansiyeli, T kinetik enerji operatörünü ve V_{pseudo} ise pseudopotansiyeli ifade etmektedir.

Sistemde bir pseudopotansiyel fonksiyonun uzaklığa göre ilişkisinin şematik gösterimi Şekil 3.2'de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere çok çabuk yakınsayan V_{pseudo} potansiyeli kısa menzilli bir potansiyeldir. Şeklin alt kısmı, kor elektronlarından kaynaklanan Coulomb potansiyelini temsil eden V_{coul} terimi ve Coulomb potansiyelinin kor elektronları tarafından dengelendiği V_{pseudo} pseudopotansiyel terimlerini göstermektedir. Şeklin üst kısmında ise bu terimlere ait dalga fonksiyonları gösterilmektedir. ψ_{coul} , Coulomb potansiyeli nedeniyle dalga fonksiyonundaki salınımları ve ψ_{pseudo} , pseudopotansiyelden kaynaklanan düzgün dalga fonksiyonunu göstermektedir. r_c ise kor yarıçapıdır.



Şekil 3.2: Pseudo dalga fonksiyonu ve pseudopotansiyelin şematik gösterimi.

Pseudopotansiyel yaklaşımı ile kor elektronlarının katkısının dikkate alındığı Coulomb potansiyeli yerine, valans elektronlarının etkileşimini hesaba katan daha düzleştirici V_{pseudo} potansiyeli kullanılır. Çünkü katıların çoğu fiziksel özelliklerinde, çekirdeğe sıkı sıkıya bağlı kor elektronlarından daha çok valans elektronları etkilidir. Bu yaklaşım ile çekirdek ve dondurulan kor elektronlarının iyon koru oluşturduğu düşünülür. Çekirdekten kor yarıçapı r_c 'ye kadar olan bölgede güçlü iyonik potansiyel nedeniyle valans elektronlarının dalga fonksiyonları oldukça hızlı titreşirler. Bu titreşim kor ve valans elektronlarına ait dalga fonksiyonlarının birbirleri ile ortogonal olmasını sağlar. Kor bölgesi içinde pseudodalga fonksiyonu,

gerçek dalga fonksiyonuna göre radyal düğümü olmayacak şekilde pseudopotansiyel oluşturulur. Ayrıca bu yaklaşımda r_c kor yarıçapı dışındaki bölgede, pseudopotansiyel, gerçek potansiyele uyacak şekilde oluşturulur. Benzer şekilde, her pseudodalga fonksiyonu, kor bölgesi dışında karşılık gelen gerçek dalga fonksiyonuyla eşleşmelidir. Ayrıca bu bölgede elde edilen yük yoğunlukları, gerçek yük yoğunluğuna eşit olmalıdır (Hamman ve diğ. 1979).

3.4.5 İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga Yöntemi

Tüm elektron katkılarını dikkate alan İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga (Projector Augmented Wave, PAW) yöntemi, elektronik yapı hesaplamaları yapmak için kullanılan çok güçlü bir yöntemdir (Lebègue ve diğ. 2008). Yöntemde kor ve valans elektronları arasındaki örtüşmeler göz önüne alınmıştır. PAW yönteminde, dalga fonksiyonu hesaplamasında fonksiyon iki parçaya ayrılmıştır. İlk kısımda atom merkezli bir alan içerisinde bulunan elektronlar dikkate alınırken, ikinci kısımda ise ilk bölgeyi saran ve yakın örtü alanı şeklinde isimlendirilen alandaki elektronlar hesaba katılmaktadır. Bu elektronları ifade eden dalga fonksiyonlarına örtü dalga fonksiyonları denir. Lineer İzdüşümsel Düzlem Dalga (Linear Projector Augmented Wave, LPAW) ve düzlem dalga pseudopotansiyel yaklaşımlarının birleştirilmesiyle oluşan PAW, Peter Blöchl tarafından 1994 yılında tanıtılmıştır (Blöchl 1994). PAW metodunun temelinde, tüm elektron dalga fonksiyonu ψ_n ve düzlem valans pseudo dalga fonksiyonu $\tilde{\psi}_n$ arasında doğrusal bir dönüşüm bulunmaktadır (Walker ve Götz 2016):

$$\psi_n(r) = \hat{T}\tilde{\psi}_n(r) . \quad (3.53)$$

Burada n elektronik durum indisidir. Dönüşüm operatörü \hat{T} ; tüm elektron dalga fonksiyonları, kor dalga fonksiyonları $\phi_i^{a, kor}$ ile dikey olacak şekilde yapılandırılmıştır. Dönüşüm operatörü \hat{T} , atom merkezli tüm elektron kısmi dalgalar $\phi_i^a(r)$, karşılık gelen düzlem kısmi dalgalar $\tilde{\phi}_i^a(r)$ ve izdüşümsel fonksiyonlar $\tilde{p}_i^a(r)$ terimleriyle aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\hat{T} = 1 + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle)\langle\tilde{p}_i^a| . \quad (3.54)$$

Burada, a her bir atomu temsil eden indistir. Denklem (3.54)'teki i indisi, izole bir atomdaki temel ve açısai momentum kuantum sayılarını ifade eder. Atom merkezli kısmi ve izdüşümsel dalgaların eksiksiz bir seti dikkate alındığında, PAW yaklaşımı tam dalga fonksiyonun verdiği sonucu vermektedir (Walker ve Götz 2016).

4. YÖNTEM

Bu tez çalışmasında, Hg kalkojenit malzemelerin yapısal ve mekanik özellikleri Vienna *ab-initio* simülasyon paketinde (VASP) (Kresse ve Furthmüller 1996^{a,b}) uygulanan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine dayalı toplam enerji hesaplamaları yapılarak incelendi. Elektron-elektron etkileşimi olarak değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi; Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE96) (1996) tarafından parametrize edilen GGA yaklaşımında ele alındı. Valans ve kor elektronları arasındaki etkileşim; periyodik sınır koşullarının ve düzlem dalga baz setlerinin kullanıldığı PAW metodundaki (Blöchl 1994) uygun pseudopotansiyellerle tanımlandı.

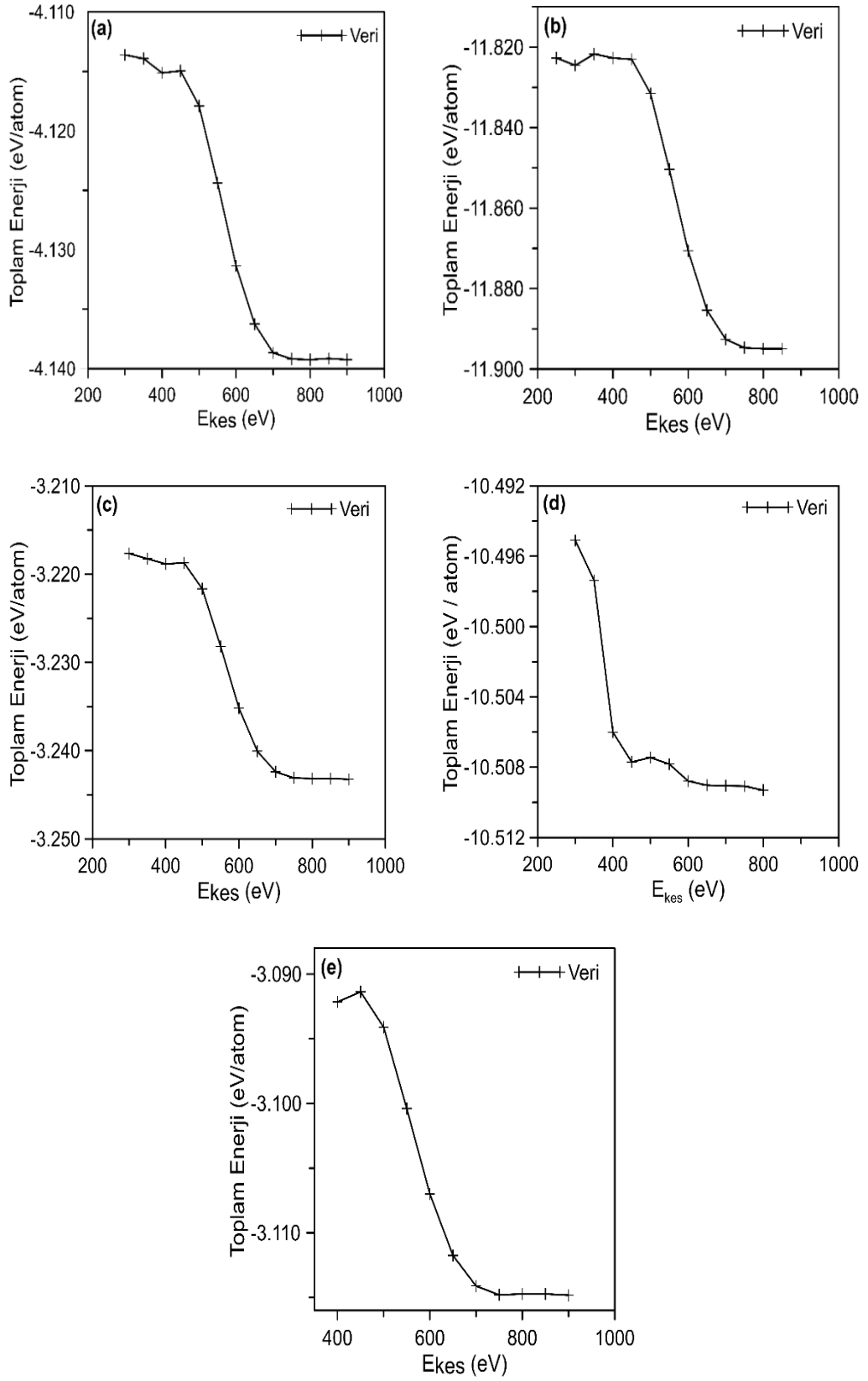
HgSe, HgTe ve HgS malzemeleri temel durumda ZnS yapısında kararlıdır. Basınç altında, HgSe ve HgTe malzemeleri cinnabar, NaCl, *Cmcm* ve CsCl yapılarında bulunmakta olup, HgS malzemesi bu fazların yanında *Pmmn* yapısında da bulunmaktadır. Bu yapıların baz atomlarının konumları Bölüm 2.1’de verildi. Malzemelerin kristal yapı bilgileri programa girdi olarak verildi.

DFT metodu ile yapısal özellikleri belirlerken öncelikle E_{kes} ve K_{kes} olarak adlandırılan iki hesaplama parametresi kullanılır. Bloch teoremine göre, dalga fonksiyonu kristal yapı ile aynı periyodikliğe sahip bir fonksiyon ve düzlem dalga cinsinden gösterilir. Elektronik dalga fonksiyonunu belirlemek için sonsuz bir düzlem dalga seti gereklidir. Hesaplamalarda sonsuz terimli düzlem dalga setine sınırlama getirmek için bu sete sadece kinetik enerjileri belirli bir kesme enerjisinden küçük veya eşit düzlem dalgalar dahil edilir. Toplam enerjinin belli bir değere yakınsadığı değer kesme enerjisi olarak alınır ve E_{kes} olarak adlandırılır. E_{kes} ’in belirlenmesine benzer şekilde k kesme kriteri de bulunmaktadır. Hesaplamalar sırasında Brillouin bölgesinde integral hesaplamaları yapılır. Bu hesaplamaların yapıldığı k noktalarının belirlenmesi için incelenen kristal yapının simetri özelliklerini yansıtacak şekilde k uzayında gridleme yapılır. Bu gridleme yöntemlerinden en çok kullanılanlardan biri Monkhorst-Pack metodudur (Monkhorst ve Pack 1976). Farklı k değerlerine karşılık yapılan toplam enerji hesaplamalarında, belirli bir k değerinden sonra enerji belli bir değer etrafında salınmaktadır. Enerjinin

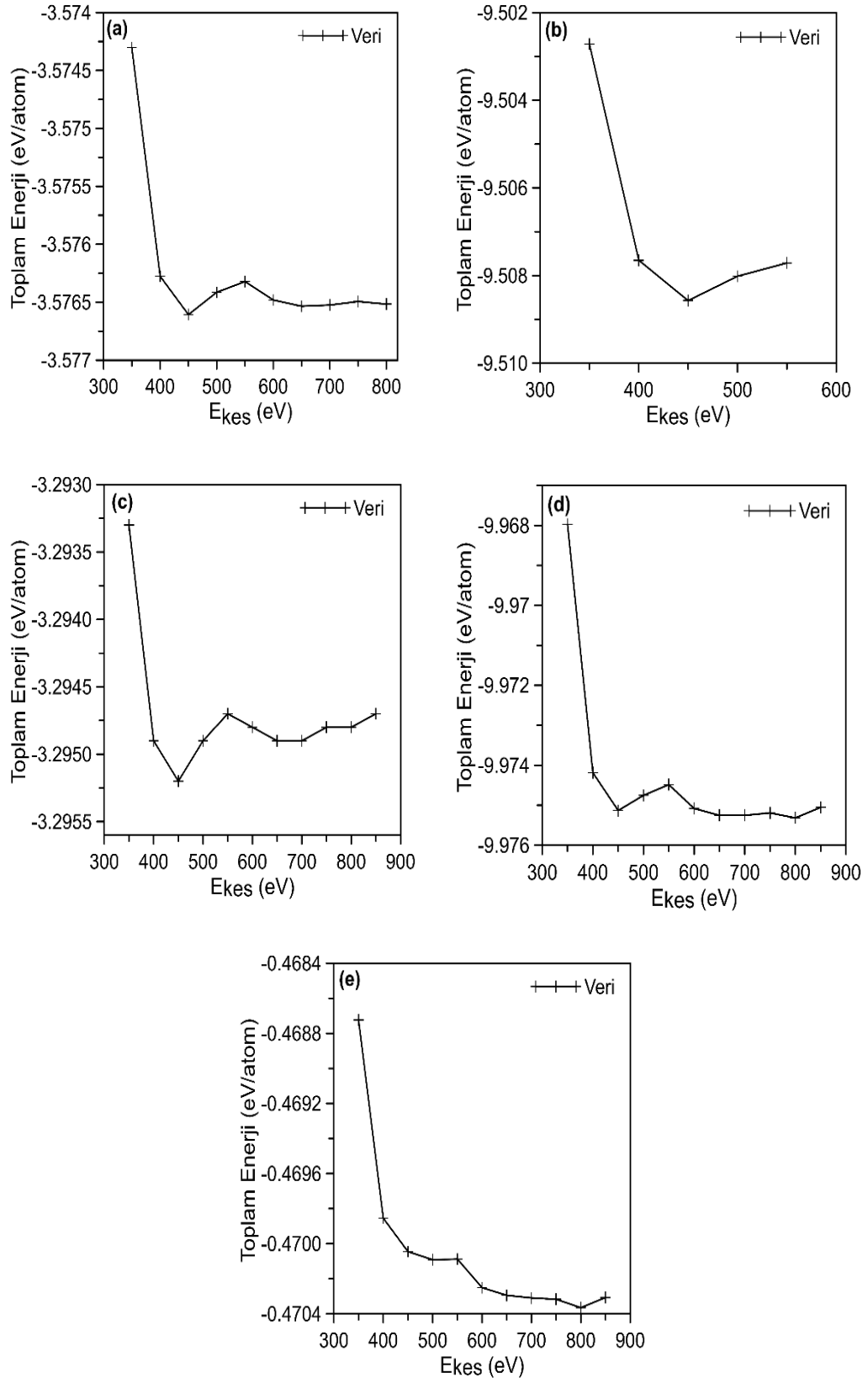
yakınsadığı yere karşılık gelen k değeri K_{kes} olarak adlandırılır. E_{kes} ve K_{kes} değerlerinden sonra fiziksel özellikler çok fazla değişmemektedir. Kinetik enerjinin ve k noktalarının bir yerde kesilmesi hesaplamalarda zaman ve iş yükünü azaltır.

Bu çalışmada, E_{kes} ve K_{kes} belirlenirken kriter olarak iki hesap arası enerji farkı 0,5 meV olarak belirlendi. E_{kes} değerinin optimizasyonu için farklı E_{kes} değerleri için öz uyumlu hesaplar gerçekleştirildi. HgSe, HgTe ve HgS malzemelerinin tüm fazları için toplam enerjinin, enerji kesme değerine göre değişimi sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te gösterildi. Bu çalışmada, toplam enerjinin optimize edildiği kinetik enerji kesme değerleri: HgSe malzemesinin ZnS, cinnabar, NaCl ve CsCl yapıları için 700 eV, $Cmcm$ yapısı için 450 eV; HgTe malzemesinin ZnS yapısı için 400 eV, cinnabar yapısı için 500 eV, NaCl, $Cmcm$ ve CsCl yapıları için 450 eV; HgS malzemesinin cinnabar yapısı için 500 eV, NaCl ve CsCl yapıları için 400 eV, $Cmcm$ için 600 eV, ZnS ve $Pmmn$ için 450 eV'tur. Enerji kesme değerlerine karar verildikten sonra değişik k sayıları için Monkhorst-Pack metodu (Monkhorst ve Pack 1976) kullanılarak tekrar öz-uyum hesapları gerçekleştirildi. HgSe, HgTe ve HgS malzemelerinin tüm fazları için toplam enerjinin, k -nokta sayısı değerine göre değişimi sırasıyla Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterildi. Toplam enerjinin optimize edildiği k -nokta sayıları: HgSe malzemesinin ZnS yapısı için 12x12x12, cinnabar için 10x10x5, $Cmcm$, NaCl ve CsCl yapıları için 14x14x14; HgTe malzemesinin ZnS yapısı için 6x6x6, cinnabar yapısı için 10x10x5, NaCl için 18x18x18, $Cmcm$ için 14x14x14 ve CsCl yapısı için de 10x10x10; HgS malzemesinin cinnabar yapısı için 6x6x3, NaCl için 18x18x18, ZnS ve $Cmcm$ için 8x8x8, $Pmmn$ için 12x12x12 ve CsCl yapısı için 16x16x16'dır. Kristalin hesaplanan toplam enerjisi 10^{-6} eV değerine ulaşana kadar iterasyon tekrarlandı.

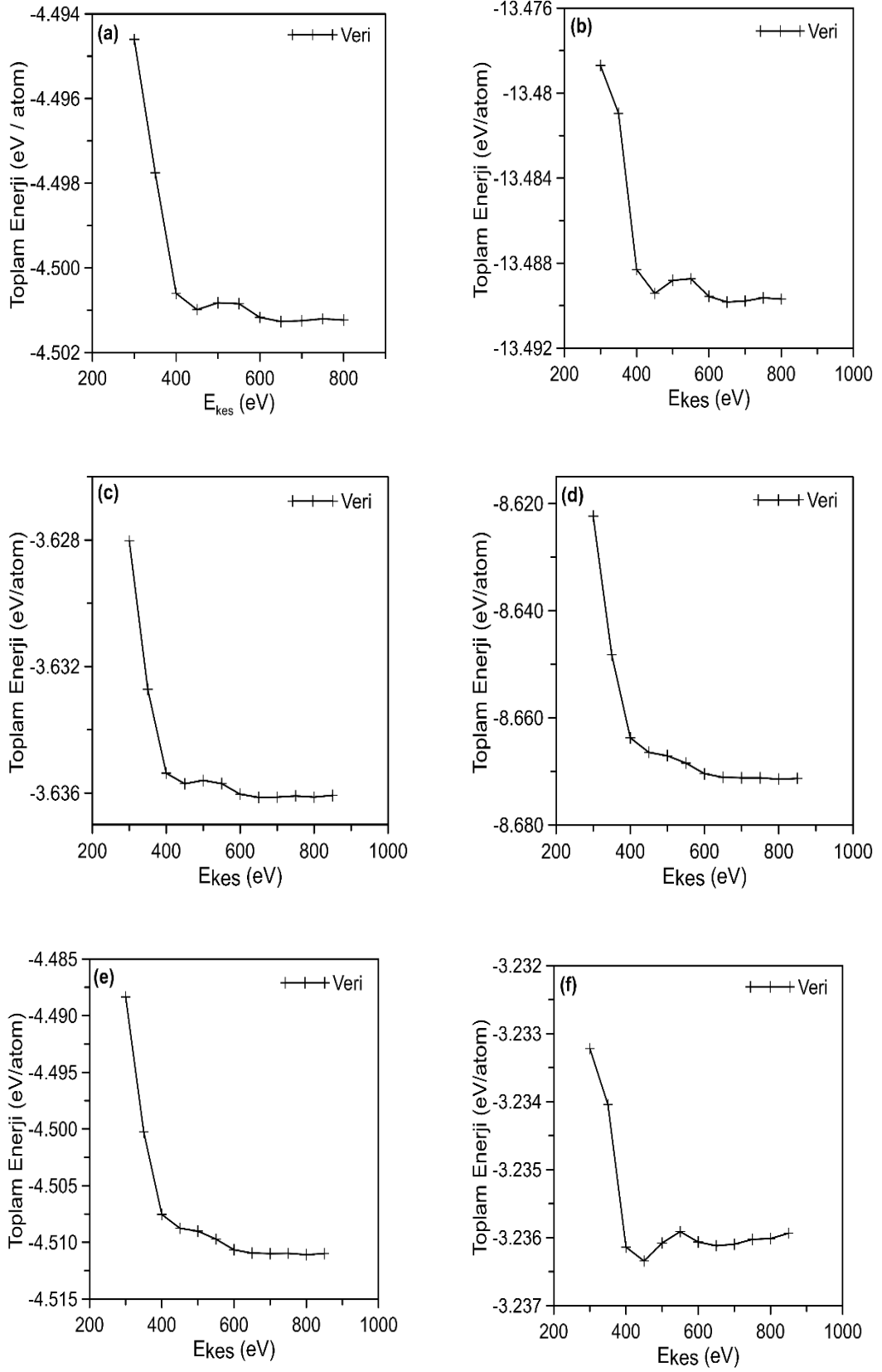
Hesaplamalarımızda, optimize edilmiş bu E_{kes} ve K_{kes} değerlerinde hücre şekli, atomik konumlar, ilgili atomların iç parametreleri ve sistemin hacmi aynı anda rahatlamaya bırakıldı. Sistemin optimum konfigürasyonlarını elde ettikten sonra, hacmin fonksiyonu olarak toplam enerjinin davranışının incelenmesi için her bir farklı hacimde hücrenin şekli, atomik konumlar ve iç parametreler tekrar rahatlatıldı. Kübik olmayan yapılarda b/a ve/veya c/a parametreleri, simülasyonlar sırasında izin verilen hücre şekli değişikliklerine bağlı olarak, ilişkili hacme göre değiştirildi.



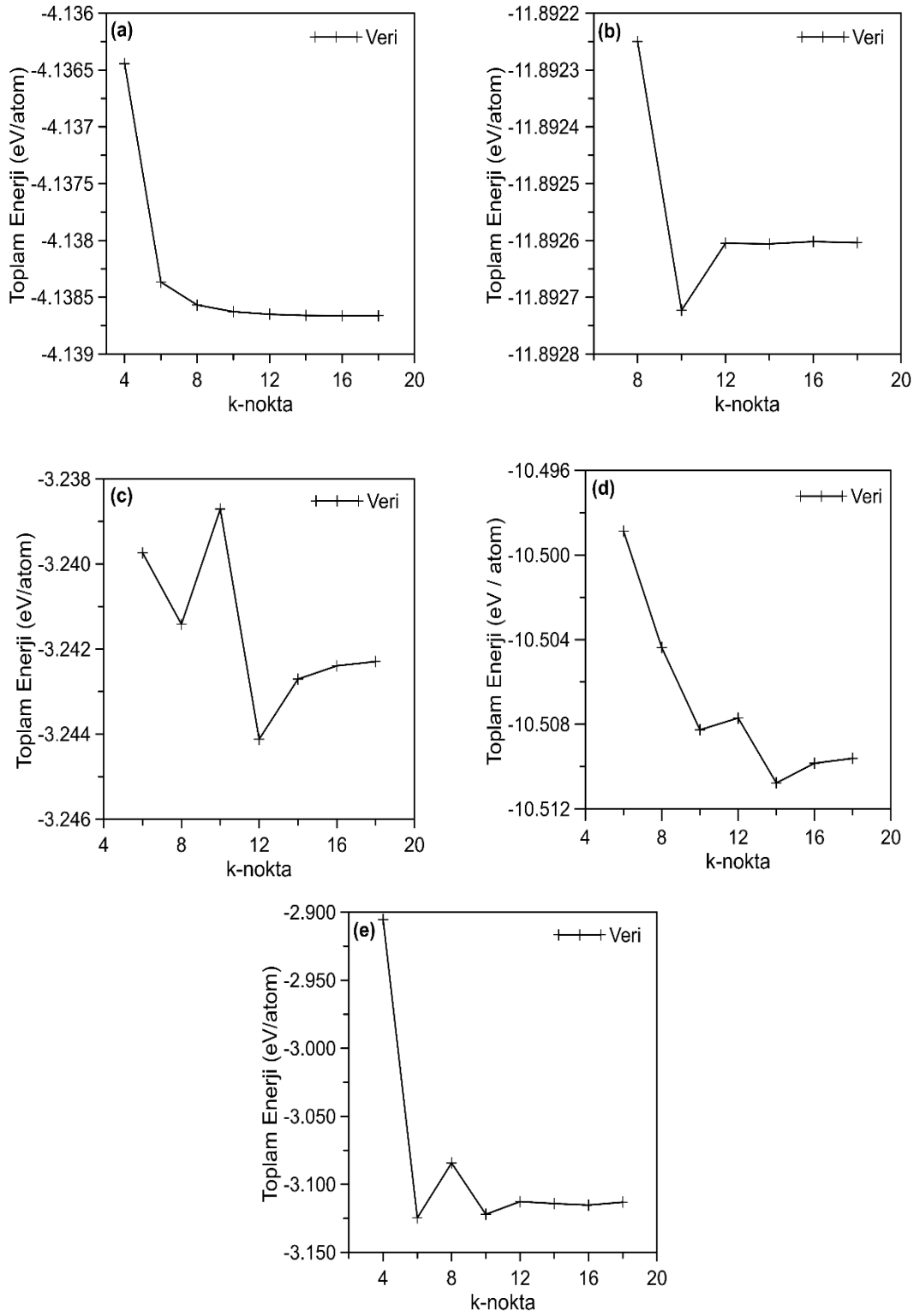
Şekil 4.1: HgSe malzemesinin a) ZnS b) Cinnabar c) NaCl d) $Cmcm$ e) CsCl yapıları için enerji kesme değerine (E_{kes}) göre toplam enerjinin değişimi.



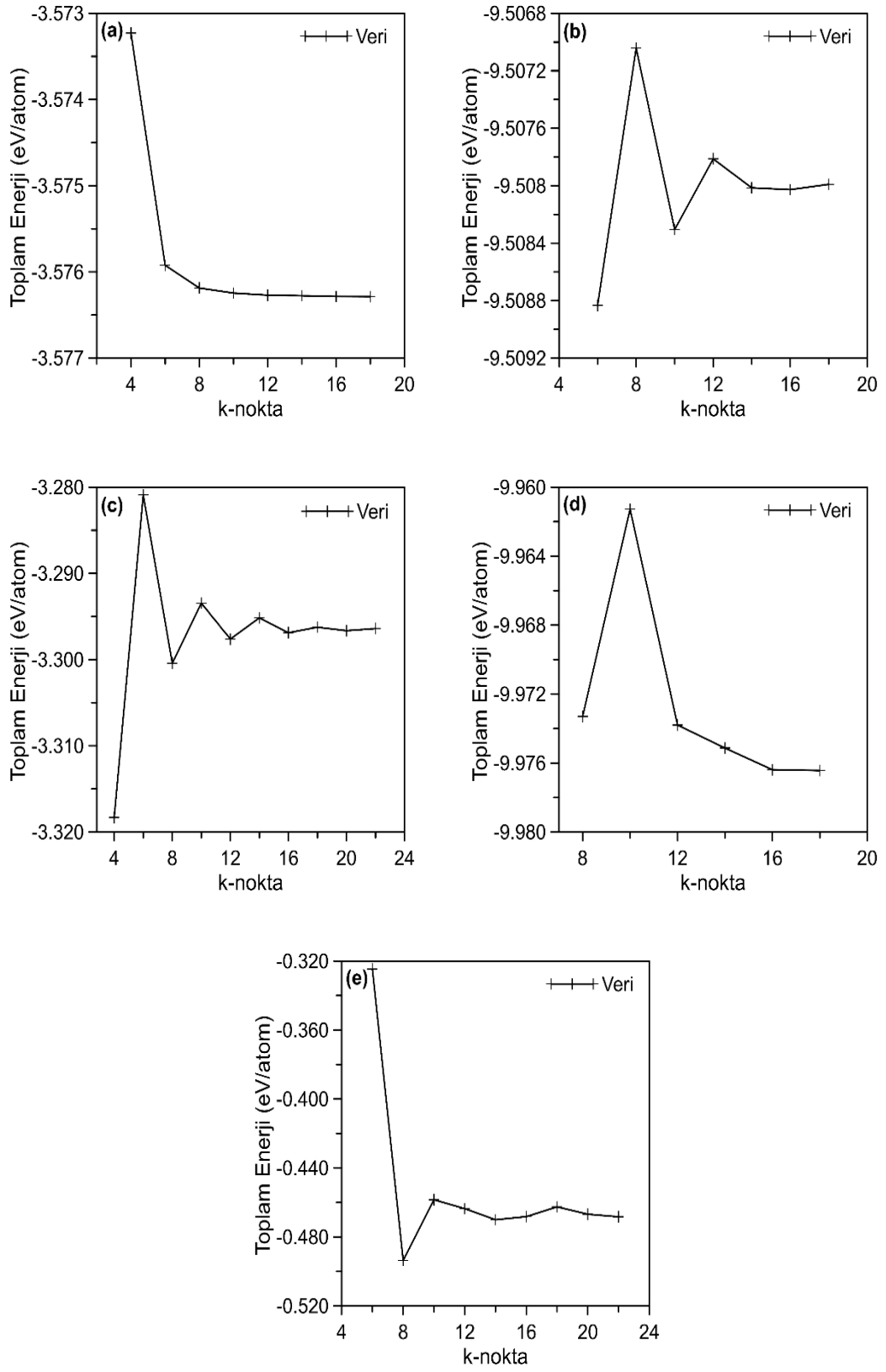
Şekil 4.2: HgTe malzemesinin a) ZnS b) Cinnabar c) NaCl d) $Cmcm$ e) CsCl yapıları için enerji kesme değerine (E_{kes}) göre toplam enerjinin değişimi.



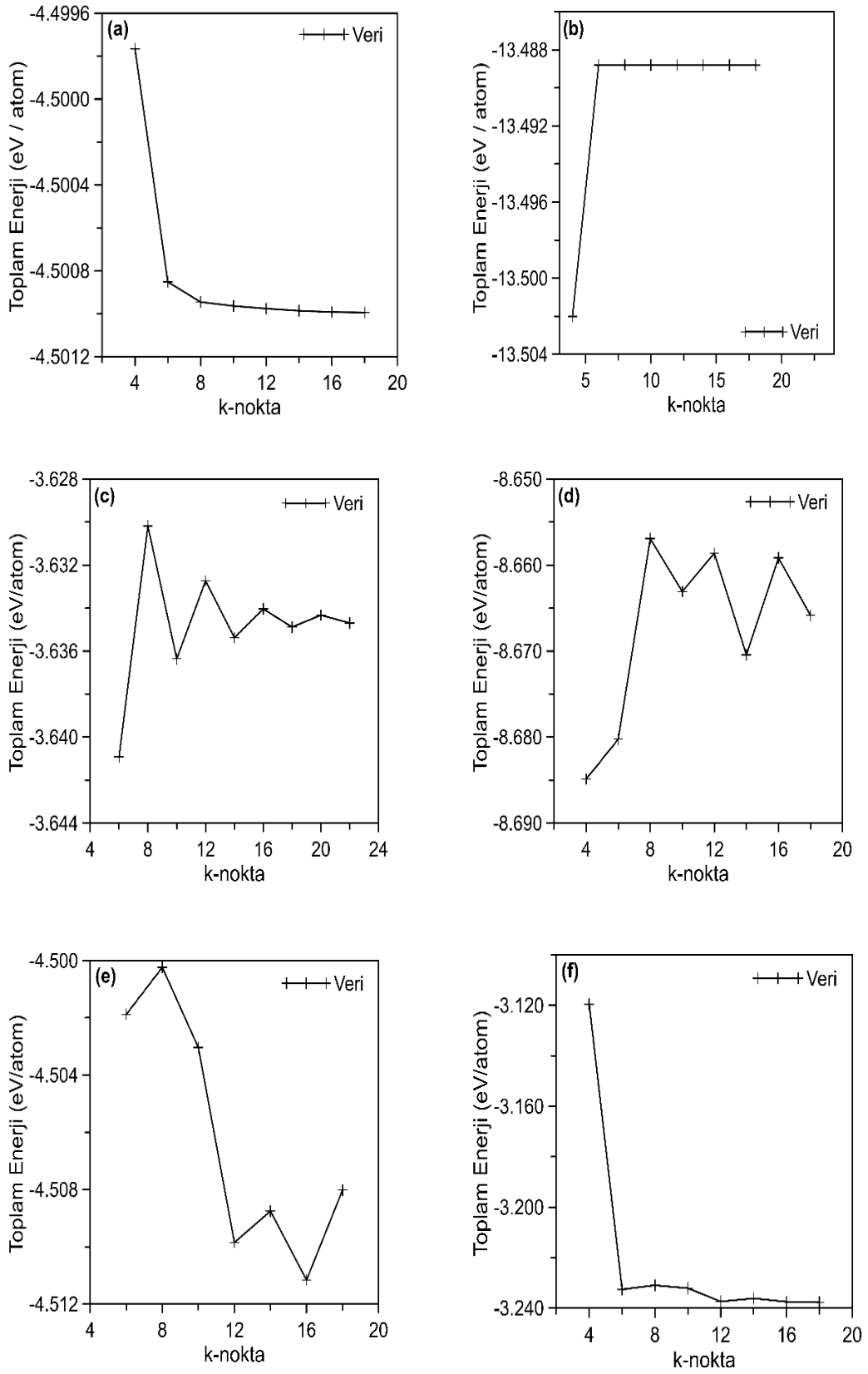
Şekil 4.3: HgS malzemesinin a) ZnS b) Cinnabar c) NaCl d) *Cmc* e) *Pmmn* f) CsCl yapıları için enerji kesme değerine (E_{kes}) göre toplam enerjinin değişimi.



Şekil 4.4: HgSe malzemesinin a) ZnS b) Cinnabar c) NaCl d) $Cmcm$ e) CsCl yapıları için k-nokta değerine göre toplam enerjinin değişimi.



Şekil 4.5: HgTe malzemesinin a) ZnS b) Cinnabar c) NaCl d) $Cmcm$ e) CsCl yapıları için k-nokta değerine göre toplam enerjinin değişimi.



Şekil 4.6: HgS malzemesinin a) ZnS b) Cinnabar c) NaCl d) *Cmcm* e) *Pmmn* f) CsCl yapıları için k-nokta değerine göre toplam enerjinin değişimi.

Böylece denge hacminin % 1, % 2, ..., % 5 oranlarda artırılıp azaltılmasıyla elde edilen her bir farklı hacim değerine karşı kristalin toplam enerjileri hesaplandı. Buradan elde edilen toplam enerji-hacim ($E - V$) verilerinin üçüncü dereceden Birch-Murnaghan durum denklemine (Denklem 2.17) fit edilmesiyle her bir yapının örgü parametresi, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevi şeklinde ifade edilen EoS parametreleri elde edildi. 0 GPa basınçta yapıldığı gibi HgSe, HgTe ve HgS malzemeleri için faz geçiş basıncı civarına kadar ki değişik basınçlarda yapısal parametreler belirlendi. Bunun için istenilen basınca karşılık gelen hacim değerleri üçüncü mertebe Birch-Murnaghan EoS denkleminde elde edildi. Bu basınçlara karşılık gelen hacim değerleri ve örgü parametreleri programa girdi verildi ve yukarıda verilen yöntem kullanılarak bu basınçlar için de EoS parametreleri bulundu.

Hesaplamalarda, Hg'nin valans durumunda 5d ve 6s elektronlarını, Se'nin 4s and 4p elektronlarını, Te'nin 5s ve 5p elektronlarını ve S'nin 3s ve 3p elektronlarını içeren pseudopotansiyel yaklaşımında skaler-relativistik etkiler de göz önüne alındı. Fakat relativistik hesaplamalarda spin-orbital çiftleşmeleri ihmal edildi.

C_{ij} elastik sabitlerini belirlemek için sistemin a_{i0} ($i = 1, 2, 3$) ilkel vektörlerine zorlanma uygulandı ve zorlanma sonucu deforme olmuş sistemin a_i ($i = 1, 2, 3$) ilkel vektörleri aşağıdaki eşitlik aracılığıyla hesaplandı:

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{10} \\ a_{20} \\ a_{30} \end{pmatrix} \cdot (\vec{T} + \vec{\epsilon}) \quad (4.1)$$

Burada \vec{T} birim matris, $\vec{\epsilon}$ ise deformasyon matrisidir. Zorlanmış bu sistemin toplam enerjisi aşağıda gösterildiği gibi Taylor serisine açılabilir:

$$E(V, \epsilon) = E_0(V_0, 0) + V_0 \sum_{i=1}^6 \sigma_i \epsilon_i + \frac{V_0}{2} \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} \epsilon_i \epsilon_j + O(\delta^3) \quad (4.2)$$

Burada σ ve ϵ sırasıyla zor ve zorlanma tensörleridir. V and V_0 sırasıyla deformasyon sonrası ve deformasyon öncesi sistemin hacmidir. $E(V, \epsilon)$ and $E_0(V_0, 0)$ ilişkili toplam enerjilerdir. C_{ij} ikinci mertebeden elastik sabitlerini ve $O(\delta^3)$ ise seri açılımında ihmal edilen terimleri ifade eder. Bu tez çalışmasında ele alınan kristal yapılar, elastik sabitler C_{ij} 'yi hesaplamak için küçük bir zorlanmada lineer elastik

şekilde deforme edildi. Oluşan yeni denge durumunda tüm atomlar üzerindeki zor sıfır olduğundan Denklem (4.2)'deki seri açılımının ikinci terimi sıfır olur. Bu durumda Denklem (4.2) aşağıdaki denkleme dönüşür:

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{E(V, \varepsilon) - E_0(V_0, 0)}{V_0} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j . \quad (4.3)$$

Enerji yoğunluğu olarak ifade edilen bu eşitlik kullanılarak deforme edilen sistemin elastik sabitleri bulunabilmektedir. Tablo 4.1'de kübik, trigonal ve ortorombik yapılar için uygulanan zorlanma matrisi bileşenleri ve bu zorlanmalara karşı gelen enerji yoğunlukları listelendi.

Kübik bir kristalin C_{11} , C_{12} ve C_{44} olmak üzere üç tane elastik sabiti vardır. Bu sebeple kristal sisteme üç farklı tipte zorlanma uygulanarak üç denklem setinin çözülmesi gerekmektedir. Kübik kristalde bulk modülü $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ şeklinde ifade edilirken tetragonal kesme modülü ise $C_s = (C_{11} - C_{12})/2$ eşitliği ile verilmektedir. C_s kesme modülü aşağıda verilen C2 hacim korunumlu tetragonal zorlanma tensörünün sisteme uygulanması ile hesaplanmaktadır (Soykan ve Özdemir Kart 2012):

$$C2 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1 - \delta^2} \end{pmatrix} . \quad (4.4)$$

Denklem (4.2) kullanılarak enerji denklemi,

$$E(V, \delta) = E_0(V_0, 0) + V_0(C_{11} - C_{12})\delta^2 + O(\delta^3) , \quad (4.5)$$

şeklinde elde edilir. Bu eşitlikte ikinci terim 2 ile çarpılıp 2'ye bölünürse ifade değişmeden kalır. $C_s = (C_{11} - C_{12})/2$ olduğu da göz önüne alındığında Denklem (4.5) aşağıda verilen Denklem (4.6)'ya dönüşür:

$$E(V, \delta) = E_0(V_0, 0) + 2V_0C_s\delta^2 + O(\delta^3) . \quad (4.6)$$

Benzer olarak, C_{44} saf kesme elastik sabitini elde etmek için Denklem (4.7) ile verilen C3 zorlanma tensörü malzeme üzerine uygulanır (Soykan ve Özdemir Kart 2012):

Tablo 4.1: Kübik ZnS (B3), trigonal cinnabar (B9), kübik NaCl (B1), ortorombik *Cmcm* (B33) ve kübik CsCl (B2) yapıları için uygulanan zorlanma matris elemanları (C, T ve O) ve enerji yoğunlukları ($\Delta E/V_0$). Matristeki verilmeyen diğer elemanlar sıfırdır.

| Yapılar | Zorlanma | Zorlanma Bileşenleri | $\Delta E/V_0$ |
|---------|----------|--|---|
| B1, B2 | C1 | $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \delta$ | $\frac{3}{2} (C_{11} + 2C_{12})\delta^2$ |
| ve B3 | C2 | $\varepsilon_1 = \delta, \varepsilon_2 = -\delta, \varepsilon_3 = \delta^2/(1 - \delta^2)$ | $(C_{11} - C_{12})\delta^2 + O(\delta^3)$ |
| | C3 | $\varepsilon_3 = \delta^2/(1 - \delta^2), \varepsilon_6 = \delta$ | $2C_{44}\delta^2 + O(\delta^3)$ |
| | T1 | $\varepsilon_1 = \delta^2/(1 - \delta^2), \varepsilon_4 = \delta$ | $2C_{44}\delta^2 + O(\delta^3)$ |
| B9 | T2 | $\varepsilon_1 = \delta, \varepsilon_2 = -\delta, \varepsilon_3 = \delta^2/(1 - \delta^2)$ | $(C_{11} - C_{12})\delta^2 + O(\delta^3)$ |
| | T3 | $\varepsilon_1 = \delta, \varepsilon_2 = \delta, \varepsilon_3 = -2\delta - \delta^2/(1 + \delta)^2$ | $(C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33})\delta^2 + O(\delta^3)$ |
| | T4 | $\varepsilon_1 = 2\delta^2/(1 - 2\delta^2), \varepsilon_2 = \delta, \varepsilon_3 = -\delta, \varepsilon_4 = \delta$ | $\frac{1}{2} (C_{11} - 2C_{13} + C_{33} - 4C_{14} + 4C_{44})\delta^2 + O(\delta^3)$ |
| | T5 | $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \delta$ | $\frac{1}{2} (2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33})\delta^2$ |
| | T6 | $\varepsilon_3 = \delta$ | $\frac{1}{2} C_{33}\delta^2$ |
| | B33 | O1 | $\varepsilon_1 = \delta$ |
| O2 | | $\varepsilon_2 = \delta$ | $\frac{C_{22}}{2} \delta^2$ |
| O3 | | $\varepsilon_3 = \delta$ | $\frac{C_{33}}{2} \delta^2$ |
| O4 | | $\varepsilon_1 = \delta^2/(1 - \delta^2), \varepsilon_4 = \delta$ | $2C_{44}\delta^2 + O(\delta^4)$ |
| O5 | | $\varepsilon_2 = \delta^2/(1 - \delta^2), \varepsilon_5 = \delta$ | $2C_{55} \delta^2 + O(\delta^4)$ |
| O6 | | $\varepsilon_3 = \delta^2/(1 - \delta^2), \varepsilon_6 = \delta$ | $2C_{66} \delta^2 + O(\delta^4)$ |
| O7 | | $\varepsilon_1 = -\delta, \varepsilon_2 = \delta^2/(1 - \delta^2), \varepsilon_3 = \delta$ | $\frac{1}{2} (C_{11} - 2C_{13} + C_{33})\delta^2 + O(\delta^4)$ |
| O8 | | $\varepsilon_1 = \delta, \varepsilon_2 = -\delta, \varepsilon_3 = \delta^2/(1 - \delta^2)$ | $\frac{1}{2} (C_{11} - 2C_{12} + C_{22})\delta^2 + O(\delta^4)$ |
| O9 | | $\varepsilon_1 = \delta^2/(1 - \delta^2), \varepsilon_2 = -\delta, \varepsilon_3 = \delta$ | $\frac{1}{2} (C_{22} - 2C_{23} + C_{33})\delta^2 + O(\delta^4)$ |

$$C3 = \begin{pmatrix} 0 & \delta & 0 \\ \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1-\delta^2} \end{pmatrix} . \quad (4.7)$$

Bu durumda deforme edilmiş sistemin enerjisi,

$$E(V, \delta) = E_0(V_0, 0) + 2V_0 C_{44} \delta^2 + O(\delta^3) , \quad (4.8)$$

şeklinde elde edilmektedir. Son olarak bulk modülü ifadesini elde etmek için sisteme aşağıda verilen $C1$ izotropik zorlanma tensörü uygulanır (Soykan ve Özdemir Kart 2012):

$$C1 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix} . \quad (4.9)$$

Buna karşılık gelen sistemin enerjisi,

$$E(V, \delta) = E_0(V_0, 0) + \frac{3}{2} V_0 (C_{11} + 2C_{12}) \delta^2 \quad (4.10)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikte ikinci terim 3 ile çarpılıp 3'e bölünürse denklem değişmez. Bulk modülünün $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ şeklinde ifade edildiği de göz önüne alındığında Denklem (4.10) aşağıda verilen Denklem (4.11)'e dönüşmektedir:

$$E(V, \delta) = E_0(V_0, 0) + \frac{9}{2} V_0 B \delta^2 \quad (4.11)$$

Trigonal bir kristal yapı C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{33} ve C_{44} olarak adlandırılan altı farklı elastik sabitine sahiptir. Bu nedenle Tablo 4.1'de verildiği üzere sisteme altı tane zorlanma tensörü ($T1-T6$) uygulandı. $T1-T6$ zorlanmalarını ifade eden tensörler sırasıyla aşağıdaki gibi verilmektedir (Soykan ve Özdemir Kart 2012):

$$T1 = \begin{pmatrix} \frac{\delta^2}{1-\delta^2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \\ 0 & \delta & 0 \end{pmatrix}, T2 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1-\delta^2} \end{pmatrix}, T3 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{-2\delta - \delta^2}{(1+\delta)^2} \end{pmatrix},$$

$$T4 = \begin{pmatrix} \frac{2\delta^2}{1-2\delta^2} & 0 & 0 \\ 0 & \delta & \delta \\ 0 & \delta & -\delta \end{pmatrix}, T5 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix}, T6 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix} . \quad (4.12)$$

T1-T6 zorlanmaları uygulanarak deforme edilmiş sistemin enerjileri sırasıyla,

$$E(V, \delta) = E_0(V_0, 0) + 2V_0C_{44}\delta^2 + O(\delta^3),$$

$$E(V, \delta) = E_0(V_0, 0) + V_0(C_{11} - C_{12})\delta^2 + O(\delta^3),$$

$$E(V, \delta) = E_0(V_0, 0) + V_0(C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33})\delta^2 + O(\delta^3),$$

$$E(V, \delta) = E_0(V_0, 0) + \frac{1}{2}V_0(C_{11} - 2C_{13} + C_{33} - 4C_{14} + 4C_{44})\delta^2 + O(\delta^3),$$

$$E(V, \delta) = E_0(V_0, 0) + \frac{1}{2}V_0(2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33})\delta^2,$$

$$E(V, \delta) = E_0(V_0, 0) + \frac{1}{2}V_0C_{33}\delta^2 \quad (4.13)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Trigonal yapının bulk modülü $B = \frac{2}{9}(C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + C_{33}/2)$ ve kesme modülü $C_s = (C_{11} - C_{12})/2$ eşitlikleri ile ifade edilmektedir.

Ortorombik bir kristalin bağımsız dokuz farklı elastik sabitini hesaplamak için ise sisteme Tablo 4.1'de verilen dokuz farklı zorlanma matrisi (O1- O9) uygulandı. O1- O9 zorlanma matrisleri (Soykan ve Özdemir Kart 2012),

$$O1 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, O2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, O3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix},$$

$$O4 = \begin{pmatrix} \frac{\delta^2}{1-\delta^2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \\ 0 & \delta & 0 \end{pmatrix}, O5 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \delta \\ 0 & \frac{\delta^2}{1-\delta^2} & 0 \\ \delta & 0 & 0 \end{pmatrix}, O6 = \begin{pmatrix} 0 & \delta & 0 \\ \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1-\delta^2} \end{pmatrix}, \quad (4.14)$$

$$O7 = \begin{pmatrix} -\delta & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\delta^2}{1-\delta^2} & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix}, O8 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1-\delta^2} \end{pmatrix}, O9 = \begin{pmatrix} \frac{\delta^2}{1-\delta^2} & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix}$$

şeklinde verilir. O1- O9 zorlanmaları uygulandıktan sonra deformasyona uğrayan sistemin enerjileri sırasıyla aşağıdaki gibi verilmektedir:

$$E(V, \delta) = E_0(V_0, 0) + V_0 \frac{C_{11}}{2} \delta^2,$$

$$E(V, \delta) = E_0(V_0, 0) + V_0 \frac{C_{22}}{2} \delta^2,$$

$$E(V, \delta) = E_0(V_0, 0) + V_0 \frac{C_{33}}{2} \delta^2,$$

$$E(V, \delta) = E_0(V_0, 0) + 2V_0 C_{44} \delta^2 + O(\delta^4),$$

$$E(V, \delta) = E_0(V_0, 0) + 2V_0 C_{55} \delta^2 + O(\delta^4),$$

$$E(V, \delta) = E_0(V_0, 0) + 2V_0 C_{66} \delta^2 + O(\delta^4),$$

$$E(V, \delta) = E_0(V_0, 0) + \frac{1}{2} V_0 (C_{11} - 2C_{13} + C_{33}) \delta^2 + O(\delta^4),$$

$$E(V, \delta) = E_0(V_0, 0) + \frac{1}{2} V_0 (C_{11} - 2C_{12} + C_{22}) \delta^2 + O(\delta^4),$$

$$E(V, \delta) = E_0(V_0, 0) + \frac{1}{2} V_0 (C_{22} - 2C_{23} + C_{33}) \delta^2 + O(\delta^4). \quad (4.15)$$

Ortorombik yapının bulk modülü $B = \frac{1}{9} (C_{11} + C_{12} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}))$ ve kesme modülü ise $C_s = (C_{11} - C_{12})/2$ eşitlikleri ile verilmektedir.

Elastik sabitlerini belirlemek için zorlanma tensöründe kullanılan δ deformasyon parametresi -0,03'ten 0,03'e kadar 0,01 adım ile değiştirilerek sistemin toplam enerjileri hesaplandı. Hesaplanan toplam enerji verileri, $f(x) = A + Bx + Cx^2 + Dx^3$ şeklinde üçüncü dereceden bir polinom fonksiyonuna fit edildi. Daha sonra, bu fitin ikinci mertebeli katsayısı olan C katsayısı ilişkili enerji yoğunluğu ifadesine eşitlenerek elastik sabitlerini içeren bir dizi denklem elde edildi. Bir sistemde ne kadar bağımsız elastik sabiti varsa o sayıda zorlanma tensörü sisteme uygulandığından sistemin bağımsız elastik sabiti sayısınınca denklem elde edildi. Elde edilen denklemler birlikte çözümlenerek elastik sabitler C_{ij} hesaplandı. Farklı basınçlarda elastik sabitleri hesaplanırken 3. mertebe Birch-Murnaghan EoS kullanılarak verilen basınçlara karşı gelen hacim değerleri bulundu ve yukarıdaki işlemler tekrar edildi. Elastik sabitleri hesaplandıktan sonra izotropik mekanik özellikleri elde etmek amacıyla öncelikle S_{ij} yumuşaklık katsayıları belirlendi. Kübik kristaller için S_{ij} yumuşaklık katsayıları aşağıdaki gibi verilir (Ozdemir Kart ve Cagin 2010):

$$\begin{aligned}
S_{44} &= \frac{1}{C_{44}} , \\
S_{11} - S_{12} &= \frac{1}{C_{11} - C_{12}} , \\
S_{11} + S_{12} &= \frac{C_{11}}{(C_{11} - C_{12})(2C_{12} + C_{11})} .
\end{aligned} \tag{4.16}$$

Tetragonal kristaller için S_{ij} yumuşaklık katsayıları,

$$\begin{aligned}
S_{11} + S_{12} &= \frac{C_{33}}{C} , \\
S_{11} - S_{12} &= \frac{1}{C_{11} - C_{12}} , \\
S_{13} &= -\frac{C_{13}}{C} , \\
S_{33} &= \frac{C_{11} + C_{12}}{C} , \\
S_{44} &= \frac{1}{C_{44}} , \\
S_{66} &= \frac{1}{C_{66}} ,
\end{aligned} \tag{4.17}$$

eşitlikleri ile verilir. Burada C sabiti $C = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2$ ile ifade edilir (Pabst ve diğ. 2004; Ozdemir Kart ve Cagin 2010).

Son olarak ortorombik kristaller için ise S_{ij} yumuşaklık katsayıları aşağıdaki gibi verilir (Ozdemir Kart ve Cagin 2010):

$$\begin{aligned}
S_{11} &= \frac{C_{23}^2 - C_{22}C_{33}}{C} , \\
S_{12} &= \frac{C_{12}C_{33} - C_{13}C_{23}}{C} , \\
S_{13} &= \frac{C_{13}C_{22} - C_{12}C_{23}}{C} , \\
S_{22} &= \frac{C_{13}^2 - C_{11}C_{33}}{C} ,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_{23} &= \frac{C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13}}{C} , \\
S_{33} &= \frac{C_{12}^2 - C_{11}C_{22}}{C} , \\
S_{44} &= \frac{1}{C_{44}} , \\
S_{55} &= \frac{1}{C_{55}} , \\
S_{66} &= \frac{1}{C_{66}} .
\end{aligned} \tag{4.18}$$

Bu eşitliklerde $C = C_{13}^2 C_{22} - 2C_{12}C_{13}C_{23} + C_{11}C_{23}^2 + C_{12}^2 C_{33} - C_{11}C_{22}C_{33}$ ile ifade edilir.

Her bir kristal sistemi için yukarıda verilen (4.16)-(4.18) eşitlikleri kullanılarak yumuşaklık katsayıları hesaplandıktan sonra izotropik mekanik özellikler elde edildi. Tek fazlı polikristal malzeme için bulk modülü B , kesme modülü G , Young modülü E ve Poisson oranı ν gibi izotropik elastik modülleri; kristalin olası tüm yönlerde anizotropik tek kristal elastik özelliklerin ortalamasının alınmasını içeren Voigt-Reuss-Hill (VRH) yaklaşımı kullanılarak elde edilebilir. Voigt yaklaşımına göre, bir dış yüke göre polikristal boyunca zorlanmanın aynı olduğu varsayılarak izotropik bulk modülü ve kesme modülünün maksimum değerleri, Reuss yaklaşımına göre de polikristal boyunca uygulanan zorun aynı olduğu varsayılarak bu modüllerin minimum değerleri teorik olarak elde edilmektedir.

Kübik kristal sistemde Voigt yaklaşımına göre kesme modülü G_V ,

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} , \tag{4.19}$$

şeklinde ifade edilir. Reuss yaklaşımına göre de kesme modülü G_R ,

$$G_R = \frac{5}{4(S_{11} - S_{12}) + 3S_{44}} , \tag{4.20}$$

eşitliği ile verilmektedir. Kübik sistemlerde Voigt ve Reuss yaklaşımlarına göre bulk modülü aynıdır ve aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$B = B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} . \quad (4.21)$$

Tetragonal malzemeler için izotropik bulk modülü Voigt yaklaşımına göre

$$B_V = \frac{1}{9}(2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}) , \quad (4.22)$$

şeklinde verilirken Reuss yaklaşımına göre

$$B_R = \frac{1}{2(S_{11} + S_{12}) + S_{33} + 4S_{13}} , \quad (4.23)$$

şeklinde ifade edilir (Ozdemir Kart ve Cagin 2010). Kesme modülü ise Voigt yaklaşımına göre,

$$G_V = \frac{1}{15}(2C_{11} - C_{12} - 2C_{13} + C_{33} + 6C_{44} + 3C_{66}) , \quad (4.24)$$

eşitliği ile verilirken Reuss yaklaşımına göre de

$$G_R = \frac{15}{(8S_{11} - 4S_{12} - 8S_{13} + 4S_{33} + 6S_{44} + 3S_{66})} , \quad (4.25)$$

biçiminde ifade edilir (Ozdemir Kart ve Cagin 2010).

Son olarak ortorombik malzemeler için Voigt ve Reuss yaklaşımlarına göre izotropik bulk modülü sırasıyla,

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{12} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})) , \quad (4.26)$$

ve

$$B_R = \frac{1}{S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})} , \quad (4.27)$$

şeklinde verilir. Kesme modülü sırasıyla aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23} + 3C_{44} + 3C_{55} + 3C_{66}) , \quad (4.28)$$

ve

$$G_R = \frac{15}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})} . \quad (4.29)$$

Hill, Voigt ve Reuss sınırlarının aritmetik ortalamasını bulmuştur. Voigt-Reuss-Hill (VRH) ortalaması olarak adlandırılan bu yaklaşımla izotropik elastik modülü en iyi şekilde tahmin edilmektedir. VRH yaklaşımı kullanılarak kesme ve bulk modülü sırasıyla

$$G = 1/2 (G_V + G_R) \quad (4.30)$$

ve

$$B = 1/2 (B_V + B_R) \quad (4.31)$$

şeklinde verilmektedir. Yukarıda verilen Denklem (4.19-29) kullanılarak her bir yapı için B_V , B_R , G_V ve G_R değerleri hesaplandıktan sonra Denklem (4.30) ve Denklem (4.31) kullanılarak VRH yaklaşımına göre izotropik bulk ve kesme modülleri hesaplandı. Ardından izotropik bulk ve kesme modülleri kullanılarak diğer polikristal elastik özelliklerden olan Young modülü ve Poisson oranı hesaplandı.

Young modülü, izotropik malzemenin lineer zorlanmaya karşı dayanıklılığını temsil eder ve

$$E = \frac{9GB}{3B + G} \quad (4.32)$$

şeklinde ifade edilir. Poisson oranı ise kesme zorlanmasına karşı kristalin kararlılığını gösterir ve

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (4.33)$$

eşitliği ile verilir.

Young modülü ve Poisson oranı da hesaplandıktan sonra boyuna ve enine ses hızları hesaplanarak ortalama ses hızı elde edilir. ϑ_l boyuna ses hızı ve ϑ_t enine ses hızı malzemenin izotropik kesme modülü G ve bulk modülü B 'den elde edilir. ϑ_l boyuna ses hızı,

$$\vartheta_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.34)$$

eşitliği kullanılarak elde edilir. v_t enine ses hızı ise

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.35)$$

şekilde ifade edilir. Bu eşitliklerde ρ kütle yoğunluğudur.

Polikristal malzemenin ortalama ses hızı ise

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}\right)\right]^{-\frac{1}{3}}, \quad (4.36)$$

eşitliğinden hesaplanır.

Son olarak v_m ortalama ses hızı elde edildikten sonra aşağıda verilen formül aracılığıyla Debye sıcaklığı hesaplandı:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M}\right)\right]^{\frac{1}{3}} v_m. \quad (4.37)$$

Bu eşitlikte h ve k sırasıyla Planck sabiti ve Boltzman sabitidir. N_A Avogadro sayısı, M moleküler ağırlık ve n birim hücredeki atom sayısıdır (Anderson 1963).

Hesaplamalar Pamukkale Üniversitesi Fizik Bölümü Malzeme Fiziği Simülasyon Laboratuvarında yer alan 16 işlemcili iş istasyonlarında yapıldı.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

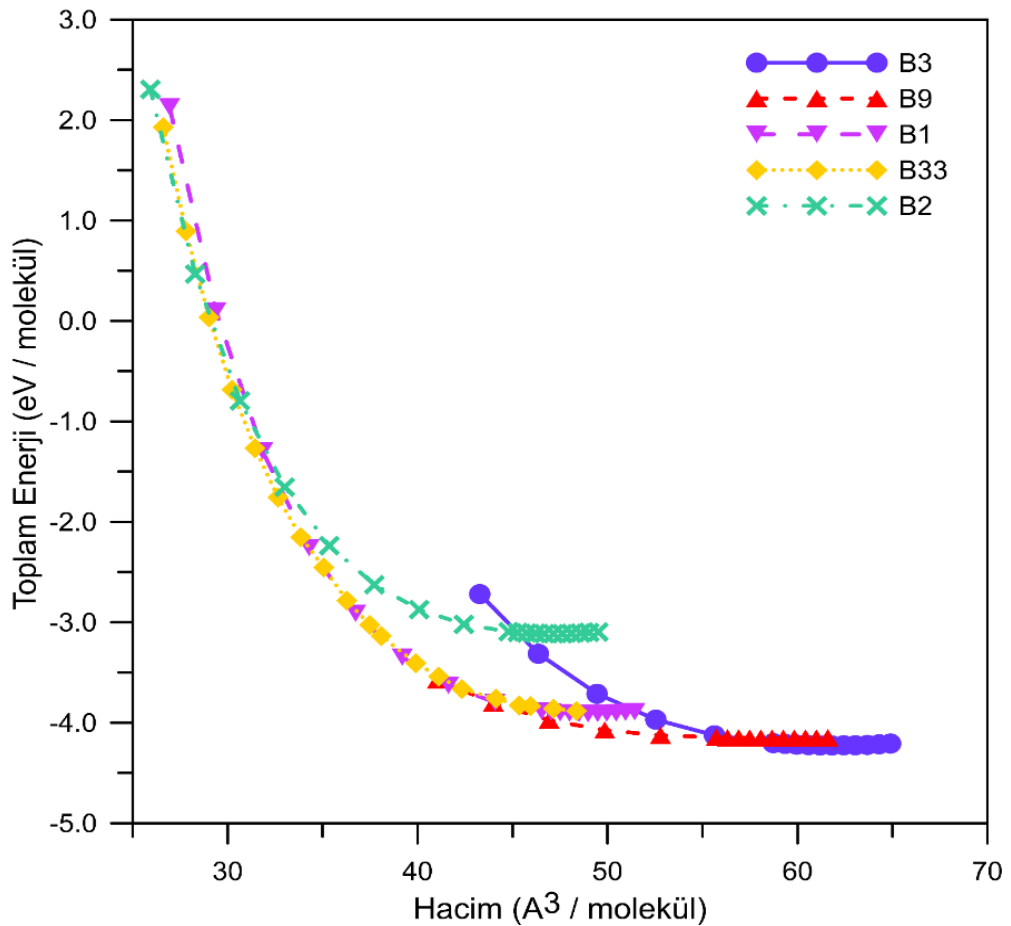
5.1 HgSe Kalkojenit Malzemesinin Yapısal Özellikleri

ZnS, cinnabar, NaCl, *Cmcm* ve CsCl yapılarındaki HgSe'nin molekül başına toplam enerjisinin hacme göre değişimi Şekil 5.1'de verildi. Görüldüğü üzere ZnS yapısı, 0 GPa basınçta en kararlı fazdır. Ardından basıncın artması ile sırasıyla cinnabar, NaCl, *Cmcm* ve CsCl fazları kararlı hale gelmektedir. HgSe polimorfunun çeşitli basınçlarda hesaplanan EoS parametreleri Tablo 5.1'de listelendi ve mevcut deneysel ve diğer teorik çalışmalarla karşılaştırıldı.

0 GPa basınçta B3 fazının örgü sabiti $6,276 \text{ \AA}$ olarak elde edilmiş olup küçük bir farkla deneysel değerlerle uyumludur. Ayrıca bulduğumuz örgü sabiti, $6,110 \text{ \AA}$ değerinden $6,272 \text{ \AA}$ değerine kadar değişen GGA yaklaşımlarının kullanıldığı DFT çalışmalarıyla da (Ullah ve diğ. 2014; El Haj Hassan ve diğ. 2011; Boutaiba ve diğ. 2009; Biering ve Schwerdtfeger 2012^a; Al Shafaay ve diğ. 2014) oldukça uyum içindedir. ZnS yapısının bulk modülü değeri deneylerden (Madelung ve diğ. 1999; Börnstein 1982) % 18 - % 27 farklılık gösterirken skaler relativistik DFT çalışmasındaki (Biering ve Schwerdtfeger 2012^a) değerle kıyaslanabilir ölçüdedir. Bulk modülünün basınca göre türevi ($B' = 5,21$), 2,6 olan deneysel değerden (Madelung ve diğ. 1999) yüksek olmasına rağmen Biering ve Schwerdtfeger'in (2012^a) yaptıkları DFT çalışmasında buldukları 4,81 değeri ile uyum içindedir.

Cinnabar yapısına geçildiğinde, 2 GPa basınçtaki a ve c örgü parametreleri ve u_1 (Hg), u_2 (Se) iç parametreler, 2,25 GPa'da elde edilen deneysel sonuçla (McMahon ve diğ. 1996^b) kıyaslandığında en fazla % 4,4 oranda hata tespit edildi. Deneysel değerlerden bulk modülünün düşük, örgü sabitinin ise yüksek elde edilmesi; hesaplamalarda GGA yaklaşımının kullanılmasından kaynaklanmaktadır. 0 GPa basınçta cinnabar yapısının EoS parametreleri, Hg kalkojenit malzemelerde yüksek basınç fazlarının özellikleri üzerine rölativistik etkileri hesaba katan DFT çalışmasının (Biering ve diğ. 2012^b) sonuçları ile uyumludur. Dahası, Tablo 5.1'de

görüldüğü üzere HgSe malzemesinin B9 fazının yapısal parametrelerinin basınca bağlılığı; deneylerle (Nelmes ve McMahon 1998; McMahon ve Nelmes 1996) ve diğer DFT çalışmasıyla (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) aynı eğilimi göstermektedir. 0 GPa'da bulk modülünün düşük olması ($B = 9,11$ GPa) ve bulk modülünün basınca göre türevinin yüksek olması ($B' = 10,85$), PAW'ı kullanan Biering ve Schwerdtfeger'in çalışmasının (2012^b) da desteklediği üzere, basınç arttıkça malzemenin birden sertleştiğini göstermektedir. Bulk modülü, 2 GPa basınç altında 23,34 GPa değerine ulaşır. Hatta 14 GPa basınca çıktığında, bulk modülü 89,00 GPa değerine ulaşır. Çünkü HgSe polimorfu B1 (Huang ve Ruoff 1985) ve B33 fazlarında (Nelmes ve diğ. 1997) yüksek basınç davranışı sergiler. Bu fazların 0 GPa basınçta yapısal parametreleri ölçülmemiştir ve sonuçlarımızı karşılaştırmak için literatürde deneysel çalışmalar mevcut değildir.



Şekil 5.1: ZnS (B3), cinnabar (B9), NaCl (B1), *Cmcn* (B33) ve CsCl (B2) fazları için HgSe'nin molekül başına toplam enerjisinin hacme göre değişimi.

Tablo 5.1: ZnS (B3), cinnabar (B9), NaCl (B1), *Cmcm* (B33) ve CsCl (B2) yapılarındaki HgSe malzemesinin taban durum özellikleri. Tabloda çeşitli basınçlarda P (GPa) örgü parametreleri $a(A^0)$, $b(A^0)$ ve $c(A^0)$, iç parametreler u_1 (Hg) ve u_2 (Se), bulk modülü B (GPa) ve bulk modülünün basınca göre türevi B' listelenmiştir.

| | Bu Çalışma | | | | | | Deney | | Diğer Hesaplamalar | | |
|----|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------|---|--------------------|---|-------------------|
| | Basınç (P) | 0 | 0,5 | 1 | 1,5 | 2 | 2,5 | 0 | 0 | | |
| B3 | a | 6,276 | 6,255 | 6,235 | 6,213 | 6,192 | 6,170 | 6,085 ^a , 6,074 ^b , 6,084 ^c | | 6,271 ^d , 6,272 ^e , 6,110 ^f , 6,115 ^g , 6,272 ^h | |
| | B | 42,17 | 44,82 | 46,81 | 48,92 | 51,13 | 53,45 | 51,66 ^a , 57,60 ^b | | 44,70 ^d , 44,06 ^e , 53,90 ^f , 53,93 ^g , 43,0 ^h | |
| | B' | 5,21 | | | | | | 2,60 ^a | | 4,80 ^h | |
| | Basınç (P) | 0 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2,25 ^j | 4 ^k | 0 ^l | 4,7 ^l | |
| B9 | a | 4,514 | 4,356 | 4,204 | 4,115 | 4,051 | 4,174 | 4,120 | 4,481 | 4,179 | |
| | c | 9,970 | 9,817 | 9,650 | 9,549 | 9,600 | 9,626 | 9,560 | 9,949 | 9,708 | |
| | u_1 | 0,725 | 0,675 | 0,661 | 0,667 | 0,667 | 0,666 | 0,662 | 0,712 | 0,662 | |
| | u_2 | 0,486 | 0,526 | 0,559 | 0,583 | 0,668 | 0,540 | 0,550 | 0,497 | 0,549 | |
| | B | 9,11 | 23,34 | 47,41 | 68,82 | 89,00 | | | 10,10 | 53,00 | |
| | B' | 10,85 | | | | | | | | 12,10 | |
| | Basınç (P) | 0 | 16 | 20 | 24 | 28 | 32 | 21 ^m | 0 ^l | 0 ^f | 22,4 ^l |
| B1 | a | 5,808 | 5,478 | 5,426 | 5,380 | 5,339 | 5,302 | 5,360 | 5,808 | 5,670 | 5,400 |

Tablo 5.1: (devamı)

| | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------------|-------|----------------|-------------------|
| <i>B</i> | 57,37 | 122,24 | 137,08 | 151,49 | 165,57 | 179,28 | | | 57,90 | 74,43 | 150,10 |
| <i>B'</i> | 5,13 | | | | | | | | 5,20 | | |
| Basınç (<i>P</i>) | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 35,6 ⁿ | | 0 ^l | 37,5 ^l |
| <i>a</i> | 4,635 | 5,423 | 5,209 | 5,057 | 4,931 | 4,825 | 4,734 | 5,153 | | | 5,215 |
| <i>b</i> | 7,979 | 5,431 | 5,226 | 5,486 | 5,344 | 5,223 | 5,126 | 5,559 | | | 5,680 |
| <i>c</i> | 6,539 | 5,435 | 5,205 | 4,656 | 4,544 | 4,453 | 4,351 | 4,972 | | | 4,801 |
| B33 <i>u</i> ₁ | 0,665 | 0,750 | 0,727 | 0,634 | 0,632 | 0,630 | 0,627 | 0,644 | | | 0,638 |
| <i>u</i> ₂ | 0,331 | 0,251 | 0,229 | 0,144 | 0,138 | 0,134 | 0,129 | 0,141 | | | 0,153 |
| <i>B</i> | 76,35 | 137,92 | 192,03 | 276,75 | 368,20 | 467,23 | 592,14 | | | 76,60 | 184,60 |
| <i>B'</i> | 3,40 | | | | | | | | | 3,80 | |
| Basınç (<i>P</i>) | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 | | 0 ^l | 115 ^l |
| <i>a</i> | 3,613 | 3,362 | 3,243 | 3,162 | 3,102 | 3,053 | 3,012 | 2,977 | | 3,609 | 3,025 |
| <i>B</i> | 54,30 | 133,53 | 204,32 | 270,93 | 333,67 | 393,11 | 453,20 | 510,17 | | 53,20 | 519,70 |
| B2 <i>B'</i> | 5,13 | | | | | | | | | 5,70 | |

^a(Madelung ve diğ. 1999), ^b(Börnstein 1982), ^c(Adachi 2009), ^d(El Haj Hassan ve diğ. 2011), ^e(Boutaiba ve diğ. 2009), ^f(Ullah ve diğ. 2014), ^g(Al Shafaay ve diğ. 2014), ^h(Biering ve Schwerdtfeger 2012^a), ^j(McMahon ve diğ. 1996^b), ^k(Nelmes ve McMahon 1998), ^l(Biering ve Schwerdtfeger 2012^b), ^m(Huang ve Ruoff 1985), ⁿ(Nelmes ve diğ. 1997).

Kübik NaCl yapısının 0 GPa basınçta örgü sabiti a , bulk modülü B ve bulk modülünün basınca göre türevi B' sırasıyla 5,808 Å⁰, 57,37 GPa ve 5,13 olarak hesaplandı. Bu değerler, Tablo 5.1'de görüldüğü üzere FP-LAPW+lo metodunun kullanıldığı çalışmadan ziyade (Ullah ve diğ. 2014), PAW yaklaşımının kullanıldığı DFT çalışmasının (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) sonuçlarıyla daha uyumludur. HgSe polimorfunun B1 yapısının 20 GPa basınçta hesaplanan örgü parametresi, 21 GPa'daki deneysel çalışmanın (Huang ve Ruoff 1985) ve 22,4 GPa'da hesaplanan DFT çalışmasının (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) sonuçlarıyla oldukça uyumludur.

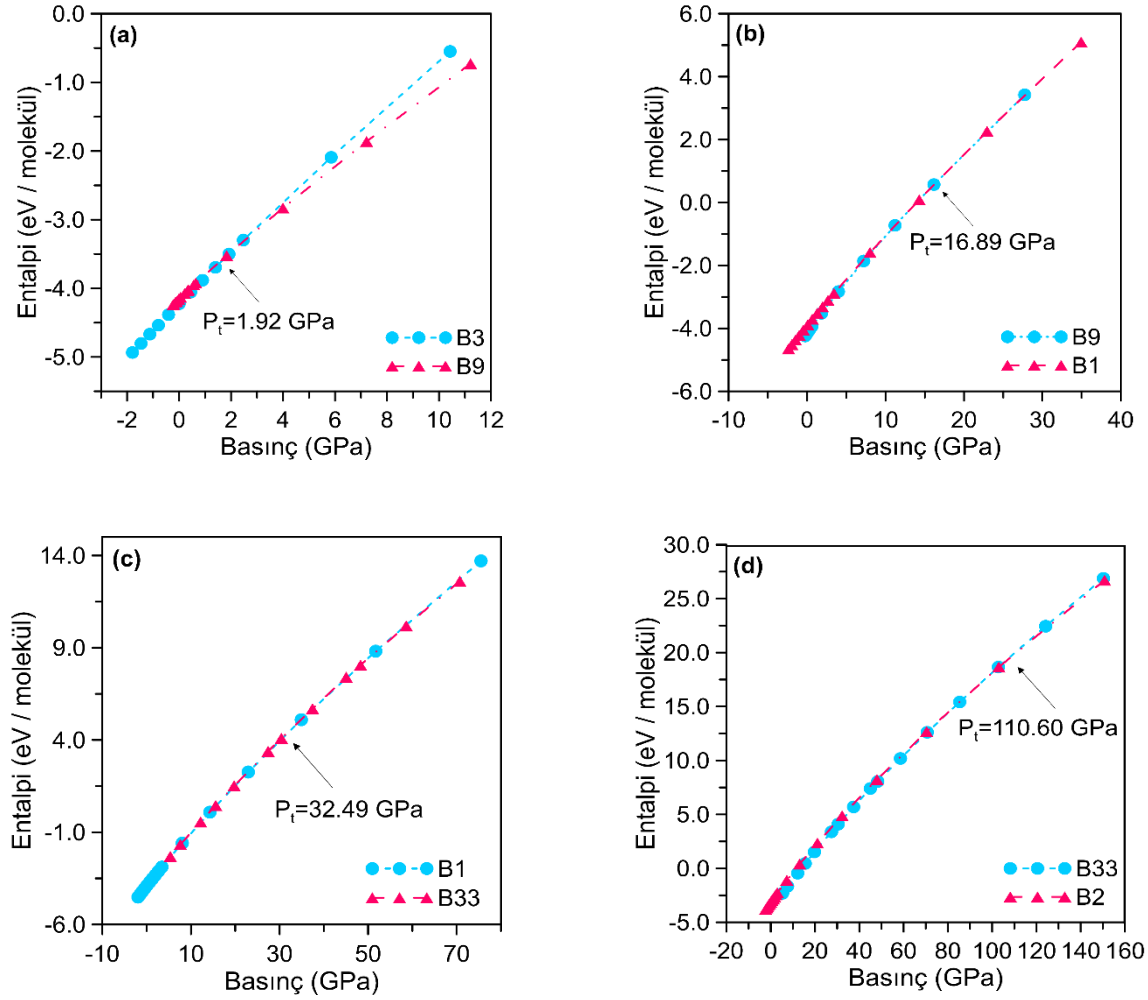
B33 yapısı; a , b/a ve c/a parametreleri ve u_1 (Hg), u_2 (Se) olan iç parametreleri ile karakterize edilir. Tablo 5.1'de aynı zamanda ortorombik $Cmcm$ yapısının 0 GPa basınçtan faz geçiş basıncı civarına kadar ki farklı basınçlarda hesaplanan EoS parametreleri de verildi. 40 GPa basınçta elde ettiğimiz sonuçlardan ziyade, 60 GPa'da hesapladığımız ortorombik B33 fazının bulk modülü dışındaki yapısal parametreleri; 35,6 GPa'daki deneysel sonuçla (Nelmes ve diğ. 1997) ve 37,5 GPa'daki *ab-initio* hesaplamasıyla (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) oldukça uyum içerisindedir. Bunun nedeni, hesapladığımız bulk modülünün ($B' = 3,4$) diğer *ab-initio* hesaplamasına göre (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) ($B' = 3,8$) basınçla daha yavaş artmasıdır. $Cmcm$ fazında yapısal hesaplamalarımıza göre; 0 GPa basınçta ortorombik yapıda bulunan HgSe malzemesi 20 GPa ve 40 GPa basınç altında yaklaşık olarak kübik şekli almaktadır ($b/a \approx 1,00$, $c/a \approx 1,00$). Bu fazdaki malzemeye 60 GPa'nın üzerinde basınç uygulandığında $b/a \approx 1,08$ ve $c/a = 0,92$ olan yapısal oranlar, deney ($b/a = 1,08$, $c/a = 0,96$) (Nelmes ve diğ. 1997) ve önceki teorik çalışma sonuçlarıyla ($b/a = 1,09$, $c/a = 0,92$) (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) aynı eğilimi sergiler.

B2 yapısı için 0 GPa ve 120 GPa basınçta hesaplanan a , B ve B' gibi yapısal parametre sonuçları, 0 GPa ve 115 GPa basınçlarda yapılan DFT çalışmasından (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) elde edilen sonuçlarla oldukça uyumludur (Tablo 5.1). Literatürde herhangi bir basınçta B2 yapısına faz geçişi gözlemlenmemiştir. Fakat Şekil 5.1'de dikkatle incelendiği zaman B2 yapısına geçişin olduğu görülmektedir.

5.2 HgSe Kalkojenit Malzemesinde Faz Geçiş Davranışı

Ardışık fazların toplam enerji eğrilerinin minimum noktalarını birleştiren ortak teğet doğrunun eğimi faz geçiş basıncını vermektedir. Şekil 5.1’de grldğg üzere ardışık fazlar, olası faz geçişi bölgelerinde enerjileri birbirine çok yakın değer aldığı için faz geçiş basıncını veren ortak teğet çizgilerinin eğimlerini elde etmek zordur. Bu sebeple geçiş basınclarını hesaplamak için, entropi katkılarının (-TS) ihmal edildiği Gibbs serbest enerjileri elde edildi. Entropi katkılarının ihmal edilmesinin nedeni; yarıiletkenlerin basına bağlı faz geçişinin sıcaklığa fazla duyarlı olmamasıdır. Simlasyonlarımız 0 K sıcaklıkta yapıldığından $H = E_0 + PV$ denklemi ile verilen entalpiler hesaplandı ve $H(P)$ grafikleri Şekil 5.2 a-d’de verildi. İki farklı fazın entalpilerinin keşiştiği noktadan elde edilen faz geçiş basınçlarına (P_t) bakıldığında, elde edilen faz geçiş sırası; B3→B9→B1→B33 olarak gözlemlenen deneysel sıra (McMahon ve Nelmes 1996; Huang ve Ruoff 1985) ve B3→B9→B1→B33→B2 olarak hesaplanan teorik sırayı (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) doğrulamaktadır. Grafiklerde de gözlendiği üzere, fazların entalpi değerleri birbirine oldukça yakındır. Faz geçiş basıncı için elde ettiğimiz sonuçlar, mevcut deneysel değerler (Huang ve Ruoff 1985; Nelmes ve McMahon 1998; Ford ve diğ. 1982; McMahon ve diğ. 1996^{a, b}; Huang ve Ruoff 1983^a) ve daha önceki *ab initio* hesaplamaları (Radescu ve diğ. 2009; Biering ve Schwerdtfeger 2012^b; Varshney ve diğ. 2012) ile birlikte Tablo 5.2’de verildi.

Şekil 5.2 a’da grldğg üzere, ZnS’nin cinnabar yapısına geçiş basıncı $P_t = 1,92$ GPa’dır. Bir molekülün taban durumdaki hacmi bilinmektedir. Bir sonraki faza geçiş basıncındaki hacmi Denklem (2.16) aracılığıyla hesaplanır. Molekül başına iki hacmin farkı alınarak taban durum hacmine oranlanıp ($\Delta V = \frac{V-V_0}{V_0}$) 100 ile çarpıldığında yüzdelik hacim değişikliği hesaplanır. Buna göre, ZnS→cinnabar faz geçiş basıncında hacmin, denge hacmine göre yaklaşık % 11 oranında azaldığı tespit edildi. Tablo 5.2’de listelendiği üzere B3→B9 için hesaplanan geçiş basıncı değerleri, 0,74 – 2,20 GPa aralığında gözlemlenen deneysel değerler (Nelmes ve McMahon 1998; Ford ve diğ. 1982; McMahon ve diğ. 1996^{a, b}) ve 1,96 GPa olarak belirlenen *ab-initio* hesabı (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) ile uyum içindedir.



Şekil 5.2: HgSe polimorfunun basıncın fonksiyonu olarak entalpi eğrisi: (a) B3→B9, (b) B9→B1, (c) B1→B33 ve (d) B33→B2 faz geçişleri sırasıyla 1,92, 16,89, 32,49 ve 110,60 GPa basınçlarda gerçekleşmiştir.

Şekil 5.2b’de görüldüğü gibi cinnabar fazına daha yüksek basınç uygulandığında 16,89 GPa basınçta NaCl fazına geçtiği belirlendi. Relatif hacim değişikliği % 0,9 oranında oluşmuştur. Ayrıca NaCl fazına biraz daha fazla basınç uygulandığında bu fazın 32,49 GPa basınçta *Cmcm* fazına geçtiği görülmektedir (Şekil 5.2c). Relatif hacim değişikliği ise % 0,66 oranında bulundu. B9→B1 ve B1→B33 geçişlerinde hesapladığımız geçiş basıncı değerlerine bakıldığında önceki DFT çalışmalarının değerleriyle (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b; Varshney ve diğ. 2012) uyum içinde olmasına rağmen deneysel sonuçlarla % 10 - % 30 aralığında hata payı bulunmaktadır.

Tablo 5.2: B3→B9, B9→B1, B1→B33 ve B33→B2 faz geçişleri için P_t (GPa) geçiş basınçları.

| Faz Geçişi | Geçiş Basıncı P_t (GPa) | | |
|------------|---------------------------|--|--|
| | Bu Çalışma | Deney | Diğer Hesaplamalar |
| B3→B9 | 1,92 | 0,95 ^a , 1,15-2,20 ^b , 0,74-1,50 ^c , 1,15 ^d | 1,96 ^e , 0,70 ^f |
| B9→B1 | 16,89 | 14,60 ^b , 14,60-15,50 ^c , 20,90 ^g | 13,56 ^e , 16,0 ^h |
| B1→B33 | 32,49 | 25,0 ^b , 28,0 ⁱ | 35,70 ^e |
| B33→B2 | 110,60 | | 107,67 ^e |

^a(Ford ve diğ. 1982), ^b(McMahon ve diğ. 1996^a), ^c(Nelmes ve McMahon 1998), ^d(McMahon ve diğ. 1996^b), ^e(Biering ve Schwerdtfeger 2012^b), ^f(Radescu ve diğ. 2009), ^g(Huang ve Ruoff 1985), ^h(Varshney ve diğ. 2012), ⁱ(Huang ve Ruoff 1983^a).

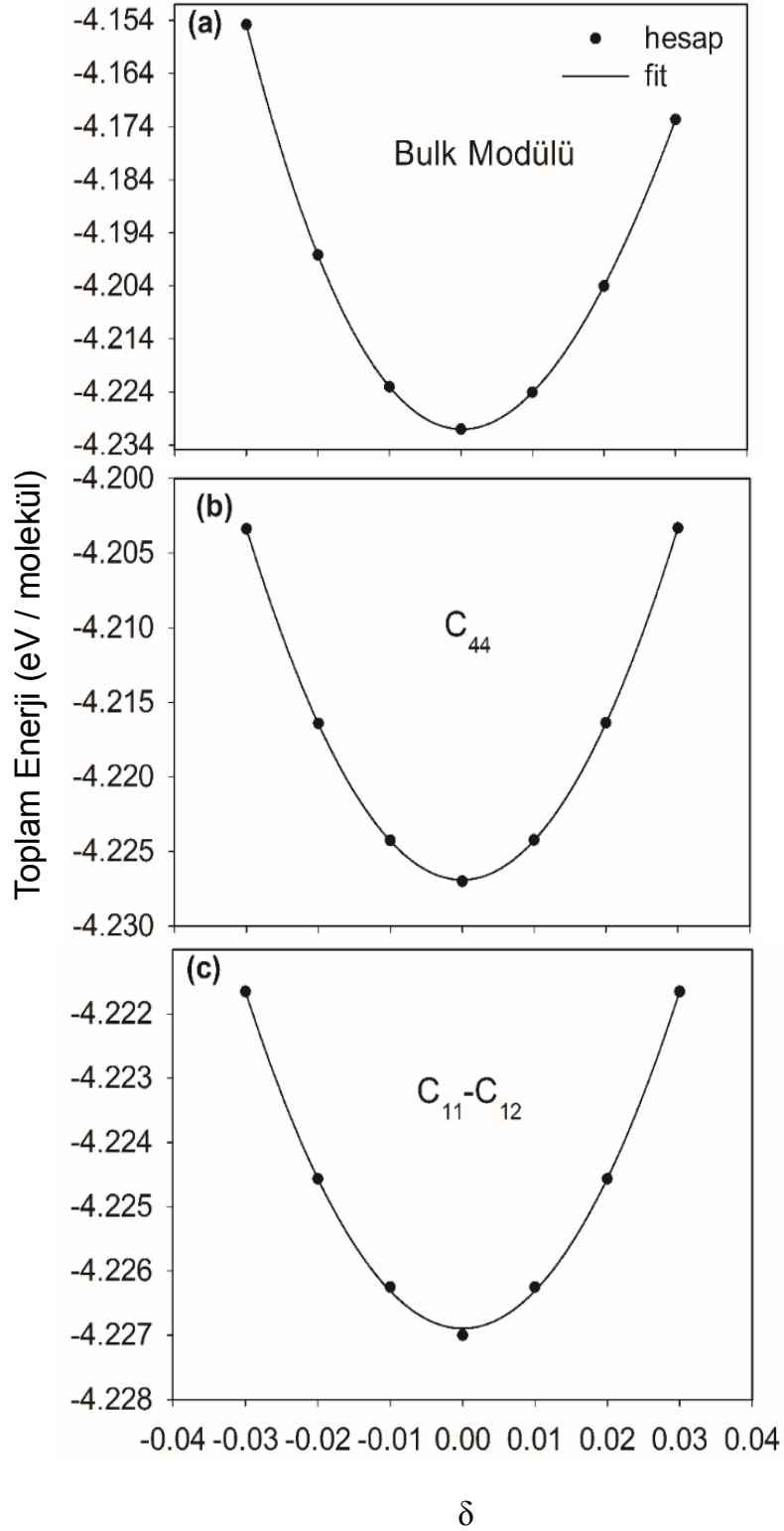
Şekil 5.2 d’de görüldüğü gibi, B33 yapısında bulunan HgSe malzemesi, 110,60 GPa basınçtan sonra daha düşük entalpiye sahip B2 yapısını tercih etmektedir. Son faz geçiş basıncı, Biering ve Schwerdtfeger (2012^b) tarafından yapılan DFT çalışmasında 107,67 GPa olarak hesaplanmış olup, bu çalışma sonucu ile oldukça uyum içerisindedir.

5.3 HgSe Kalkojenit Malzemesinin Mekanik Özellikleri

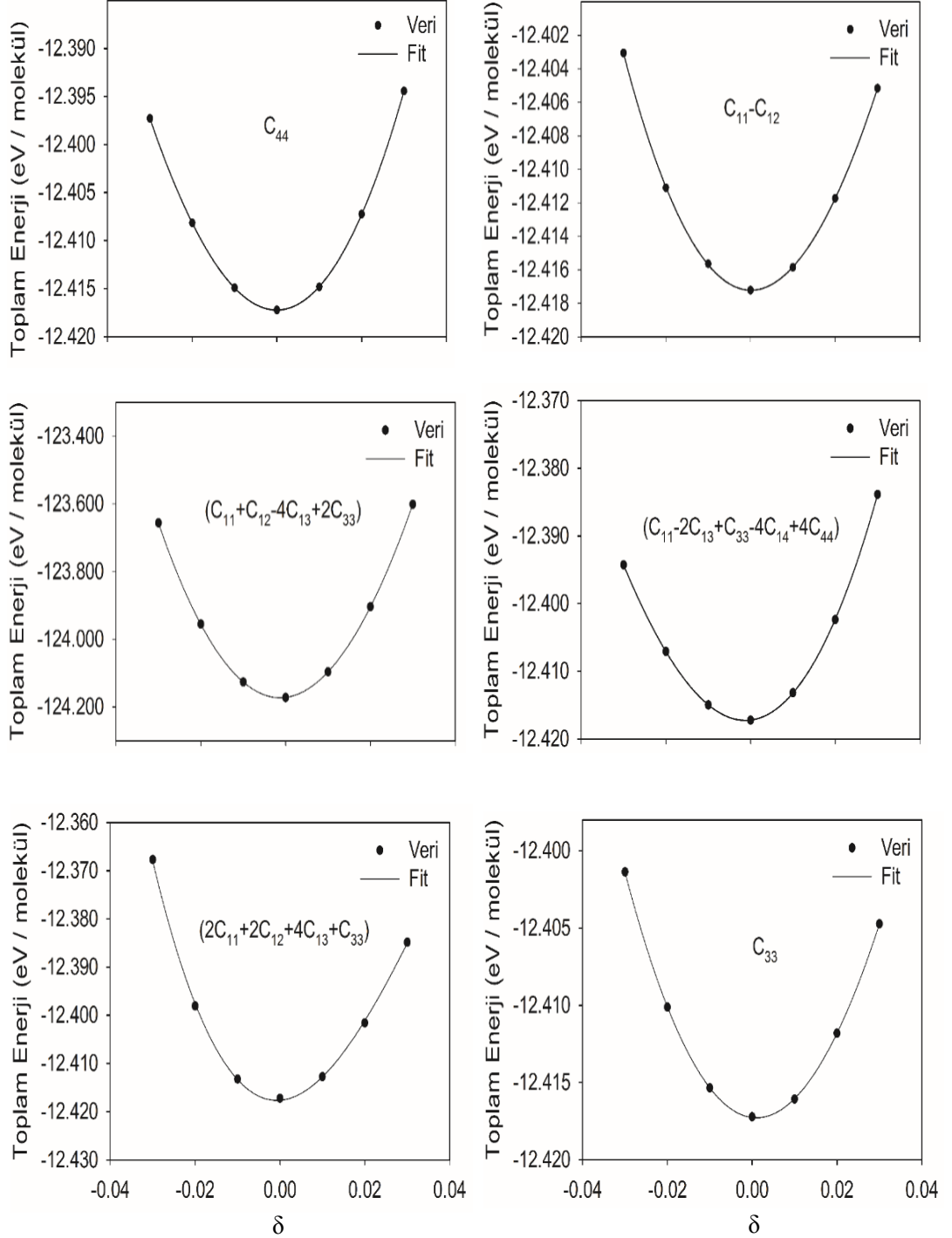
Bu çalışmada, HgSe polimorfunun mekanik kararlılığını anlamak amacıyla tek kristal elastik sabitleri hesaplandı. Bunun için, VASP simülasyon paket programı ile Tablo 4.1’de verildiği üzere kübik, trigonal ve ortorombik yapıların birim hücrelerine sırasıyla üç, altı ve dokuz farklı zorlanma uygulanarak bu yapılar deforme edildi. Her zorlanma için enerji yoğunluğu ifadeleri aynı tabloda listelendi. Deforme edilen ZnS, cinnabar, NaCl, $Cmcm$ ve CsCl yapılarındaki HgSe malzemesinin toplam enerjisinin deformasyon parametresine ($\delta = \pm 0,03, \pm 0,02, \pm 0,01$) göre değişimi sırasıyla Şekil 5.3-7’de gösterildi. Şekil 5.3-7’den elde edilen veriler üçüncü derece bir polinom fonksiyona fit edildi. Bu fitin ikinci derecedeki katsayısından elastik sabitleri hesaplandı.

Kübik B3, B1 ve B2 yapılarının elastik sabitlerini belirlemek amacıyla kristal sistemlere C1, C2 ve C3 hacim korunumlu zorlanmalar uygulandı ve bu zorlanmalar sonucu sırasıyla B bulk modülü ve C_s, C_{44} kesme modülleri hesaplandı. Bulk modülü $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ ve tetragonal kesme modülü $C_s = (C_{11} - C_{12})/2$ eşitlikleri birlikte çözülerek C_{11} ve C_{12} elastik sabitleri elde edildi. HgSe malzemesinin B3, B1 ve B2 yapılarının bulk modülü B , tetragonal kesme modülü C_s ve elastik sabitleri C_{ij} için elde edilen sonuçlar Tablo 5.3’te verildi. Literatürde sadece ZnS yapısının elastik sabitleri için deneysel ve teorik çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalar da bulduğumuz sonuçlarla kıyaslama yapmak için aynı tabloda verilmiştir. 0 GPa basınçta elde ettiğimiz sonuçlar, oda sıcaklığında yapılan ses hız ölçümlerinden (Ford ve diğ. 1982; Lehoczky ve diğ. 1969) elde edilen deneysel elastik sabitleriyle (C_{44} hariç olmak üzere) uyum içindedir. Ayrıca C_{11}, C_{12} ve C_{44} için sırasıyla bulduğumuz 52,69 GPa, 37,99 GPa ve 33,69 GPa değerleri, diğer teorik çalışmalara oranla (Varshney ve diğ. 2012; Al Shafaay ve diğ. 2014; Adachi 2009; Berger 1997) 50,70 GPa, 43,70 GPa ve 30,30 GPa olarak bulunan skaler rölativistik FP-LAPW metoduna dayalı DFT hesaplamalarıyla daha uyumludur (El Haj Hassan ve diğ. 2011). Tablo 5.3’te görüldüğü üzere ZnS ve NaCl kübik yapıları için hesaplanan elastik sabitleri, $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ ve $C_{44} > 0$ olarak verilen genelleştirilmiş elastik kararlılık koşullarını sağlamaktadır. 0 GPa basınçta CsCl yapısındaki HgSe malzemesi için elde edilen negatif C_{44} ve C_s değerleri, elastik

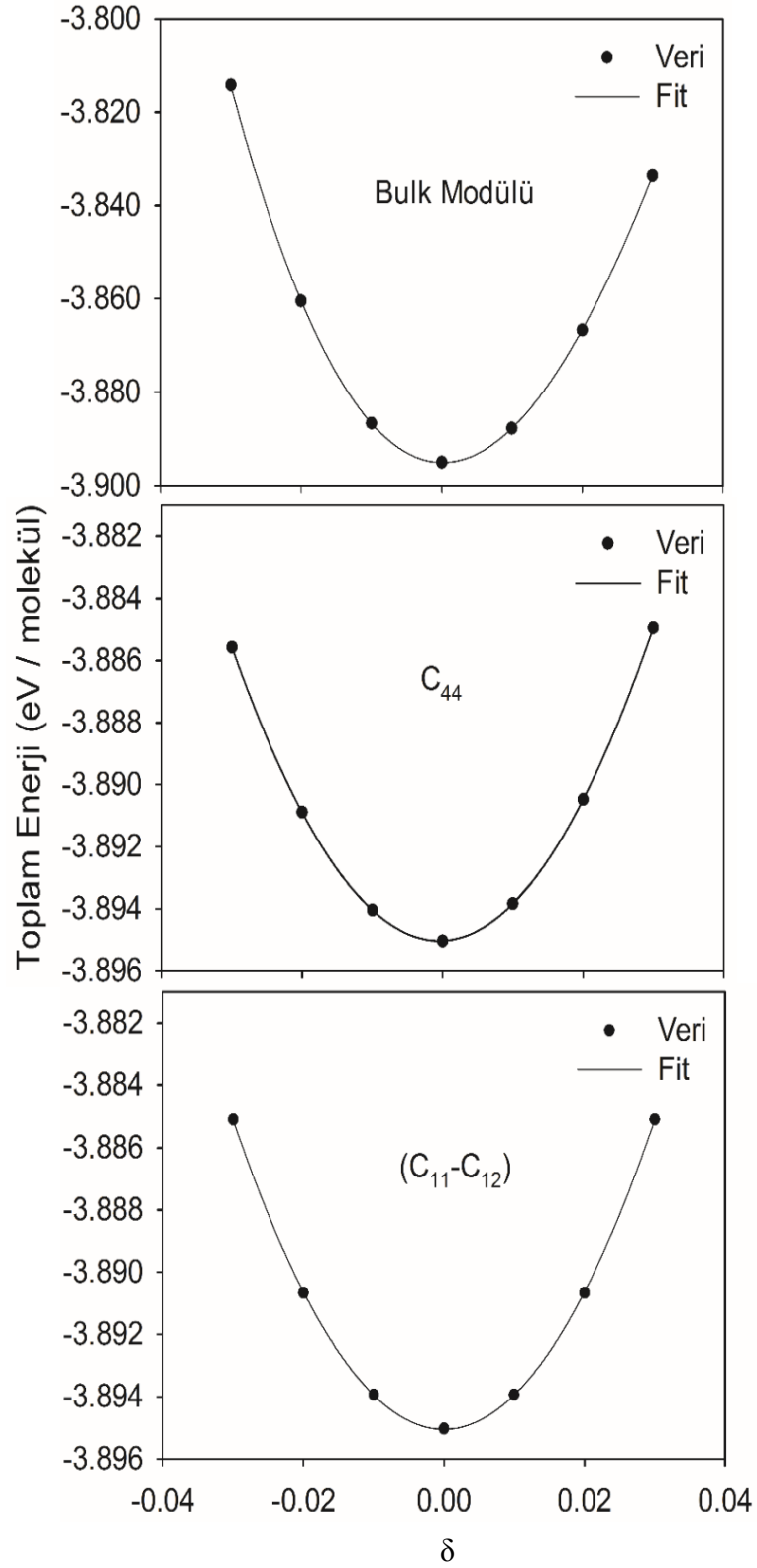
kararlılık ölçütünü sağlamaz. Bu durum da CsCl fazının mekanik olarak kararsız olduğunu gösterir.



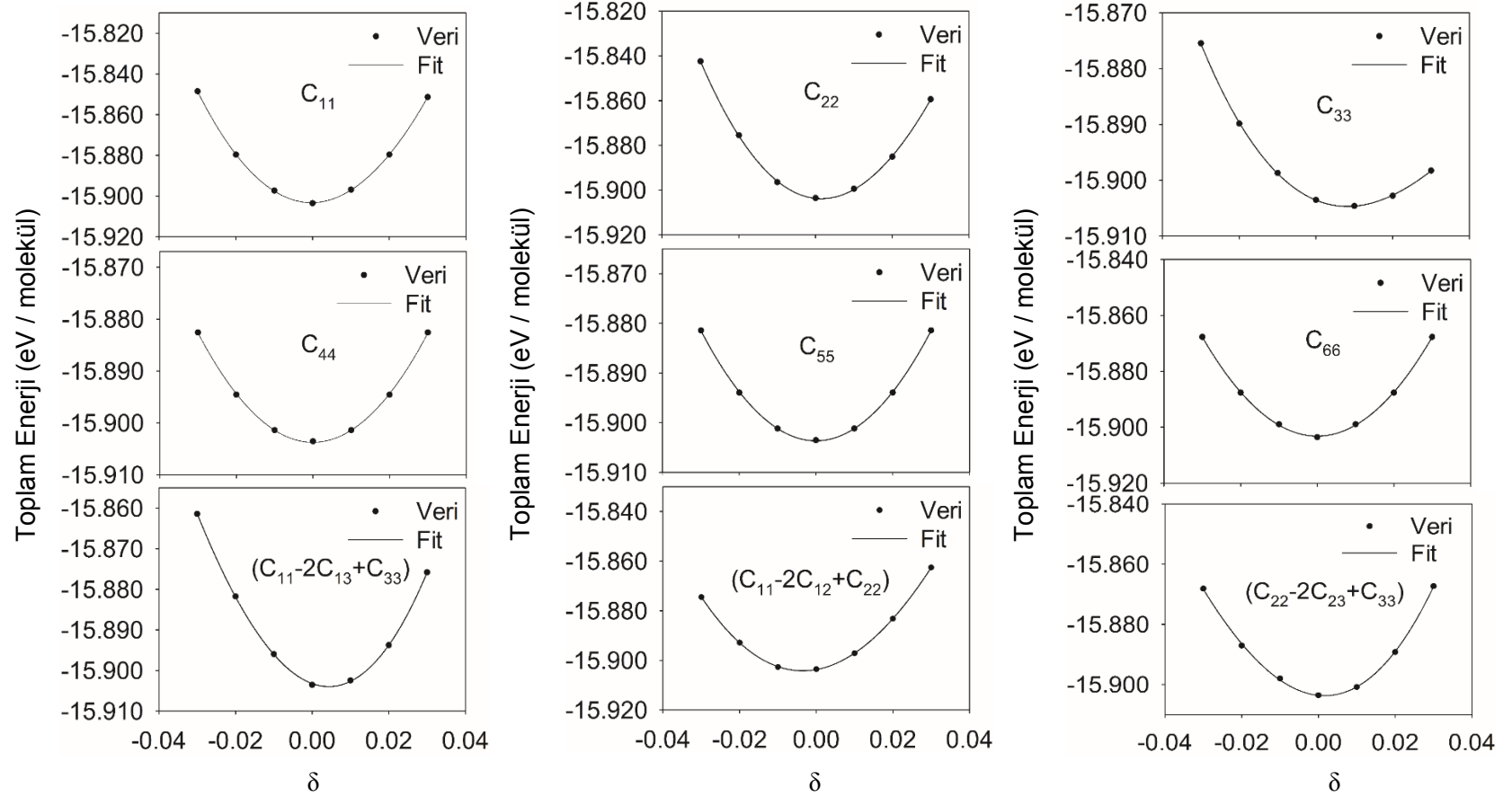
Şekil 5.3: Kübik ZnS yapısındaki HgSe'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi.



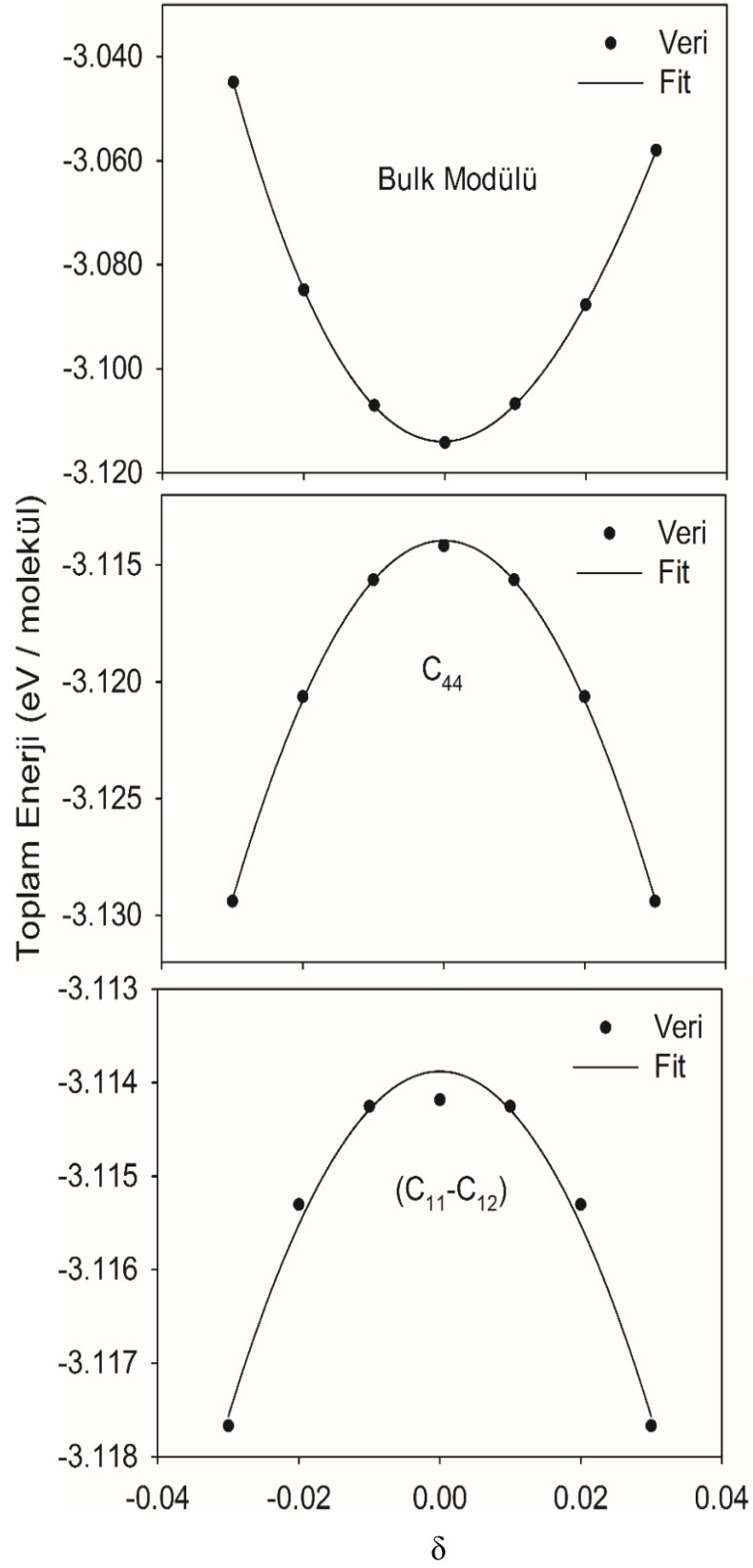
Şekil 5.4: Trigonal cinnabar yapısındaki HgSe'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi.



Şekil 5.5: Kübik NaCl yapısındaki HgSe'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi.



Şekil 5.6: Ortorombik *Cmcm* yapısındaki HgSe'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi.



Şekil 5.7: Kübik CsCl yapısındaki HgSe'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi.

Trigonal cinnabar yapısına gelindiğinde ise bu fazın mekanik davranışını belirlemek amacıyla HgSe malzemesine Tablo 4.1’de verilen altı tane zorlanma tensörü (T1-T6) uygulandı. Trigonal faz C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{33} ve C_{44} olarak adlandırılan altı farklı elastik sabitine sahiptir. Uygulanan zorlanmalar hacmi koruyacak şekilde seçildi. Çünkü toplam enerji zorlanmadan daha çok hacimle değişmektedir. Tablo 4.1’de trigonal yapı için verilen ilk dört zorlanma (T1-T4) izokorik olmasına rağmen, diğer zorlanmalar trigonal simetriyi bozmadan hacim değişikliğine neden olur. T1 ve T6 sırasıyla bağımsız C_{44} ve C_{33} elastik sabitlerini verir. Geriye kalan C_{11} , C_{12} , C_{13} ve C_{14} sabitleri, T2, T3, T4 ve T5 zorlanma matrislerinden üretilen enerji ifadeleri kullanılarak elde edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.3’te listelendi. Hidrostatik zorun uygulanması sonucu T5 zorlanması ile elde edilen ve $B = \frac{2}{9}(C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + C_{33}/2)$ biçiminde ifade edilen cinnabar yapının bulk modülü 9,25 GPa olarak bulundu. 6,63 GPa olarak hesaplanan C_{66} bağımlı elastik sabiti, $C_s = (C_{11} - C_{12})/2$ ifadesi ile verilen tetragonal kesme sabitinden elde edildi.

Tablo 5.3’te aynı zamanda HgSe malzemesinin B33 yapısının elastik sabitleri de verildi. Ortorombik yapının bağımsız dokuz farklı elastik sabitini hesaplamak için Tablo 4.1’de verilen dokuz farklı zorlanma matrisi (O1-O9) uygulandı. C_{11} , C_{22} ve C_{33} elastik sabitlerinin belirlenmesinde kullanılan ilk üç zorlanma (O1-O3) ortorombik simetriyi korumasına rağmen, C_{44} , C_{55} ve C_{66} sabitlerinin sırasıyla doğrudan belirlenmesini sağlayan O4, O5 ve O6 saf kesme zorlanmaları birim hücre hacmini muhafaza eder. Geriye kalan C_{12} , C_{13} ve C_{23} elastik sabitleri ise hacmi koruyan O7, O8 ve O9 ortorombik üç zorlanmanın birleşiminden hesaplandı. 0 GPa basınçta C_{11} , C_{12} , C_{22} elastik sabitleri sırasıyla 137,04 GPa, 91,12 GPa ve 136,35 GPa olarak ve C_{13} , C_{23} ve C_{33} elastik sabitleri ise yaklaşık 43 GPa olarak hesaplandı. C_{44} , C_{55} ve C_{66} saf kesme elastik sabitleri ise Tablo 5.3’te gösterildiği üzere sırasıyla 13,71 GPa, 14,26 GPa ve 24,29 GPa değerleriyle HgSe’nin B33 yapısının diğer elastik sabitlerine göre oldukça küçük bulunmuştur. HgSe’nin B9, B1 ve B33 fazlarının elastik sabitleri literatürde deneysel ve teorik olarak mevcut olmadığı için hesapladığımız değerleri karşılaştırma imkânına sahip değiliz. 0 GPa basınçta HgSe’nin B9 ve B33 yapılarının hesapladığımız elastik sabiti değerleri, Bölüm 2.5’te verilen elastik kararlılık koşullarını sağlamaktadır.

Tablo 5.3: Çeşitli basınçlarda (GPa) ZnS (B3), cinnabar (B9), NaCl (B1), *Cmcm* (B33) ve CsCl (B2) yapılarındaki HgSe polimorf yapısının bulk modülü B (GPa), tetragonal kesme modülü C_s (GPa) ve elastik sertlik katsayıları C_{ij} (GPa).

| Yapılar | Metot | P | B | C_s | C_{11} | C_{12} | C_{13} | C_{14} | C_{22} | C_{23} | C_{33} | C_{44} | C_{55} | C_{66} |
|----------|--------------------|-------------------|-------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| B3 (ZnS) | Bu Çalışma | 0 | 42,89 | 7,35 | 52,69 | 37,99 | | | | | | 33,69 | | |
| | | 0,5 | 44,82 | 7,15 | 54,35 | 40,05 | | | | | | 35,28 | | |
| | | 1,0 | 46,81 | 6,94 | 56,06 | 42,18 | | | | | | 36,93 | | |
| | | 1,5 | 48,92 | 6,69 | 57,84 | 44,46 | | | | | | 38,66 | | |
| | | 2,0 | 51,13 | 6,43 | 59,70 | 46,84 | | | | | | 40,49 | | |
| | Deneyleler | 0 ^a | 51,66 | 7,88 | 62,16 | 46,41 | | | | | | 22,68 | | |
| | | 0,5 ^a | 52,47 | 7,59 | 62,60 | 47,41 | | | | | | 22,31 | | |
| | | 0,85 ^a | 52,63 | 7,37 | 62,46 | 47,72 | | | | | | 22,02 | | |
| | | 0 ^b | | 8,99 | 69,00 | 51,05 | | | | | | 23,07 | | |
| | Diğer Hesaplamalar | 0 ^c | 67,80 | 14,22 | 28,70 | 9,90 | | | | | | 21,40 | | |
| | | 0 ^d | 53,93 | 11,90 | 74,50 | 50,70 | | | | | | 44,10 | | |
| | | 0 ^e | 44,70 | 3,50 | 50,70 | 43,70 | | | | | | 30,30 | | |
| | | 0 ^f | 49,67 | 8,50 | 61,0 | 44,0 | | | | | | 22,0 | | |
| | | 0 ^g | 50,00 | 8,10 | 60,80 | 44,60 | | | | | | 22,30 | | |

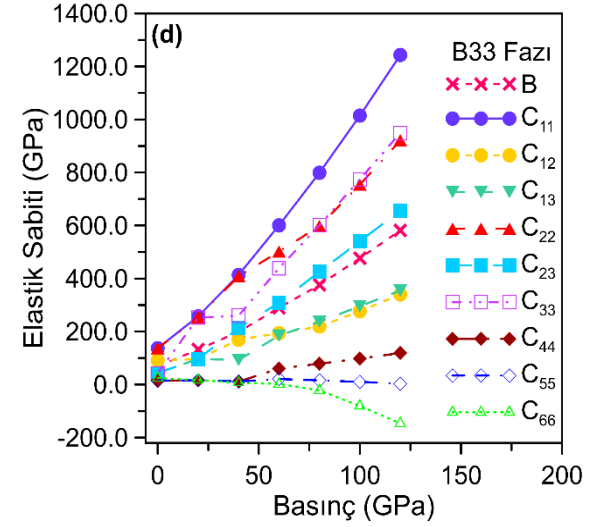
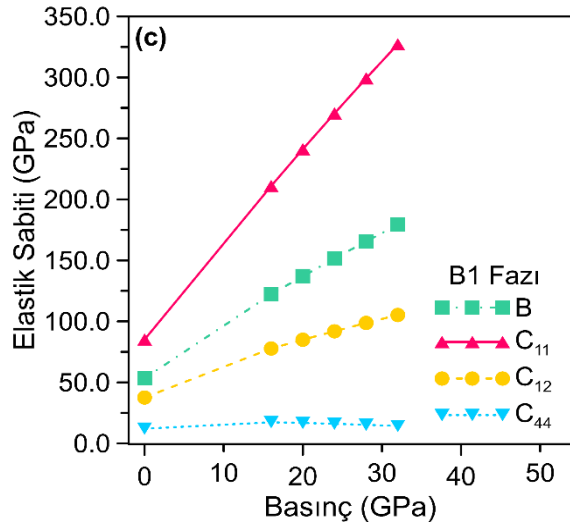
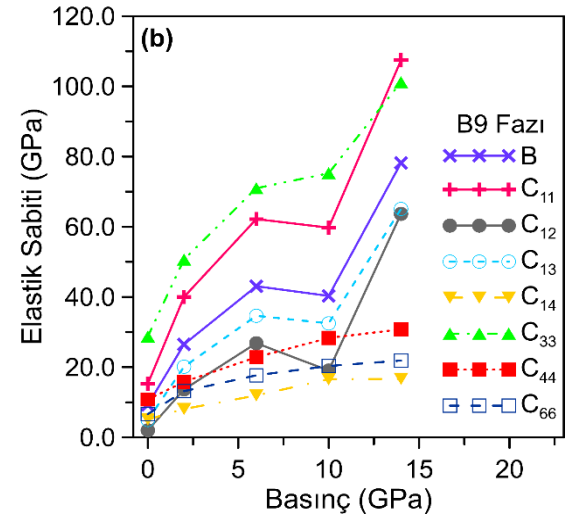
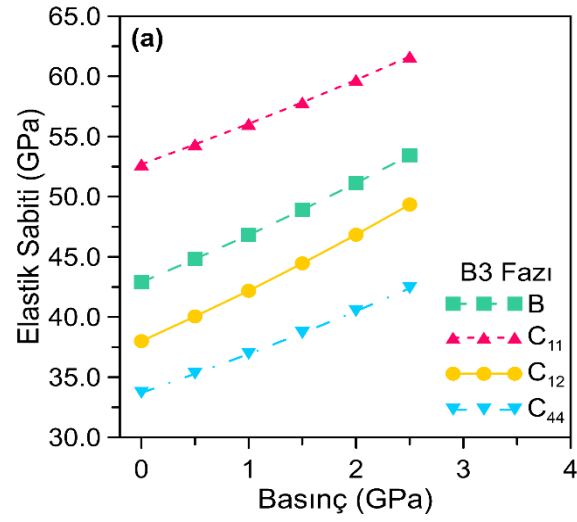
Tablo 5.3: (devamı)

| | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|------------|-----|--------|--------|---------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|
| | | 0 | 9,25 | 6,63 | 15,29 | 2,03 | 4,96 | 5,11 | | 28,75 | 10,81 | 6,63 | | |
| B9 | Bu Çalışma | 2 | 26,50 | 13,17 | 40,01 | 13,67 | 20,13 | 8,09 | | 50,66 | 15,83 | 13,17 | | |
| (Cinnabar) | | 14 | 78,18 | 21,89 | 107,44 | 63,66 | 65,05 | 16,68 | | 101,19 | 30,79 | 21,89 | | |
| | | 0 | 53,45 | 23,78 | 85,16 | 37,60 | | | | | 12,08 | | | |
| B1 (NaCl) | Bu Çalışma | 16 | 122,24 | 66,61 | 211,05 | 77,83 | | | | | 17,36 | | | |
| | | 32 | 179,28 | 110,96 | 327,23 | 105,31 | | | | | 14,28 | | | |
| | | 0 | 69,76 | 22,96 | 137,04 | 91,12 | 44,44 | | 136,35 | 42,94 | 42,69 | 13,71 | 14,26 | 24,29 |
| | | 40 | 199,09 | 122,33 | 413,67 | 169,00 | 92,71 | | 408,67 | 212,95 | 259,84 | 11,09 | 11,62 | 7,17 |
| B33 | Bu Çalışma | 60 | 289,61 | 203,49 | 600,63 | 193,64 | 184,68 | | 501,43 | 308,56 | 438,43 | 60,33 | 21,21 | 2,23 |
| (Cmcm) | | 80 | 375,75 | 290,04 | 798,99 | 218,90 | 237,21 | | 597,72 | 425,21 | 601,18 | 78,59 | 15,69 | -21,87 |
| | | 100 | 476,60 | 369,02 | 1014,43 | 276,40 | 295,34 | | 754,29 | 540,47 | 774,15 | 97,80 | 9,92 | -80,63 |
| B2 (CsCl) | Bu Çalışma | 0 | 52,46 | -6,96 | 43,18 | 57,10 | | | | | | -29,00 | | |

^a(Ford ve diğ. 1982), ^b(Lehoczky ve diğ. 1969), ^c(Varshney ve diğ. 2012), ^d(Al Shafaay ve diğ. 2014), ^e(El Haj Hassan ve diğ. 2011), ^f(Berger 1997), ^g(Adachi 2009).

Bu çalışmada, Hg bazlı kalkojenit malzemelerin deformasyona uğradığında mekaniksel kararlılığını incelemek için elastik sabitlerinin basınca bağlılığı araştırıldı. Faz geçiş basıncı civarında HgSe'nin tüm fazlarının sonuçları Tablo 5.3'te verildi. Elastik sertlik katsayılarının basınca bağlılığı, iki adım izlenerek elde edildi. İlkinde, hidrostatik basıncın seçilen bir değeri için referans hücrenin örgü parametreleri, Birch-Murnaghan durum denkleminde elde edilen hacim ile belirlendi. Ardından her bir δ deformasyon parametresi ($\delta = \pm 0,03, \pm 0,02, \pm 0,01$) için Tablo 4.1'de verilen zorlanma tensörleri sisteme uygulanarak referans yapı deforme edildi. ZnS, cinnabar, NaCl ve *Cmcm* fazları için sırasıyla 2,5 GPa, 14 GPa, 32 GPa ve 120 GPa'a kadar olan basınçlar ile elastik sabitlerinin değişimleri elde edildi. Hesaplamalarımızda, CsCl yapısı 0 GPa basınçta mekanik olarak kararsız olduğu için elastik sabitlerinin basınca göre değişimi incelenmedi. Tablo 5.3'te görüldüğü üzere, 0 GPa'da ZnS yapının tetragonal kesme sabiti C_s 7,35 GPa olarak hesaplanmış olup önceki hesaplamalara (El Haj Hassan ve diğ. 2011; Varshney ve diğ. 2012; Al Shafaay ve diğ. 2014; Adachi 2009; Berger 1997) göre bulduğumuz bu küçük değer, 7,88 GPa olarak ölçülen deneysel değerle (Ford ve diğ. 1982) oldukça uyum içindedir. Tetragonal kesme sabitinin küçük bir değere sahip olması, basınca bağlı faz geçişi oluşumuna işaret etmektedir. Birçok deneysel çalışma, faz geçişinin yumuşak fonon modlarının çiftlenmesi ve ana fazın C_s tetragonal kesme modülünün belirgin bir şekilde yumuşaması ile meydana geldiğini göstermektedir. C_s kesme elastik sabitindeki küçük bir azalma, basınca bağlı faz geçişi ile sonuçlanabilir. Hesapladığımız C_s değeri, $P_t = 1,92$ GPa'da meydana gelen B3→B9 ve $P_t = 16,89$ GPa'da oluşan B9→B1 faz geçişleri civarında iki veya üç katına çıkmasına rağmen $P_t = 32,49$ GPa'da meydana gelen B1→B33 faz geçişi civarında biraz artış gösterdi. Bunun bir sonucu olarak, hesapladığımız C_s değerinin küçük olması, HgSe'nin ana fazının polimorfik yapılara doğru dönüştüğünü desteklemektedir. Diğer yandan C_{44} , HgSe'nin polimorfik faz geçişleri boyunca C_s 'ye göre neredeyse ters bir davranış sergiledi. Başka bir deyişle; 0 GPa basınçta C_{44} elastik sabiti B3, B9, B1, B33 ve B2 yapılarında sırasıyla 33,69 GPa, 10,81 GPa, 12,08 GPa, 13,71 GPa ve -29,00 GPa değerlerini almaktadır. Bu, [010] yönündeki (100) düzlemi boyunca kesme deformasyonuna olan mekanik tepkideki azalmayı gösterir ve böylelikle HgSe daha yüksek basınç fazlarına geçiş yapar. Ayrıca Tablo 5.3'te görüldüğü üzere, B1→B33 faz geçişleri civarında C_{44} elastik sabiti yavaşça azalırken, B3→B9→B1 faz geçiş

basınçlarında keskin bir şekilde azalmaktadır. Şekil 5.8 a-d'de sırasıyla HgSe'nin ZnS, cinnabar, NaCl ve *Cmcm* yapıları için basıncın bir fonksiyonu olarak bulk modülü ve elastik sabitlerinin değişimi gösterildi. Şekil 5.8 a'da görüldüğü üzere, ZnS yapısının C_{11} , C_{12} , and C_{44} elastik sabitleri basınç arttıkça sırasıyla 3,58, 4,54 ve 3,48 eğimleri ile lineer olarak artmaktadır. C_{11} ve C_{12} 'nin basınca göre türevinin deneysel değerleri 1,89 ve 2,95 olup bizim hesapladığımız sonuçlarla oldukça uyumlu bulunmasına rağmen, C_{44} 'ün basınca göre türevinin deneysel değeri (-0,57) (Ford ve diğ. 1982) ile sonuçlarımız uyumlu çıkmamıştır. Diğer yandan; C_{44} 'ün basınca göre türevi için elde ettiğimiz sonuç, Varshney ve diğerleri (2012) tarafından yapılan DFT hesaplaması ($dC_{44}/dP = 0,43$) ile basınç arttıkça aynı eğilimi gösterdi. Hesapladığımız tetragonal kesme sabiti C_s , basınçla yavaşça azalmaktadır ($dC'/dP = -0,48$). Bu sonuç, Ford ve diğerlerinin (1982) $dC'/dP = -0,52$ olarak ölçtükleri deneysel çalışma ile uyum göstermesine rağmen diğer teorik çalışmanın (Varshney ve diğ. 2012) hesapladığı $dC'/dP = 2,56$ değerinden oldukça uzaklaşmaktadır. Cinnabar fazına geçildiğinde, HgSe malzemesine 2 GPa ve 14 GPa aralığında basınç uygulandığında bulk modülü ve elastik sabitleri bazı dalgalanmalar göstermektedir. Şekil 5.8 b'de görüldüğü üzere C_{11} , C_{33} , C_{12} , C_{13} ve B elastik sabitleri artan basınçla birlikte yüksek bir değişim göstermesine rağmen C_{14} , C_{44} ve C_{66} sabitleri ise yavaşça artmaktadır. NaCl fazı için hesaplanan C_{11} ve C_{12} elastik sabitleri, 32 GPa'a kadar basıncın artması ile sırasıyla 7,26 ve 1,72 değerindeki eğimle lineer bir şekilde artış göstermektedir. Şekil 5.8 c'de verildiği üzere C_{44} saf kesme sabiti ise verilen basınç aralığında pek değişmemektedir. *Cmcm* yapısına geçildiğinde C_{ij} 'nin basınca göre türevleri C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{12} , C_{13} ve C_{23} için sırasıyla 9,32, 6,33, 7,33, 2,06, 2,63 ve 5,25 olarak tespit edildi. Bu değerler, normal zorlara karşı mekaniksel direncin arttığını gösterir. Bununla birlikte, CsCl yapısına faz geçiş basıncına kadar ($P_t = 110$ GPa) basınç uygulandığında, ortorombik yapıdaki HgSe'nin saf kesme sabitleri elastik yumuşama göstermesine rağmen C_{44} kesme modülü düşük oranda artmaktadır. Yüksek basınç fazlarında HgSe malzemesinin elastik sabitlerinin basınca bağlılığı üzerine herhangi bir deneysel ve teorik çalışma literatürde yer almadığı için, sonuçlarımızı karşılaştırma durumumuz mümkün olmadı.



Şekil 5.8: (a) B3, (b) B9, (c) B1 ve (d) B33 fazlarındaki HgSe'nin basınca bağlı elastik sabitleri.

5.4 HgSe Kalkojenit Malzemesinin İzotropik Mekanik Özellikleri

HgSe polimorf malzemesinin mekanik özelliklerini incelemek için Tablo 5.3'te verilen tek kristal C_{ij} elastik sabitlerini kullanarak izotropik elastik modülleri hesaplandı. Uygulamada, büyük ölçekli malzemelerin mekanik özellikleri tek kristal örneklerin mekanik özelliklerinden açıklanamaz. Pratik olarak tek kristal örneklerin hazırlanamadığı durumlarda elastik modülünü belirlemek için polikristal örnekler kullanılır. Polikristal örnekler C_{ij} bağımsız elastik sabitlerinin ölçümüne izin vermez. Bu durumda, mekanik özellikleri tanımlamak için C_{ij} elastik sabitleri yerine B bulk modülü ve G kesme modülü kullanılır. Bulk modülü, uygulanan basınç ile oluşan hacim değişimine malzemenin tepkisini ölçerken, kesme modülü ise kesme zoru ile oluşan tersine çevrilebilir deformasyonlara gösterilen direnci ifade etmektedir. Bu nedenle, bu çalışma HgSe malzemesinin elde edilen tek kristal özelliklerinden polikristal elastik modüllerinin hesaplanmasını da amaçladı. Bunun için Tablo 5.3'te verilen tek kristal C_{ij} elastik sabitlerini kullanarak (4.16)-(4.18) eşitlikleri aracılığıyla S_{ij} yumuşaklık katsayıları hesaplandı. Yumuşaklık katsayıları hesaplandıktan sonra Voigt ve Reuss bulk modülü B_V , B_R ve kesme modülü G_V ve G_R , Denklemler (4.19-29) kullanılarak hesaplandı. VRH yaklaşımı ile izotropik bulk ve kesme modülleri Denklem (4.30) ve Denklem (4.31) kullanılarak hesaplandı. Sonrasında elde edilen izotropik bulk ve kesme modülü değerleri Denklem (4.32) ve Denklem (4.33)'te yerlerine konularak Young modülü ve Poisson oranı hesaplandı. Böylece, VRH yaklaşımı kullanılarak ZnS, cinnabar, NaCl, $Cmcm$ yapılarındaki HgSe polimorf yapısının elastik modülleri elde edildi. Elde ettiğimiz sonuçlar Tablo 5.4'te verildi. HgSe malzemesinin cinnabar fazı dışındaki diğer tüm fazlarının bulk modülleri yaklaşık olarak aynı bulundu. Cinnabar yapısının bulk modülü diğer yapılarınkinden yaklaşık olarak beş kat daha küçük olarak tespit edildi. Buna ek olarak, Tablo 5.4'te görüldüğü üzere $Cmcm$ fazı dışında diğer tüm fazların Voigt ve Reuss bulk modülü değerleri birbirlerine yakındır. İzotropik kesme modülüne bakıldığında, Voigt yaklaşımı ile elde edilen sonuçlarla Reuss yaklaşımıyla elde edilenler birbirleriyle kıyaslanabilir düzeydedir. Bu iki metottan elde edilen değerler arasındaki farklılık B3, B9, B1 ve B33 yapıları için sırasıyla yaklaşık 9,3 GPa, 3,2 GPa, 1,7 GPa ve 3,2 GPa'dır.

Tablo 5.4: Voigt, Reuss ve Hill yaklaşımları kullanılarak tek kristal elastik sabitlerinden HgSe polikristalinin izotropik bulk modülü B (GPa) ve kesme modülü G (GPa). Young modülü E (GPa) ve Poisson oranı ν Hill yaklaşımından elde edilmiştir.

| Fazlar | | B_V | B_R | B | G_V | G_R | G | B/G | E | ν |
|--------|------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| B3 | Bu Çalışma | 42,89 ^a | 42,89 ^a | 42,89 ^a | 23,15 ^a | 13,84 ^a | 18,50 ^a | 2,32 ^a | 48,52 ^a | 0,311 ^a |
| | Deneyler | | | 48,50 ^b | | | 16,50 ^b | 2,94 ^b | | |
| | Teorik | | | | 6,60 ^c | 2,50 ^c | 4,60 ^c | | 11,80 ^c | 0,132 ^c |
| | Çalışmalar | 53,93 ^d | 53,93 ^d | 53,93 ^d | | | 23,10 ^d | 2,33 ^d | 61,80 ^d | 0,337 ^d |
| | | 55,10 ^e | 55,10 ^e | 55,10 ^e | | | 15,40 ^e | 3,58 ^e | | |
| B9 | Bu Çalışma | 9,25 | 8,16 | 8,70 | 8,81 | 5,62 | 7,22 | 1,21 | 16,96 | 0,175 |
| B1 | Bu Çalışma | 53,45 | 53,45 | 53,45 | 16,76 | 15,04 | 15,90 | 3,36 | 43,40 | 0,365 |
| B33 | Bu Çalışma | 69,76 | 42,65 | 56,21 | 19,62 | 16,44 | 18,03 | 3,12 | 48,87 | 0,355 |

^a(Düz ve diğ. 2016), ^b(Lehoczky ve diğ. 1969), ^c(Varshney ve diğ. 2012), ^d(Al Shafaay ve diğ. 2014), ^e(Kamran ve diğ. 2008).

Pugh (1954), elastik deformasyona karşı direnç oranının kovalent kristallerin kırılabilirlik (brittle) veya süneklik (ductile) özelliklerini tanımlamak için kullanılabileceğini öne sürmüştür. B/G oranı arttıkça malzemenin süneklik özelliği iyileşmektedir. Kırılabilir malzemeden sünek malzemeyi ayırt etmek için kritik değer 1,75'tir. HgSe malzemesinin B3, B9, B1 ve B33 fazlarının B/G değerleri sırasıyla 2,32, 1,21, 3,36, 3,12 olarak hesaplandı. Bu nedenle HgSe, B9 fazı dışındaki tüm fazlarında sünek malzeme olarak sınıflandırılabilir. B/G değerlerinin, düşük basınç fazlarının değerlerine kıyasla B1 ve B33 fazlarında arttığı rapor edilebilir. Buna ek olarak, E Young modülü ve ν Poisson oranı, malzemenin sertliğini (hardness) ve kesme gücünü (shear strength) belirlemede önemlidir. E değeri arttıkça malzemenin sertliği artar. Elde edilen sonuçlara göre (Tablo 5.4), HgSe malzemenin çelik (200 GPa), grafit (1000 GPa) ve elmas (1220 GPa) gibi malzemelerin Young modülüne kıyasla daha az sertlik gösterdiğini ortaya koymaktadır. Dört yapı için elde edilen Young modülü değerleri birbirleriyle karşılaştırıldığında, cinnabar fazının lineer zorlanmaya üç kat daha az tepki verdiği görülmektedir. Diğer yandan, Poisson oranının 0,175'ten 0,365'e kadar değerler olarak basınçla birlikte arttığı bulundu.

Poisson oranı değerinin büyük olması, kesme deformasyonuna karşı daha belirgin bir kararlılığın göstergesidir. Genellikle bu oran, alt limit 0,5 ile üst limit 1,0 değeri arasında değişen değerleri alır. Alt limitte, malzemede büyük oranda hacim değişikliği meydana gelmesine rağmen malzemenin şekli değişmez. Diğer yandan üst limitte elastik deformasyon boyunca hacim korunur. Buna ek olarak, Frantsevich ve diğerlerinin (1983) bildirdiğine göre Poisson oranı, malzemenin kırılabilirlik ve sünekliğinin niteliği hakkında bilgi verir. Buna göre, sünek malzemeyi kırılabilir malzemeden ayıran Poisson oranının kritik değeri yaklaşık 0,33'tür. Poisson oranı bu kritik değerden yüksekse, malzeme sünek biçimde davranır, aksi takdirde kırılabilir malzeme olarak tanımlanabilir. Frantsevich kuralına göre, 0,33 değerinden daha büyük değer gösteren B1 ve B33 yapıları için elde edilen sonuçlar, HgSe kalkojenitlerin yüksek basınç fazlarına faz geçişi yaptığı zaman sünekliğinin arttığını göstermektedir. HgSe'nin 0,311 ve 0,175 Poisson oranı değerlerini alan sırasıyla 0 GPa'daki taban durum fazı (B3) ve düşük basınç fazı (B9), kırılabilir bir davranış sergilemektedir. Bununla birlikte, Frantsevich kuralı ile 0 GPa basınçta süneklikle ilgili elde edilen sonuçlarımız Pugh kuralıyla elde edilenlerle çelişkilidir. HgSe'nin kübik ZnS yapısı için hesapladığımız izotropik mekanik özelliklerin sonuçları, etkin

iyonik etkileşim potansiyeli kullanan Varshney ve diğerlerinin (2012) sonuçlarına kıyasla, Al Shafaay ve diğerleri (2014) ve Kamran ve diğerlerinin (2008) yaptığı *ab-initio* hesaplamalarıyla ve deneysel çalışma sonuçlarıyla (Lehoczky ve diğ. 1969) oldukça uyumludur.

Ayrıca bu çalışmada, izotropik mekanik özelliklerini elde ettikten sonra Debye sıcaklığını hesaplamayı da amaç edindik. Tablo 5.5'te B3, B9, B1 ve B33 fazlarındaki HgSe malzemesinin hesaplanan dalga hızları ve Debye sıcaklıkları listelenmektedir. B3 fazın Debye sıcaklığı (264 K) yüksek basınç fazlarındakinden daha yüksek olduğu görülmektedir. B9→B1→B33 faz geçişleri esnasında Debye sıcaklık değerleri sırasıyla 146 K, 237 K ve 252 K olarak hesaplandı. B3 yapısı için hesaplanan Debye sıcaklık sonucu, ses-hız ölçümlerinin (Lehoczky ve diğ. 1969) elde ettiği $\theta_D = 151 \pm 1$ K değerinden daha yüksek olmasına rağmen, kuasi-harmonik Debye modelinin kullanıldığı çalışmanın (El Haj Hassan ve diğ. 2011) hesapladığı 231 K değeri ile oldukça uyumludur.

Tablo 5.5: HgSe malzemesinin izotropik elastik modüllerinden hesaplanan boyuna v_L (m/s), enine v_T (m/s) ve ortalama v_M (m/s) ses hızları ve Debye sıcaklığı θ_D (K).

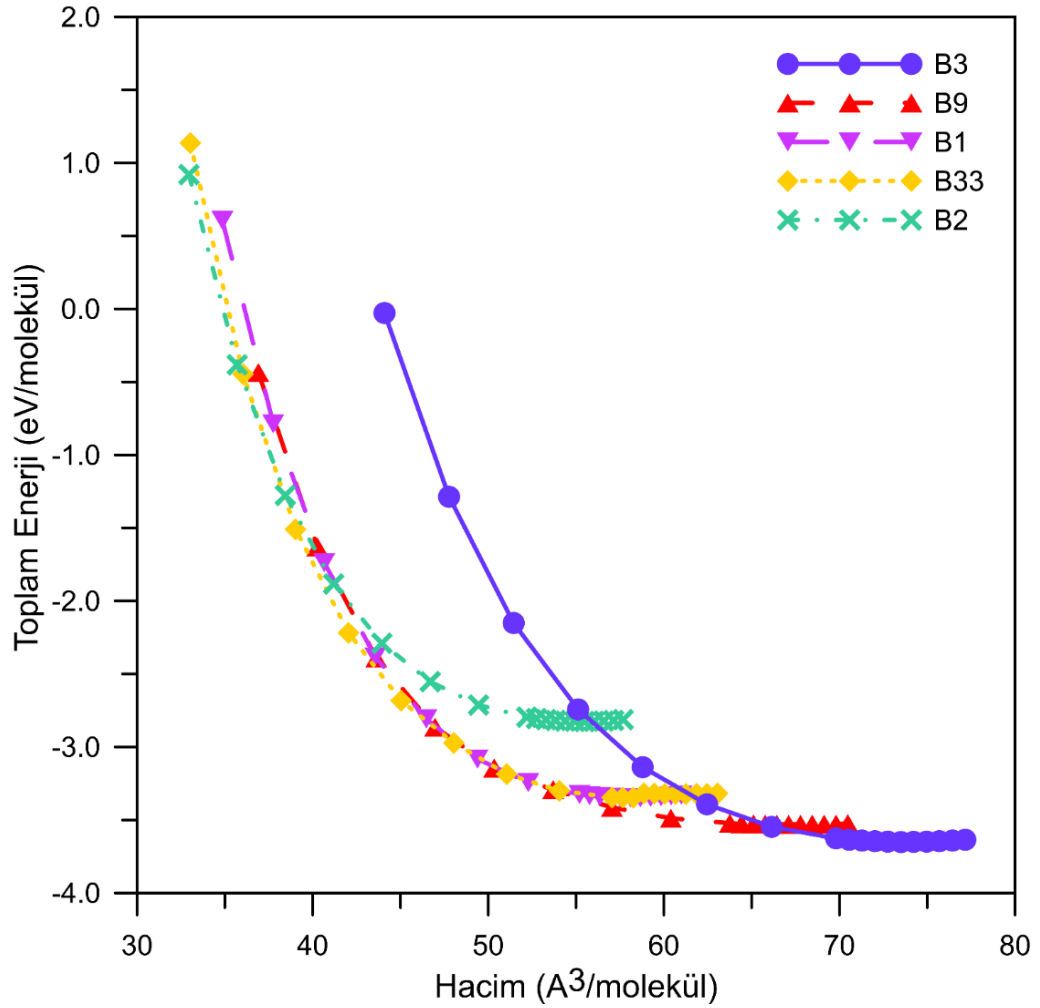
| Fazlar | | v_L | v_T | v_M | θ_D |
|--------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| B3 | Bu Çalışma | 2998 ^a | 1569 ^a | 1755 ^a | 264 ^a |
| | Deneyler | | | | 151 ^b |
| | Teorik Çalışmalar | | | | 231 ^c |
| | | 1635 ^d | 877 ^d | 212 ^d | 51 ^d |
| B9 | Bu Çalışma | 1521 | 955 | 1051 | 146 |
| B1 | Bu Çalışma | 2808 | 1296 | 1460 | 237 |
| B33 | Bu Çalışma | 2893 | 1371 | 1542 | 252 |

^a(Düz ve diğ. 2016), ^b(Lehoczky ve diğ. 1969), ^c(El Haj Hassan ve diğ. 2011), ^d(Varshney ve diğ. 2012).

Karşılaştırma yapmak için, HgSe'nin basınç uygulandığında oluşan fazlarına ait elastik modüllerini ve Debye sıcaklığını veren deneysel ve diğer teorik çalışmalar literatürde mevcut değildir.

5.5 HgTe Kalkojenit Malzemesinin Yapısal Özellikleri

ZnS, cinnabar, NaCl, *Cmcm* ve CsCl yapılarındaki HgTe'nin toplam enerji-hacim değişimi Şekil 5.9'da verildi. Farklı basınçlarda hesaplanan EoS parametreleri de Tablo 5.6'da listelenerek mevcut deneysel ve diğer teorik çalışmalarla karşılaştırıldı.



Şekil 5.9: ZnS (B3), cinnabar (B9), NaCl (B1), *Cmcm* (B33) ve CsCl (B2) fazları için HgTe'nin toplam enerjisinin hacme göre değişimi.

Şekil 5.9'da görüldüğü üzere, HgTe'nin 0 GPa basınçta en kararlı fazı en düşük enerjiye sahip ZnS olmakla birlikte, bu yapı uygulanan zorun etkisiyle kendisine göre daha kararsız olan cinnabar yapısına dönüşmektedir. ZnS fazı için elde edilen durum denklem parametreleri karşılaştırma yapabilmek amacıyla deneysel ve diğer teorik çalışmaların sonuçları ile birlikte Tablo 5.6'da listelendi. Simülasyonlarımızda B3 fazının örgü sabiti $6,658 \text{ \AA}$ olarak elde edildi.

Tablo 5.6: ZnS (B3), cinnabar (B9), NaCl (B1), *Cmcm* (B33) ve CsCl (B2) yapılarındaki HgTe'nin taban durum özellikleri. Tabloda çeşitli basınçlarda örgü parametreleri $a(A^{\circ})$, $b(A^{\circ})$ ve $c(A^{\circ})$, iç parametreler u_1 (Hg) ve u_2 (Te), bulk modülü B (GPa) ve bulk modülünün basınca göre türevi B' listelenmiştir.

| Basınç (P) | Bu çalışma | | | | Deney | | | | Diğer Hesaplamalar | | |
|------------|------------|--------|--------|-------|-------|---|------------------|-------------------|---|--|------------------|
| | 0 | 0,6 | 1,5 | 2,4 | 0 | | | | 0 | | |
| B3 | a | 6,658 | 6,614 | 6,568 | 6,523 | 6,453 ^a , 6,460 ^b | | | | 6,660 ^c , 6,451-6,718 ^d , 6,486 ^e , 6,459 ^f , 6,346 ^g , 6,468 ^h , 6,510 ⁱ , 6,530 ^j , 6,664 ^k | |
| | B | 34,09 | 37,86 | 42,00 | 46,61 | 42,30 ^l , 47,60 ^b | | | | 34,40 ^c , 46,40-47,80 ^d , 48,40 ^e , 47,60 ^f , 53,30 ^g , 47,70 ^h , 43,80 ⁱ , 46,10 ^j , 35,20 ^k | |
| | B' | 5,24 | | | | 2,10 ^a | | | | 5,20 ^c | |
| B9 | Basınç (P) | 0 | 2,61 | 2,81 | 3,67 | 0 ^a | 2,6 ^a | 2,85 ^b | 3,6 ^m | 0 | 3,7 ⁿ |
| | a | 4,732 | 4,560 | 4,551 | 4,517 | 4,450 | 4,392 | 4,383 | 4,695 ⁿ , 4,382 ^f | 4,452 | |
| | c | 10,384 | 10,007 | 9,988 | 9,913 | 9,890 | 10,033 | 10,022 | 10,417 ⁿ , 10,028 ^f | 10,186 | |
| | u_1 | 0,677 | 0,657 | 0,640 | 0,653 | 0,637 | | | 0,641 | 0,664 ⁿ | 0,649 |
| | u_2 | 0,515 | 0,538 | 0,545 | 0,559 | 0,550 | | | 0,562 | 0,522 ⁿ | 0,559 |
| | B | 14,56 | 30,88 | 31,94 | 36,57 | 16,00 | | | | 21,31 ⁿ , 57,70 ^f | 58,00 |
| | B' | 7,66 | | | | 7,30 | | | | 5,10 ⁿ | |
| B1 | Basınç (P) | 0 | 5,6 | 8,3 | 10,5 | 8,2 ^a | | 10,5 ^a | | 0 | 5,9 ⁿ |
| | a | 6,148 | 5,958 | 5,891 | 5,846 | 5,830 | | 5,800 | | 6,150 ⁿ , 6,070 ⁱ | 5,875 |
| | B | 46,53 | 74,91 | 87,76 | 97,58 | | | | | 47,00 ⁿ , 69,28 ⁱ | 77,50 |
| | B' | 5,33 | | | | | | | | 5,40 ⁿ | |

Tablo 5.6: (devamı)

| Basınç (P) | 0 | 18,0 | 30,5 | 49,9 | 18,5 ^o | 0 ⁿ | 0 ^f | 18,4 ⁿ |
|---------------------------|-------|--------|--------|--------|-------------------|----------------|----------------|-------------------|
| <i>a</i> | 5,952 | 5,432 | 5,285 | 5,130 | 5,563 | | 5,612 | 5,674 |
| <i>b</i> | 6,893 | 6,290 | 6,120 | 5,940 | 6,152 | | 6,194 | 6,251 |
| <i>c</i> | 5,854 | 5,343 | 5,198 | 5,045 | 5,105 | | 5,102 | 5,163 |
| B33 <i>u</i> ₁ | 0,667 | 0,635 | 0,613 | 0,632 | 0,624 | | | 0,626 |
| <i>u</i> ₂ | 0,224 | 0,161 | 0,123 | 0,084 | 0,152 | | | 0,155 |
| <i>B</i> | 38,97 | 132,01 | 183,00 | 258,04 | | 49,70 | 124,70 | 127,50 |
| <i>B'</i> | 5,01 | | | | | 4,20 | | |
| Basınç (P) | 0 | 50,9 | 56,9 | | 51 ^p | 0 ⁿ | 0 ^f | 56,7 ⁿ |
| <i>a</i> | 3,801 | 3,339 | 3,314 | | 3,299 | 3,800 | 3,302 | 3,325 |
| B2 <i>B</i> | 45,07 | 253,52 | 277,03 | | | 54,80 | 277,20 | 282,70 |
| <i>B'</i> | 5,22 | | | | | 4,10 | | |

^a(Werner ve diğ. 1983), ^b(Börnstein 1982), ^c(Biering ve Schwerdtfeger 2012^a), ^d(Delin ve Klüner 2002), ^e(Lu ve diğ. 1989), ^f(Hao ve diğ. 2009), ^g(Tan ve diğ. 2010), ^h(Wei ve Zunger 1999), ⁱ(Ullah ve diğ. 2014), ^j(Wei ve Zunger 1988), ^k(El Haj Hassan ve diğ. 2011), ^l(Bechstedt ve Harrison 1989), ^m(Wright ve diğ. 1993), ⁿ(Biering ve Schwerdtfeger 2012^b), ^o(McMahon ve diğ. 1996^a), ^p(Nelmes ve diğ. 1995).

Hesaplanan örgü sabiti, $6,453 A^{\circ}$ ve $6,460 A^{\circ}$ olarak ölçülen deneysel örgü sabitleri (Werner ve diğ. 1983; Börnstein 1982) ve $6,346 A^{\circ}$ - $6,718 A^{\circ}$ aralığında değişen diğer DFT tabanlı başlangıç prensiplerine dayalı hesaplamalarla (Biering ve Schwerdtfeger 2012^a; Delin ve Klüner 2002; Lu ve diğ. 1989; Hao ve diğ. 2009; Tan ve diğ. 2010; Wei ve Zunger 1999; Ullah ve diğ. 2014; Wei ve Zunger 1988; El Haj Hassan ve diğ. 2011) oldukça uyumludur. Bu yapının, bulk modülü 34,09 GPa ve bulk modülünün basınca göre türevi 5,24 olarak elde edildi. Hesaplanan bulk modülü değeri, deneylerden % 19 ve % 28 oranda farklılık göstermekte iken, FP-LAPW+lo metodunun kullanıldığı DFT çalışmasındaki (Ullah ve diğ. 2014) değerle oldukça uyumludur. Bulk modülünün basınca göre türevi 2,10 olan deneysel değerden (Werner ve diğ. 1983) yüksek olmasına rağmen Biering ve Schwerdtfeger (2012^a) tarafından hesaplanan 5,20 değeri ile oldukça tutarlıdır.

Cinnabar yapısına geçildiğinde, literatürde 0 GPa basınçta deneysel olarak sadece bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevinin ölçüldüğü çalışma mevcuttur. Hesapladığımız bulk modülü ve bulk modülünün türevi değerleri deneysel olarak yapılmış çalışma sonuçlarından (Werner ve diğ. 1983) sırasıyla % 9 ve % 4,9 farklılık gösterdi. Ayrıca bu değerler teorik olarak yapılmış çalışma sonuçlarına (Hao ve diğ. 2009, Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) göre deneysel olarak ölçülmüş değerlere (Werner ve diğ. 1983) çok daha yakındır. Tablo 5.6'da verildiği gibi 0 GPa basınçta hesaplanan a ve c örgü parametreleri ve u_1 (Hg), u_2 (Te) iç parametreler Biering ve Schwerdtfeger (2012^b) tarafından yapılan DFT çalışmasının sonuçlarıyla gayet uyumlu olup en fazla % 2 oranda sapma tespit edildi. Ayrıca düzlem dalga baz setlerine dayalı CASTEP kodunun kullanıldığı teorik çalışmaya (Hao ve diğ. 2009) göre hesapladığımız a ve c örgü parametrelerinde sırasıyla % 7,9 ve % 3,5 oranda sapma belirlendi. 2,61 GPa basınçta hesaplanan örgü parametreleri 2,6 GPa basınçta yapılmış olan deneysel çalışma sonuçlarından (Werner ve diğ. 1983) sırasıyla % 2,5 ve % 1,2 farklılık gösterdi. 2,81 GPa basınçta hesaplanan örgü parametreleri ve iç parametreler 2,85 GPa basınçta ölçülen deneysel değerlerden (Börnstein 1982) en fazla % 3,6 sapma gösterdi. Ayrıca 3,67 GPa basınçta hesaplanan örgü parametrelerin ve iç parametrelerin 3,6 GPa basınçta ölçülen deneysel değerlerden (Wright ve diğ. 1993) en fazla % 3 sapma gösterdiği ve aynı zamanda hesapladığımız bu değerlerin 3,7 GPa basınçta yapılmış teorik çalışma

sonuçlarından (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) da en fazla % 2,7 ölçüsünde sapma gösterdiği bulundu.

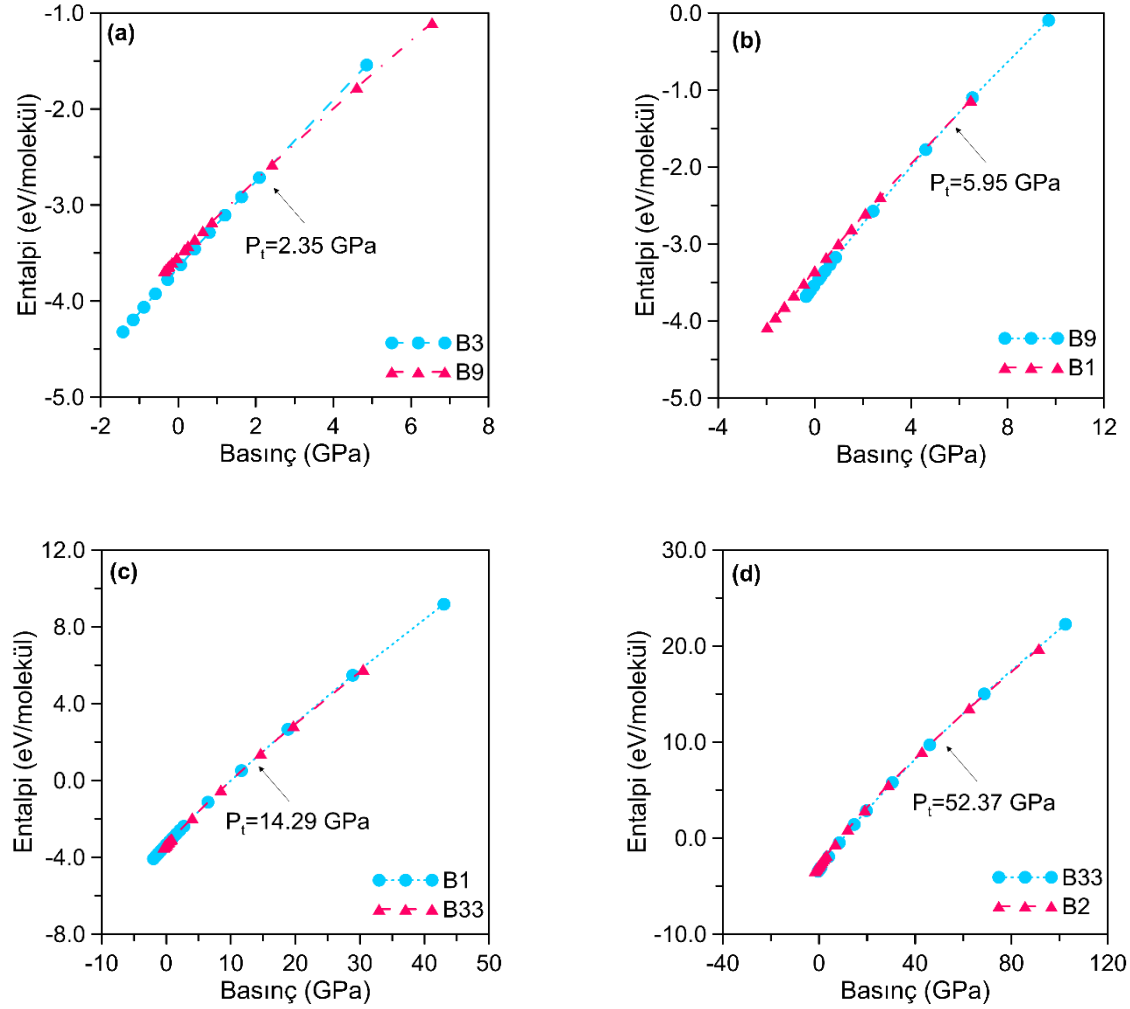
Kübik NaCl yapısının 0 GPa basınçta örgü sabiti a , bulk modülü B ve bulk modülünün basınca göre türevi B' sırasıyla 6,148 A^0 , 46,53 GPa ve 5,33 olarak hesaplandı. NaCl yapısı orta dereceli basınçlarda oluştuğundan 0 GPa basınçta deneysel olarak yapısal parametrelerin ölçüldüğü çalışmaya rastlanmamıştır. Bu sebeple hesaplanan bu değerler teorik çalışmalarla kıyaslandı. Buna göre Tablo 5.6'da görüldüğü üzere 0 GPa basınç için elde edilen sonuçların FP-LAPW+lo metodunun kullanıldığı çalışmadan (Ullah ve diğ. 2014) ziyade PAW yaklaşımının kullanıldığı teorik çalışmanın (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) sonuçları ile daha uyumlu olduğu belirlendi. 5,6 GPa basınçta hesaplanan örgü parametresi ve bulk modülü değerleri 5,9 GPa basınçta hesaplanan önceki teorik çalışmanın (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) sonuçlarıyla da gayet tutarlıdır. 8,3 GPa basınçta hesaplanan örgü parametresi değeri 8,2 GPa basınçta ölçülen deneysel çalışma (Werner ve diğ. 1983) sonucundan % 1,0 farklılık gösterdi. Ayrıca 10,5 GPa basınçta hesaplanan örgü parametresi değeri aynı deneysel çalışmada aynı basınçta ölçülen değerle de gayet uyumlu olup karşılaştırma sonucunda % 0,8 sapma tespit edildi.

HgTe'nin yüksek basınç fazlarından biri olan $Cmcm$ yapısının 0 GPa basınçtan faz geçiş basıncı civarına kadar ki değişik basınçlarda hesaplanan durum denklem parametreleri de Tablo 5.6'da verildi. 0 GPa basınçta hesaplanan a , b ve c örgü parametreleri HgTe malzemesinin yüksek basınç altında yapısal kararlılığını ve elektronik özelliklerini inceleyen teorik çalışma (Hao ve diğ. 2009) sonuçlarıyla karşılaştırılabilir düzeyde tutarlıdır. 0 GPa basınçta bulk modülü ve bulk modülünün türevi ise bu teorik çalışma sonucundan ziyade PAW yaklaşımının kullanıldığı *ab initio* çalışmasının (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) sonuçlarıyla oldukça uyumludur. 18,0 GPa basınçta hesaplanan örgü parametreleri ve iç parametreler, 18,5 GPa basınçta ölçülen deneysel sonuçlardan (McMahon ve diğ. 1996^a) en fazla % 5,9 sapma gösterirken 18,4 GPa basınçta yapılmış teorik çalışma (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) sonuçlarından ise en fazla % 4,3 farklılık gösterdi. Ayrıca 18,0 GPa basıncında hesaplanan bulk modülünün ise 18,4 GPa basınçta yapılmış aynı teorik çalışma (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) sonucundan % 3,5 farklılık gösterdiği tespit edildi.

Yüksek basınç fazı olan CsCl yapısına geçildiğinde 0 GPa basınçta bu yapının örgü parametresi, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevi sırasıyla $3,801 A^0$, 45,07 GPa ve 5,22 olarak hesaplandı. Tablo 5.6'da görüldüğü gibi elde edilen bu EoS parametreleri düzlem dalga baz setlerine dayalı CASTEP kodunun kullanıldığı *ab initio* hesaplama sonuçlarından (Hao ve diğ. 2009) ziyade PAW yaklaşımının kullanıldığı çalışma (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) sonuçlarıyla çok daha uyumludur. 50,9 GPa basınçta elde edilen örgü parametresi değeri 51 GPa basınçta deneysel olarak gözlemlenen değerden (Nelmes ve diğ. 1995) % 1,2 farklılık gösterdi. Ayrıca 56,9 GPa basınçta hesaplanan örgü parametresi ve bulk modülü değerleri 56,7 GPa basınçta hesaplanan teorik çalışmanın (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) sonuçlarıyla da gayet tutarlıdır.

5.6 HgTe Kalkojenit Malzemesinde Faz Geçiş Davranışı

HgTe polimorf malzemesinin beş farklı fazının geçiş basınçlarını tespit edebilmek için HgSe malzemesinde olduğu gibi basınca göre entalpi değişimleri incelendi ve Şekil 5.10 a-d'de verildi. Hesaplanan faz geçiş basıncı sonuçları, mevcut deneysel çalışmalarda (Bridgman 1940; Turusbekov ve Estrin 1979; Jayaraman ve diğ. 1963; Pitt ve diğ. 1972; Werner ve diğ. 1983; Lacam ve diğ. 1970; Blair ve Smith 1961; Morissy ve diğ. 1974; Omel'Chenko ve Soshnikov 1982; Qadri ve diğ. 1990; Onodera ve diğ. 1982; Huang ve Ruoff 1983^b; Ohtani ve diğ. 1982; Nelmes ve diğ. 1995; Huang ve Ruoff 1985) ve teorik çalışmalarda (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b; Briois ve diğ. 1997; Hao ve diğ. 2009; Tan ve diğ. 2010) elde edilen sonuçlarla beraber Tablo 5.7'de listelendi. İki faza ait entalpi-basınç eğrilerinin kesişim noktasından tespit edilen faz geçiş basınçlarına bakıldığında faz geçiş sırası HgSe malzemesinde olduğu gibi B3→B9→B1→B33→B2 olarak belirlendi. Bu geçiş sırası deneysel (Nelmes ve diğ. 1995; Huang ve Ruoff 1985) ve teorik çalışmalarda (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b; Hao ve diğ. 2009) elde edilen sıra ile uyumludur. Şekil 5.10 a'da görüldüğü üzere ZnS yapısı 2,35 GPa basınçta cinnabar yapısına faz geçişi yapmıştır. Tablo 5.7'de verildiği üzere hesapladığımız geçiş basıncı değeri, 1,28-1,88 GPa aralığında değişen deneysel değerlerden (Bridgman 1940; Turusbekov ve Estrin 1979; Jayaraman ve diğ. 1963; Pitt ve diğ. 1972; Werner ve diğ. 1983; Lacam ve diğ. 1970; Blair ve Smith 1961; Morissy ve



Şekil 5.10: HgTe polimorf yapısının basıncın fonksiyonu olarak entalpi eğrisi: (a) B3→B9, (b) B9→B1, (c) B1→B33 ve (d) B33→B2 faz geçişleri sırasıyla 2,35, 5,95, 14,29 ve 52,37 GPa basınçlarda gerçekleşmiştir.

Tablo 5.7: HgTe malzemesinde B3→B9, B9→B1, B1→B33 ve B33→B2 faz geçişleri için hesaplanan geçiş basınçları P_t (GPa).

| Faz Geçişi | Geçiş Basıncı P_t (GPa) | | |
|------------|---------------------------|---|---|
| | Bu Çalışma | Deneyler | Diğer Hesaplamalar |
| B3→B9 | 2,35 | 1,28 ^a , 1,88 ^b , 1,40 ^{c, d, e} , 1,53 ^f , 1,60 ^{g, h, i, j} | 2,30 ^k , 1,50 ^{l, m} , 2,78 ⁿ |
| B9→B1 | 5,95 | 8,0 ^{e, j, o, p} , 8,4 ^r | 5,67 ^k |
| B1→B33 | 14,29 | 11,0 ^e , 11,5 ^j , 12,0 ^{e, o, p, r} | 12,99 ^k , 13,70 ^m , 12,0 ^l |
| B33→B2 | 52,37 | 28,0 ^s , 38,0 ^t | 56,74 ^k , 44,7 ^m |

^a(Bridgman 1940), ^b(Turusbekov ve Estrin 1979), ^c(Jayaraman ve diğ. 1963), ^d(Pitt ve diğ. 1972), ^e(Werner ve diğ. 1983), ^f(Lacam ve diğ. 1970), ^g(Blair ve Smith 1961), ^h(Morissy ve diğ. 1974), ⁱ(Omel'Chenko ve Soshnikov 1982), ^j(Qadri ve diğ. 1990), ^k(Biering ve Schwerdtfeger 2012^b), ^l(Briois ve diğ. 1997), ^m(Hao ve diğ. 2009), ⁿ(Tan ve diğ. 2010), ^o(Onodera ve diğ. 1982), ^p(Huang ve Ruoff 1983^b), ^r(Ohtani ve diğ. 1982), ^s(Nelmes ve diğ. 1995), ^t(Huang ve Ruoff 1985).

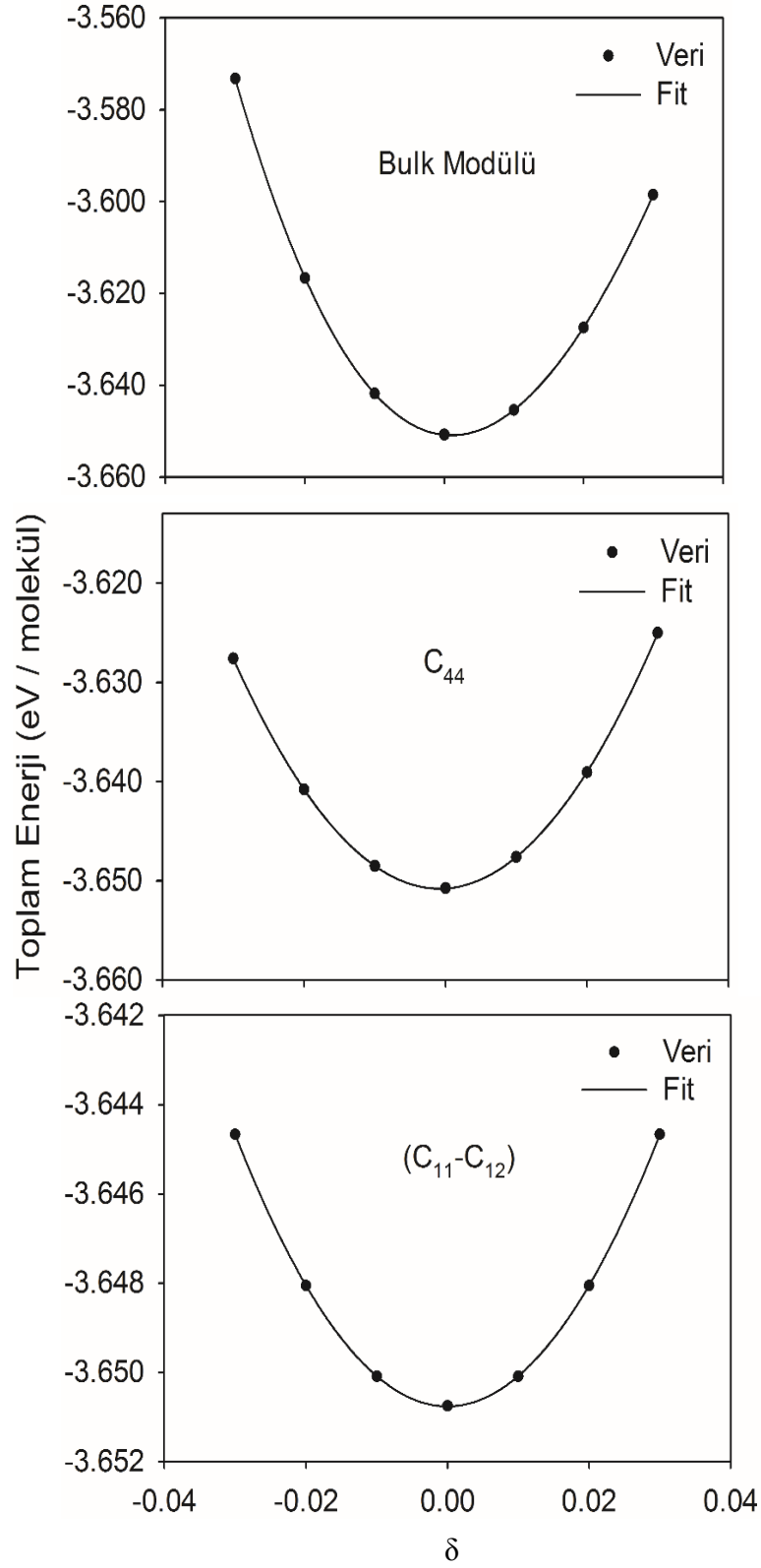
diğ. 1974; Omel'Chenko ve Soshnikov 1982; Qadri ve diğ. 1990) biraz yüksek bulunmasına rağmen, 2,30 GPa olarak hesaplanan teorik değer ile (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) oldukça tutarlıdır. Basıncın artmasıyla birlikte cinnabar fazının 5,95 GPa basınçta NaCl fazına (Şekil 5.10 b) ve NaCl fazının da 14,29 GPa basınçta *Cmcm* fazına geçtiği bulundu (Şekil 5.10 c). B1→B33 geçiş basıncı değeri deneysel değerlerle (Werner ve diğ. 1983; Qadri ve diğ. 1990; Onodera ve diğ. 1982; Huang ve Ruoff 1983; Ohtani ve diğ. 1982) ve *ab-initio* hesaplarla (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b; Briois ve diğ. 1997; Hao ve diğ. 2009) uyum içindedir. Hesaplamalarımızda B33 fazının 52,37 GPa basınçta B2 fazına geçtiği bulunmuştur (Şekil 5.10 d). Tablo 5.7'de listelendiği üzere bulduğumuz B9→B1 ve B33→B2 geçiş basıncı değerleri deneysel değerlerden biraz farklı bulunmasına rağmen önceki DFT hesaplarıyla (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b; Hao ve diğ. 2009) oldukça uyumludur.

5.7 HgTe Kalkojenit Malzemesinin Mekanik Özellikleri

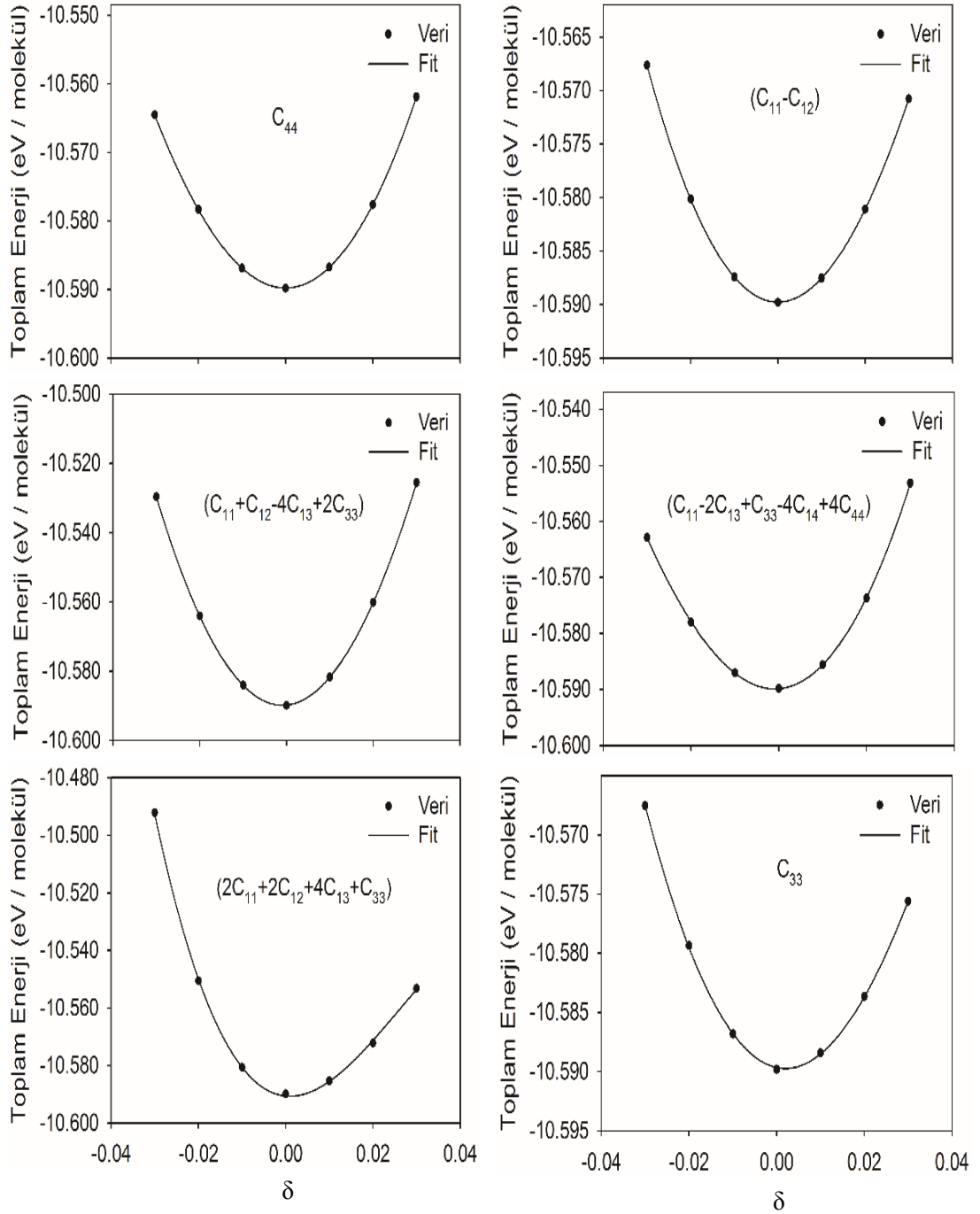
Bölüm 5.3'te HgSe'nin elastik sabitlerini belirlemek için yapılan işlemler burada tekrar edildi. Deforme edilen ZnS, cinnabar, NaCl, *Cmcm* ve CsCl yapılarındaki HgTe malzemesi için toplam enerji-deformasyon parametresi değişimi sırasıyla Şekil 5.11-15'de verildi. Şekil 5.11-15'den elde edilen verilerin üçüncü derece bir polinom fonksiyona fit edilmesi sonucunda hesaplanan elastik sabitleri Tablo 5.8'de listelendi.

Tablo 5.8'de verildiği üzere 0 GPa basınçta HgTe'nin kübik ZnS yapısı için C_{11} , C_{12} ve C_{44} elastik sabitleri sırasıyla 44,29 GPa, 29,49 GPa ve 29,35 GPa olarak hesaplandı. Bulduğumuz bu değerler deneysel olarak ölçülen elastik sabiti değerleriyle (Madelung ve diğ. 1999) kıyaslanabilir düzeydedir. Ayrıca hesapladığımız elastik sabiti değerleri diğer teorik çalışmadan (Varshney ve diğ. 2012) ziyade 57,00 GPa, 43,00 GPa ve 25,40 GPa olarak bulunan skaler rölativistik FP-LAPW+lo metodunun kullanıldığı teorik çalışmayla (Al Shafaay ve diğ. 2014) daha uyumludur. NaCl yapısı için C_{11} , C_{12} ve C_{44} elastik sabitleri sırasıyla 74,35 GPa, 32,88 GPa ve 13,33 GPa bulunmasına rağmen CsCl yapısı için ise sırasıyla 37,73 GPa, 50,82 GPa ve -10,12 GPa olarak hesaplandı. NaCl ve CsCl yapılarının elastik sabitleri için literatürde yapılmış deneysel ve teorik çalışma bulunmadığı için hesapladığımız değerleri karşılaştırma durumumuz mümkün olmadı. Kübik ZnS ve NaCl yapılarının bulunan elastik sabitleri, elastik kararlılık koşullarını sağlamasına rağmen CsCl yapısı C_5 ve C_{44} değerlerinin negatif olmasından dolayı kararlılık ölçütlerini sağlamaz. Dolayısıyla CsCl yapısı mekanik olarak kararsızdır.

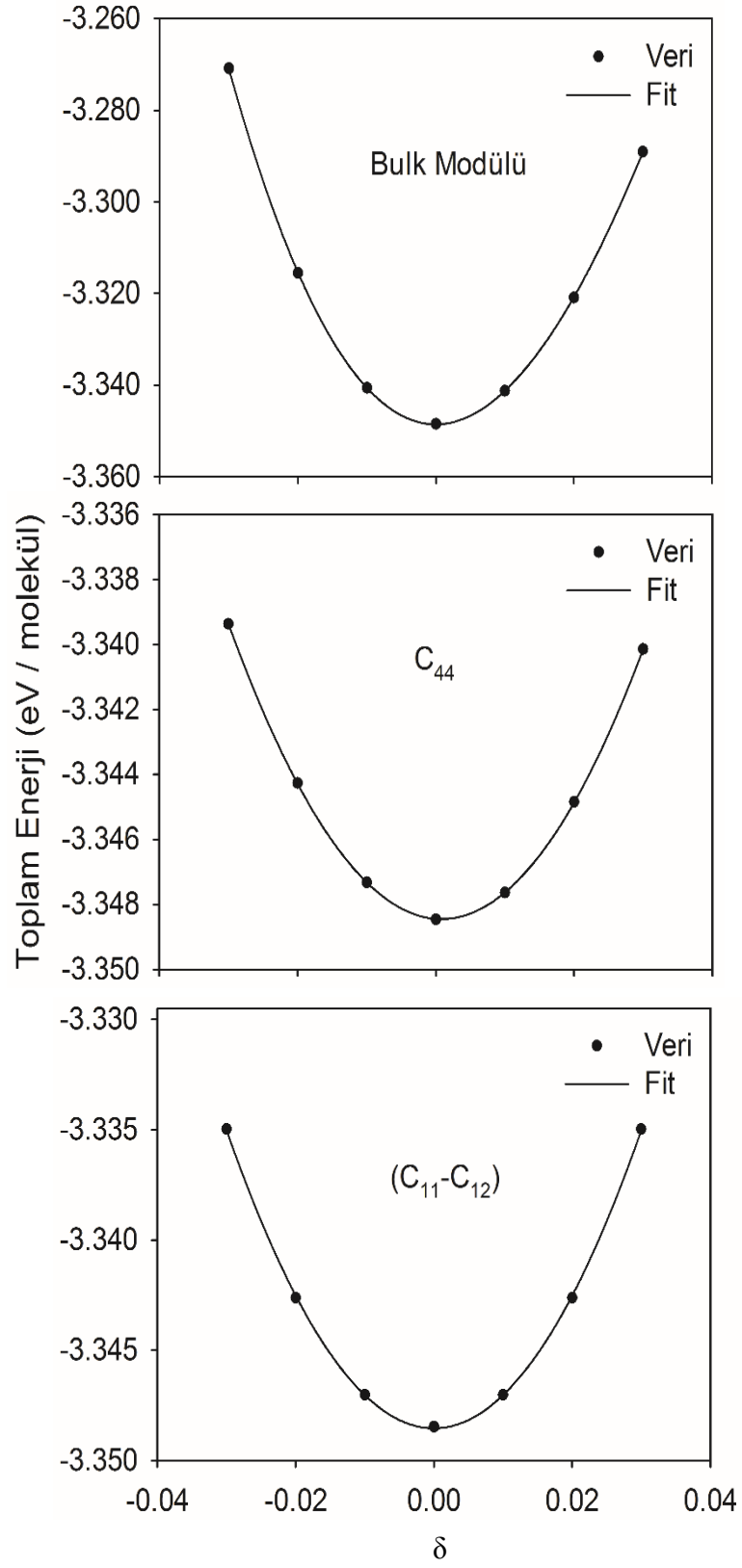
HgTe malzemesinin trigonal cinnabar fazının C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{33} ve C_{44} elastik sabitleri sırasıyla 22,13 GPa, 3,92 GPa, 8,81 GPa, 6,83 GPa, 32,09 GPa ve 11,75 GPa olarak hesaplandı. Tablo 5.8'de HgTe malzemesinin ortorombik *Cmcm* yapısının elastik sabitleri de verildi. 0 GPa basınçta C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} ve C_{33} elastik sabitleri sırasıyla 93,70 GPa, 29,49 GPa, 32,19 GPa, 18,27 GPa, 14,91 GPa ve 44,82 GPa olarak bulundu. C_{44} , C_{55} ve C_{66} saf kesme elastik sabitleri ise sırasıyla 7,83 GPa, 14,65 GPa ve 12,68 GPa olarak hesaplandı. HgTe'nin cinnabar ve *Cmcm* yapılarının hesapladığımız elastik sabiti değerleri elastik kararlılık koşullarını sağlamaktadır.



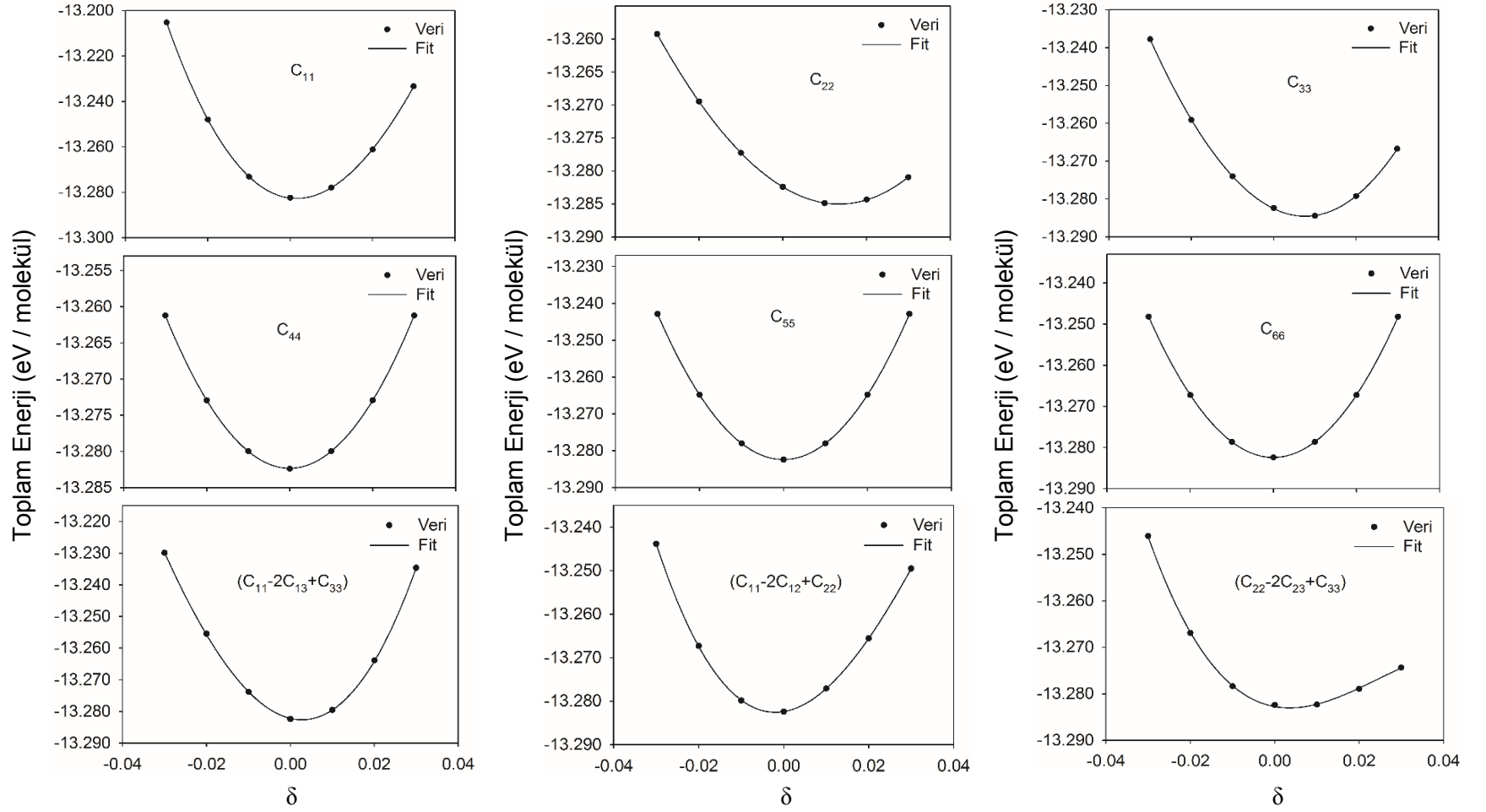
Şekil 5.11: Kübik ZnS yapısındaki HgTe'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi.



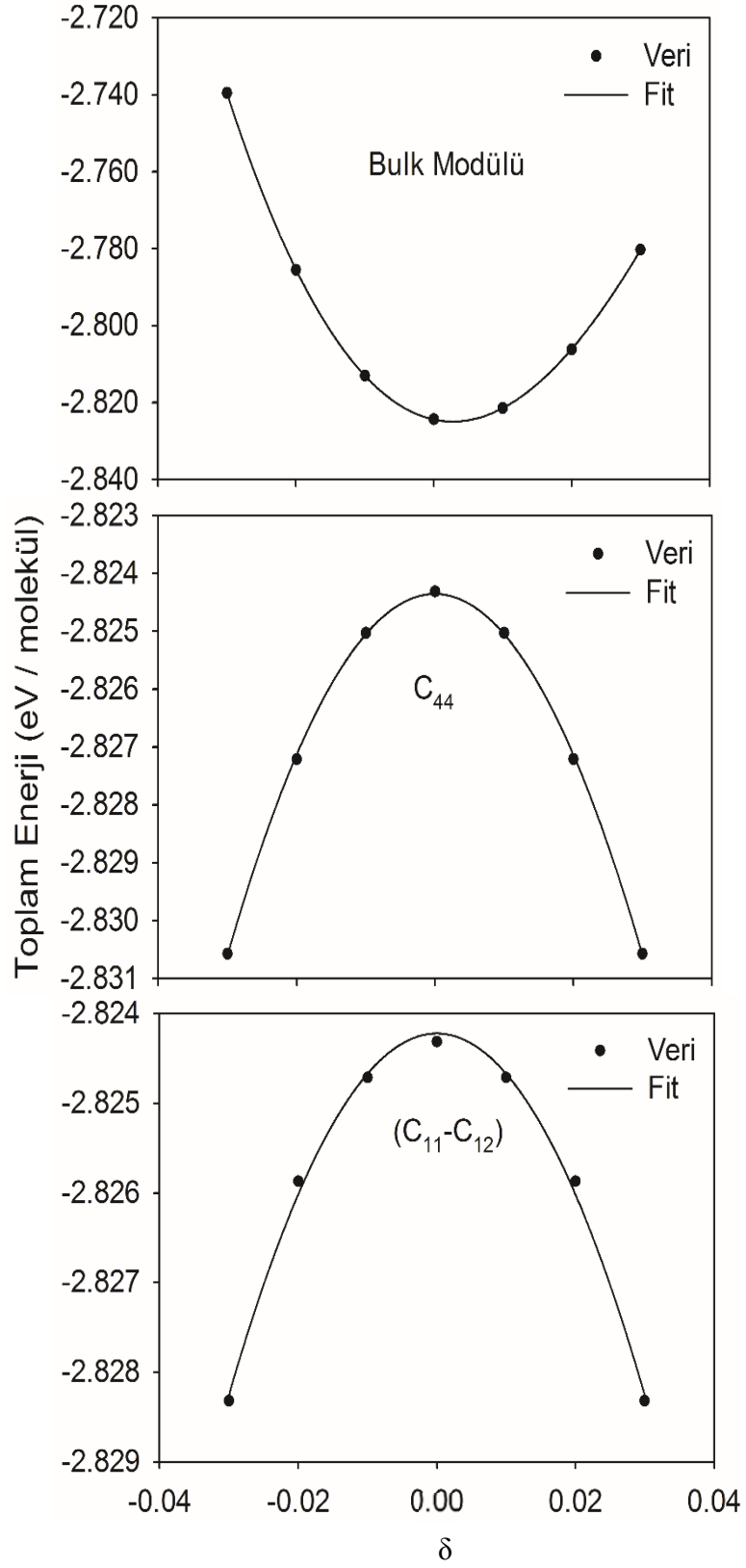
Şekil 5.12: Trigonal cinnabar yapısındaki HgTe'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi.



Şekil 5.13: Kübik NaCl yapısındaki HgTe'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi.



Şekil 5.14: Ortorombik $Cmc21$ yapısındaki HgTe'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi.



Şekil 5.15: Kübik CsCl yapısındaki HgTe'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi.

Tablo 5.8: 0 GPa basınçta ZnS (B3), cinnabar (B9), NaCl (B1), *Cmcm* (B33) ve CsCl (B2) fazlarındaki HgTe polimorf yapısının bulk modülü B (GPa), tetragonal kesme modülü C_s (GPa) ve elastik sertlik katsayıları C_{ij} (GPa).

| Yapılar | Metot | B | C_s | C_{11} | C_{12} | C_{13} | C_{14} | C_{22} | C_{23} | C_{33} | C_{44} | C_{55} | C_{66} |
|------------------------|--------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------------|----------|----------|
| B3 (ZnS) | Bu Çalışma | 34,42 | 7,39 | 44,29 | 29,49 | | | | | | 29,35 | | |
| | Deneyler | 47,60 ^a | 9,08 ^a | 59,71 ^a | 41,54 ^a | | | | | | 22,59 ^a | | |
| | Diğer | 43,20 ^b | 7,00 ^b | 57,00 ^b | 43,00 ^b | | | | | | 25,40 ^b | | |
| | Hesaplamalar | 56,80 ^c | 9,62 ^c | 30,90 ^c | 11,65 ^c | | | | | | 20,20 ^c | | |
| B9 (Cinnabar) | Bu Çalışma | 13,27 | 9,11 | 22,13 | 3,92 | 8,81 | 6,83 | | | 32,09 | 11,75 | | 9,10 |
| B1 (NaCl) | Bu Çalışma | 46,71 | 20,73 | 74,35 | 32,88 | | | | | | 13,33 | | |
| B33 (<i>Cmcm</i>) | Bu Çalışma | 35,69 | 32,11 | 93,70 | 29,49 | 32,19 | | 18,27 | 14,91 | 44,82 | 7,83 | 14,65 | 12,68 |
| B2 (CsCl) | Bu Çalışma | 46,46 | -6,54 | 37,73 | 50,82 | | | | | | -10,12 | | |

^a(Madelung ve diğ. 1999), ^b(Al Shafaay ve diğ. 2014), ^c(Varshney ve diğ. 2012).

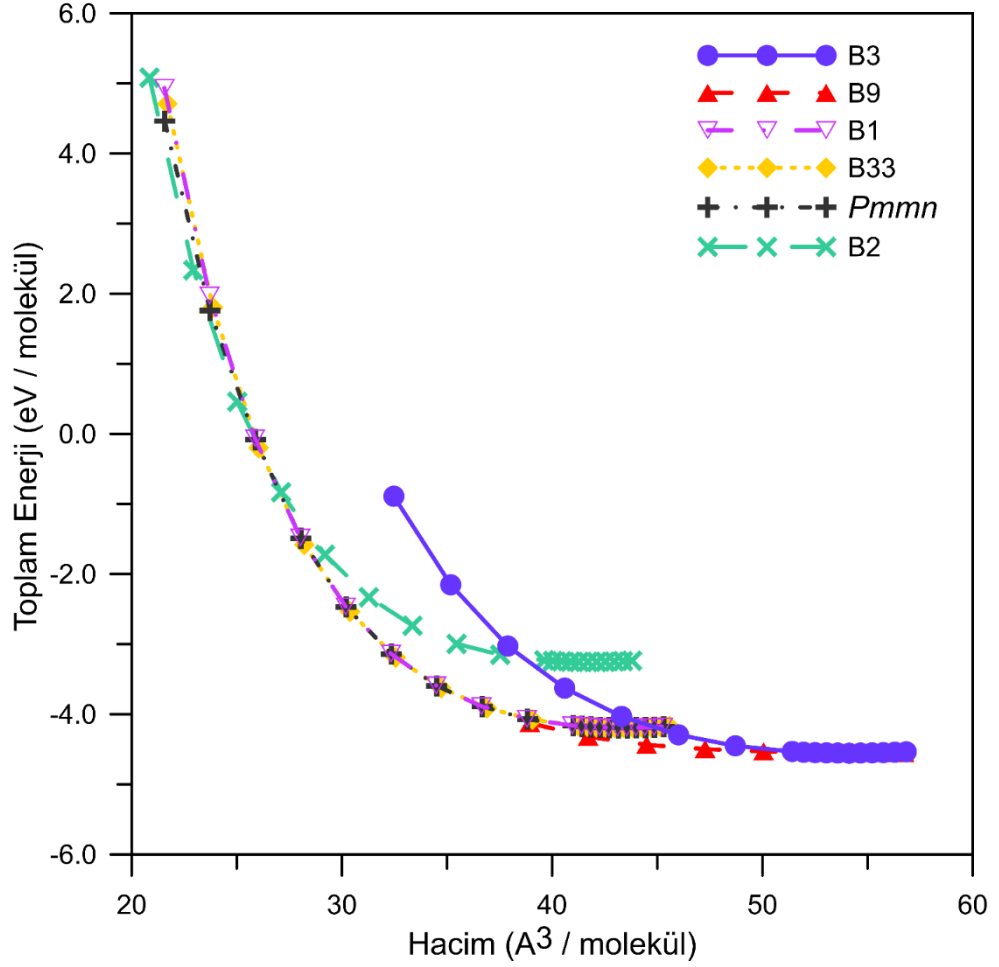
HgTe malzemesinin NaCl ve CsCl yapılarına ek olarak cinnabar ve *Cmcm* yapıları da 0 GPa basınçta bulunmadıklarından bu yapıların elastik sabitlerini ölçen deneysel çalışmaya rastlanmadı. Buna ek olarak elastik sabitlerini hesaplayan teorik çalışma da literatürde mevcut değildir.

5.8 HgS Kalkojenit Malzemesinin Yapısal Özellikleri

HgS kalkojenit malzemesinin ZnS, cinnabar, NaCl, *Cmcm*, *Pmmn* ve CsCl yapılarının örgü sabiti, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevi gibi durum denklem parametrelerini elde etmek amacıyla Bölüm 5.1 ve 5.5'te HgSe ve HgTe malzemesinin yapısal özelliklerini hesaplarken yapılan işlemler tekrar edildi. Toplam enerji-hacim ilişkisi Şekil 5.16'da verildi. Toplam enerjinin hacme göre değişim verileri üçüncü mertebeden Birch-Murnaghan EoS'a fit edilerek hesaplanan EoS parametreleri, Tablo 5.9'da literatürde mevcut deneysel ve teorik değerlerle birlikte sunuldu.

0 GPa'da en düşük enerjiye sahip olan B3 fazı en kararlı fazı olmakla birlikte (Şekil 5.16) kübik bu yapının örgü parametresi $5,988 \text{ \AA}$ olarak bulundu. Elde edilen örgü parametresi, Tablo 5.9'da görüldüğü üzere $5,851 \text{ \AA}$ olan deneysel değerle (Madelung 1999) ve $5,863 \text{ \AA}$ - $6,009 \text{ \AA}$ aralığında değişen *ab-initio* hesaplamalarla (Biering ve Schwerdtfeger 2012^a; Boutaiba ve diğ. 2009; Ullah ve diğ. 2014; Al Shafaay ve diğ. 2014; Cardona ve diğ. 2009) gayet uyumludur. Bulduğumuz bulk modülü değeri, deneysel değerden % 26,8 oranda sapma gösterirken, Hg kalkojenitlerin katıhal ve elektronik yapısı üzerinde rölativistik etkileri inceleyen GGA yaklaşımının kullanıldığı çalışmadaki değer (Biering ve Schwerdtfeger 2012^a) ve II-VI bileşiklerinin yapısal, elektronik, transport ve optik özelliklerinin incelendiği *ab-initio* öz-uyumlu hesaplamalar (Boutaiba ve diğ. 2009) ile oldukça tutarlıdır. Bulk modülünün basınca göre türevi ise, önce bahsedilen teorik çalışmada bulunan değerle (Biering ve Schwerdtfeger 2012^a) gayet uyumludur.

Cinnabar yapısını ele aldığımızda, 0 GPa basınçtaki *a* ve *c* örgü parametreleri ve u_1 (Hg), u_2 (S) iç parametreler deneysel olarak gözlemlenen değerlerle



Şekil 5.16: ZnS (B3), cinnabar (B9), NaCl (B1), *Cmcn* (B33), *Pmmn* ve CsCl (B2) fazlarındaki HgS'nin toplam enerjisinin hacme göre değişimi.

karşılaştırıldığında en fazla % 7,4 oranda hata belirlendi. HgSe malzemesinin cinnabar fazında olduğu gibi bulk modülünün deneysel değerden düşük, örgü parametrelerinin ise yüksek elde edilmesi simülasyonlarda GGA yaklaşımının kullanılmasından kaynaklanmaktadır. 0 GPa basınçta cinnabar yapısının durum denklem parametreleri APW+LO baz setlerinin kullanıldığı DFT çalışmasından (Sun ve Dong 2005) ziyade Hg kalkojenit malzemelerde rölativistik etkileri hesaba katan *ab-initio* çalışmasının (Biering ve Schwerdtfeger 2012^a) sonuçları ile daha tutarlıdır. 0 GPa basınçta bulk modülü düşük olmasına rağmen ($B=8,54$) 8,5 GPa basıncında 61,44 GPa ve 33,8 GPa basıncında ise 183,55 GPa değerine ulaşmıştır. Artan basınçla birlikte bulk modülünün de artması HgS polimorf malzemesinin NaCl fazında yüksek basınç davranışı sergilediğini gösterir. NaCl yapısı 0 GPa basınçta bulunmadığından dolayı 0 GPa basınçta yapısal parametreleri ölçen deneysel çalışma yoktur. Bu sebeple 0 GPa basınçtaki EoS verileri diğer teorik çalışmalarla kıyaslandı.

Tablo 5.9: ZnS (B3), cinnabar (B9), NaCl (B1), *Cmcm* (B33), *Pmmn* ve CsCl (B2) yapılarındaki HgS malzemesinin taban durum özellikleri. Tabloda çeşitli basınçlarda örgü parametreleri $a(A^0)$, $b(A^0)$ and $c(A^0)$, iç parametreler u_1 (Hg) ve u_2 (S), bulk modülü B (GPa) ve bulk modülünün basınca göre türevi B' listelenmiştir.

| | Bu çalışma | | | | Deney | Diğer Hesaplamalar | | |
|------------|------------|-------|--------|--------|-------------------|--------------------|---|--|
| Basınç (P) | 0 | 0,4 | 2,8 | 6,8 | 0 | 0 | | |
| B3 | a | 5,988 | 5,981 | 5,903 | 5,797 | 5,851 ^a | 6,009 ^b , 6,007 ^c , 5,880 ^d , 5,863 ^e , 5,999 ^f | |
| | B | 50,19 | 52,55 | 63,17 | 79,68 | 68,60 ^a | 50,40 ^b , 50,02 ^c , 65,40 ^d , 63,60 ^e , 64,90 ^g , 65,50 ^g | |
| | B' | 4,61 | | | | | 4,90 ^b | |
| Basınç (P) | 0 | 8,5 | 14,0 | 33,8 | 0 ^h | 0 | | |
| B9 | a | 4,448 | 4,041 | 3,949 | 3,752 | 4,149 | 4,395 ^b , 4,294 ⁱ | |
| | c | 9,737 | 8,847 | 8,645 | 8,212 | 9,495 | 9,729 ^b , 9,885 ⁱ | |
| | u_1 | 0,762 | 0,748 | 0,733 | 0,755 | 0,719 | 0,751 ^b , 0,719 ⁱ | |
| | u_2 | 0,453 | 0,465 | 0,473 | 0,460 | 0,489 | 0,463 ^b , 0,496 ⁱ | |
| | B | 8,54 | 61,44 | 87,97 | 183,55 | 19,40 | 8,80 ^b , 22,48 ⁱ | |
| | B' | 9,80 | | | | 11,10 | 8,90 ^b , 4,84 ⁱ | |
| Basınç (P) | 0 | 23,3 | 29,6 | 60,1 | 23,4 ^j | 0 | 30,2 ^k | |
| B1 | a | 5,566 | 5,205 | 5,146 | 4,942 | 5,180 | 5,460 ^d , 5,052 ⁱ , 5,582 ^k , 5,150 | |
| | B | 66,88 | 166,42 | 191,91 | 310,85 | | 86,28 ^d , 67,30 ^{i,k} , 200,80 | |
| | B' | 4,97 | | | | | 4,60 ⁱ , 5,20 ^k | |
| Basınç (P) | 0 | 39,3 | 67,5 | 84,4 | | 0 ^k | 67,8 ^k | |

Tablo 5.9: (devamı)

| | | | | | | | | |
|-------------|-----------------------|-------|--------|--------|---------|--|----------------|-------------------|
| B33 | <i>a</i> | 5,570 | 5,061 | 4,898 | 4,825 | | 4,895 | |
| | <i>b</i> | 5,594 | 5,082 | 4,919 | 4,845 | | 4,898 | |
| | <i>c</i> | 5,572 | 5,062 | 4,900 | 4,827 | | 4,907 | |
| | <i>u</i> ₁ | 0,750 | 0,743 | 0,734 | 0,720 | | 0,736 | |
| | <i>u</i> ₂ | 0,250 | 0,244 | 0,235 | 0,229 | | 0,236 | |
| | <i>B</i> | 66,27 | 234,82 | 344,63 | 409,16 | | 113,20 | 335,20 |
| | <i>B'</i> | 4,97 | | | | | 2,90 | |
| Basınç (P) | | 0 | 40,9 | 64,6 | 125,0 | | 0 ^k | 63,5 ^k |
| <i>Pmmn</i> | <i>a</i> | 3,940 | 3,580 | 3,482 | 3,323 | | 3,633 | |
| | <i>b</i> | 5,579 | 5,069 | 4,930 | 4,706 | | 4,930 | |
| | <i>c</i> | 3,925 | 3,566 | 3,469 | 3,311 | | 3,312 | |
| | <i>u</i> ₁ | 0,250 | 0,274 | 0,309 | 0,351 | | 0,315 | |
| | <i>u</i> ₂ | 0,250 | 0,209 | 0,194 | 0,135 | | 0,190 | |
| | <i>B</i> | 81,82 | 238,57 | 315,64 | 495,27 | | 89,50 | 312,80 |
| | <i>B'</i> | 4,14 | | | | | 3,20 | |
| Basınç (P) | | 0 | 56,1 | 118,8 | 275,3 | | 0 ^k | 280 ^k |
| B2 | <i>a</i> | 3,468 | 3,079 | 2,925 | 2,734 | | 3,523 | 2,767 |
| | <i>B</i> | 65,97 | 301,34 | 535,97 | 1100,86 | | 67,40 | |
| | <i>B'</i> | 4,90 | | | | | 4,80 | |

^a(Madelung 1999), ^b(Biering ve Schwerdtfeger 2012^a), ^c(Boutaiba ve diğ. 2009), ^d(Ullah ve diğ. 2014), ^e(Al Shafaay ve diğ. 2014), ^f(Cardona ve diğ. 2009), ^g(Delin ve Klüner 2002), ^h(Werner ve diğ. 1983), ⁱ(Sun ve Dong 2005), ^j(Fan ve diğ. 2009), ^k(Biering ve Schwerdtfeger 2012^b).

Kübik NaCl yapısının 0 GPa basınçta örgü sabiti a , bulk modülü B ve bulk modülünün basınca göre türevi B' sırasıyla 5,566 A^0 , 66,88 GPa ve 4,97 olarak hesaplandı. Tablo 5.9'da görüldüğü üzere bu değerler FP-LAPW+lo metodunun kullanıldığı çalışmadan (Ullah ve diğ. 2014) ve APW+LO metodunun kullanıldığı *ab-initio* çalışmasından (Sun ve Dong 2005) ziyade PAW yaklaşımının kullanıldığı teorik çalışmanın (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) sonuçları ile daha uyumludur. HgS malzemesinin B1 yapısının 23,3 GPa basınçta hesaplanan örgü parametresi değeri ($a=5,205 A^0$) X-ışını kırınım desenlerinden yararlanarak yapılan 23,4 GPa'daki deneysel çalışmanın (Fan ve diğ. 2009) sonucuyla ($a=5,180 A^0$) oldukça uyumludur. Ayrıca 29,6 GPa basınçta hesaplanan örgü parametresi ve bulk modülü değerleri 30,2 GPa'da hesaplanan DFT çalışmasının (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) sonuçlarıyla gayet tutarlıdır.

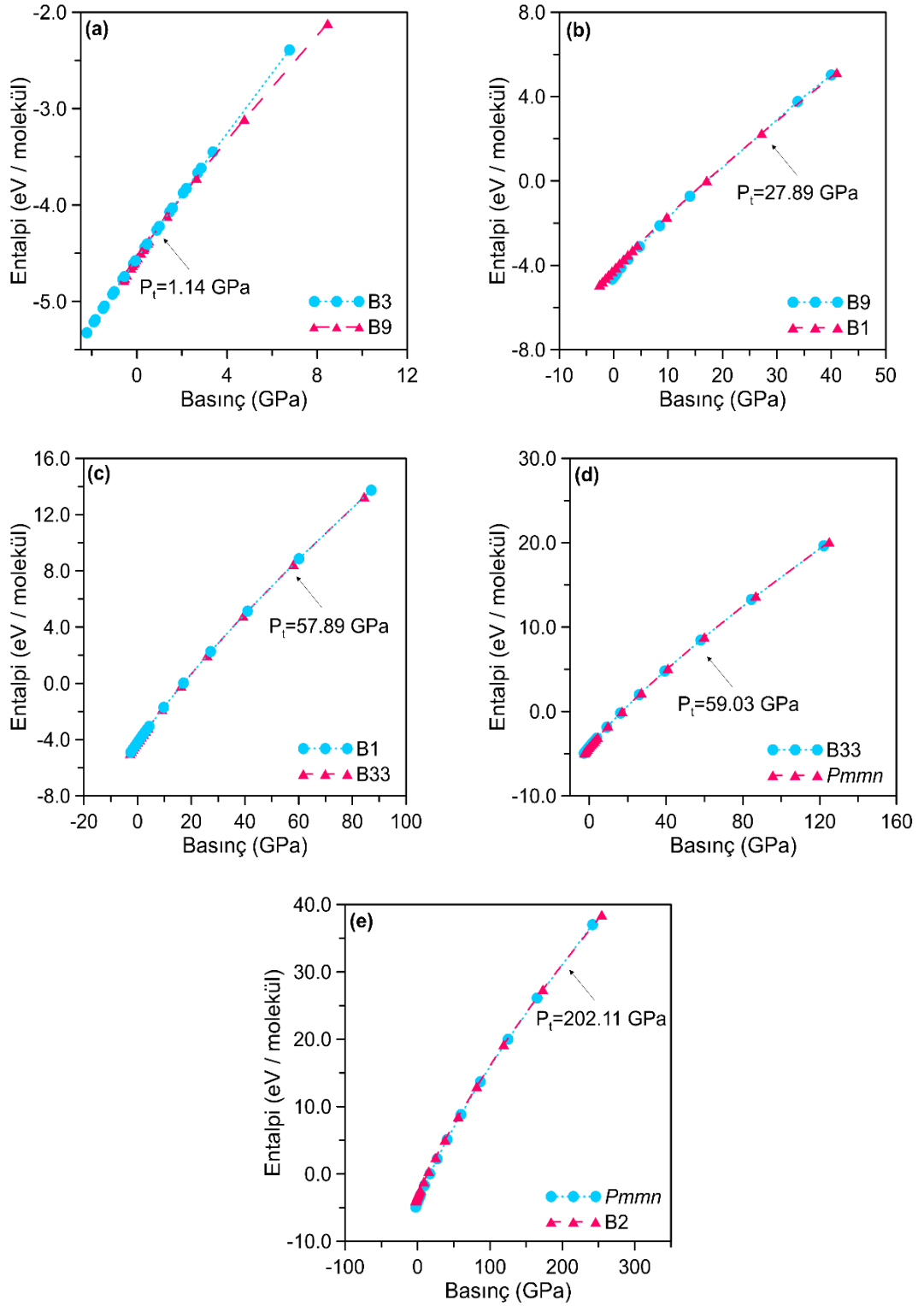
Tablo 5.9'da aynı zamanda $Cmcm$, $Pmmn$ ve CsCl yapılarının 0 GPa basınçtan faz geçiş basıncı civarına kadar ki değişik basınçlarda hesaplanan durum denklem parametreleri de sunuldu. $Cmcm$, $Pmmn$ ve CsCl yapıları 0 GPa basınçta bulunmadıklarından dolayı 0 GPa'da bu yapıların yapısal parametrelerini ölçen deneysel çalışma yoktur. HgS polimorfunun B33 yapısının 0 GPa basınçta hesaplanan bulk modülü değeri PAW metodunun kullanıldığı DFT çalışmasında (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) bulunan değer yaklaşık yarısı olmasına rağmen hesaplanan bulk modülünün türevi ise bu çalışmada bulunan değer yaklaşık 1,5 katı olarak elde edildi. Tablo 5.9'da görüldüğü üzere 67,5 GPa basınçta elde edilen EoS parametreleri önceki DFT çalışmasında (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) 67,8 GPa basınçta hesaplanan değerlerle oldukça uyumludur. Aynı tabloda verildiği üzere HgS polimorf malzemesinin yüksek basınç fazlarından biri olan $Pmmn$ yapısının 0 GPa basınçta bulk modülü B ve bulk modülünün basınca göre türevi B' değerleri skaler rölativistik DFT çalışmasında (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) bulunan değerlerden sırasıyla % 8,6 ve % 29,4 farklılık gösterdi. Ayrıca bu yapı için 64,6 GPa basınçta hesaplanan EoS parametreleri önceki DFT çalışmasında (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) 63,5 GPa basınçta bulunan değerlerle oldukça uyumludur.

HgS polimorf malzemesinde HgSe ve HgTe malzemelerinde olduğu gibi B2 yapısına faz geçişi deneysel olarak gözlemlenmemiştir. Yüksek basınçlarda bu yapıya faz geçişinin olup olmadığını tespit edebilmek için farklı basınçlarda enerji-hacim ilişkilerinden entalpiler incelendi. 0 GPa basınçta bu yapının örgü parametresi,

bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevi sırasıyla $3,468 A^0$, $65,97 \text{ GPa}$ ve $4,90$ olarak hesaplandı. Elde edilen bu değerler PAW yaklaşımının kullanıldığı çalışmada (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) 0 GPa basınçta hesaplanan değerlerle oldukça uyumludur. Ayrıca $275,3 \text{ GPa}$ basınçta elde edilen örgü parametresi aynı teorik çalışmada (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) 280 GPa basınçta bulunan değerle gayet tutarlıdır.

5.9 HgS Kalkojenit Malzemesinde Faz Geçiş Davranışı

Basınç altında altı farklı fazda bulunabileceğini hesapladığımız HgS malzemesinde faz geçiş basınçlarını belirleyebilmek için HgSe ve HgTe malzemelerinde olduğu gibi fazların entalpi-basınç ilişkileri incelenerek Şekil 5.17’de gösterildi. Faz geçiş basınçlarına dikkat edildiğinde geçiş sırasının $B3 \rightarrow B9 \rightarrow B1 \rightarrow B33 \rightarrow Pmmn \rightarrow B2$ şeklinde olduğu görülmektedir. Elde ettiğimiz bu geçiş sırası, deneysel olarak $B3 \rightarrow B9 \rightarrow B1 \rightarrow B33$ şeklinde belirlenen sıra (Nelmes ve McMahon 1998) ve teorik olarak hesaplanan geçiş sırasıyla (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) uyumludur. Simülasyonlarımızda bulduğumuz faz geçiş basıncı değerleri, literatürde mevcut deneysel (Bridgman 1940; Werner ve diğ. 1983; Huang ve Ruoff 1983^c; Nelmes ve McMahon 1998; Hao ve diğ. 2007) ve teorik hesaplamalar (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b; Sun ve Dong 2005) Tablo 5.10’da listelendi. Şekil 5.17 a-b’de görüldüğü gibi $B3 \rightarrow B9$ ve $B9 \rightarrow B1$ geçişleri sırasıyla $1,14 \text{ GPa}$ ve $27,89 \text{ GPa}$ basınçlarda gerçekleşti. Bu geçişler için hesaplanan faz geçiş basıncı değerleri deneysel değerlere oranla teorik değerlere çok daha yakın bulundu. Basınç artışı ile $57,89 \text{ GPa}$ ’da NaCl fazı $Cmcm$ fazına geçiş yapmıştır (Şekil 5.17 c). Hesaplanan bu değer; Tablo 5.10’da listelendiği üzere ADX analizlerinin yapıldığı çalışmada bulunan deneysel değerden (Nelmes ve McMahon 1998) % 11,33 oranda sapma gösterirken relativistik etkilerin incelendiği DFT çalışmasında bulunan teorik değerden (Biering ve Schwerdtfeger 2012^b) % 6,12 oranda farklılık sergiledi. Artan basınçla birlikte sırasıyla $B33 \rightarrow Pmmn$ ve $Pmmn \rightarrow B2$ geçişleri $59,03 \text{ GPa}$ ve $202,11 \text{ GPa}$ basınçlarda meydana geldi. Bulunan bu değerlerin Biering ve Schwerdtfeger’in yaptığı çalışmada (2012^b) elde edilen değerlerden sırasıyla % 2,0 ve % 4,1 oranda saptığı belirlendi. $B33 \rightarrow Pmmn$ ve $Pmmn \rightarrow B2$ geçişleri deneysel olarak gözlemlenmediği için karşılaştırma durumumuz olmamıştır.



Şekil 5.17: HgS polimorfunun basıncın fonksiyonu olarak entalpi eğrisi: (a) B3→B9, (b) B9→B1, (c) B1→B33 ve (d) B33→ $Pm\bar{m}n$ ve (e) $Pm\bar{m}n$ →B2 faz geçişleri sırasıyla 1,14, 27,89, 57,89, 59,03 ve 202,11 GPa basınçlarda gerçekleşmiştir.

Tablo 5.10: HgS malzemesinde B3→B9, B9→B1, B1→B33, B33→*Pmnm* ve *Pmnm*→B2 faz geçişleri için hesaplanan geçiş basınçları P_t (GPa).

| Faz Geçışı | Geçiş Basıncı P_t (GPa) | | |
|------------------|---------------------------|---|--|
| | Bu Çalışma | Deneyle | Diğer Hesaplamalar |
| B3→B9 | 1,14 | 5 ^a | 1,38 ^b |
| B9→B1 | 27,89 | 24 ^c , 13 ^d , 20,5 ^e , 29 ^f | 28,7 ^b , 26,57 ^g |
| B1→B33 | 57,89 | 52 ^e | 54,55 ^b |
| B33→ <i>Pmnm</i> | 59,03 | | 57,85 ^b |
| <i>Pmnm</i> →B2 | 202,11 | | 210,87 ^b |

^a(Bridgman 1940), ^b(Biering ve Schwerdtfeger 2012^b), ^c(Werner ve diğ. 1983), ^d(Huang ve Ruoff 1983^c), ^e(Nelmes ve McMahon 1998), ^f(Hao ve diğ. 2007), ^g(Sun ve Dong 2005).

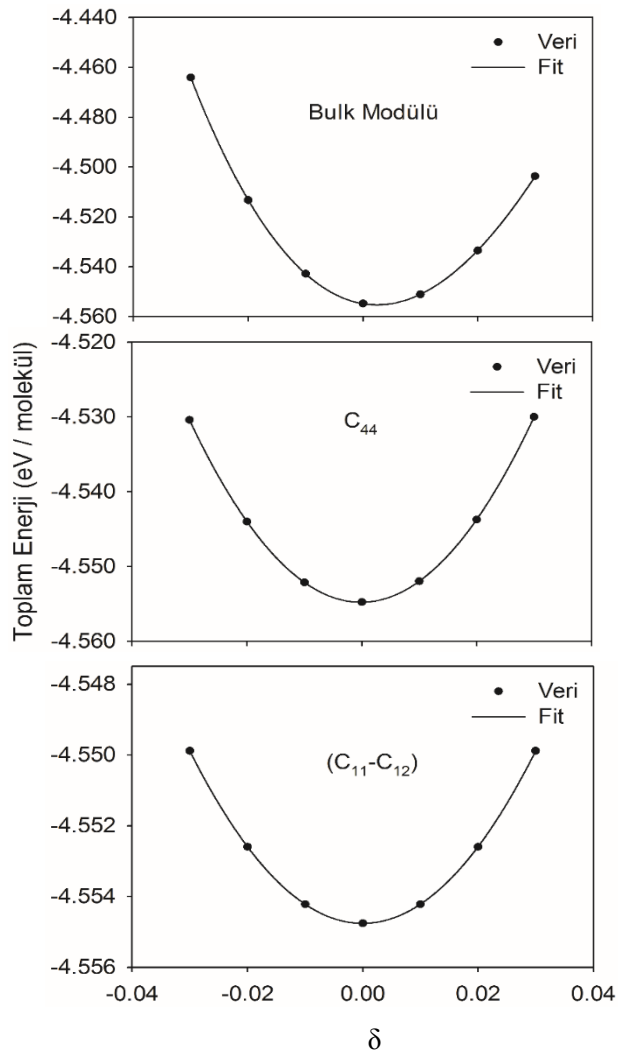
5.10 HgS Kalkojenit Malzemesinin Mekanik Özellikleri

Deforme edilen ZnS, cinnabar, NaCl, *Cmcm*, *Pmnm* ve CsCl yapılarındaki HgS malzemesi için toplam enerjinin deformasyon parametresine göre değişimi sırasıyla Şekil 5.18-23’de verildi. Bu toplam enerji hesaplamalarından belirlenen elastik sabitleri Tablo 5.11’de listelendi.

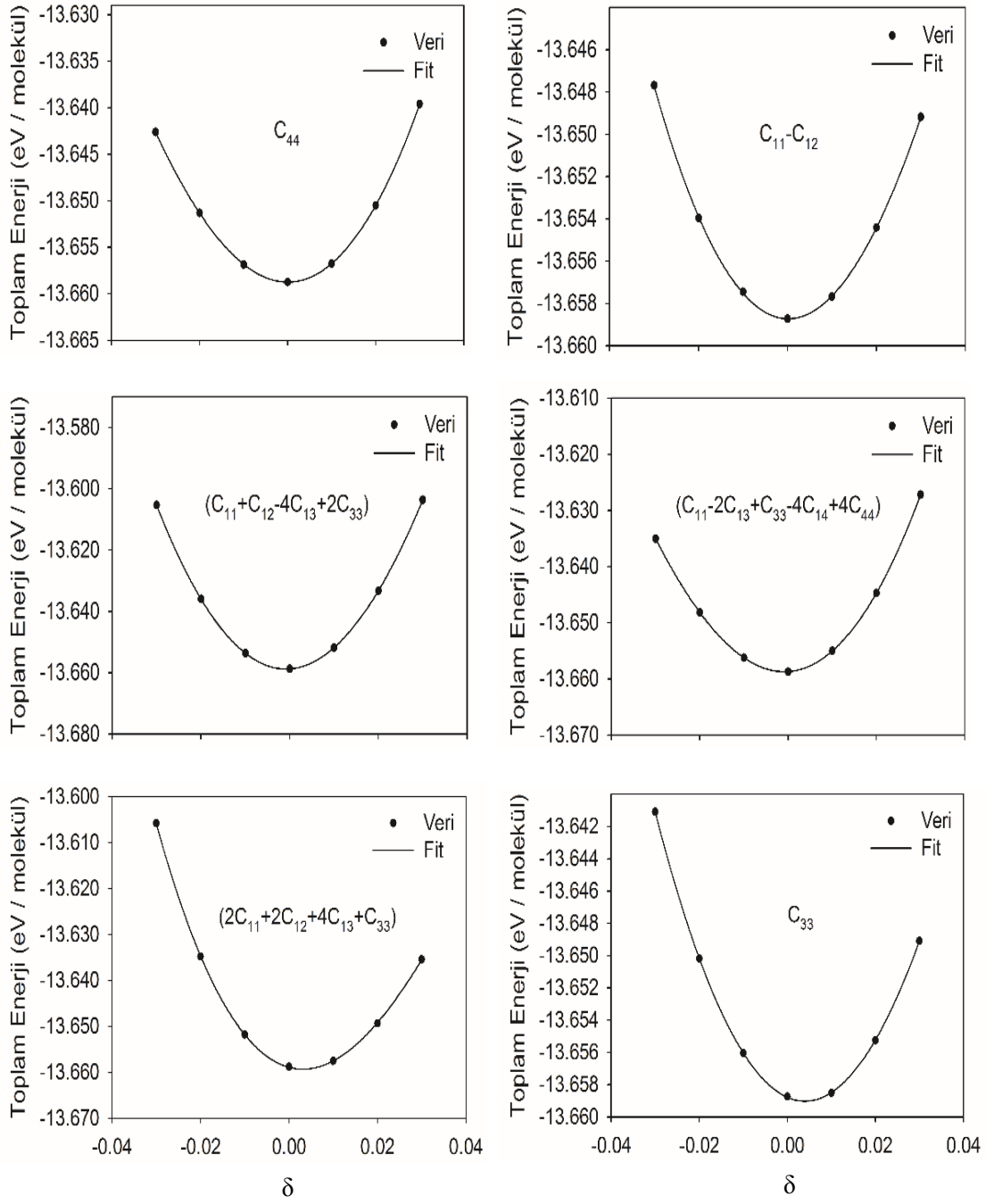
Tablo 5.11’de verildiği üzere HgS malzemesinin kübik ZnS yapısının 0 GPa basınçta C_{11} , C_{12} ve C_{44} elastik sabitleri sırasıyla 63,03 GPa, 46,86 GPa ve 40,76 GPa olarak hesaplandı. Hesaplanan elastik sabiti değerleri Varshney ve diğerlerinin (2012) yaptığı DFT çalışmasından ziyade 79,30 GPa, 65,30 GPa ve 49,70 GPa olarak bulunan diğer teorik çalışmayla (Al Shafaay ve diğ. 2014) daha uyumludur. Literatürde deneysel olarak ölçülmüş elastik sabiti değerlerine rastlanmadığından deneysel çalışmalarla karşılaştırma yapılamadı. Kübik diğer yapılar olan NaCl yapısının C_{11} , C_{12} ve C_{44} elastik sabitleri ise sırasıyla 84,17 GPa, 61,09 GPa ve 22,85, CsCl yapısının ise 51,45 GPa, 68,42 GPa ve -49,99 GPa olarak bulundu. HgSe ve HgTe malzemelerinde olduğu gibi ZnS ve NaCl yapılarının elastik sabitleri, elastik kararlılık koşullarını sağlamasına rağmen CsCl yapısının elastik sabitleri ise bu koşulu sağlamamaktadır. Bunun nedeni CsCl yapısının C_s ve C_{44} değerlerinin

negatif olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla ZnS ve NaCl yapıları mekanik olarak kararlı olmasına rağmen CsCl yapısı kararsızdır.

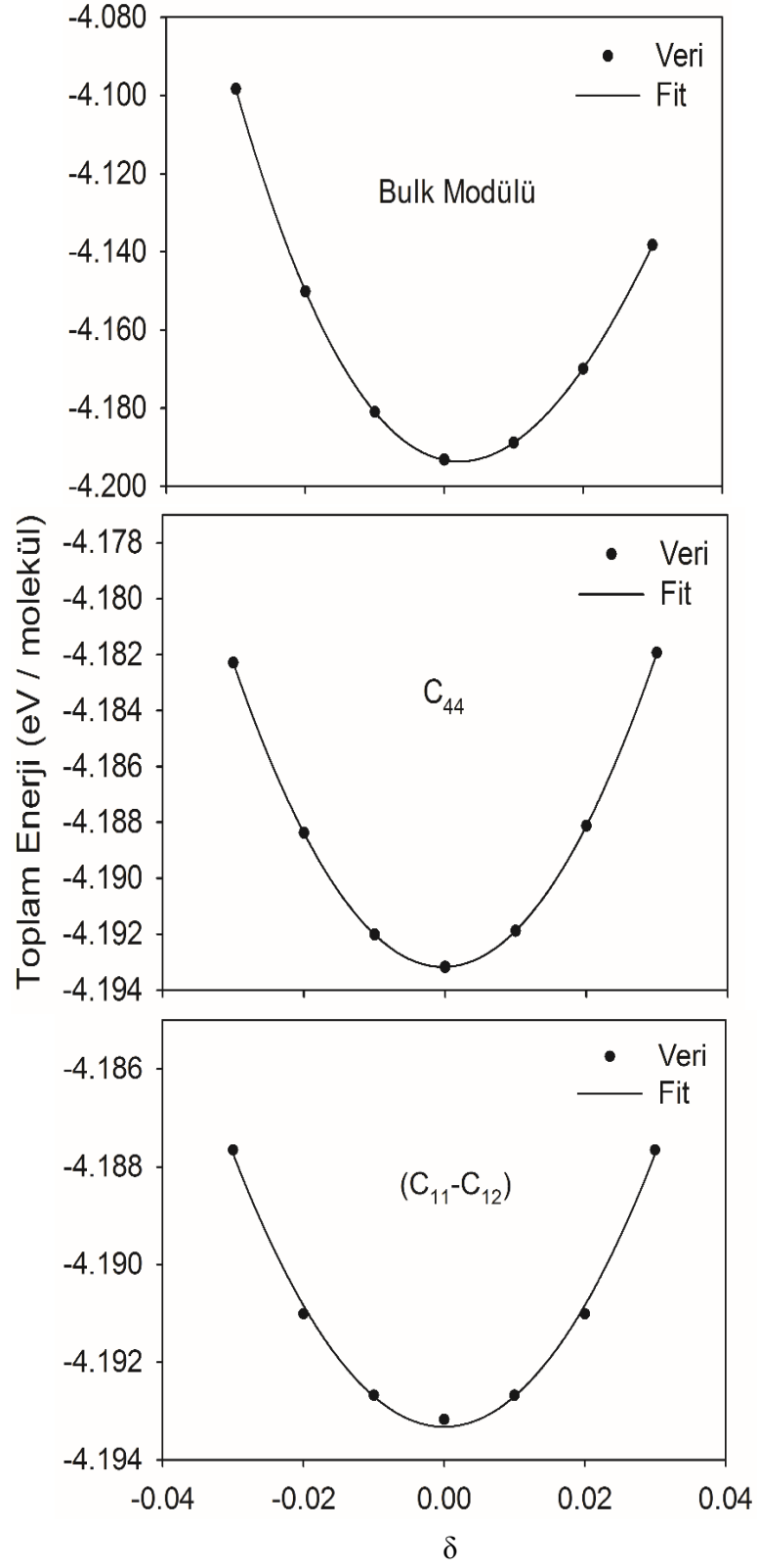
HgS malzemesinin trigonal cinnabar yapısının 0 GPa basınçta C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{33} ve C_{44} elastik sabitleri Tablo 5.11’de görüldüğü üzere sırasıyla 14,14 GPa, 3,17 GPa, 4,45 GPa, 3,30 GPa, 29,21 GPa ve 9,41 GPa olarak hesaplandı. Buna ek olarak aynı tabloda verildiği üzere ortorombik B33 yapısının 0 GPa’da C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} ve C_{66} elastik sabitleri de sırasıyla 83,41 GPa, 60,89 GPa, 60,35 GPa, 79,18 GPa, 60,95 GPa, 83,13 GPa, 22,61 GPa, 22,86 GPa ve 22,63 GPa olarak elde edildi. HgS malzemesinin B9 ve B33 yapıları mekanik olarak kararlı olduğu bulundu. Literatürde HgS malzemesinin B1, B2, B9 ve B33 yapılarının elastik sabitleri deneysel ve teorik olarak bulunmadığından karşılaştırma yapma durumumuz mümkün olmadı.



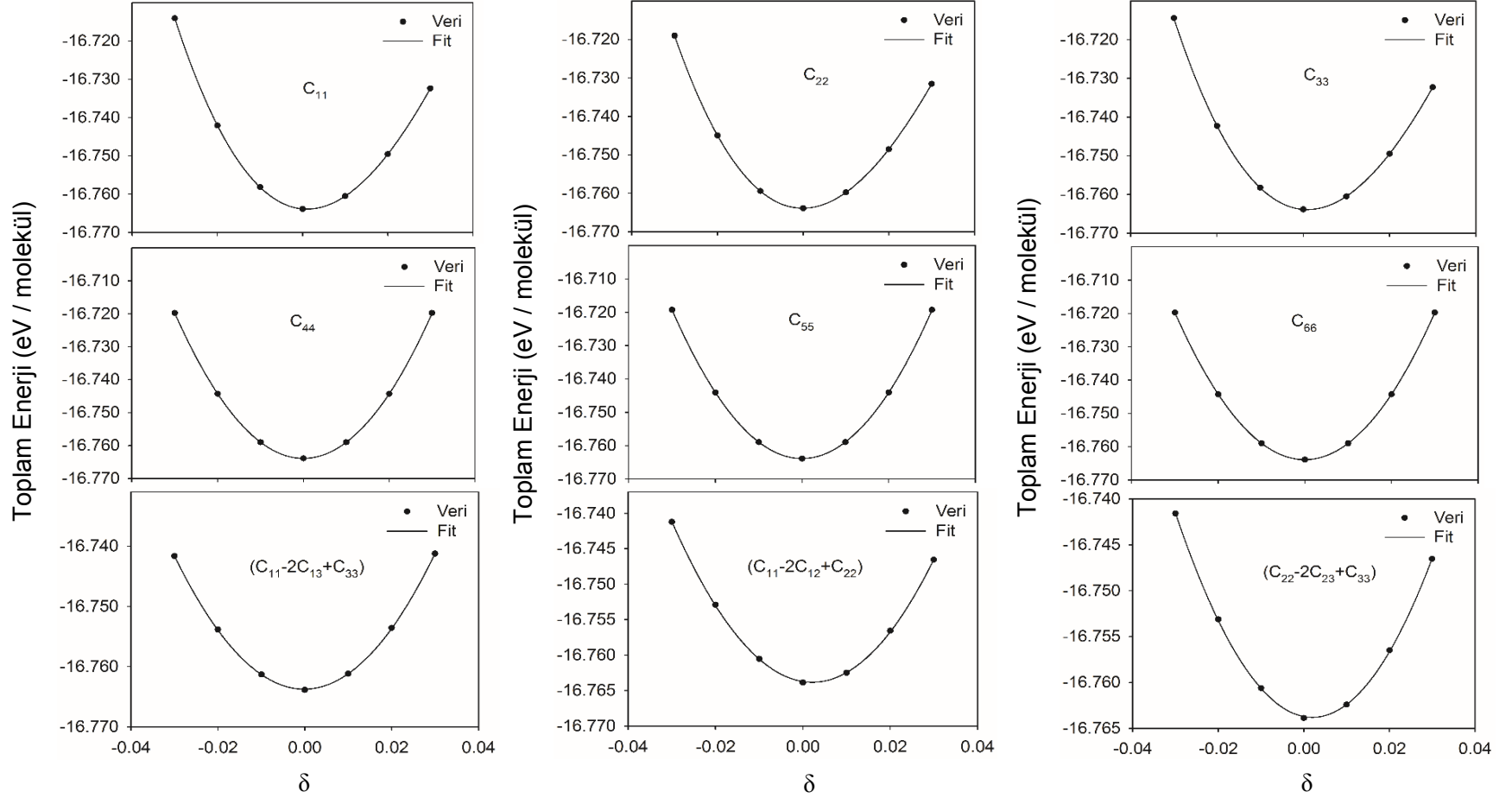
Şekil 5.18: Kübik ZnS yapısındaki HgS’nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi.



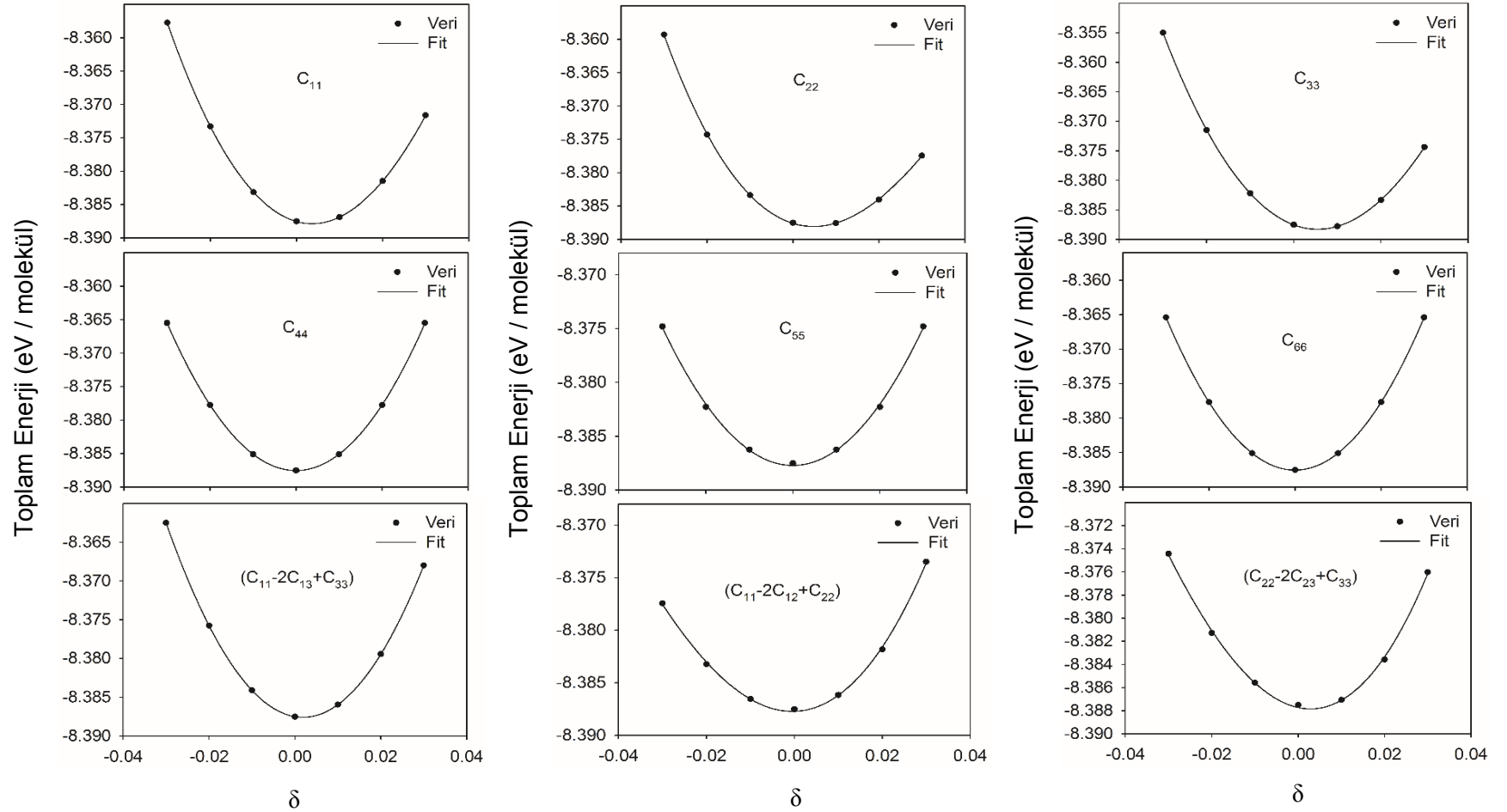
Şekil 5.19: Trigonal cinnabar yapısındaki HgS'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi.



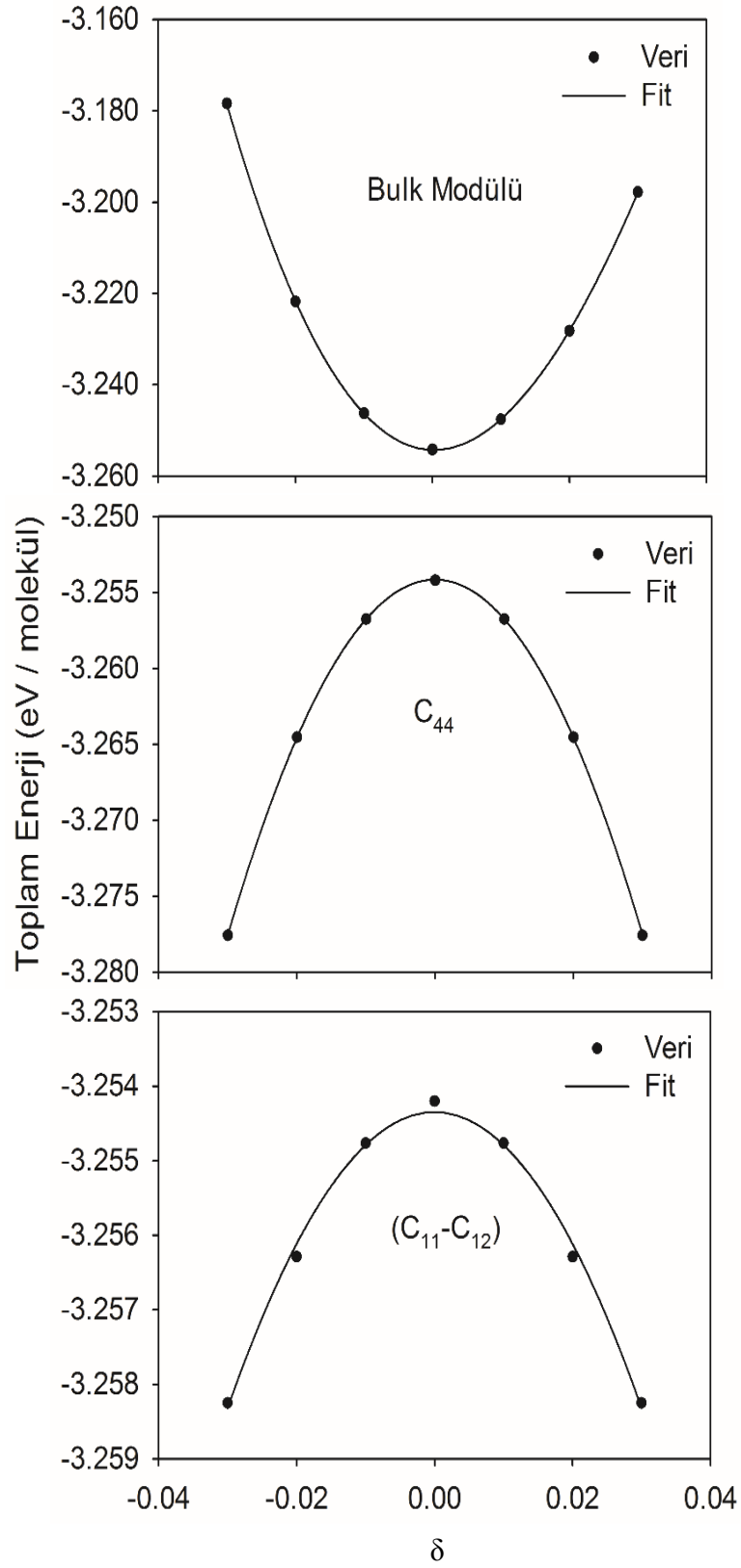
Şekil 5.20: Kübik NaCl yapısındaki HgS'nin 0 GPa basınçta enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi.



Şekil 5.21: Ortorombik $Cmc21$ yapısındaki HgS'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi.



Şekil 5.22: Ortorombik $Pmmn$ yapıdaki HgS'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi.



Şekil 5.23: Kübik CsCl yapısındaki HgS'nin 0 GPa basınçta toplam enerjisinin deformasyon parametresine (δ) göre değişimi.

Tablo 5.11: 0 GPa basınçta ZnS (B3), cinnabar (B9), NaCl (B1), *Cmcm* (B33), *Pmmn* ve CsCl (B2) yapılarındaki HgS polimorf yapısının bulk modülü B (GPa), tetragonal kesme modülü C_s (GPa) ve elastik sertlik katsayıları C_{ij} (GPa).

| Yapılar | Metot | B | C_s | C_{11} | C_{12} | C_{13} | C_{14} | C_{22} | C_{23} | C_{33} | C_{44} | C_{55} | C_{66} |
|------------------------|--------------|--------------------|-------|--------------------|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------------|----------|----------|
| B3 (ZnS) | Bu Çalışma | 52,25 | | 63,03 | 46,86 | | | | | | 40,76 | | |
| | Diğer | 63,60 ^a | | 79,30 ^a | 65,30 ^a | | | | | | 49,70 ^a | | |
| | Hesaplamalar | 35,00 ^b | | 22,00 ^b | 5,00 ^b | | | | | | 10,40 ^b | | |
| B9 (Cinnabar) | Bu Çalışma | 9,07 | 5,49 | 14,14 | 3,17 | 4,45 | 3,30 | | | 29,21 | 9,41 | | 5,48 |
| B1 (NaCl) | Bu Çalışma | 68,78 | 11,54 | 84,17 | 61,09 | | | | | | 22,85 | | |
| B33 (<i>Cmcm</i>) | Bu Çalışma | 65,76 | 11,26 | 83,41 | 60,89 | 60,35 | | 79,18 | 60,95 | 83,13 | 22,61 | 22,86 | 22,63 |
| <i>Pmmn</i> | Bu Çalışma | 65,82 | 16,36 | 94,34 | 61,62 | 48,35 | | 79,10 | 61,10 | 94,29 | 22,74 | 13,21 | 22,85 |
| B2 (CsCl) | Bu Çalışma | 62,77 | -8,49 | 51,45 | 68,42 | | | | | | -49,99 | | |

^a(Al Shafaay ve diğ. 2014), ^b(Varshney ve diğ. 2012).

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Farklı basınçlarda farklı kristal yapılarda bulunan HgX (X=Se, Te ve S) kalkojenit bileşiklerinin bazı yapısal, mekanik ve faz geçiş özelliklerini belirlemek için DFT'ye dayalı *ab-initio* hesaplamaları yapıldı.

1) HgSe bileşiğinin ardışık faz geçişlerinin sırasıyla 1,92 GPa, 16,89 GPa, 32,49 GPa ve 110,60 GPa basınçlarında B3→B9→B1→B33→B2 sırasında gerçekleştiği belirlendi. HgSe bileşiğinin polimorflarının örgü parametreleri, bulk modülü, bulk modülünün türevi, elastik sabitleri gibi parametrelerinin hesaplanan değerleri faz geçiş sırasına göre aşağıda verildi:

i) B3 (ZnS) fazının 0 GPa basınçtaki örgü parametresi $a = 6,276 A^0$, bulk modülü $B = 42,17$ GPa, bulk modülünün basınca göre türevi $B' = 5,21$, elastik sabitleri $C_{11} = 52,69$ GPa, $C_{12} = 37,99$ GPa, $C_{44} = 33,69$ GPa, izotropik bulk modülü $B = 42,89$ GPa, izotropik kesme modülü $G = 18,50$ GPa, Young modülü $E = 48,52$ GPa ve Poisson oranı $\nu = 0,311$ olarak hesaplandı.

ii) B9 (cinnabar) fazının 0 GPa basınçtaki örgü parametreleri $a = 4,514 A^0$, $c = 9,970 A^0$, bulk modülü $B = 9,11$ GPa, bulk modülünün basınca göre türevi $B' = 10,85$, elastik sabitleri $C_{11} = 15,29$ GPa, $C_{12} = 37,99$ GPa, $C_{13} = 4,96$ GPa, $C_{14} = 5,11$ GPa, $C_{33} = 28,75$ GPa, $C_{44} = 10,81$ GPa, $C_{66} = 6,63$ GPa, izotropik bulk modülü $B = 42,89$ GPa, izotropik kesme modülü $G = 18,50$ GPa, Young modülü $E = 48,52$ GPa ve Poisson oranı $\nu = 0,311$ olarak hesaplandı.

iii) B1 (NaCl) fazının 0 GPa basınçtaki örgü parametresi $a = 5,808 A^0$, bulk modülü $B = 57,37$ GPa, bulk modülünün basınca göre türevi $B' = 5,13$, elastik sabitleri $C_{11} = 85,16$ GPa, $C_{12} = 37,60$ GPa, $C_{44} = 12,08$ GPa, izotropik bulk modülü $B = 53,45$ GPa, izotropik kesme modülü $G = 15,90$ GPa, Young modülü $E = 43,40$ GPa ve Poisson oranı $\nu = 0,365$ olarak hesaplandı.

iv) B33 (*Cmcm*) fazının 0 GPa basınçtaki örgü parametreleri $a = 4,635 A^0$, $b = 7,979 A^0$, $c = 6,539 A^0$, bulk modülü $B = 76,35$ GPa, bulk modülünün basınca

göre türevi $B' = 3,40$, elastik sabitleri $C_{11} = 137,04$ GPa, $C_{12} = 91,12$ GPa, $C_{13} = 44,44$ GPa, $C_{22} = 136,35$ GPa, $C_{23} = 42,94$ GPa, $C_{33} = 42,69$ GPa, $C_{44} = 13,71$ GPa, $C_{55} = 14,26$ GPa, $C_{66} = 24,29$ GPa, izotropik bulk modülü $B = 56,21$ GPa, izotropik kesme modülü $G = 18,03$ GPa, Young modülü $E = 48,87$ GPa ve Poisson oranı $\nu = 0,355$ olarak hesaplandı.

v) B2 (CsCl) fazının 0 GPa basınçtaki örgü parametresi $a = 3,613 A^0$, bulk modülü $B = 54,30$ GPa, bulk modülünün basınca göre türevi $B' = 5,13$, elastik sabitleri $C_{11} = 43,18$ GPa, $C_{12} = 57,10$ GPa, $C_{44} = -29,00$ GPa olarak hesaplandı. Bu yapının C_{44} ve C_s elastik sabitlerinin hesaplanan negatif değerleri, bu fazın uygulanan deformasyonlara karşı mekanik olarak kararsız olduğunu göstermektedir.

vi) B2 yapısı hariç bu fazların hepsi için elastik sabitlerinin çeşitli basınçlardaki değerleri hesaplandı ve Tablo 5.3'de verildi.

vii) B/G oranlarının B9 ve B3'ten daha yüksek olması ve Poisson oranlarının da kritik değer olan 0,33'ten daha büyük olması B1 ve B33 fazlarının süneklik davranışının geliştiğini göstermektedir.

2) HgTe bileşiğinin ardışık faz geçişlerinin sırasıyla 2,35 GPa, 5,95 GPa, 14,29 GPa ve 52,37 GPa basınçlarında B3→B9→B1→B33→B2 sırasında gerçekleştiği belirlendi. HgTe bileşiğinin polimorflarının örgü parametreleri, bulk modülü, bulk modülünün türevi, elastik sabitleri gibi parametrelerinin hesaplanan değerleri faz geçiş sırasına göre aşağıda verildi:

i) B3 (ZnS) fazının 0 GPa basınçtaki örgü parametresi $a = 6,658 A^0$, bulk modülü $B = 34,09$ GPa, bulk modülünün basınca göre türevi $B' = 5,24$, elastik sabitleri $C_{11} = 44,29$ GPa, $C_{12} = 29,49$ GPa, $C_{44} = 29,35$ GPa olarak hesaplandı.

ii) B9 (cinnabar) fazının 0 GPa basınçtaki örgü parametreleri $a = 4,732 A^0$, $c = 10,384 A^0$, bulk modülü $B = 14,56$ GPa, bulk modülünün basınca göre türevi $B' = 7,66$, elastik sabitleri $C_{11} = 22,13$ GPa, $C_{12} = 3,92$ GPa, $C_{13} = 8,81$ GPa, $C_{14} = 6,83$ GPa, $C_{33} = 32,09$ GPa, $C_{44} = 11,75$ GPa olarak hesaplandı.

iii) B1 (NaCl) fazının 0 GPa basınçtaki örgü parametresi $a = 6,148 A^0$, bulk modülü $B = 46,53$ GPa, bulk modülünün basınca göre türevi $B' = 5,33$, elastik sabitleri $C_{11} = 74,35$ GPa, $C_{12} = 32,88$ GPa, $C_{44} = 13,33$ GPa olarak hesaplandı.

iv) B33 (*Cmcm*) fazının 0 GPa basınçtaki örgü parametreleri $a = 5,952 A^0$, $b = 6,893 A^0$, $c = 5,854 A^0$, bulk modülü $B = 38,97$ GPa, bulk modülünün basınca göre türevi $B' = 5,01$, elastik sabitleri $C_{11} = 93,70$ GPa, $C_{12} = 29,49$ GPa, $C_{13} = 32,19$ GPa, $C_{22} = 18,27$ GPa, $C_{23} = 14,91$ GPa, $C_{33} = 44,82$ GPa, $C_{44} = 7,83$ GPa, $C_{55} = 14,65$ GPa, $C_{66} = 12,68$ GPa olarak hesaplandı.

v) B2 (CsCl) fazının 0 GPa basınçtaki örgü parametresi $a = 3,801 A^0$, bulk modülü $B = 45,07$ GPa, bulk modülünün basınca göre türevi $B' = 5,22$, elastik sabitleri $C_{11} = 37,73$ GPa, $C_{12} = 50,82$ GPa, $C_{44} = -10,12$ GPa olarak hesaplandı. Bu yapının C_{44} ve C_s elastik sabitlerinin hesaplanan negatif değerleri, bu fazın uygulanan deformasyonlara karşı mekanik olarak kararsız olduğunu göstermektedir.

3) HgS bileşiğinin ardışık faz geçişlerinin sırasıyla 1,14 GPa, 27,89 GPa, 57,89 GPa, 59,03 GPa ve 202,11 GPa basınçlarında B3→B9→B1→B33→*Pmmn*→B2 sırasında gerçekleştiği belirlendi. HgS bileşiğinin polimorflarının örgü parametreleri, bulk modülü, bulk modülünün türevi, elastik sabitleri gibi parametrelerinin hesaplanan değerleri faz geçiş sırasına göre aşağıda verildi:

i) B3 (ZnS) fazının 0 GPa basınçtaki örgü parametresi $a = 5,988 A^0$, bulk modülü $B = 50,19$ GPa, bulk modülünün basınca göre türevi $B' = 4,61$, elastik sabitleri $C_{11} = 63,03$ GPa, $C_{12} = 46,86$ GPa, $C_{44} = 40,76$ GPa olarak hesaplandı.

ii) B9 (cinnabar) fazının 0 GPa basınçtaki örgü parametreleri $a = 4,448 A^0$, $c = 9,737 A^0$, bulk modülü $B = 8,54$ GPa, bulk modülünün basınca göre türevi $B' = 9,80$, elastik sabitleri $C_{11} = 14,14$ GPa, $C_{12} = 3,17$ GPa, $C_{13} = 4,45$ GPa, $C_{14} = 3,30$ GPa, $C_{33} = 29,21$ GPa, $C_{44} = 9,41$ GPa olarak hesaplandı.

iii) B1 (NaCl) fazının 0 GPa basınçtaki örgü parametresi $a = 5,566 A^0$, bulk modülü $B = 66,88$ GPa, bulk modülünün basınca göre türevi $B' = 4,97$, elastik sabitleri $C_{11} = 84,17$ GPa, $C_{12} = 61,09$ GPa, $C_{44} = 22,85$ GPa olarak hesaplandı.

iv) B33 (*Cmcm*) fazının 0 GPa basınçtaki örgü parametreleri $a = 5,570 A^0$, $b = 5,594 A^0$, $c = 5,572 A^0$, bulk modülü $B = 66,27$ GPa, bulk modülünün basınca göre türevi $B' = 4,97$, elastik sabitleri $C_{11} = 83,41$ GPa, $C_{12} = 60,89$ GPa, $C_{13} = 60,35$ GPa, $C_{22} = 79,18$ GPa, $C_{23} = 60,95$ GPa, $C_{33} = 83,13$ GPa, $C_{44} = 22,61$ GPa, $C_{55} = 22,86$ GPa, $C_{66} = 22,63$ GPa olarak hesaplandı.

v) *Pmmn* fazının 0 GPa basınçtaki örgü parametreleri $a = 3,940 A^0$, $b = 5,579 A^0$, $c = 3,925 A^0$, bulk modülü $B = 81,82$ GPa, bulk modülünün basınca göre türevi $B' = 4,14$, elastik sabitleri $C_{11} = 94,34$ GPa, $C_{12} = 61,62$ GPa, $C_{13} = 48,35$ GPa, $C_{22} = 79,10$ GPa, $C_{23} = 61,10$ GPa, $C_{33} = 94,29$ GPa, $C_{44} = 22,74$ GPa, $C_{55} = 13,21$ GPa, $C_{66} = 22,85$ GPa olarak hesaplandı.

vi) B2 (CsCl) fazının 0 GPa basınçtaki örgü parametresi $a = 3,468 A^0$, bulk modülü $B = 65,97$ GPa, bulk modülünün basınca göre türevi $B' = 4,90$, elastik sabitleri $C_{11} = 51,45$ GPa, $C_{12} = 68,42$ GPa, $C_{44} = -49,99$ GPa olarak hesaplandı. Bu yapının C_{44} ve C_s elastik sabitlerinin hesaplanan negatif değerleri, bu fazın uygulanan deformasyonlara karşı mekanik olarak kararsız olduğunu göstermektedir.

4) HgSe, HgTe ve HgS malzemelerinde ana fazın tetragonal kesme sabiti C_s 'nin küçük bir değere sahip olması ve saf kesme sabitlerinin (C_{44} ve/veya C_{66}) bir sonraki yüksek basınç yapısının değerlerinden daha yüksek bulunması, sonraki yüksek basınç yapısına faz geçişinin meydana gelmesine neden olmaktadır.

5) Bu üç malzemenin cinnabar fazının diğer yapılarıyla karşılaştırıldığında tüm elastik sabitlerinin değerlerinin küçük olması, bu yapının deformasyonlara karşı daha az direnç gösterdiğini ortaya koymaktadır.

7. KAYNAKLAR

Adachi, S., *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, Chichester, U.K.: Wiley, (2009).

Adamo, C. and Barone, V., “Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models”, *J. Chem. Phys.*, 108, 664, (1998).

Al Shafaay, B., El Haj Hassan, F. and Korek, M., “First principle investigation of mercury chalcogenides and their $\text{HgS}_x\text{Se}_{1-x}$ and $\text{HgS}_x\text{Te}_{1-x}$ ternary alloys”, *Comp. Mat. Sci.*, 83, 107–113, (2014).

Anderson, O.L., *Equations of state of solids for geophysics and ceramic Science*, New York: Oxford University Press, (1995).

Anderson, O.L., “A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants”, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 909-917, (1963).

Angel, R.J., Allan, D.R., Miletich, R. and Finger, L.W., “The use of quartz as an internal pressure standard in high-pressure crystallography”, *J. Appl. Cryst.*, 30, 461-466, (1997).

Arias, T.A., Payne, M.C. and Joannopoulos, J.D., “Ab initio molecular dynamics: Analytically continued energy functionals and insights into iterative solutions”, *Phys. Rev. Lett.*, 69, 1077, (1992).

Auvray, P. and Genet F., “Affinement de la structure cristalline du cinabre $\alpha\text{-HgS}$ ”, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 96, 218-219, (1973).

Ayrault, B., Lefin, F., Langlois, H., Toudic, Y. and Palmier, J.F., “Pouvoir rotatoire et effet faraday du cinabre synthetique”, *Opt. Commun.*, 5, 239, (1972).

Bechstedt, F. and Harrison, W.A., “Lattice relaxation around substitutional defects in semiconductors”, *Phys. Rev. B*, 39, 5041, (1989).

Becke, A.D., “Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing”, *J. Chem. Phys.*, 104, 1040, (1996).

Becke, A.D., “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange”, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648, (1993).

Becke, A.D. and Roussel, M.R., “Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model”, *Phys. Rev. A*, 39, 3761, (1989).

Becke, A.D., “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior”, *Phys. Rev. A*, 38, 3098, (1988).

Beckstein, O., Klepeis, J.E., Hart, G.L.W. and Pankratov, O., “First-principles elastic constants and electronic structure of α -Pt₂Si and PtSi”, *Phys. Rev. B*, 63, 134112, (2001).

Berger, L.I., *Semiconductor Materials*, Boca Raton. FL., CRC Press, (1997).

Besson, J.M., Grima, P., Gauthier, M., Itié, J.-P., Mézouar, M., Häusermann, D. and Hanfland, M., “Pretransitional behavior in zincblende HgTe under high pressure and temperature”, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 198, 419, (1996).

Biering^a, S. and Schwerdtfeger, P., “A comparative density functional study of the low pressure phases of solid ZnX, CdX, and HgX: Trends and relativistic effects”, *J. Chem. Phys.*, 136, 034504, (2012).

Biering^b, S. and Schwerdtfeger, P., “A comparative density functional study of the high-pressure phases of solid ZnX, CdX, and HgX (X = S, Se, and Te): Trends and relativistic effects”, *J. Chem. Phys.*, 137, 034705, (2012).

Biering, S., “The Unusual Structure of the Mercury Chalcogenides: Relativistic Effects in the Solid State”, Ph.D Thesis, Massey University, Albany, New Zealand, (2010).

Birch, F., “Finite elastic strain of cubic crystals”, *Phys. Rev.*, 71 (11), 809–824, (1947).

Blair, J. and Smith, A.C., “Phase transition in mercury telluride”, *Phys. Rev. Lett.*, 7, 124, (1961).

Blöchl, P.E., “Projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B*, 50, 17953-17979, (1994).

Bond, W.L., Boyd, G.D. and Carter Jr., H.L., “Refractive indices of HgS (Cinnabar) between 0.62 and 11 μ ”, *J. Appl. Phys.*, 38, 4090, (1967).

Boutaiba, F., Zaoui, A. and Ferhat, M., “Fundamental and transport properties of ZnX, CdX and HgX (X = S, Se, Te) compounds”, *Superlattices and Microstructure*, 46, 823-832, (2009).

Börnstein, L., Numerical data and functional relationships in science and technology, 17 b., Berlin: Springer, (1982).

Bridgman, P.W., “The compression of 46 substances to 50,000 kg/cm²”, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 74, 21-51, (1940).

Briois, V., Brouder, C., Saintavit, P., Miguel, A.S., Itié, J.P. and Polian, A., “Full multiple scattering calculations on HgTe under high pressure at the mercury L_{2,3} absorption edges”, *Phys. Rev. B*, 56, 5866, (1997).

Callaway, J. and March, N.H., “Density Functional Methods: Theory and Applications”, *Solid State Phys.*, 38, 135-221, (1984).

Car, R. and Parrinello, M., “Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory”, *Phys. Rev. Lett.*, 55, 2471, (1985).

Cardona, M., Kremer, R.K., Lauck, R., Siegle, G., Muñoz, A. and Romero, A.H., “Electronic, vibrational, and thermodynamic properties of metacinnabar β -HgS, HgSe, and HgTe”, *Phys. Rev. B*, 80, 195204, (2009).

Chew, W.C., Quantum Mechanics Made Simple: Lecture Notes, Illinois University, (2012).

Collins, J.G., White, G.K., Birch, J.A. and Smith, T.F., “Thermal expansion of ZnTe and HgTe and heat capacity of HgTe at low temperatures”, *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, 13, 1649, (1980).

Cottenier, S., Density Functional Theory and the Family of (L)APW-Methods: A Step-by-step Introduction, 2nd Edition, Univ. Gent, Belgium, ISBN: 978-90-807215-1-7, (2013).

Delin, A. and Klüner, T., “Excitation spectra and ground-state properties from density-functional theory for the inverted band-structure systems β -HgS, HgSe, and HgTe”, *Phys. Rev. B*, 66, 035117, (2002).

Dietl, T. and Szymańska, W., “Electron scattering in HgSe”, *J. Phys. Chem. Solids*, 39, 1041-1057, (1978).

Dikici, M., Kristallerin Esneklik Özellikleri, TURKEY: Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, (1993).

Dornhaus, R. and Nimtz, G., The properties and applications of the Hg_{1-x}Cd_xTe alloy system, Springer Tracts in Modern Physics, 78, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, (1976).

Durak, G., “CoMnGe_{1-x}Ga_x Sistemlerinin 0≤x≤0.1 Bileşikleri için Yapısal, Isısal, Manyetik ve Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2010).

Düz, I., Erdem, I., Ozdemir Kart, S. and Kuzucu, V., “First principles investigations of HgX (X=S, Se and Te)”, *Archives of Materials Science and Engineering*, 79/1, 5-11, (2016).

Ehrenfest, P., Phase changes in the ordinary and extended sense classified according to the corresponding singularities of the thermodynamic potential, *Proc. Acad. Sci., Amsterdam, Suppl 75b, Mitt Kammerlingh Onnes Inst., Leiden*, 36, 153-157, (1933).

El Haj Hassan, F., Al Shafaay, B., Meradji, H., Ghemid, S., Belkhir, H. and Korek, M., “Ab initio study of the fundamental properties of HgSe, HgTe and their HgSe_xTe_{1-x} alloys”, *Phys. Scr.*, 84, 065601, (2011).

Eschrig, H., *The Fundamentals of Density Functional Theory*, Teubner, Stuttgart, (1996).

Esmacili-Zare, M., Salavati-Niasari, M. and Sobhani, A., “Simple sonochemical synthesis and characterization of HgSe nanoparticles”, *Ultrason. Sonochem.*, 19, 1079–1086, (2012).

Fan, D.-W., Zhou, W.-G., Liu, C.-Q., Wan, F., Xing, Y.-S., Liu, J., Li, Y.-C. and Xie, H.-S., “Phase transition and EOS of cinnabar (α-HgS) at high pressure and high temperature”, *Chin. Phys. Lett.*, 26, 046402, (2009).

Feynman, R.P., “Forces in Molecules”, *Phys. Rev.*, 56, 340, (1939).

Ford, P. J., Miller, A. J., Saunders, G. A. and Yoğurtçu, Y.K., “The effects of pressure on the elastic constants of mercury selenide up to the phase transition”, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 15, 657-671, (1982).

Frantsevich, I.N., Voronov, F.F. and Bokuta, S.A., “Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook”, (ed: I.N. Frantsevich), Naukova Dumka, Kiev, 60, (1983).

Gillan, M.J., “Calculation of the vacancy formation energy in aluminium”, *J. Phys.: Condens., Matter*, 1, 689, (1989).

Gluzman, N.G. and Shchennikov, V.V., “Investigation of the high pressure phases of HgSe”, *Sov. Phys. Solid State*, 21, 1844-6, (1979).

Gygi, F. and Galli, G., “Ab initio simulation in extreme conditions”, *Materials Today*, 8, 26-32, (2005).

Hamman, D. R., Schlüter, M. and Chiang, C., “Norm-conserving pseudopotentials”, *Phys. Rev. Lett.*, 43, 1494, (1979).

Hammer, B., Hansen, L.B. and Nørskov, J.K., “Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals”, *Phys. Rev. B*, 59, 7413, (1999).

Handy, N.C. and Cohen, A.J., “Left-right correlation energy”, *Mol. Phys.*, 99, 403, (2001).

Hao, A., Yang, X., Yu, R., Gao, C., Han, Y., Liu, R. and Tian, Y., “Study of structural stabilities and optical properties of HgTe under high pressure”, *J. Phys. Chem. Solids*, 70, 433-438, (2009).

Hao, A., Gao, C., Li, M., He, C., Huang, X., Zhang, D., Yu, C., Liu, H., Ma, Y., Tian, Y. and Zou, G., “A study of the electrical properties of HgS under high pressure”, *J. Phys.: Condens. Matter*, 19, 425222, (2007).

Harrison, N.M., “An introduction to Density Functional Theory”, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 244, 3, (2007).

Hohenberg, P. and Kohn, W., “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev. B*, 136, B864-B871, (1964).

Huang, T. and Ruoff, A.L., “High-pressure-induced phase transitions of mercury chalcogenides”, *Phys Rev B.*, 31, 5976–5983, (1985).

Huang^a, T. and Ruoff, A.L., “Pressure-induced phase transitions of HgSe”, *Phys. Rev. B*, 27, 7811, (1983).

Huang^b, T. and Ruoff, A.L., “Pressure-induced phase transitions of HgTe”, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 77, K193, (1983).

Huang^c, T. and Ruoff, A.L., “Pressure-induced phase transition of HgS”, *J. Appl. Phys.*, 54, 5459, (1983).

Jayaraman, A., Klement, W.J. and Kennedy, G.C., “Melting and polymorphic transitions for some group II–VI compounds at high pressures”, *Phys. Rev.*, 130, 2277, (1963).

Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, Second Edition, Chichester: John Wiley & Sons, (2007).

Kafalas, J.A., Gatos, H.C., Levine, M.C. and Banus, M.D., "High pressure phase transition in mercury selenide", *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 1541, (1962).

Kale, S.S. and Lokhande C.D., "Preparation and characterization of HgS films by chemical deposition", *Mat. Chem. Phys.*, 59, 242-246, (1999).

Kamran, S., Chen, K. and Chen, I., "Semiempirical formulae for elastic moduli and brittleness of diamondlike and zinc-blende covalent crystals", *Phys. Rev B*, 77, 094109, (2008).

Karki, B.B., Ackland, G.J. and Crain, J., "Elastic instabilities in crystals from ab initio stress-strain relations", *J. Phys.: Condens. Matter*, 9, 8579-8589, (1997).

Kepa, H. and Giebultowicz, T., "A neutron scattering study of lattice dynamics of HgTe and HgSe", *Phys. Scripta.*, 25, 807-809, (1982).

Koch, W. and Holthausen, M.C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Second Edition, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, (2001).

Kohn, W. and Sham, L.J., "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Phys. Rev.*, 140, A1133, (1965).

Kotliar, G., Savrasov, S.Y., Haule, K., Oudovenko, V.S., Parcollet, O. and Marianetti, C.A., "Electronic structure calculations with dynamical mean-field Theory", *Rev. Mod. Phys.*, 78, 865-951, (2006).

Kresse^a, G. and Furthmüller, J., "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set", *Comp. Mat. Sci.*, 6, 15-50, (1996).

Kresse^b, G. and Furthmüller, J., "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set", *Phys. Rev. B*, 54, 11169-11186, (1996).

Kresse, G., "Ab initio molecular Dynamics for liquid metals", *J. Non-Cryst. Solids*, 192 & 193, 222-229, (1995).

Lacam, A., Lombos, B.A. and Vodar, B., "Pressure effect of the rate of phase transition in mercury telluride", *Phys. Earth Planet. Inter.*, 3, 511, (1970).

Madelung, O., Rössler, U. and Schulz, M. (Eds.), *II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*, Landolt Börnstein Group III Condensed Matter, Berlin: Springer Verlag, 41B, (1999).

Langlois, H., Ayrault, B., Lefin, F. and Toudic, Y., "Pouvoir rotatoire du cinabre (α -HgS)", *Phys. Status Solidi B*, 60, 821, (1973).

Łażewski, J., Parlinski, K., Szuszkiewicz, W. and Hennion, B., “Lattice dynamics of HgSe: Neutron scattering measurements and ab initio studies”, *Phys. Rev. B*, 67, 094305, (2003).

Leach, A.R., *Molecular Modelling: Principles and Applications*, Second Edition, Harlow, England: Pearson Education Limited, (2001).

Lebègue, S., Arnaud, B., Alouani, M. and Bloechl, P.E., “Implementation of an all-electron GW approximation based on the projector augmented wave method without plasmon pole approximation: Application to Si, SiC, AlAs, InAs, NaH and KH”, *Phys. Rev. B*, 67, 155208, (2008).

Lee, J.G., *Computational Material Science An Introduction*, Florida: CRC Press, Taylor & Francis group, (2012).

Lee, C.T., Yang, W.T. and Parr, R.G., “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron Density”, *Phys. Rev. B*, 37, 785-789, (1988).

Lehoczky, A., Nelson, D.A. and Whitsett, C.R., “Elastic constants of mercury selenide*”, *Phys. Rev.*, 188, 1069–1073, (1969).

LeSar, R., *Introduction to Computational Materials Science: Fundamentals to Applications*, New York: Cambridge University Press, (2013).

Lu, Z.W., Singh, D. and Krakauer, H., “Total-energy study of the equation of state of HgTe and HgSe”, *Phys. Rev. B*, 39, 10 154-10 161, (1989).

Mariano, A.N. and Warekois, E.P., “High pressure phases of some compounds of groups II-VI”, *Science*, 142, 672, (1963).

Mathe, M.K., Cox, S.M., Venkatasamy, V., Happek, U. and Stickney, J.L., “Formation of HgSe thin films using electrochemical atomic layer epitaxy”, *J. Electrochem. Soc.*, 152, C751-C755, (2005).

McMahon, M.I. and Nelmes, R.J., “New structural systematics in the II-VI, III-V, and group-IV semiconductors at high pressure”, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 198, 389-402, (1996).

McMahon^a, M.I., Wright, N.G., Allan, D.R. and Nelmes, R.J., “High-pressure crystal structure of HgTe-IV”, *Phys. Rev. B*, 53, 2163, (1996).

McMahon^b, M. I., Nelmes, R. J., Liu, H. and Belmonte, S. A., ““Hidden” high-to-low cristobalite type transition in HgSe and HgTe at high pressure”, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 1781–1784, (1996).

- Miller, A.J., Saunders, G.A., Yoğurtçu, Y.K. and Abey, A.E., “The pressure dependence of elastic constants and bond bending in HgTe”, *Phil. Mag. A*, 43, 1447, (1981).
- Monkhorst, H.J. and Pack, J.D., “Special points for Brillouin-zone integrations”, *Phys. Rev. B*, 13 (12), 5188-5192, (1976).
- Morissy, J.H., Pitt, G.D. and Vyas, M.K.R., “High pressure electrical and phase properties of Hg₃Te₃-Ga₂Te₃ alloys”, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 7, 113, (1974).
- Murnaghan, F.D., “The compressibility of media under extreme pressure”, *Proceedings of the national academy of Science*, 30, 244-247, (1944).
- Nelmes, R.J. and McMahon, M.I., “Structural Transitions in the Group IV, III-V, and II-VI Semiconductors under Pressure”, (eds: T. Suski and W. Paul), *High Pressure in Semiconductor Physics I*, New York, Academic Press, 54, 145-247, (1998).
- Nelmes, R.J., McMahon, M.I. and Belmonte, S.A., “Nonexistence of the diatomic β -tin structure”, *Phys. Rev. Lett.*, 79, 3668, (1997).
- Nelmes, R.J., McMahon, M.I., Wright, N.G. and Allan, D.R., “Structural studies of II–VI semiconductors at high pressure”, *J. Phys. Chem. Sol.*, 56, 545, (1995).
- Nogueira, F., Castro, A. and Marques, M.A.L., *A Tutorial on Density Functional Theory, Lecture Notes in Physics*, 620, 218256, (2003).
- Nye, J.F., *Physical Properties of Crystals*, London: Oxford University Press, (1957).
- Ohtani, A., Seike, T., Motobayashi, M. and Onodera, A., “The electrical properties of HgTe and HgSe under very high pressure”, *J. Phys. Chem. Solids*, 43, 627, (1982).
- Omel'Chenko, A.V. and Soshnikov, V.I., “The phase diagram of mercury telluride”, *Neorg. Mater.*, 18, 4, 685-686, (1982).
- Onodera, A., Ohtani, A., Motobayashi, M., Seike, T. and Fukunaga, O., in *Proceedings of the 8th AIRAPT Conference: High Pressure in Research and Industry*, (eds: C.M. Backman, T. Johannisson and L. Tegner), Arkitektkopia, Uppsala, Sweden, 1, 321, (1982).
- Ortiz, G. and Ballone, P., “Pseudopotentials for non-local-density functionals”, *Phys. Rev. B*, 43, 6376, (1991).
- Ovrutsky, A.M., Prokhoda, A.S. and Rasshchupkyna, M.S., *Computational Materials Science Surfaces, Interfaces, Crystallization*, USA: Elsevier Inc., (2014).

Ozdemir Kart, S. and Cagin, T., “Elastic properties of Ni₂MnGa from first-principles calculations”, *J. Alloys Compd.*, 508, 177-183, (2010).

Özgen, S., Songur, L. and Kara, İ., “Equations of state for amorphous and crystalline nickel by means of molecular dynamics method”, *Turk J. Phys.*, 36, 59-66, (2012).

Pabst, W., Ticha, G. and Gregorova, E., “Effective elastic properties of alumina-zirconia composite ceramics-Part 3. Calculation of elastic moduli of polycrystalline alumina and zirconia from monocrystal data”, *Ceramics-Silikaty*, 48, 41-48, (2004).

Parr, R.G. and Yang, W., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford, UK: Oxford University Press, (1989).

Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M., “Generalized gradient approximation made simple”, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865-3868, (1996).

Perdew, J.P. and Wang, Y., “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Phys. Rev. B*, 45, 13244, (1992).

Perdew, J.P. and Wang, Y., “Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation”, *Phys. Rev. B*, 33, 8800(R), (1986).

Philips, J.C., “Energy-Band Interpolation Scheme Based on a Pseudopotential”, *Phys. Rev.*, 112, 685, (1958).

Pitt, G.D., McCartney, J.H., Lees, J. and Wright, D.A., “The electrical and phase properties of Hg₃Te₃-In₂Te₃ alloys to high pressures”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 5, 1330, (1972).

Poirier, J.P. and Tarantola A., “A logarithmic equation of state”, *Phys. Earth Planet Int.*, 109, 1-8, (1998).

Pugh, S.F., “XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals”, *Phil. Mag.*, 45, 823-843, (1954).

Qadri, S.B., Webb, A.W., Skelton, E.F., Moulton, N., Furdyna, J. and Colombo, L., “Effects of Mn on the high pressure phase transitions in HgTe and related materials”, *High Press. Res.*, 4, 303, (1990).

Radescu, S., Mujica, A. and Needs, R.J., “Soft-phonon instability in zincblende HgSe and HgTe under moderate pressure: Ab initio pseudopotential calculations”, *Phys. Rev. B*, 80, 144110, (2009).

Rao, A.R., Dutta, V. and Singh, V.N., “Multiwalled HgX (X = S, Se, Te) nanotubes formed with a mercury iodide catalyst in nanocrystalline thin films spray-deposited at low temperature”, *Adv. Mater.*, 20, 1945-1951, (2008).

San-Miguel, A., Wright, N.G., McMahon, M.I. and Nelmes, R.J., “Pressure evolution of the cinnabar phase of HgTe”, *Phys. Rev. B*, 51, 8731, (1995).

Sapriel, J., “Cinnabar (α HgS), a promising acousto-optical material”, *Appl. Phys. Lett.*, 19, 533, (1971).

Shigeta, Y., Takahashi, H., Yamanaka, S., Mitani, M., Nagao, H. and Yamaguchi, K., “Density Functional Theory Without the Born-Oppenheimer Approximation and Its Application”, *Int. J. Quantum Chem.*, 70, 659-669, (1998).

Sholl, D.S. and Steckel, J.A., *Density Functional Theory, A Practical Introduction*, New Jersey, Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., (2009).

Singh, V., Gautam, A.K. and Singh, K.S., “Analysis of a P–V–T relationship for MgO”, *Physica B*, 352, 164–171, (2004).

Singh, K. and Mishra S.S.D., “Photoelectrochemical studies on galvanostatically formed (CdHg)Se films”, *J. Ind. Chem. Soc.*, 76 (2), 104, (1999).

Singh, D.J., *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*, Boston: Kluwer Academic Publishers, (1994).

Slater, J.C., “A Simplification of the Hartree-Fock Method”, *Phys. Rev.*, 81, 385, (1951).

Soykan, C. and Özdemir Kart, S., “Structural, mechanical and electronic properties of ZnTe polymorphs under pressure”, *J. Alloys Compd.*, 529, 148-157, (2012).

Stich, I., Car, R., Parrinello, M. and Baroni, S., “Conjugate gradient minimization of the energy functional: A new method for electronic structure calculation”, *Phys. Rev. B*, 39, 4997, (1989).

Strauss, A.J., Harman, T.C., Mavroides, J.G., Dickey, D.H. and Dresselhaus, M.S., *Proceedings of the International Conference on the Physics of Semiconductors*, Exeter, 703, 1960 (Institute of Physics and the Physical Society, London, 1962).

Sun, S.R. and Dong, Y.H., “The optical properties of HgS under high pressures”, *Solid State Commun.*, 138, 476-479, (2006).

Sun, S.-R. and Dong, Y.-H., “First-principles study of the phase transition of HgS from cinnabar to rocksalt structure under high pressure”, *Phys. Rev. B*, 72, 174101, (2005).

Szuskiewicz, W., Dynowska, E., Gorecka, J., Witkowska, B., Jouanne, M., Morhange, J.F., Julien, C. and Hennion, B., “Peculiarities of the lattice dynamics of cubic mercury chalcogenides”, *Phys. Status Solidi B*, 215, 93-98, (1999).

Tan, J., Ji, G., Chen, X., Zhang, L. and Wen, Y., “The high-pressure phase transitions and vibrational properties of zinc-blende XTe (X = Zn, Cd, Hg): Performance of Local-Density-Approximation Density Functional Theory”, *Comp. Mat. Sci.*, 48, 796-801, (2010).

Tao, J., Perdew, J.P., Staroverov, V.N. and Scuseria, G.E., “Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids”, *Phys. Rev. Lett.*, 91, 146401, (2003).

Taravillo, M., Baonza, V. G., Rubio, J. E. F., Nunez, J. and Caceres, M., “The temperature dependence of the equation of state at high pressures revisited: a universal model for solids”, *J. Phys. Chem. Solids*, 63, 1705–1715, (2001).

Truchseß, M. von, Pfeuffer-Jeschke, A., Becker, C.R., Landwehr, G. and Batke, E., “Electronic band structure of HgSe from Fourier Transform Spectroscopy”, *Phys. Rev. B*, 61, 1666, (2000).

Turusbekov, T.M. and Estrin, E.I., “Polymorphic low temperature transition in HgTe under pressure”, *Sov. Phys. Solid State*, 21 (3), 558-559, (1979).

Ullah, N., Murtaza, G., Khenata, R., Wong, K.M. and Alahmed, Z.A., “Phase transition, electronic and optical properties of mercury chalcogenides under pressure”, *Phase Transitions*, 87, 571-581, (2014).

Varshney, D., Shriya, S. and Khenata, R., “Structural phase transition and elastic properties of mercury chalcogenides”, *Mater. Chem. Phys.*, 135, 365–384, (2012).

Vinet, P., Smith, J.R., Ferrante, J. and Rose, J.H., “Temperature effects on the universal equation of state of solids”, *Phys. Rev. B*, 35, 1945, (1987).

Vočadlo, L., Brodholt, J., Alfe, D., Gillan, M.J. and Price, G.D., “Ab initio free energy calculations on the polymorphs of iron at core conditions”, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 117, 123-137, (2000).

Voorhis, T.V. and Scuseria, G.E., “A novel form for the exchange-correlation energy functional”, *J. Chem. Phys.*, 109, 400, (1998).

Vosko, S.J., Wilk, L. and Nusair, M., “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis”, *Can. J. Phys.*, 58, 1200, (1980).

Walker, R.C., Götz, A.W. (Eds.), *Electronic Structure Calculations on Graphics Processing Units: From Quantum Chemistry to Condensed Matter Physics*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, (2016).

Wallace, D.C., *Thermodynamics of Crystals*, New York: John Wiley & Sons, (1972).

Wang, J., Yip, S., Phillpot, S.R. and Wolf, D., “Crystal instabilities at finite strain”, *Phys. Rev. Lett.*, 71, 4182, (1993).

Wei, S.H. and Zunger, A., “Predicted band-gap pressure coefficients of all diamond and zinc-blende semiconductors: Chemical trends”, *Phys. Rev. B*, 60, 5404, (1999).

Wei, S.H. and Zunger, A., “Role of metal d states in II-VI semiconductors”, *Phys. Rev. B*, 37, 8958-8981, (1988).

Werner, A., Hochheimer, H.D., Strössner, K. and Jayaraman, A., “High-pressure x-ray diffraction studies on HgTe and HgS to 20 GPa”, *Phys. Rev. B*, 28, 3330, (1983).

Willardson, R.K. and Beer, A.C., *Semiconductors and Semimetals*, New York: Academic Press, 16, (1981).

Witowski, A.M. and Grynberg, M., “The two-phonon resonant effect in far-infrared reflectivity of HgSe”, *Phys. Status Solidi B*, 100, 389-399, (1980).

Witowski, A.M. and Grynberg, M., “On the resonance two phonon absorption in zero-gap semiconductors”, *Solid State Commun.*, 30, 41, (1979).

Wright, N.G., McMahon, M.I., Nelmes, R.J. and San-Miguel, A., “Crystal structure of the cinnabar phase of HgTe”, *Phys. Rev. B*, 48, 13111, (1993).

Zallen, R., “Fundamental absorption edge of trigonal HgS”, (ed: D.G. Thomas), in *II-VI Semiconducting Compounds*, New York, W.A. Benjamin Inc., 877, (1967).

8. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ismahan DÜZ

Doğum Yeri ve Tarihi : Konya, 21/06/1982

Lisans Üniversite : Balıkesir Üniversitesi

Y. Lisans Üniversite : Selçuk Üniversitesi

Elektronik posta : ismahanduz4210@gmail.com

İletişim Adresi : Değirmenönü Mah. 1545 Sok. Vural Apt.
No:10/4 Merkezefendi/DENİZLİ

Yayın Listesi :

- Düz, I., Ozdemir Kart, S., Erdem, I., Kuzucu, V., “DFT study on phase transition behavior and mechanical properties of HgSe polymorphs under high pressure”, Current Applied Physics, DOI: 10.1016/j.cap.2018.01.013, (2018).
- Düz, I., Erdem, I., Ozdemir Kart, S., Kuzucu, V., “First principles investigations of HgX (X=S, Se and Te)”, Archives of Materials Science and Engineering, 79/1 5-11, (2016).
- Duz, I., Guner, S. B., Erdem, O., Demir, I., Kapucu, V., Çelik, Ş., Ozturk, K., Hossain, S., Gencer, A., Yanmaz, E., “Comparison of Levitation Forces of Bulk MgB₂ Superconductors Produced by Nano Boron and Carbon-Doped Nano Boron”, J. Supercond. Nov. Magn., 27:2241-2247, (2014).

Konferans listesi :

- Ismahan Duz, Isa Erdem, Sevgi Ozdemir Kart, Veysel Kuzucu, “Investigation of Structural and Mechanical Properties of HgX (X = S, Se, Te)

Chalcogenide Materials in the Zincblende Phase by Density Functional Theory”, 16th International Materials Symposium (IMSP’2016), 12-14 October 2016, Pamukkale University, Denizli-TURKEY.

- Murat Turan, Hasan Hüseyin Kart, Ismahan Düz, Ramazan Mammadov, “Theoretical Investigations of Structural, NMR and FT-IR Spectra for Some Derivatives of Monoterpenes”, Symposium on EuroAsian Biodiversity (SEAB 2016), 23-27 May 2016, Antalya, TURKEY.
- Ismahan Duz, Isa Erdem, Sevgi Ozdemir Kart, Veysel Kuzucu, “Ab-initio Studies of Structural and Mechanical Properties of HgSe Chalcogenide Materials”, 9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union-BPU9, 24-27 August 2015, İstanbul University, İstanbul / TURKEY.
- Ismahan Duz, Isa Erdem, Sevgi Ozdemir Kart, Veysel Kuzucu, "HgTe Kalkojenit Malzemesinin NaCl Yapısının Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi", ADIM Fizik Günleri IV, Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fak., Fizik Böl., 28-29 Mayıs 2015, Kütahya/TÜRKİYE.
- Ismahan Düz, Sevgi Özdemir Kart, "HgTe Kalkojenit Malzemesinin Zincblende ve Cinnabar Fazlarının Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile Yapısal ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi", Yoğun Madde Fiziği-İzmir Toplantısı, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 17 Nisan 2015, İzmir/TÜRKİYE.
- Veysel Kuzucu, Gözde Sarıyıldız, Süleyman Şükrü Çelik, A. Belkıs Karcı, Ismahan Düz, “Y_{0.2}Ho_{0.8}Ba₂Cu₃O_{7-δ} Yüksek Sıcaklık Süperiletken Sistemine Sıcaklık Gradyentinin ve Çeşitli Oranlarda Ce Katkısının Etkisi”, 14th International Materials Symposium (IMSP’2012), 10-12 October 2012, Pamukkale University, Denizli, TURKEY.
- Ismahan Düz, Mücahit Yılmaz, Zafer Mutlu, Y. Gül Gücüman, Oğuz Doğan, “Pressure Effect of Y_{0.5}Lu_{0.5}Ba₂Cu_{3-x}Ag_xO_{7-δ}”, Turkish Physical Society 25th International Physical Congress, 25-29 August 2008, Bodrum/TÜRKİYE.