

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Merve ÖZCAN

**BAZI B_{12} -TABANLI BİLEŞİKLERİN ELEKTRONİK,
MEKANİK, DİNAMİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN BASINÇ
ALTINDA İNCELENMESİ: AB İNİTİO HESABI**

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA-2022

ÖZ

DOKTORA TEZİ

BAZI B₁₂-TABANLI BİLEŞİKLERİN ELEKTRONİK, MEKANİK, DİNAMİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN BASINÇ ALTINDA İNCELENMESİ: AB İNİTİO HESABI

Merve ÖZCAN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Süleyman ÇABUK
Yıl: 2022, Sayfa: 251
Jüri : Prof. Dr. Süleyman ÇABUK
: Prof. Dr. Cebail GÜMÜŞ
: Prof. Dr. Ramazan BİLGİN
: Prof. Dr. Mustafa GÜNEŞ
: Doç. Dr. Tahsin ÖZER

Bazı B₁₂-tabanlı bor zengini rombohedral yapıdaki katı bileşiklerin (α -B₁₂, B₁₂O₂, B₁₂P₂, B₁₂As₂, B₁₂C₃, B₁₃C₂ ve B₁₃N₂) P= 0-350 GPa basınç altında yapısal, elektronik, Born etkin yük, elastik, termodinamik, titreşim ve optik özellikleri yoğunluk fonksiyonu teorisi kapsamında ab initio yöntemiyle hesaplanmıştır. Tüm bileşiklerin örgü parametreleri artan basınçla azama eğilimi göstermiştir. Bor atomları ve arayer atomları arasında hesaplanan bağ uzunlukları basınç altında azalmıştır. $q \rightarrow 0$ limitinde dinamik matrise analitik olmayan katkı ile belirlenen Born etkin yük tensörleri ve optik dielektrik sabitleri hesaplanmıştır. Elektronik özellikler GGA-PW91 ve kuazi-parçacık GW-GGA-PE olmak üzere iki farklı fonksiyonelle hesaplanmıştır. α -B₁₂, B₁₂P₂, B₁₂As₂ ve B₁₂C₃ bileşiklerinin yasak bant aralığı basınçla azalırken, B₁₂O₂ bileşiğin bant aralığı basınçla artmaktadır. B₁₃N₂ ve B₁₃C₂ metalik özellik sergilerken, diğer bileşikler yarıiletken özellik göstermiştir. Tüm bileşiklerin elastik sabitleri basınç altında artış eğilimi göstermektedir. Elastik sabitler, ortam basıncında mekanik kararlılık şartını sağlamaktadırlar. Bileşiklerin hacim, kayma ve Young modülü, ses hızı, Poisson oranı, Kristal anizotropi, Vickers sertliği ve Debye sıcaklıkları elastik sabitler yardımıyla elde edilmiştir. Bileşiklerin fonon dispersiyon eğrileri ve fonon durum yoğunluğu direkt yöntem kullanılarak hesaplanmıştır. Bileşiklerin entropi, ısı kapasitesi, serbest enerji ve iç enerjinin sıcaklıkla değişimi elde edilmiştir. Optik hesaplamalar üç farklı yöntemle hesaplanmıştır: IPA, BSE ve mBSE. Soğurma katsayısı, enerji kayıp fonksiyonu, kırılma indisi, sönüm katsayısı, optik iletkenlik ve yansıtma gibi optik sabitler dielektrik fonksiyonunun sanal ve reel kısmından elde edilmiştir. Hesaplanan bütün fiziksel nicelikler mevcut deneysel ve teorik değerlerle karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bor Zengini Bileşikler, Bağ Uzunluğu, Elektronik Yapı, Elastik Sabitler, Born Etkin Yükler, Fonon, Termodinamik Özellikler, Optik Sabitler

ABSTRACT

PhD THESIS

INVESTIGATION OF ELECTRONIC, MECHANICAL, DYNAMIC AND OPTICAL PROPERTIES OF SOME B₁₂-BASED COMPOUNDS UNDER PRESSURE: AB INITIO CALCULATION

Merve ÖZCAN

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF PHYSICS

Supervisor : Prof. Dr. Süleyman ÇABUK
Year : 2022 Page: 251
Jury : Prof. Dr. Süleyman ÇABUK
: Prof. Dr. Cebirail GÜMÜŞ
: Prof. Dr. Ramazan BİLGİN
: Prof. Dr. Mustafa GÜNEŞ
: Assoc. Prof. Dr. Tahsin ÖZER

The structural, electronic, elastic, Born effective charges, vibration and optical properties of some B₁₂-based boron-rich rhombohedral solid compounds (α -B₁₂, B₁₂O₂, B₁₂P₂, B₁₂As₂, B₁₂C₃, B₁₃C₂ and B₁₃N₂) under pressure (P=0-350 GPa) were investigated by ab initio method within density functional theory. The lattice parameters of all compounds tended to decrease with increasing pressure. The calculated bond lengths between boron atoms and interstitial atoms decreased under pressure. Born effective charge tensors and optical dielectric constants determined by non-analytical contribution to the dynamic matrix in the $q \rightarrow 0$ limit were calculated. Electronic properties were calculated with two different functionals, GGA-PW91 and quasi-particle GW-GGA-PE. While the forbidden band gap of α -B₁₂, B₁₂P₂, B₁₂As₂ and B₁₂C₃ compounds decreases with pressure, the band gap of B₁₂O₂ compounds increases with pressure. While B₁₃N₂ and B₁₃C₂ exhibited metallic properties, other compounds showed semiconductor properties. The elastic constants of all compounds tend to increase under pressure. Elastic constants provide the mechanical stability condition at ambient pressure. Bulk, shear and Young's modulus, sound velocity, Poisson's ratio, crystal anisotropy, Vickers hardness and Debye temperatures of the compounds were derived with the help of elastic constants. The phonon dispersion curves and density of phonon states of the compounds were calculated using the direct method. The variation of entropy, heat capacity, free energy and internal energy with temperature of the compounds were obtained. Optical calculations were calculated with three different methods: IPA, BSE and mBSE. Optical constants such as absorption coefficient, energy loss function, refractive index, extinction coefficient, optical conductivity and reflectivity are obtained from the imaginary and real part of the dielectric function. All calculated physical quantities were compared with available experimental and theoretical values.

Key Words: Boron-Rich Compounds, Bond Length, Electronic Structure, Elastic Constants, Born Effective Charges, Phonon, Thermodynamic Properties, Optical Constants

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Rombohedral yapıdaki elemental bor (α -B₁₂) ve bazı B₁₂ tabanlı borca zengin bileşikler, geniş potansiyel uygulamalara sahip sert malzemeler olarak karakterize edilir. Her ikisi de şaşırtıcı fiziksel özelliklere sahip olmasına rağmen, bor bakımından zengin bileşikler, daha geniş potansiyel uygulamalara sahip oldukları ve üretimleri daha kolay oldukları için çok daha fazla araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Bununla birlikte, tek kristal borca zengin bileşikler nadiren deneysel olarak sentezlenmiştir. İdeal tek kristal fazlar yerine, deneysel çalışma numuneleri genellikle polikristal veya amorf fazlardır. Özellikle B₁₂ tabanlı borca zengin bileşiklerin kristal yapıların aşırı karmaşıklığı göz önüne alındığında, bor olmayan elementlerin rolünü belirlemek bazen çok zordur.

Bu tez, yoğunluk fonksiyonel teorisinin kullanıldığı, rombohedral yapıdaki α -B₁₂, B₁₂O₂, B₁₂P₂, B₁₂As₂, B₁₂C₃, B₁₃C₂ ve B₁₃N₂ katı bileşikler üzerine teorik bir çalışmadır. Tüm hesaplamalar, Kohn-Sham denklemlerini PAW yöntemini kullanarak çözen yoğunluk fonksiyonel teorisi kapsamında ab initio yöntemi VASP kodu kullanılarak yapılmıştır. Fonon hesaplamalarında VASP koduna ek olarak PHONON kodu kullanılmıştır. α -B₁₂ ve bazı B₁₂ tabanlı borca zengin bileşiklerin 0-350 GPa basınç aralığında yapısal, elektronik, optik, mekanik, dinamik ve termodinamik özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Hesaplamalarda Perdew-Wang (PW91) fonksiyoneli ve Perdew-Burke-Ernzerhof (PE) fonksiyoneli olmak üzere iki farklı GGA yaklaşımı kullanılarak yapılmıştır. Hesaplama işleminde ilk olarak bileşiklerinin için kullanılacak olan psödo-potansiyellerin kesilim kinetik enerjileri ve Monkhorst-Pack metoduyla üretilen k -noktalarının sayıları belirlenmiştir.

α -B₁₂, B₁₂O₂, B₁₂P₂, B₁₂As₂, B₁₂C₃, B₁₃C₂ ve B₁₃N₂ rombohedral yapıda bileşiklerin P=0-350 GPa basınç aralığında geometrik optimizasyonu yapılarak, bileşiklerin örgü parametreleri, rombahedral açıları ve atomik konumları

belirlenmiştir. Örgü parametrelerinin değerleri artan basınç azalma eğilimi göstermekte olup, rombohedral açı ise basınçla birlikte genel olarak artma eğilimindedir. 0-350 GPa aralığında basınçla bileşiklerin örgü parametrelerinin değişim mertebesi $B_{12}P_2 > B_{12}As_2 > B_{13}C_2 > B_{12}C_3 > B_{13}N_2 > B_{12}O_2 > \alpha-B_{12}$ şeklindedir. B_{12} tabanlı bileşiklerin rombohedral açılarında basıncın sebep olduğu artış, esas olarak bileşiklerdeki bağ uzunluğunun azalmasıyla ilgilidir. İncelenen yapıların birim hücre hacimlerinin bir fonksiyonu olarak toplam enerji ve hacim hesaplanmıştır. Hesaplanan toplam enerji-hacim değerleri Murnaghan durum denklemiyle (EOS) fit edilmiş ve denge durumundaki toplam enerji (E_0), hacim modülü (B_0) ve hacim modülünün türevi (B_0') elde edilmiştir. Tüm bileşiklerin P=0 - 350 GPa aralığında bağ uzunlukları belirlenmiştir. Genel olarak bileşiklerin bağ uzunluklarının basınca bağlı olarak azaldığı gözlenmiştir.

B_{12} tabanlı bileşiklerin elektronik yapıları ve durum yoğunlukları 0-350 GPa arasında GGA-PW91 fonksiyoneli kullanılarak hesaplanmıştır. Klasik DFT hesaplamalarının, genel olarak malzemelerin yasak enerji aralığını deneysel değerlerden küçük hesaplaması göz önünde bulundurularak, malzemelerin elektronik özelliği doğal ortam basıncında WANNIER90 fonksiyonu yardımıyla kuazi-parçacık GW (G : Green fonksiyonu, W : perdelenmiş Coulomb potansiyeli) yaklaşımı kullanarak GGA-PE fonksiyoneliyle hesaplanmıştır. Doğal ortam basıncında elektronik bant yapısı hesaplamaları $\alpha-B_{12}$, $B_{12}P_2$ ve $B_{12}C_3$ dolaylı, $B_{12}O_2$ ve $B_{12}As_2$ direk bant aralığına sahip olduğunu göstermiştir. $\alpha-B_{12}$ bileşiği, 125 GPa basınç değerinde metalik özellik sergilemektedir. $B_{12}O_2$, $B_{12}P_2$, $B_{12}As_2$ ve $B_{12}C_3$ bileşikleri 0-350 GPa arasında yarıiletken özellik gösterirken, $B_{13}C_2$ ve $B_{13}N_2$ bileşikleri ilgili basınç aralığında metalik özelliğe sahiptirler. İncelenen tüm bileşiklerin toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafiklerinde özellikle valans bandında B-B ve B-X (X=As, C, O, P, N) hibritleşmelerin olduğu görülmüş ve atomlar arasındaki bağın kovalent olduğu tespit edilmiştir.

Malzemelerin mekanik özellikleri elastik sabitlerden belirlenebilir. Elastik sabitlerin hesaplanmasında 'zor-zorlama' yöntemi kullanılmıştır. Tüm bileşiklerin

elastik sabitleri 0–350 GPa aralığında belirlenmiştir. Genel olarak bileşiklerin elastik sabitleri artan basınç altında artma eğilimi göstermiştir. Tüm bileşikler ortam basıncında mekanik kararlılık kriterlerini sağlamıştır. $B_{12}C_3$, $B_{13}C_2$ ve $B_{13}N_2$ bileşikleri ise belirli basınç değerleri altında mekanik kararlılık şartını sağlamamışlardır. Bileşiklerin hesaplanan elastik sabitlerinden yararlanılarak hacim, kayma ve Young modülü, Poisson oranı, ses hızı, kristal anizotropisi, sertlik ve Debye sıcaklıkları basınç altında belirlenmiştir. Hesaplanan Debye sıcaklığının değerleri yaklaşık tüm bileşikler için 1075 K üstünde olup, söz konusu durum malzemelerin oldukça sert olduğunu göstermektedir.

$q \rightarrow 0$ limitinde dinamik matrise analitik olmayan katkı ile belirlenen atomların yer değiştirmesi sonucu elektriksel kutulanmadaki değişimi ifade eden Born etkin yük tensörleri ve optik dielektrik sabitler tüm bileşikler için hesaplanmıştır. As, B, C, O, P ve N atomlarının Born etkin yük tensörlerinin bazı yönlerde ve diyagonal elemanlar yönünde atomların bileşiklerde sahip olduğu yük değerinden oldukça farklı değerler aldığı görülmüştür. Bu durum, bu bileşiklerin anizotropik olduklarının bir göstergesidir. Bileşiklerin dinamik kararlılığını hesaplamak için fonon dağılım eğrileri ve fonon durum yoğunlukları incelenmiştir. $B_{13}N_2$ için hem 0 GPa’da hem de 350 GPa’da, diğer bileşikler için ise sadece hesaplanan 350 GPa’da fonon dağılım eğrilerinde yumuşak (soft) kipler gözlenmiştir. İlgili basınç değerlerinde bileşiklerin dinamik olarak kararsız olduğu tespit edilmiştir.

Bileşiklerin örgü titreşimlerinin iç enerjisi, ısı kapasitesi, serbest enerji ve entropisi 0 GPa’da 0-1000 K aralığında sıcaklık bağımlılığı incelenmiştir. Bileşiklerin toplam iç enerjisi ve entropisi yaklaşık 200 K’den sonra artan sıcaklıkla birlikte lineer bir artış göstermiştir. Isı kapasitesi düşük sıcaklıklarda $\sim T^3$ yasanına uyarken, yüksek sıcaklıklarda klasik Dulong-Petit limitine ulaşır. Serbest enerji değişimi incelediğinde ise iç enerjinin aksine sıcaklık arttıkça tüm bileşikler için serbest enerji azalmıştır.

α -B₁₂ ve bazı B₁₂ tabanlı borca zengin bileşikler için optik özellikler IPA, BSE ve mBSE olmak üzere üç farklı yöntemle hesaplanmıştır. Dielektrik fonksiyonunun gerçel (ϵ_1) ve sanal (ϵ_2) kısımları kullanılarak bileşiklerin kırılma indisi $n(\omega)$, soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$, sönüm katsayısı $k(\omega)$, optik iletkenlik $\sigma(\omega)$, yansıtma katsayısı $R(\omega)$ ve enerji kayıp fonksiyonu $L(\omega)$ gibi optik özellikler incelenmiştir. Hesaplanan bütün fiziksel büyüklükler literatürdeki mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır.



TEŞEKKÜR

Öncelikle Doktora öğrenimim süresince her daim bilgi birikimi ile yoluma ışık tutan değerli hocam sayın Prof. Dr. Süleyman ÇABUK'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Doktora tez jürisindeki jüri üyeleri sayın Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ'e, Prof. Dr. Mustafa GÜNEŞ'e, Prof. Dr. Ramazan BİLGİN'e, ve Doç. Dr. Tahsin ÖZER'e değerli katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Doktora öğrenimim boyunca her zaman desteklerini hissettiğim sayın Prof. Dr. Tunç TÜKEN'e ve Prof. Dr. Ali KOKANGÜL'e teşekkür ederim.

Zorlu öğrenim sürecini birlikte başardığım, her an desteğini ve dostluğunu hissettiğim Dr. Fehime Hayal GEÇİT'e teşekkür ederim.

Yoğun çalışma sürecimde desteklerini esirgemeyen ve daima yanımda olan aileme sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Doktora Tez çalışmamı Bilimsel Araştırma Projesi (BAP) kapsamında destekleyen Çukurova Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XVI
SEMBOL VE KISALTMALAR	XXIV
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	7
2.1. İkozahedral Yapı.....	9
2.2. α -B ₁₂ Yapısı ve Özellikleri	12
2.3. B ₁₂ O ₂ Yapısı ve Özellikleri	15
2.4. B ₁₂ P ₂ Yapısı ve Özellikleri.....	18
2.5. B ₁₂ As ₂ Yapısı ve Özellikleri	21
2.6. B ₁₂ C ₃ Yapısı ve Özellikleri	23
2.7. B ₁₃ C ₂ Yapısı ve Özellikleri	27
2.8. B ₁₃ N ₂ Yapısı ve Özellikleri.....	30
3. MATERYAL VE METHOD	33
3.1. Giriş	33
3.2. Çok Cisim Problemi.....	34
3.3. Bağımsız Parçacık Modeli	36
3.4. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	37
3.5. Hartree-Fock Metodu.....	38
3.6. Slater Determinantı	40
3.7. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)	41
3.7.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)	44

3.7.2. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımları (GGA)	45
3.8. Projeksiyon Dalga (PAW) Metodu	46
3.9. Green Fonksiyon Metodu	46
3.10. Kesilim Enerjisi	47
3.11. Bethe-Salpeter (BSE) Yaklaşımı	48
3.12. Bağımsız Parçacık Yaklaşımı (IPA)	49
3.13. Enerji Bantları	50
3.14. Enerji Bant Hesabı	52
3.15. Optik Özellikler	53
3.15.1. Kramers-Kronig Bağlılıkları	53
3.16. Mekanik Özellikler	54
3.17. Elastik Sabitler	57
3.18. Özel Laue Sınıfları	60
3.18.1. Rombohedral Sınıflar	61
3.19. Elastisite Teorisi	62
3.20. Hacim Modülü	63
3.21. Young Modülü	65
3.22. Vickers Sertliği	68
3.23. Anizotropi ve Debye Sıcaklığı	69
3.24. Kayma Modülü	71
3.25. Hill Yaklaşımı	74
3.26. Poisson Oranı	75
3.27. Murnaghan Durum Denklemi	77
3.28. Born Etkin Yükler	78
3.29. Fonon Dispersiyon Eğrileri	80
3.30. Durum Yoğunluğu	83
3.31. Termodinamik Özellikler	84
3.31.1. Entropi	84
3.31.2. Isı Kapasitesi	86

3.31.3. İç Enerji	87
3.31.4. Serbest Enerji.....	88
3.32. PHONON Programı	89
3.33. VASP Programı	90
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	93
4.1. Hesaplama Metodu	93
4.2. B ₁₂ Tabanlı Bileşiklerin Örgü Parametreleri	94
4.3. B ₁₂ Tabanlı Bileşiklerin Bağ Uzunlukları	103
4.4. B ₁₂ Tabanlı Bileşiklerin Born Efektif Yükleri ve Dielektrik Tensör	108
4.5. B ₁₂ Tabanlı Bileşiklerin Elektronik Özellikleri	114
4.5.1. Elektronik Bant Yapısı.....	114
4.5.2. Elektronik Durum Yoğunluğu	127
4.6. B ₁₂ Tabanlı Bileşiklerin Elastik Sabitleri	134
4.6.1. B ₁₂ Tabanlı Bileşiklerin Mekanik Özellikleri.....	143
4.7. B ₁₂ Tabanlı Bileşiklerin Dinamik Özellikleri	156
4.7.1. Fonon Bant Yapısı	166
4.7.2. Fonon Durum Yoğunluğu.....	175
4.8. B ₁₂ Tabanlı Bileşiklerin Termodinamik Özellikleri.....	181
4.9. B ₁₂ Tabanlı Bileşiklerin Optik Özellikleri	187
4.9.1. Kompleks Dielektrik Fonksiyonu	187
4.9.2. Kırılma İndisi.....	194
4.9.3. Soğurma Katsayısı	199
4.9.4. Sönüm Katsayısı	203
4.9.5. Optik İletkenlik.....	207
4.9.6. Yansıtma Katsayısı	212
4.9.7. Enerji Kayıp Fonksiyonu	216
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	223
KAYNAKLAR	229
ÖZGEÇMİŞ	251



ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 3.1. Laue grup ve bağımsız ikinci dereceden elastik sabitler.....	60
Çizelge 3.2. Malzeme sınıflarının yaklaşık poisson oranları	77
Çizelge 4.1. Kesilim enerji (ENCUT) değerleri.....	95
Çizelge 4.2. Rombohedral α -B ₁₂ kristali örgü parametreleri (P=0 GPa).....	96
Çizelge 4.3. Rombohedral B ₁₂ O ₂ kristali örgü parametreleri (P=0 GPa)	97
Çizelge 4.4. Rombohedral B ₁₂ P ₂ kristali örgü parametreleri (P=0 GPa).....	97
Çizelge 4.5. Rombohedral B ₁₂ As ₂ kristali örgü parametreleri (P=0 GPa).....	97
Çizelge 4.6. Rombohedral B ₁₂ C ₃ kristali örgü parametreleri (P=0 GPa).....	98
Çizelge 4.7. Rombohedral B ₁₃ C ₂ kristali örgü parametreleri (P=0 GPa)	98
Çizelge 4.8. Rombohedral B ₁₃ N ₂ kristali örgü parametreleri (P=0 GPa)	98
Çizelge 4.9. B ₁₂ tabanlı bileşiklerin atomik konumları	99
Çizelge 4.10. Hesaplanan birim hücre hacmi (V ₀), toplam enerji (E ₀), Bulk modülü (B ₀) ve Bulk modülü türevi (B ₀ ') (P=0 GPa)	102
Çizelge 4.11. B ₁₂ tabanlı kristallerin P=0 GPa'daki bağ uzunlukları (Å). Çizelgedeki bağ uzunluğundaki x alt indis, O, P, As, C, N atomlarını temsil etmektedir.	105
Çizelge 4.12. Rombohedral yapıda α -B ₁₂ 'nin Born efektif yük tensörü (P=0 GPa)	110
Çizelge 4.13. Rombohedral yapıda B ₁₂ O ₂ 'nin Born efektif yük tensörü (P=0 GPa)	110
Çizelge 4.14. Rombohedral yapıda B ₁₂ P ₂ 'nin Born efektif yük tensörü (P=0 GPa)	111
Çizelge 4.15. Rombohedral yapıda B ₁₂ As ₂ 'nin Born efektif yük tensörü (P=0 GPa)	111
Çizelge 4.16. Rombohedral yapıda B ₁₂ C ₃ 'ün Born efektif yük tensörü (P=0 GPa)	112

Çizelge 4.17. Rombohedral yapıda $B_{13}C_2$ 'nin Born efektif yük tensörü (P=0 GPa)	113
Çizelge 4.18. Rombohedral yapıda $B_{13}N_2$ 'nin Born efektif yük tensörü (P=0 GPa)	113
Çizelge 4.19. B_{12} tabanlı bileşiklerin P=0 GPa'daki optik dielektrik sabitleri (ϵ^∞)	114
Çizelge 4.20. B_{12} tabanlı bileşiklerin ortam basıncında elektronik yasak enerji bant aralıkları (E_g /eV)	116
Çizelge 4.21. Rombohedral α - B_{12} için hesaplanan elastik sabitler (GPa)	136
Çizelge 4.22. Rombohedral $B_{12}O_2$ için hesaplanan elastik sabitler (GPa)	137
Çizelge 4.23. Rombohedral $B_{12}P_2$ için hesaplanan elastik sabitler (GPa)	138
Çizelge 4.24. Rombohedral $B_{12}As_2$ için hesaplanan elastik sabitler (GPa)	139
Çizelge 4.25. Rombohedral $B_{12}C_3$ için hesaplanan elastik sabitler (GPa)	140
Çizelge 4.26. Rombohedral $B_{13}C_2$ için hesaplanan elastik sabitler (GPa)	141
Çizelge 4.27. Rombohedral $B_{13}N_2$ için hesaplanan elastik sabitler (GPa)	142
Çizelge 4.28. α - B_{12} için hacim, kayma modülü ve young modülü (GPa)	144
Çizelge 4.29. $B_{12}O_2$ için hacim, kayma ve young modülü (GPa)	145
Çizelge 4.30. $B_{12}P_2$ için hacim, kayma ve young modülü (GPa)	146
Çizelge 4.31. $B_{12}As_2$ için hacim, kayma ve young modülü (GPa)	147
Çizelge 4.32. $B_{12}C_3$ için hacim, kayma ve young modülü (GPa)	148
Çizelge 4.33. $B_{13}C_2$ için hacim, kayma ve Young modülü (GPa)	149
Çizelge 4.34. $B_{13}N_2$ için hacim, kayma ve Young modülü (GPa)	150
Çizelge 4.35. Hesaplanan yoğunluk ρ (kg/m^3), Debye sıcaklığı θ (K), boyuna v_l (m/s), enine v_t (m/s) ve ortalama ses hızı v_m (m/s) (P=0 GPa)	152
Çizelge 4.36. Hesaplanan Poisson oranları (ν) ve anizotropi faktörü (P=0 GPa)	154
Çizelge 4.37. α - B_{12} bileşiğinin P=0 GPa (P=125 GPa) $k = 0$ 'da Γ noktasında hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz)	160

Çizelge 4.38. $B_{12}O_2$ bileşiğinin $P=0$ GPa ($P=350$ GPa) $k = 0$ 'da Γ noktasında hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz)	161
Çizelge 4.39. $B_{12}P_2$ bileşiğinin $P=0$ GPa ($P=350$ GPa) $k = 0$ 'da Γ noktasında hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz)	162
Çizelge 4.40. $B_{12}As_2$ bileşiğinin $P=0$ GPa ($P=350$ GPa) $k = 0$ 'da Γ noktasında hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz).....	163
Çizelge 4.41. $B_{12}C_3$ bileşiğinin $P=0$ GPa ($P=350$ GPa) $k = 0$ 'da Γ noktasında hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz)	164
Çizelge 4.42. $B_{13}C_2$ bileşiğinin $P=0$ GPa ($P=350$ GPa) $k = 0$ 'da Γ noktasında hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz)	165
Çizelge 4.43. $B_{13}N_2$ bileşiğinin $P=0$ GPa ($P=350$ GPa) $k = 0$ 'da Γ noktasında hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz)	166



ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 2.1.	İkozahedron (sol) ve kübo-oktahedron (sağ) geometrik formları.....	10
Şekil 2.2.	α -B ₁₂ Yapısı	14
Şekil 2.3.	B ₁₂ O ₂ yapısının şematik gösterimi ve ikozahedral atomlarının numaralandırılması	16
Şekil 2.4.	a) B ₁₂ P ₂ rombohedral birim hücre b) 2 fosfor atomu ile birlikte B ₁₂ ikozahedral yapısı	20
Şekil 2.5.	2 As atomlu B ₁₂ ikozahedrası	22
Şekil 2.6.	a) İkosahedral birim hücresi; ikozahedral polar (kırmızı, 1-6 numaralar), ikozahedral ekvatorial (mavi, 7-12 numaralar) ve zincir (siyah, j ve k) b) Zincir atomlarının bağlantısı c) genişlemiş yapıda ikozahedral atomları.	27
Şekil 2.7.	B ₁₃ C ₂ rombohedral yapısı	28
Şekil 3.1.	Bant aralıklarına göre iletkenler, yarıiletken ve yalıtkanlar	51
Şekil 3.2.	Zor Bileşenleri.....	56
Şekil 3.3.	Zor-Zorlama ilişkisinin matris gösterimi	57
Şekil 3.4.	Rombohedral (I) sınıfının	61
Şekil 3.5.	Rombohedral (II) matris gösterimi.....	62
Şekil 3.6.	Tesir alanı (A), uygulanan kuvvet (F), ilk hacim (V0) ve hacim değişim.	64
Şekil 3. 7.	a) Germe kuvveti ve b) Sıkışma kuvveti	66
Şekil 3.8.	Atomlar arasındaki teorik kayma mukavemeti.....	72
Şekil 3.9.	Belirli noktadaki genel zor durumu	72
Şekil 3.10.	Poisson Oranı	75
Şekil 3.11.	İki atomlu lineer örgü için dispersiyon ilişkisi	83
Şekil 4.1.	Optimize edilmiş bileşiklerin birim hücreleri.....	96
Şekil 4.2.	B ₁₂ tabanlı bileşiklerin örgü sabitlerinin ve rombohedral açılarının basınçla değişimi	101

Şekil 4.3.	B_{12} tabanlı bileşilerin E-V grafikleri	103
Şekil 4.4.	B_{12} tabanlı bileşiklerin ikozahedronda ve zincirdeki bazı bağlar	104
Şekil 4.5.	B_{12} tabanlı bileşiklerin bağ uzunluklarının basınçla değişimi	106
Şekil 4.6.	α - B_{12} bileşiğinin elektronik bant yapısı (P=0 GPa)	117
Şekil 4.7.	$B_{12}O_2$ bileşiğinin elektronik bant yapısı (P=0 GPa)	118
Şekil 4.8.	$B_{12}P_2$ bileşiğinin elektronik bant yapısı (P=0 GPa)	119
Şekil 4.9.	$B_{12}As_2$ bileşiğinin elektronik bant yapısı (P=0 GPa)	120
Şekil 4.10.	$B_{12}C_3$ bileşiğinin elektronik bant yapısı (P=0 GPa)	121
Şekil 4.11.	$B_{13}C_2$ bileşiğinin elektronik bant yapısı (P=0 GPa)	122
Şekil 4.12.	$B_{13}N_2$ bileşiğinin elektronik bant yapısı (P=0 GPa)	123
Şekil 4.13.	B_{12} tabanlı bileşiklerin elektronik yasak enerji bant aralıklarının (E_g) basınçla değişimi	124
Şekil 4.14.	α - B_{12} bileşiğinin durum yoğunlukları (P=0 GPa)	128
Şekil 4.15.	$B_{12}O_2$ bileşiğinin durum yoğunlukları (P=0 GPa)	129
Şekil 4.16.	$B_{12}P_2$ bileşiğinin durum yoğunlukları (P=0 GPa)	130
Şekil 4.17.	$B_{12}As_2$ bileşiğinin durum yoğunlukları (P=0 GPa)	131
Şekil 4.18.	$B_{12}C_3$ bileşiğinin durum yoğunlukları (P=0 GPa)	132
Şekil 4.19.	$B_{13}C_2$ bileşiğinin durum yoğunlukları (P=0 GPa)	133
Şekil 4.20.	$B_{13}N_2$ bileşiğinin durum yoğunlukları (P=0 GPa)	134
Şekil 4.21.	Rombohedral α - B_{12} bileşiğinin elastik sabitlerinin basınçla değişimi	136
Şekil 4.22.	Rombohedral $B_{12}O_2$ bileşiğinin elastik sabitlerinin basınçla değişimi	137
Şekil 4.23.	Rombohedral $B_{12}P_2$ bileşiğinin elastik sabitlerinin basınçla değişimi	138
Şekil 4.24.	Rombohedral $B_{12}As_2$ bileşiğinin elastik sabitlerinin basınçla değişimi	139
Şekil 4.25.	Rombohedral $B_{12}C_3$ bileşiğinin elastik sabitlerinin basınçla değişimi	140

Şekil 4.26. Rombohedral $B_{13}C_2$ bileşiğinin elastik sabitlerinin basınçla değişimi	141
Şekil 4.27. Rombohedral $B_{13}N_2$ bileşiğinin elastik sabitlerinin basınçla değişimi	142
Şekil 4.28. B_{12} tabanlı bileşiklerin Hv değerinin basınçla değişimi	151
Şekil 4.29. B_{12} tabanlı bileşiklerin debye sıcaklığı θ K ve ortalama ses hızı vm (m/s) değerinin basınçla değişimi	153
Şekil 4.30. B_{12} tabanlı bileşiklerin Poisson oranları (ν) ve anizotropi faktörlerinin basınçla değişimi	155
Şekil 4.31. α - B_{12} bileşiğinin fonon dispersiyon eğrisi (P=0 GPa ve P=125 GPa).....	169
Şekil 4.32. $B_{12}O_2$ bileşiğinin fonon dispersiyon eğrisi (P=0 GPa ve P=350 GPa).....	170
Şekil 4.33. $B_{12}P_2$ bileşiğinin fonon dispersiyon eğrisi (P=0 GPa ve P=350 GPa).....	171
Şekil 4.34. $B_{12}As_2$ bileşiğinin fonon dispersiyon eğrisi (P=0 GPa ve P=350 GPa).....	172
Şekil 4.35. $B_{12}C_3$ bileşiğinin fonon dispersiyon eğrisi (P=0 GPa ve P=350 GPa).....	173
Şekil 4.36. $B_{13}C_2$ bileşiğinin fonon dispersiyon eğrisi (P=0 GPa ve P=350 GPa).....	174
Şekil 4.37. $B_{13}N_2$ bileşiğinin fonon dispersiyon eğrisi (P=0 GPa ve P=350 GPa).....	175
Şekil 4.38. α - B_{12} bileşiğinin fonon durum yoğunluğu (P=0 GPa ve P=125 GPa).....	176
Şekil 4.39. $B_{12}O_2$ ve $B_{12}C_3$ bileşiklerinin fonon durum yoğunluğu.....	177
Şekil 4.40. $B_{12}As_2$ ve $B_{12}P_2$ bileşiğinin fonon durum yoğunluğu	179
Şekil 4.41. $B_{13}C_2$ ve $B_{13}N_2$ Bileşiklerinin fonon durum yoğunluğu.....	180

Şekil 4.42. α -B ₁₂ bileşiğinin entropi, ısı kapasitesi, serbest enerji ve iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi (P=0 GPa)	183
Şekil 4.43. α -B ₁₂ bileşiğinin entropi, ısı kapasitesi, serbest enerji ve iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi (P=125 GPa)	184
Şekil 4.44. B ₁₂ O ₂ bileşiğinin entropi, ısı kapasitesi, serbest enerji ve iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi (P=0 GPa)	184
Şekil 4.45. B ₁₂ P ₂ bileşiğinin entropi, ısı kapasitesi, serbest enerji ve iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi (P=0 GPa)	185
Şekil 4.46. B ₁₂ As ₂ bileşiğinin entropi, ısı kapasitesi, serbest enerji ve iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi (P=0 GPa)	185
Şekil 4.47. B ₁₂ C ₃ bileşiğinin entropi, ısı kapasitesi, serbest enerji ve iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi (P=0 GPa)	186
Şekil 4.48. B ₁₃ C ₂ bileşiğinin entropi, ısı kapasitesi, serbest enerji ve iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi (P=0 GPa)	186
Şekil 4.49. α -B ₁₂ bileşiğinin kompleks dielektrik fonksiyonları	190
Şekil 4.50. B ₁₂ O ₂ bileşiğinin kompleks dielektrik fonksiyonları	190
Şekil 4.51. B ₁₂ P ₂ bileşiğinin kompleks dielektrik fonksiyonları	191
Şekil 4.52. B ₁₂ As ₂ bileşiğinin kompleks dielektrik fonksiyonları	191
Şekil 4.53. B ₁₂ C ₃ bileşiğinin kompleks dielektrik fonksiyonları	192
Şekil 4.54. B ₁₃ C ₂ bileşiğinin kompleks dielektrik fonksiyonları	192
Şekil 4.55. B ₁₃ N ₂ bileşiğinin kompleks dielektrik fonksiyonları	193
Şekil 4.56. α -B ₁₂ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı kırılma indisi	195
Şekil 4.57. B ₁₂ O ₂ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı kırılma indisi	195
Şekil 4.58. B ₁₂ P ₂ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı kırılma indisi	196
Şekil 4.59. B ₁₂ As ₂ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı kırılma indisi	196

Şekil 4.60. $B_{12}C_3$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı kırılma indisi	197
Şekil 4.61. $B_{13}C_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı kırılma indisi	197
Şekil 4.62. $B_{13}N_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı kırılma indisi	198
Şekil 4.63. α - B_{12} bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı soğurma katsayısı	200
Şekil 4.64. $B_{12}O_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı soğurma katsayısı	200
Şekil 4.65. $B_{12}P_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı soğurma katsayısı	201
Şekil 4.66. $B_{12}As_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı soğurma katsayısı	201
Şekil 4.67. $B_{12}C_3$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı soğurma katsayısı	202
Şekil 4.68. $B_{13}C_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı soğurma katsayısı	202
Şekil 4.69. $B_{13}N_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı soğurma katsayısı	203
Şekil 4.70. α - B_{12} bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı sönüm katsayısı	204
Şekil 4.71. $B_{12}O_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı sönüm katsayısı	204
Şekil 4.72. $B_{12}P_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı sönüm katsayısı	205
Şekil 4.73. $B_{12}As_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı sönüm katsayısı	205

Şekil 4.744. $B_{12}C_3$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı sönüm katsayısı	206
Şekil 4.75. $B_{13}C_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı sönüm katsayısı	206
Şekil 4.76. $B_{13}N_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı sönüm katsayısı	207
Şekil 4.77. α - B_{12} bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı optik iletkenlik	208
Şekil 4.78. $B_{12}O_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı optik iletkenlik	209
Şekil 4.79. $B_{12}P_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı optik iletkenlik	209
Şekil 4.80. $B_{12}As_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı optik iletkenlik	210
Şekil 4.81. $B_{12}C_3$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı optik iletkenlik	210
Şekil 4.82. $B_{13}C_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı optik iletkenlik	211
Şekil 4.83. $B_{13}N_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı optik iletkenlik	211
Şekil 4.84. α - B_{12} bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı yansıtma katsayısı	213
Şekil 4.85. $B_{12}O_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı yansıtma katsayısı	213
Şekil 4.86. $B_{12}P_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı yansıtma katsayısı	214
Şekil 4.87. $B_{12}As_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı yansıtma katsayısı	214

Şekil 4.88. $B_{12}C_3$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı yansıtma katsayısı.....	215
Şekil 4.89. $B_{13}C_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı yansıtma katsayısı.....	215
Şekil 4.90. $B_{13}N_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı yansıtma katsayısı.....	216
Şekil 4.91. α - B_{12} bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için fotonun enerjisinin bir fonksiyonu olarak enerji kayıp fonksiyonu	218
Şekil 4.92. $B_{12}O_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için fotonun enerjisinin bir fonksiyonu olarak enerji kayıp fonksiyonu.....	218
Şekil 4.93. $B_{12}P_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için fotonun enerjisinin bir fonksiyonu olarak enerji kayıp fonksiyonu	219
Şekil 4.94. $B_{12}As_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için fotonun enerjisinin bir fonksiyonu olarak enerji kayıp fonksiyonu.....	219
Şekil 4.95. $B_{12}C_3$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için fotonun enerjisinin bir fonksiyonu olarak enerji kayıp fonksiyonu	220
Şekil 4.96. $B_{13}C_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için fotonun enerjisinin bir fonksiyonu olarak enerji kayıp fonksiyonu.....	220
Şekil 4.97. $B_{13}N_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için fotonun enerjisinin bir fonksiyonu olarak enerji kayıp fonksiyonu.....	221



SEMBOL VE KISALTMALAR

a	: Örgü sabiti
ABINIT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi esasında psödo-potansiyel yöntem kullanan ab initio yazılımı
Ab initio	: Temel ilkelere dayanan
A_1, A_2	: Anizotropi faktörleri
A_u	: Evrensel anizotropi faktörü
B_0	: Hacim (Bulk) modülü
B_0'	: Bulk modülünün türevi
BEC	: Born efektif yük
BSE	: Bethe-Salpeter yaklaşımı
BZ	: Brillouin bölgesi
C	: Isı kapasitesi
CASTEP	: Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı ab initio yazılımı
C_{ij}	: Elastik katsayılar
DFT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi
DFPT	: Yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi
DOS	: Durum yoğunluğu
E	: Young modülü
ENCUT	: Enerji kesme değeri
E_{XC}	: Değiş-tokuş korelasyon enerjisi
E_g	: Yasak enerji bant aralığı
G	: Kayma (shear) modülü
H_v	: Vickers sertliği
U	: İç enerji
GGA	: Genelleştirilmiş gradient yaklaşımı
GW	: Green fonksiyon

LDA	: Yerel yoğunluk yaklaşımı
LO	: Boyuna optik
LA	: Boyuna akustik
IPA	: Bağımsız parçacık yaklaşımı
IR	: Kızılötesi
k	: Dalga vektörü
mBSE	: Model-BSE
P	: Basınç
PDOS	: Parçalı durum yoğunluğu
PHONON	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi esasında psödo-potansiyel yöntem kullanan ab initio yazılımı
PAW	: İzdüşümsel birleştirilmiş dalga
PE	: Perdew-Burke-Ernzerhof fonksiyoneli
PW	: Düzlem dalga metodu
PW91	: Perdew-Wang fonksiyoneli
RM	: Raman
S	: Entropi
TA	: Enine akustik
TO	: Enine optik
U	: Serbest Enerji
VASP	: Vienna Ab Initio Simulation Package. Yoğunluk fonksiyonel teorisi esasında psödo-potansiyel yöntem kullanan ab initio yazılımı
V_0	: Birim hücre hacmi
WIEN2k	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi esasında psödo-potansiyel yöntem kullanan ab initio yazılımı
α	: Rombohedral açı
σ	: Zor
ε	: Zorlama

β	: Lineer sıkıştırılabilirlik
θ	: Debye sıcaklığı
ϑ	: Poisson oranı
ρ	: Yoğunluk
v_l	: Boyuna ses hızı
v_t	: Enine ses hızı
v_m	: Ortalama ses hızı
ϵ^∞	: Optik dielektrik sabiti
ϵ_1	: Dielektrik fonksiyonu gerçel kısmı
ϵ_2	: Dielektrik fonksiyonu sanal kısmı
$n(\omega)$	: Kırılma indisi
$\alpha(\omega)$	: Soğurma katsayısı
$k(\omega)$	: Sönüm katsayısı
$\sigma(\omega)$	: Optik iletkenlik
$R(\omega)$	: Yansıtma katsayısı
$L(\omega)$	: Enerji kayıp fonksiyonu
ΔE_g	: Kayma miktarı



1. GİRİŞ

Bir malzemenin yapısı onun fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler. Bununla birlikte, özellikle nano malzeme, amorf malzeme, katı malzeme veya karmaşık bileşik için malzemenin yapısını, doğası ve sentezlenmesi, ölçüm ve uygulama yöntemlerinden kaynaklanan zorluklar nedeniyle belirlemek çok zordur. Örneğin, elektron eksikliğine sahip bir malzeme olan elemental bor (α -B₁₂) kristali genellikle yüksek sıcaklık (1000 °C üzerinde) ve yüksek basınç 1,23 ($\geq$ GPa) altında sentezlenir. Malzemeler bu gibi aşırı koşullar altında sentezlenirken safsızlıklar (farklı atomlar, kirlilikler, vb.) ve yapısal kusurlar (boşluk vb.) oluşabilir. Katı borun, elektron eksikliğini telafi etmek için arayer atomuna veya yabancı atoma ihtiyaç duyduğu bilinir ancak bu kusurların nasıl düzenleneceği halen belirsizdir. Çoğu katı fazdaki karmaşık küme (ikozahedron veya ikozahedral kümeler) araştırmayı daha da zorlaştırır. Geleneksel x-ışını kırınımı teknikleri, nükleer manyetik rezonans, genişletilmiş x-ışını gibi tekniklerin yardımı olmadan malzemelerin yapıları belirlenemez. Buna rağmen, bu teknikler yapıları doğrudan değil, yapılarla ilgili özellikleri gösterdiği için bir çok malzemenin yapısı henüz tam olarak doğrulanmamıştır. Yapıyı anlamak için farklı modellerin oluşturulması veya değiştirilmesi gerekir. Modellere dayalı olarak hesaplanan özelliklerin deneysel sonuçlarla uyuşup uyuşmadığını doğrulamak için bilgisayar simülasyonu tekrar tekrar kullanılır. Doğru model bulunana kadar bu iterasyonlara devam edilir. Bilgisayar simülasyonu hem analitik teoriye hem de modern bilgisayar tekniklerine dayanmaktadır.

Gerçek malzemeleri ab initio simülasyonları alanına getirmek için sürekli olarak daha iyi teknikler ve yöntemler geliştirilmekte ve uygulanmaktadır. Fakat gerçek malzemelerde kusurlar, safsızlıklar, düzensizlikler, arayüzler vb. olduğu için bu iş o kadar kolay değildir. Muazzam miktarda hesaplama maliyeti getiren kusurlar, safsızlıklar ve diğer yapısal karmaşıklıkları dahil etmek için büyük yapısal modeller gereklidir. Ab initio yönteminin pratik uygulamaları, bir

sistemdeki birçok elektron etkileşiminin DFT kullanılarak tahmin edilmesinin mümkün olduğu zaman gelişti. Bu gelişme, birçok farklı malzemeyi kapsayan fizik, kimya ve malzeme biliminde ab initio hesaplamaların gelişmesine yol açtı. Modern bilgi işleme olanakları ve yüksek düzeyde optimize edilmiş DFT tabanlı yöntemlerle, son yıllarda bir hayal olan karmaşık ve düzensiz sistemler üzerinde ab initio hesaplamaları yapmak mümkündür. Bu çalışma, karmaşık ve düzensiz sistemlerin ab initio hesaplamalarının böyle bir macerasıdır. Günümüzde, gelişen teknolojiyle birlikte bilgisayarların hesaplama gücü artmış ve bilimsel araştırmalarda süper bilgisayarlar (iş istasyonları) yoğun şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Malzemelerin birçok özelliklerinin araştırılmasında DFT tabanlı birçok bilgisayar yazılım programları kullanılmaktadır. Bu çalışmada kullanılacak olan simülasyon paketi VASP (Vienna ab initio simulation package)'dır. Malzemelerdeki örgü dinamiğinin araştırılmasında ise VASP-PHONON kodları bir arada kullanılmıştır.

Bor elementi, moleküler formda veya katı formda çok sayıda ve çok çeşitli bileşikler oluşturur. Bor zengini katı yapıların en çarpıcı özelliklerinden biri geometrileridir. Genelde yapısal birimlerin bir araya gelmesiyle kristal yapılar oluştururlar. Bu yapısal birimler arasında lineer zincirler, oktahedronlar, ikosahedronlar, kübo-oktahedronlar sayılabilir. Teknolojik, endüstri ve mühendislik uygulamalarında özel çalışmalara sıklıkla konu olmuş yüksek sertlik, geniş hacim aralığı, sıkıştırılabilme dayanımı, yüksek erime sıcaklığı gibi özellikler sert malzemeleri cazip hale getirmektedir. Malzeme bilimi ve teknolojisinde, sert malzemeler ile birlikte yeni süper sert malzemelerin araştırılmaları temel bilim ve teknolojik uygulamalarından dolayı oldukça önemlidir. Süper sert malzeme yapısı genellikle B, C, N ve O gibi hafif element sistemleri tarafından karakterize edilir. Bu nedenle bu sistemlerin yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerin araştırıldığı ve sentezlenmesine yönelik birçok çalışma bulunmakla birlikte halen bor zengini bileşikler üzerine yoğun araştırmalar devam etmektedir. Bor zengini ve metal zengini olarak sınıflandırılabilen borür grubu, metal, yarıiletken, süperiletken,

diyamanyetik, paramanyetik, ferromanyetik, anti-ferromanyetik gibi çok farklı özellik sergiler. Özellikle etkileyici geometrik ve elektronik yapıları hakkında deneysel ve teorik birçok çalışma mevcuttur. Bu kapsamda düşük borlu borür yapılarının anlaşılması kolay olmasına rağmen, bor bileşenleri arttıkça yapının anlaşılması da nispeten güçleşmektedir.

Bor elementinin kendi ile çok yüzlü yapılar oluşturabilme kabiliyetinden dolayı B_{12} tabanlı bileşikler üzerine yürütülen çalışmalarda bor iskelet yapısını oluşturan B_{12} ikosahedrasının bağlanma yapısının anlaşılması ve bununla birlikte bağlanma karakterizasyonunun, fiziksel özelliklerine etkisinin incelenmesi yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Özellikle ortam basıncından daha yüksek basınç değerlerinin B_{12} bileşiklerin kristal yapısında amorfizasyona neden olup olmadığı diğer bir ifade ile yapısal kararlılık, bor zengini bileşikler üzerine yürütülen yoğun çalışma konularından bir diğeridir. Genel olarak B, C, N gibi hafif elementlerin oluşturdukları kovalent bileşikler yüksek sertliğe sahip olduğundan B_{12} tabanlı bor zengini bileşiklerin karakteristik olarak ortam basıncındaki mekanik özellikleri de sıklıkla çalışılmıştır. Katı halde yarıiletken özellik sergileyen ve p orbitalinde eşleşmemiş elektron varlığından dolayı yükseltgenme eğiliminde olan borun diğer metaller ile yaptığı bileşiklerin elektronik yapıları da onların yarıiletken uygulamalarındaki potansiyeli nedeniyle hem deneysel hem de teorik olarak yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Bununla birlikte, özellikle ortam basıncından daha yüksek basınçlarda metalik özellik sergileme eğilimleri de B_{12} tabanlı bileşikler için en önemli çalışma konularından biridir.

Yüksek sertlik karakterizasyonu sergileyen B_{12} tabanlı malzemeler, yüksek sıcaklık materyalleri, aşındırıcılar ve yüksek sıcaklık yarıiletkenleri gibi uygulama alanlarında büyük önem arz etmektedir. Ayrıca üstün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip borca zengin B_{12} tabanlı malzemeler, savunma, nükleer endüstri, refrakter sektörü, uzay ve havacılık sanayi gibi farklı sektörlerde belirli amaçlar için kullanılan sert refrakter bileşik grubunun önemli bir kısmını oluşturmaktadır. İkosahedral bor bakımından zengin katılar, ikosahedronların her bir köşesinde

bulunan 12 bor atomundan oluşan kümeler içeren bir bileşik grubudur. Bu grup ana yapısal birim olarak B_{12} ikosahedral içeren $B_{12}O_2$, $B_{12}As_2$, $B_{12}P_2$, $B_{12}C_3$, $B_{13}C_2$, $B_{13}N_2$ ve çok sayıda başka bor bileşikleri mevcuttur. Rombohedral α - B_{12} formunun kristal yapısı, periyodik tablonun birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü periyodlarının elemanları olan karbon, azot, oksijen, silisyum, fosfor, kükürt, arsenik barındırmak için geniş bir arayer sunar. Oluşturdukları bileşiklerin bazıları: $B_{12}C_3$, $B_{13}C_2$, $B_{13}N_2$, $B_{12}O_2$, B_4Si , $B_{12}P_2$, $B_{12}S$, $B_{13}As_2$, $B_{12}As_2$. Bu bileşikler, genellikle oda sıcaklığında geniş bant aralıklı, yüksek erime noktaları ve radyasyon hasarına karşı yüksek direnç dahil olmak üzere geleneksel yarıiletkenlerle karşılaştırıldığında dikkate değer özelliklere sahiptir. Bu nedenle, yüksek sıcaklıkta katı hal cihazlarında, geniş bant aralıklı yarıiletkenlerde ve radyasyon yoğun ortamlarda çeşitli uygulamalar için ilgi çekicidirler. Bu çalışmada üzerine araştırma yapacağımız bileşikler rombohedral yapıda R-3m (No.166) uzay grubundadır. α - B_{12} kristal yapısı, üç katlı eksene dik olarak yerleştirilmiş boron ikosahedranın aralıklı katmanlarına sahiptir. İkosahedra ekvatorial atomlar (B_e) arasındaki altı adet iki elektronlu, üç merkezli B-B bağı ile katmanlar içinde birbirine bağlıdır; komşu katmanlarda ikosahedra, polar atomları birbirine bağlayan altı adet iki elektronlu, iki merkezli B-B bağıyla (B_p) birbirine bağlıdır. $B_{12}C_3$ 'nin kristal yapısı, rombohedral eksen boyunca ikosahedrali birbirine bağlayan 3 atomlu (C-C-C) doğrusal zincirlere sahip bir rombohedral örgünün köşelerinde yer alan 12 atomlu ikosahedral birimlerden oluşur. 12 bor atomu ve diğer iki As (P) atomu, $B_{12}As_2$ ($B_{12}P_2$) kristalinin ilkel bir rombohedral hücresinde bulunur. As-As bağı [111] eksen boyuncadır. Hafifçe bozulmuş bir ikosahedran (B_{12}), ilkel rombohedral hücrelerde komşudan gelen 12 bor atomundan oluşur. $B_{13}N_2$ ($B_{13}C_2$) birbirine N-B-N (C-B-C) zincirleri ve ikosahedral B-B bağları ile bağlanan bozulmuş B_{12} ikosahedral tarafından oluşturulan bir yapıdır. $B_{12}O_2$ 'de, her oksijen atomu üç ikosahedral bor atomuna bağlıdır, ancak diğer O zincirine bağlı değildir, $\langle 111 \rangle$ yönünde yalnız bir çift bırakır ve bir elektronu B_{12} ikosahedronuna aktarır. Bu bor bakımından zengin sistemlerde zincir ve ikosahedral atomlar arasındaki farklı bağlanma etkileşimleri,

olağandışı elektronik özelliklerle sonuçlanır. Bor olmayan elementler, bor bakımından zengin bileşiklerin elektronik, mekanik, dinamik ve optik özelliklerini güçlü bir şekilde etkiler. Özellikle kristal yapıların aşırı karmaşıklığı göz önüne alındığında, bor olmayan elementlerin rolünü belirlemek bazen oldukça güçtür. Genellikle bir kristal üzerine hidrostatik basınç uygulandığında, enerji bant aralıklarını değiştirir çünkü kolayca bir elektronik sıçramaya izin veren atomik orbitaller birbirine yaklaşır ve bu nedenle malzeme yalıtkan, yarıiletken veya metale dönüşebilir.

İnsanlık tarihi yeni malzemelerin ve yeni tekniklerin (sentez ve ölçümlerin) geliştirilmesiyle ilgili bir tarihtir. Yeni malzemelerin ortaya çıkışı her zaman yeni tekniklerde bir atılıma eşlik eder. Tersine, yeni malzemeler yeni teknikler üzerinde araştırma ilerlemesini teşvik eder. Günümüzde çok sayıda yeni malzeme sentezlenmekte, incelenmekte ve yeni teknikler büyük ilerleme kaydetmektedir. Bununla birlikte, malzemeler üzerine araştırmalar genellikle mevcut deneysel tekniklerle sınırlıdır. Örneğin, bor ve bor açısından zengin bileşiklerin tek kristal örnekleri çoğunlukla fiziksel özellik ölçümleri için kullanılamaz hale getiren çeşitli kusur türlerini içeren oldukça karmaşık yapılara sahiptirler. Ayrıca, bor bakımından zengin katılar için tartışmalı bir konu olan deneyler ve önceki teorik hesaplamalar arasındaki bu malzemelerin özelliklerine ilişkin tutarsızlıklardır. Bununla birlikte, bu durumların üstesinden simülasyon yöntemleriyle aşılabılır. Simülasyon yöntemleri, incelenen materyallerin daha iyi ve daha derin bir şekilde anlaşılmasına yol açan ince ayrıntılara girme kapasitesine de sahiptir. Bu tez çalışmasındaki amacımız, B_{12} ikozahedral içeren ve benzer rombohedral yapıya sahip α - B_{12} , $B_{12}O_2$, $B_{12}As_2$, $B_{12}P_2$, $B_{12}C_3$ ve $B_{13}C_2$ ve $B_{13}N_2$ bileşiklerin örgü parametreleri, bağ uzunlukları, rombohedral açısı, elektronik bant yapısı, elastik, Born efektif yükler, optik dielektrik sabitler, fonon dispersiyon eğrileri, fonon durum yoğunluğu, termodinamik ve optik özelliklerinin basınç altındaki davranışlarını DFT kapsamında ab initio yöntemiyle incelenmesidir. Bu yedi

bileşiğin yapıları ve fiziksel özelliklerinin dikkatli, ayrıntılı ve karşılaştırmalı bir çalışması, bor ve bor açısından zengin bileşiklerde bulunan yapı/özellik ilişkileri hakkında ek bilgiler sağlayacaktır. Bu yedi bileşikteki yapısal farklılıklar ve ikozahedral içi ve ikozahedraller arası bağlanmadaki farklılıklar nedeniyle, hepsinin aynı anda incelenmesi bu çalışmanın ana hedefidir.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Elemental bor (B)'un bağ ve elektronik yapısı ve bor bileşikleri hem teorik hem de deneysel çalışmalara kapsamlı bir şekilde konu olmuştur. Elemental bor (B_{12}), 1808 yılında Gay-Lussac ve Thenard tarafından keşfedilirken, Amorf bor Davy tarafından borik asitin elektrolizi ile elde edilmiştir. Wöhler ve Sainte-Claire Deville ise 1856'da bor elementinin kristal formunu belirlemiştir.

Bor atomunun doğal elektronik yapısından dolayı bor bileşikleri çeşitli bileşimler ve yapılar tarafından karakterize edilirler. Eşleşmemiş elektron varlığı, farklı kararlılıkta seri elektron konfigürasyon formları olanağını sağlar. Bor atomlarının sahip olduğu bu elektronik yapı, farklı elementlerle etkileşmesi esnasında çok çeşitli bant tipi konfigürasyon varlığının teorik açıklamasını da mümkün kılar (Samsonov G.V, ve Kovenskaya B.A, 1977).

Bor zengini katı yapıların en çarpıcı özelliklerinden biri geometrileri ve bor elementinin en ilgi çekici özelliği ise kendi ile çok yüzlü (polyhedral) yapılar oluşturma kabiliyetidir. Bor zengini katı yapıların sahip oldukları olağanüstü yüksek erime noktaları ve kimyasal kararlılık diğer malzemeler tarafından erişilemeyen ultra koşullar altında kullanımlarına izin verir. Bazı bor zengini yarıiletken katılar ise çok yüksek sıcaklıklara kadar tek düze olarak artan yüksek Seeback katsayıları, yarıiletkenlerin tipik değerlerine sahip iletkenlik ve çok düşük ısı iletkenlik davranışları sergiler (Werheit, H., 1995).

Bor modifikasyonlarının kararlılığı, kimyasal bağlanma açısından anlaşılmıştır. Elektron eksikliği özelliği ise bor kristallerinin, kararlı yapı formunu oluşturabilmeleri için temel motivasyonudur (Shirai K., 1997).

Kompleks bor yapılarının klasik yarıiletkenden farklı bir yarıiletken karakterizasyonu sergiledikleri deneysel olarak belirlenmiştir. Kompleks bor yapıları, birim hücrelerinde tek değerlikli valans elektron olmasına rağmen yarı iletken davranışı sergiler (Schmechel R. ve Werheit H., 2000).

Katı yapılarda yüksek basınç uygulandığında, tipik olarak katılarda atom mesafesi azalır. Atomik orbitaller arası etkileşim artar ve bant aralığı küçülür. Malzemeye bağlı olarak yeteri kadar yüksek basınç altında yasak bant aralığı kaybolur ve malzeme metalik davranışa sergiler. Birçok yarıiletken ve yalıtkanlarda uygulanan yüksek basınç ile sergilenen ametal-metal geçişi iyi bilinmektedir. Bu metalleşmenin çoğu düşük koordinasyonlu bir yalıtkandan yüksek koordinasyonlu bir metale yapısal geçiş ile ilgilidir. Bazı durumlarda yüksek basınca dayalı metalleşme, bantların örtüşmesine neden olan artan atomlararası etkileşimler ile ilişkilendirilebilir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda katı borda basınca bağlı metalleşme ve süperiletkenlik 160 GPa basınç değerinin üzerinde bulunmuştur. Bununla birlikte metalik davranışa geçişin olduğuna dair direkt bir deneysel kanıt bulunmamaktadır (Zhao J., ve Lu J.P., 2002).

Yüksek basınç deneyleri, ikozahedron tabanlı bor zengini katıların fiziksel özelliklerinin anlaşılmasına önemli katkıda bulunur. Fakat bazı durumlarda yüksek basınç denemelerine ait yorumlamalar arasında karışıklık olabilmektedir. Çoğu durumda bu karışıklık, uygulanan makroskobik deformasyon ve atomların mikroskobik yer değiştirmesi arasındaki farktan meydana gelmektedir. Bu durum özellikle geniş serbestlik derecesine sahip ve beklenmedik bir şekilde geniş durulma sergileyen karmaşık kristal yapılar için doğrudur (Shirai K. ve ark., 2004).

Bor zengini katı yapılar, benzersiz kristal yapıları ve kimyasal bağlarının kuvvetli kovalent ve elektronegatifliği karakteri ile ilginç fiziksel ve kimyasal özellikler sergileyen büyük bir refrakter malzeme grubuna dahil olurlar (Kurakevych, O. O., ve Solozhenko, V. L., 2009).

Bor ve bor zengini kristaller temelde sert olmalarına rağmen, mekanik ve kimyasal özellikler açısından içsel bir esnekliğe sahiptirler. Bu esneklik, yapının sert kısmı ile yumuşak kısmı arasındaki bağlantının bir sonucu olarak açıklanmaktadır. Temel ilke hesaplamalarında yaşanan son zamanlardaki gelişmeler özellikle bu sınıftaki malzemelerin olağan dışı özelliklerinin

anlaşılmasını sağlamıştır. Özellikle yüksek basınç deneyleri, süperiletkenlik gibi beklenmedik gelişmeler ile birlikte yapısal özellikler hakkında ikna edici kanıtlar sunmuştur (Shirai K., 2010).

Bor, periyodik cetvelin en kompleks elementlerinden biri olup metal ve yalıtkanlar arasında konumlanmıştır ve yalnızca 3 valans (değerlik) elektronuna sahiptir. Düşük basınçta yalıtkan özelliği sergilemekle birlikte, bu denge sıcaklık ve katkılanma ile değişebilir, örneğin; saf bor yarıiletken iken, katkılanmış bor iletkenidir. Bor üzerine yapılan çalışmaların çoğu anlaşmazlıklar ile sonuçlanmış olup, deneysel ve teorik çalışmalara en çok konu olmuş kristal bor yapıları; kristal polimorf yapıya sahip olan alfa (α) ve beta (β) rombohedral'dir (Oganov A., R., 2010).

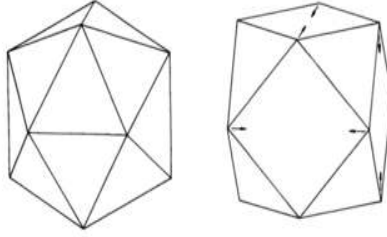
Katı elemental borun allotropları çok uzun zaman önce deneysel olarak keşfedilmesine rağmen, kesin yapıları tartışmalı olarak kalmıştır. Deneysel açıdan söz konusu tartışma ekstrem hazırlık koşullarından kaynaklanan yapıların doğal komplekslik ve kusurlarından (safsızlık atomları, yapısal kusurlar, yapısal distorsiyon vb.) ortaya çıkmaktadır. Teorik açıdan ise elektron eksikliği ve kısmi işgal sorunları aynı faz için farklı kristal modellerin çeşitliliğine yol açmaktadır. Bu nedenle elemental bor fazlarının araştırılma geçmişine birçok parametre ve anlaşmazlıklar eşlik etmektedir (Wang L., 2013).

Bor zengini bileşiklerin, ortam basıncına yakın olarak sıkıştırılabilirliğinin ikozahedral yapısı tarafından belirlendiği düşünülürken ikozahedral arasında konumlanan bor ve bor içermeyen atomların yüksek basınçlı sıkıştırılabilirliği ve yapı kararlılığını belirlediği düşünülmektedir (Gao, Y., ve ark., 2017).

2.1. İkozahedral Yapı

Çok yüzlü yapılar hakkındaki öngörüler ve çalışmalar, B_{12} çokyüzlü birimleri içeren borlar ya da değişik bor formlarının yapısal tanımlamalarının yapılabilmesi ve yapı karakterizasyonunun anlaşılması açısından önemlidir

(Matkovich V.I., ve Economy, J., 1977). Şekil 2.1’de ikozahedron ve kübo-oktahedron yapılarının geometrik formları verilmiştir.



Şekil 2.1. İkozahedron (sol) ve kübo-oktahedron (sağ) geometrik formları (Matkovich, V.I., ve Economy, J., 1977)

Örgü sistemindeki B_{12} birimleri arasındaki içsel etkileşim, kompleks yapıların oluşmasına imkan tanır. Çok yüzlü birim sisteminin doğal yapısı göz önüne alındığında çeşitli form yapılarından biri bor atomlarının 12 tepe noktasını işgal ettiği ikozahedron ve kübo-oktahedron olarak bilinen yapıdır. Bununla birlikte oktahedral formu ise tepe noktalarını işgal etmiş 6 bor atomundan oluşmaktadır. İkozahedron; tepe noktalarını işgal etmiş 12 bor atomla 20 eşkenar üçgen yüzeyine sahip kübik simetri bir geometri formuna sahiptir. Kübo-oktahedron ise tepe noktalarını işgal etmiş 12 bor atomla 8 eşkenar üçgen ve 6 kare yüzeyine sahip bir geometridir. Kübo-oktahedronun ortalama çapı ikozahedron dan yaklaşık % 5 daha büyüktür.

İkozahedral yapıdaki bor zengini katılar, farklı bağlanma özelliklerinden dolayı diğer katı yapılar ile kategorize edilmekten ziyade özel bir sınıfı teşkil ederler. Bu temel yapı, aynı zamanda diğer bileşenler ile uyum sağlayarak çeşitli farklı yapıları da meydana getirebilir. Örneğin az oranda katkılama ile ikozahedral yapıdaki bor zengini katılar geniş bant aralığı ile iletken den yalıtıkana kadar birçok özellik sergileyebilir (Emin D., 1987).

Bor atomları arasında onları ikozahedral kümelerinden birinden diğerine bağlayan kovalent bağlar vardır. Dahası iki atomlu zincirdeki atomlar da

birbirlerine kovalent bağ ile bağlıdır. İkozahedral kümeler ise birbirlerine metalik (elektron-eksikliği) bağlanma ile bağlanır. Özellikle bir ikozahedranın iç bağından sorumlu olan elektronlar, yüzeyin üzerine dağıtılmıştır. İkozahedra yapısı küremsi formunda olduğundan bu iç-bağlayıcı elektronlar, moleküler simetri olarak karakterize edilebilen s , p , d ve f orbitallerini işgal ederler (Emin D., 2004).

Bor ikozahedrası ve bağlanma teorisi birçok bor zengini katıların özelliğinde kritik rol oynamaktadır. Bu malzemelerdeki bağlantısallık, geometriksel bağ ve bir malzemeden diğerine değişen ek atomik tipleri içerdiğinden oldukça komplekstir. B_yX yapısındaki ($B_{13}C_2$ gibi) bor zengini bileşikler genellikle α - B_{12} yapısı ile benzerlik gösterirler. Söz konusu bileşiklerin bilinen en yaygın yapısal karakteristiği temel olarak B_{12} ikozahedra kümesinden oluşmalarıdır. Bor zengini B_yX bileşikleri için B_{12} ikozahedrasında B-B bağının dört çeşit bağlanma türü vardır. İlki polar düzleminde konumlanmış bor atomlarının oluşturduğu B_p - B_p - B_p üçgenindeki B_p - B_p bağı, ikincisi ekvatorial düzlemindeki komşu bor atomlarının bağlanması ile oluşan B_e - B_e bağı ve ekvatorial ile polar düzlemindeki bor atomlarının bağlanması ile oluşan ve iki tipi bulunan B_p - B_e bağıdır. B_6X ($X = N, O, P$ ve As) yapısındaki bileşiklerde ise X atomları arasında rombohedranın diyagonal köşeleri boyunca bağlanma oluşmaz (Guo X., ve ark., 2006).

Bor elementinin bütün allotropları ve bor zengini bileşiklerin hepsinde kafes biriminin temel yapısı B_{12} ikozahedral kümelerini içerir. Bor zengini bileşiklerdeki bu yapı, alfa (α) yapısındaki bor elementi ile ilişkisinin anlaşılması açısından önemlidir. Bu yapılar, bor içermeyen atomların B_{12} kümelerine bağlanmasını sağlayan α -bor'un 'doldurulmuş' (filled-in) versiyonu olarak düşünülebilir (Slack G. A., ve Morgan, K. E. 2014).

Bor ikozahedralarının yapısı, birbirine yakın bir düzende yığın formundadır. Bu formda, ikozahedra arasındaki boşluklar ise bağlanma esnasında diğer elementler tarafından doldurulurlar. Bor zengini bileşiklerin yapısını oluşturan ikozahedralardaki sıkı paketlemeyen dolayı yüksek sertlik karakteristiği

beklenen olgular arasındadır. Bor zengini bileşiklerin, ortam basıncına yakın olarak sıkıştırılabilirliğinin ikozahedral yapısı tarafından belirlendiği düşünülürken ikozahedra arasında konumlanan bor ve bor içermeyen atomların yüksek basınçlı sıkıştırılabilirliği ve yapı kararlılığını belirlediği düşünülmektedir (Gao Y., ve ark., 2017).

2.2. α -B₁₂ Yapısı ve Özellikleri

Katı borun bağlanma doğasının açıklanmasını içeren teorik çalışmalar Longuet-Higgins ve Roberts tarafından başlatılmıştır. Aynı zamanda Longuet-Higgins, α -Bor'un elektronik yapısı ile ilgili yoğunluk fonksiyonel hesaplamalarını içeren birçok kesin doğrulukta çalışmalar elde etmiştir. B₁₂ ikozahedral kompozisyonlu yapıların varlığı düşük yoğunluk, yüksek sertlik, termal kararlılık gibi olağanüstü fiziksel özelliklerinden dolayı araştırmalar için yeni bir bakış açısına olanak sağlamıştır (Armstrong D., R., ve ark., 1984).

α -B₁₂'nin yapısal grubunun ideal formülü B₁₂X₂ ya da B₁₂X₃'dür. (X, iki atom yada üç atomlu sistemlerde rombohedral birim hücrenin üçlü ekseninde B yada çok özel B olmayan atomlardır). Rombohedral yapıli bor bileşiklerinden α -B₁₂, B₁₂P₂ ve B₁₂As₂ 'un yarıiletken oldukları deneysel olarak da kanıtlanmış bulgular arasındadır. α -B₁₂'nin 1,7 eV bant aralığında yarıiletken özellik sergilediği rapor edilmiştir (Armstrong D., R., ve ark., 1984).

Mekanik kararlılık konusunda ise alfa (α) ve beta (β) fazı üzerindeki çalışmalardan birisi kısıtlama teorisine dayandırılarak araştırılmıştır. Alfa (α) fazında B₁₂ birimleri birbirleri ile nokta teması 'point contact' yani tek bağ, beta (β) fazında ise B₈₄ birimleri birbirlerine yüz yüze temas 'face contact' yani çoklu bağın varlığı tartışılmıştır. Bunun anlamı ise alfa (α) fazının shear (kayma) zoruna karşın kararlı yapı sergileyemediğidir (Masago A., ve ark., 2006).

Yaklaşık 2 eV bant aralığında yarıiletken özelliğe sahip olduğu rapor edilen α -B₁₂ kristali, bor polimorfları içerisinde düşük sıcaklıkta en kararlısı olmakla birlikte p-tipi yarı iletken özelliği sergilemektedir. α -B₁₂ kristalini n-tipi

yarıiletken yapabilmek adına alkali atomlarla arayerler katkılama üzerine birçok çalışma mevcuttur fakat henüz başarıya ulaşamamıştır (Hayami W. ve ark., 2009).

Yüksek basınçta yapısal çalışma esasında, yarıiletken α -B₁₂ kristalinin faz dönüşümü olmadan bant kapama sergilediği gözlenmiştir (Shirai K. ve ark., 2009).

Siberchicot (2009), ab-initio yöntemi ve GGA yaklaşımı altında teorik olarak çalıştığı α -B₁₂ kristalinin 300 GPa'a kadar herhangi bir faz geçişi sergilemediğini bildirmiştir.

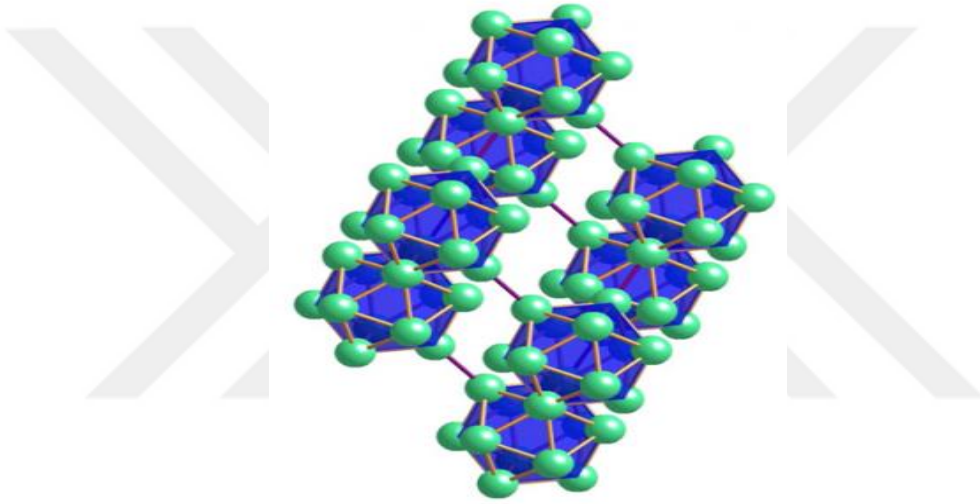
α -B₁₂'nin oldukça basit bir yapıya sahip olduğu, 80 GPa'a kadar yapısal bir değişiklik sergilemediği ve 112 GPa'a kadar da metalleşme eğiliminde olmadığı rapor edilmiştir. Bununla birlikte teorik hesaplamalarda ise alfa (α) borun metalleşmesinin 1,72 eV bant aralığında olması tahmin edilmiştir. Bu enerji bant aralığı ise 160 GPa'a yakın bir değerdir (Shimizu K., ve arkadaşları, 2010).

İki rombohedral (α ve β) yapıları hakkında normal basınç altında yarıiletken özellik sergilediği ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. 2007 yılında ise alfa (α) rombohedral borun yüksek basınç altında süperiletken olduğu rapor edilmiştir (Hayami W., ve Otani, S., 2010).

α -B₁₂, X-ışınımı kırınımı, Raman saçılması, direnç ölçümü ile 100 GPa'a kadar çalışılmıştır. Bu çalışmaların çok ilginç bir sonucu, α -B₁₂'nin çok geniş kararlılık aralığının yanı sıra ortam şartlarında basınca bağlı ikozahedran titreşim kiplerinin 524 cm⁻¹ olduğu sonucudur. 20 GPa'a kadar frekansın oldukça yavaş arttığı yüksek basınçlarda ise düştüğü gözlenmiştir (Ovsyannikov S. V., ve ark., 2010).

α -B₁₂ kristali, X-ışınımı deneyi sinklotron radyasyonu uygulaması ile 200 GPa'a kadar yüksek basınç altında deneysel olarak çalışılmıştır. Yapılan deneysel çalışmada ortam sıcaklığında α -B₁₂ kristalinin tüm basınç değerleri altında kararlı olduğu ve faz geçişinin olmadığı gözlenmiştir. Bunun anlamı kristalin, süperiletken özellik kazandığı 160 GPa'da dahi ikozahedral yapısının hala korunduğudur. Bununla birlikte yapısal parametrelerin artan basınç ile birlikte sürekli değiştiği de bildirilmiştir (Shirai K. ve ark., 2011).

α -B₁₂'nin kristal yapısı; rombohedral hücrenin tepe noktalarına konumlandırılmış B₁₂ ikozahedraldan oluşmaktadır. Bu ikozahedra lar rombohedral'ın 3'lü eksen i ile örtüşür ve 6 adet 5'li eksen in 3'ü hücrenin köşeleri boyunca uzanır. 12 Bor'un 6'sı atomdaki komşu çokyüzlüler ile düzgün bir şekilde yönlendirilmiş kovalent bağı oluştururlar (Widom M., ve Huhn W. P., 2012). B₁₂ yapısı Şekil 2.2'de verilmektedir.



Şekil 2.2. α -B₁₂ Yapısı (Widom M., ve Huhn W. P., 2012).

Zhao ve arkadaşları da teorik olarak α -B₁₂ bant yapısının basınç ile değiştiğini ve yaklaşık 160 GPa civarında α -B₁₂'nin metalik özellik sergilediğini rapor etmiştir (Quyang L., 2012).

Birçok farklı polimorfları olan kristal bor'un rapor edilen en basit yapılarından biri rombohedral yapıda $a = 5,06 \text{ Å}$, $\alpha = 58,4^0$ (yoğunluğu = $2,46 \text{ gr/cm}^3$)'dir (Aronsson B., 1960). Decker ve Kasper tarafından rapor edilen α rombohedral Bor'un örgü parametreleri ise $a = 5,057 \text{ Å}$, $\alpha = 58,06^0$ 'dır (Slack, G. A., ve Morgan, K. E., 2013).

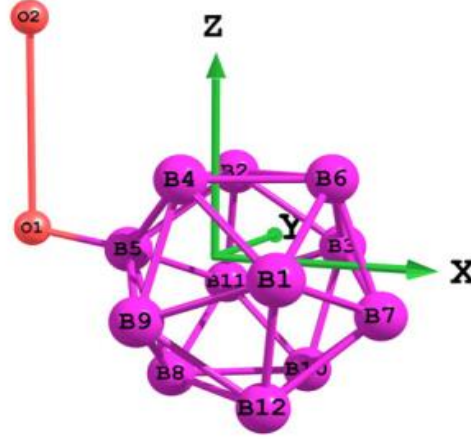
2.3. B₁₂O₂ Yapısı ve Özellikleri

Kübik Bor Nitrür kadar sert olmakla birlikte elmasa benzer kırılma tokluğu karakterizasyonu sergileyen B₁₂O₂, 1909 yılında Weintraub tarafından saf bor elde etmek için yapılan B₂O₃'ün ayrışma işleminde keşfedilmiştir. Önerilen ilk kristal yapısı, Pasternak tarafından ortorombik olarak rapor edilmiştir. Bu yapı daha sonra basitleştirilerek 12 bor atomu içeren rombohedral yapı olarak gösterilmiştir. Bu da B₁₂ kümelerine sahip hegzagonal hücreye karşılık gelmektedir (Slack G. A., ve Morgan K. E., 2014).

B₁₂O₂ ikozahedral kristalinin, elektronik yapısı ve optik özellikleri temel ilke hesaplamaları ile çalışılmış ve elde edilen sonuçlar diğer B₁₂ tabanlı bileşikler ile karşılaştırılmış ve B₁₂O₂'nin 2,40 eV bant aralığında yarıiletken olduğu rapor edilmiştir (Li D., ve Ching W. Y., 1996).

Hayami ve ark. (2009) tarafından GGA yaklaşımı altında temel ilke hesaplamaları ile yapılan teorik çalışmalar sonucunda 2,439 eV olarak hesaplanan B₁₂O₂ kristalinin bant aralığının Lee ve ark. (1991) tarafından 2,03 eV olarak rapor edilen sonuç ile uyduğu bildirilmiştir. Bu farkın da hesaplamalardaki GGA ve LDA yaklaşımlarından kaynaklandığı öngörülmüştür. LDA altında bant aralıklarının çok iyi sonuçlar vermediği iyi bilinmektedir.

Kristal yapısı, α -B₁₂ ile benzerlik gösteren R-3m uzayındaki B₁₂O₂'nin, son zamanlarda yapılan araştırmalar sonucunda sahip olduğu 45 GPa Vickers sertliği ile süper sert fazda olduğu ortaya koyulmuştur. Güçlü ve kısa kovalent bağları, yapıya geniş aralıklı karakteristik refraktör, termoelektrik ve optik özellikler kazandırır. B₁₂O₂, bir dizi olağanüstü fiziksel ve kimyasal özellik sergilediğinden önemli ölçüde bilimsel ilgi çekmektedir (Wang B., ve ark., 2011). Şekil 2.3'de B₁₂O₂'nin yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.3. $B_{12}O_2$ yapısının şematik gösterimi ve ikozahedral atomlarının numaralandırılması (Wang B., ve ark., 2011).

Wang ve arkadaşları ikozahedral katı $B_{12}O_2$ 'nin geometrik yapısını temel ilke hesaplamaları ile çalışmışlardır. Tam optimize yapı üzerinden çalışılan bu denemede deneysel veriler, esas alınan örgü sabiti $a = 5,08 \text{ Å}$ ve $\alpha = 62,6415^\circ$ optimize parametreleri ile iyi bir uyum sergilemiştir (Wang B., ve ark., 2011).

İkzsahedral borürler, katı faz kimyasında ve bağlanma teorisinde geometrik olarak yeni araştırmalara konu olabilecek bilimsel olarak ilgi çekici problemler yaratmaktadır. Örneğin Bor oksit; B_2O_3 , B_xO ($x=6,6.5$ ya da 7), B_2O , $(BO)_x$ ve BO_2 farklı fazlarda var olabilmektedir (Wang B., ve ark., 2011).

Bor karbürler üzerine yapılan ve DFT teorisinden türetilen bir kuantum kimyasal yöntem olan kendisinden tutarlı yük yoğunluğu fonksiyonel sıkı bağlama metodunun esas alındığı çalışmada $B_{13}C_2$ fazının açıkça metalik özellik sergilerken $B_{12}C_3$ ve $B_{12}O_2$ 'nin yarıiletken olduğu rapor edilmiştir. Bu sonuçlar; elemental bor'un ara-ikozahedral boşluklarına $2p$ atom ilavesinin (C, N veya O) her ikisinin de elastik modüllerini azalttığı çıkarımını vermektedir (Enyansin A.N., ve Ivanovskii A.L., 2011).

$B_{12}O_2$ kristalinin enerji bant aralığı hakkındaki ilk teorik çalışmalar 1991 yılında yerel psödo-potansiyel ve düzlem dalga metodunun kullanıldığı Lee ve ark.

tarafından yürütülmüştür. $T=0$ K'de direk bant aralığı 2,03 eV olarak hesaplanmıştır. İkinci teorik çalışma ise 1996 yılında Li ve Ching tarafından yürütülmüştür. Atomik orbitallerin lineer kombinasyonunun kullanıldığı bu çalışmada enerji bant aralığı 2,40 eV olarak hesaplanmıştır (Slack G. A., ve Morgan, K. E., 2014).

Bor ve bor zengini bileşikler; nükleer, üstün nitelikli aşındırıcı ve ileri elektronik uygulamalarda stratejik malzemelerdir. Bor zengini katılardan $B_{12}O_2$ mekanik, yapısal ve fotonik özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çekmekle birlikte $B_{12}O_2$ 'nin birçok özelliğinin anlaşılması günümüzde yetersiz kalmıştır. Ayrıca $B_{12}O_2$ 'nin fabrikalaştırılmasında en büyük problemlerden birisi ortam basıncında yoğunlaştırma işlemleridir. Bu nedenle yüksek basınç sinterleme tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır. Yüksek basınç işlemlerinde hazırlanan $B_{12}O_2$ yüksek sertliğe sahip olsa dahi kırılma tokluğu oldukça düşüktür. Solodyki ve ark. (2013) yakın zamanda düşük kırılma tokluğundaki söz konusu problem için kıvılcım plazma sinterleme (SPS) metodu ile bor karbür ve borsuboksit kompoziti üretme çözümünü önermişlerdir. Solodyki ve ark. tarafından önerilen kompozit üzerine birçok çalışma olmasına rağmen, karma termodinamikleri henüz araştırılmamıştır (Ektarawong A., ve ark., 2016).

Reddy M. ve ark., (2014) $B_{12}O_2$ 'nin kayma amorfizasyonu nanoiz altında incelenmiştir. Raman spektrumları hem bozulmamış hem de girintili bölgeler için deneysel olarak elde edilmiştir. En baskın titreşim kipi olan 1135 cm^{-1} 'de küçük bir pozitif kayma olduğu gözlenmiştir (Awasthi A., ve Subbash G., 2020).

$B_{12}O_2$ 'nin sentezlenmesinde ortam koşullarında, yüksek sıcaklıklarda (1365 K'den 2100 K'e kadar) ve basınçta (20 GPa'a kadar) birçok yol vardır. $B_{12}O_2$ 'nin atmosferik basınçta kararlı olduğu ve yaklaşık 2000 K'de Oksijen (O) ve Bor'un çözünmeye başladığı savunulmuştur (Cherednichenko K., 2017).

$B_{12}O_2$ 'nin basınca bağlı amorfizasyonunun Raman spektroskopisi oldukça ilginçtir. Bor karbür ve $B_{12}O_2$ benzer ikozahedral yapılar sergilemesine rağmen

Raman spektrumundaki farklılıklar oldukça zıttır (Awasthi A. P., ve Subbash G., 2020).

Kayma deformasyonu üzerine DFT çalışmaları, benzer kristal yapı sergileyen $B_{12}P_2$, $B_{12}O_2$ ve $B_{12}C_3$ üç malzeme için yürütülmüştür. $B_{12}P_2$ ve $B_{12}O_2$ yapılarında ikozahedranın tüm simülasyon boyunca % 120'ye kadar başarılı olduğu gözlenmiştir. Buna rağmen $B_{12}C_3$ yapısında CBC zincirinin yüksek kayma deformasyonu altında büküldüğü gözlenmiştir. $B_{12}O_2$ yapısında O-O atomları arasında, $B_{12}P_2$ yapısında ise P-P atomları arasında bağ olmaması nedeniyle bu malzemelerin başarısızlık eğiliminin daha düşük olduğu ve genel yapıya da daha yüksek süneklik ve mukavemet kattığı bildirilmiştir (Awasthi A. P., ve Subbash G., 2020).

2.4. $B_{12}P_2$ Yapısı ve Özellikleri

Morosin ve ark., X-ışını kırınımı kullanarak tek kristal $B_{12}P_2$ 'nin kristal yapısını $a = 5,2559 \text{ Å}$, $\alpha = 69,620^\circ$ olarak rapor etmiştir (Li D., ve Ching W. Y., 1995).

Ovsyannikov S. V. ve ark. (2010), Raman spektroskopisi çalışmalarında 120 GPa'a kadar $B_{12}As_2$ ve $B_{12}P_2$ yapısal bozulma davranışlarını incelemiştir. Yürütülen bu çalışmada her iki bileşik içinde 75-85 GPa aralığında yeni Raman kipleri gözlenildiği ve ortam basıncında ise birkaç Raman kipi arasında bölünmeler gözlenildiği bildirilmiştir. Daha fazla basınç ile hızla sertleşen düşük frekanslı kiplerin görünümü, çarpık bir yapıya geçişin kanıtı niteliğindedir. Ovsyannikov S. V. ve ark. (2010) tarafından bildirilen rapora göre bor ikili bileşik (pnictides)'lerin basınca bağımlılığı üzerine tek çalışma Pomeroy J. W. (2004) tarafından 15 GPa' a kadar $B_{12}As_2$ üzerinde gerçekleştirilen bir Raman çalışmasıdır.

Ovsyannikov S. V. ve ark. (2010) tarafından ölçülen $B_{12}As_2$ ve $B_{12}P_2$ 'nin 120 GPa'a kadar Raman spektrumlarının, Pomeroy J. W. Ve ark., (2004), Aselage T. L., ve ark., (1997) ve Gray J.W. ve ark., (2008) tarafından bildirilen sonuçlarla uyumluluk gösterdiği rapor edilmiştir. 200 cm^{-1} 'in altında bir kip gözlenmemiştir.

50-60 GPa'a kadar her iki bileşikte de kimyasal bağların daralmasına bağlı olarak sertleşen Raman kipleri ile geleneksel davranış gözlenmiştir. Daha yüksek basınçlarda, Raman spektrumunda dikkate değer değişiklikler meydana geldiği bu kapsamda rapor edilmiştir. Bunlar titreşim kip frekanslarında düşüş, 200 cm^{-1} 'nin altında zayıf kiplerin varlığı (B_{12}P_2 için 70-75 GPa üstü, B_{12}As_2 için ise 80-85 GPa üstüdür), yüksek frekanslı kipler çoklu bölünmesi ve yüksek frekans bölgesinde yeni piklerin varlığı olarak belirtilmiştir. Her iki bileşik içinde Raman spektrumlarının ortam basıncına döndükten sonra basınçlandırılmadan önce elde edilenlerle aynı olması, tüm geçişlerin tersine çevrilebilir olduğunu ifade ettiği de rapor edilmiştir.

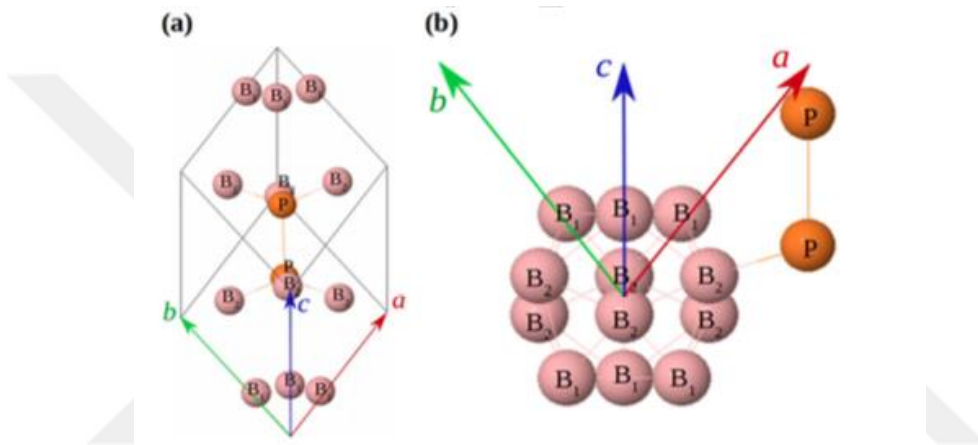
Ovsyannikov S. V., ve ark., (2010) tarafından B_{12}As_2 ve B_{12}P_2 üzerine elde edilen deneysel sonuçlar, ikozahedral borürlerde basınca bağlı yapısal bozuklukların α -bor yapısına dayandığını göstermiştir. Ayrıca Raman spektrumunda basınca bağlı değişikliklerin, kristal yapısındaki basınca bağlı bozulmalar için kanıt niteliği taşıdığını bildirilmiştir. (Ovsyannikov S. V., ve ark., 2010).

Bor karbür, elmas ve kübik bor nitrürden sonra en sert malzeme olmasına rağmen sergilediği kırılma dayanımı nedeni ile bazı alanlarda uygulanabilirliği limitli düzeylerde kalmıştır. Son zamanlarda yürütülen çalışmalar sonucunda An ve Goddard (2015) tarafından B_{12}O_2 ve B_{12}P_2 'nin düzlemler arasındaki bağları yeniden yapılandırma yeteneklerinden dolayı B_{12}C_3 'e göre daha az kırılma olması gerektiği öne sürülmüştür. B_{12}O_2 , B_{12}P_2 ve B_{12}C_3 kristallerinin kayma deformasyonlarının incelenmesi kapsamında yürütülen söz konusu çalışmada, B_{12}O_2 ve B_{12}P_2 yapısında tüm simülasyon işlemi boyunca ikozahedralde herhangi bir bozulma gözlenmemiştir. Fakat B_{12}C_3 'de yapısal bozukluk gözlenmiştir.

B_{12}P_2 , R-3m uzay grubuna kristalize olur ve aynı zamanda alfa (α)-rombohedral bor gibi yüksek basınç altında karardır. B_{12}P_2 , kübik (zinc blende) ve rombohedral olmak üzere iki fazda bulunur. Yapısal olarak rombohedral bor ve diğer bor zengini bileşikler ile benzerlik gösteren B_{12}P_2 , ilk defa deneysel olarak

Decker, Kasper ve diğer araştırmacılar tarafından incelenmiş ve örgü parametreleri $a = 5,248 \text{ Å}$, $\alpha = 69,55^\circ$ olarak rapor edilmiştir (Reshetniak V.V., ve ark., 2017).

Kristalin rombohedral ilkel hücresi formülü; 12 bor atomu ve 2 fosfor atomu içerir. Fosfor atomları, ilkel hücre eksenine paralel olacak şekilde P-P bağları şeklinde konumlanmıştır (Reshetniak V.V., ve ark., 2017). Şekil 2.4'de $B_{12}P_2$ yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.4. a) $B_{12}P_2$ rombohedral birim hücre ve b) 2 fosfor atomu ile birlikte B_{12} iközahedral yapısı (Reshetniak V.V., ve ark., 2017).

Komşu hücrelerdeki eşdeğer konumlardaki atomların paralel transferleri Şekil 2.4.b.'deki $B_{12}P_2$ formunu mümkün kılar. Söz konusu yapıda bor atomları, rombohedral hücrenin köşelerinde yer alan bir çift P ile bağlanmış bir iközahedron oluşturur. Bor atomları iki ayrı merkezi işgal eder. 6 atom B_1 ve diğer 6 atom ise B_2 pozisyonunda konumlanır. Reshetniak ve ark., tarafından yürütülen teorik çalışmalarda yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak elde edilen örgü parametreleri $a = 5,194 \text{ Å}$, $\alpha = 69,61^\circ$ olarak rapor edilmiştir (Reshetniak V.V., ve ark., 2017).

Solozhenko ve ark. ise $B_{12}P_2$ 'nin diğer bor zengini katılar gibi süper sertliğe sahip olduğunu bildirmekle birlikte Vickers sertliğini $H_V=35 \text{ GPa}$, erime noktasını

$T_m = 2393$ K olarak rapor etmiştir (Solozhenko L. V., ve ark., 2017). Gao ve ark. ise yoğunluk fonksiyonel teorisi ile birlikte ab-initio metodunu kullanarak $B_{12}P_2$ 'nin hacim modülünü 208,3 GPa olarak tayin etmiştir.

Yüksek Seebeck katsayısı ile bir termoelektrik olan $B_{12}P_2$, aynı zamanda geniş bant aralığına sahip olup yaklaşık 3,35 eV bant aralığında yarıiletken özelliği sergilediğinden dolayı elektronik uygulamalarda uygulanabilirliğini de arttırmıştır (Reshetniak V.V., ve ark., 2017).

Gao ve ark., 2017'de yüksek basınç siklotron X-ışınımı kırınımı ölçümleri ile hekzagonal $B_{12}P_2$ 'nin 43,2 GPa'a kadar herhangi bir faz geçişi sergilemediğini bildirmişlerdir. Daha önce de $B_{12}P_2$ 'nin ikozahedral yapısının bozulmasından kaynaklı olarak tersine çevrilmenin neden olduğu çarpık bir yapıya kadar 80 GPa limitinde hiçbir yapısal faz değişiminin olmadığı da bu çalışma kapsamında rapor edilmiştir (Gao Y., ve ark., 2017).

2.5. $B_{12}As_2$ Yapısı ve Özellikleri

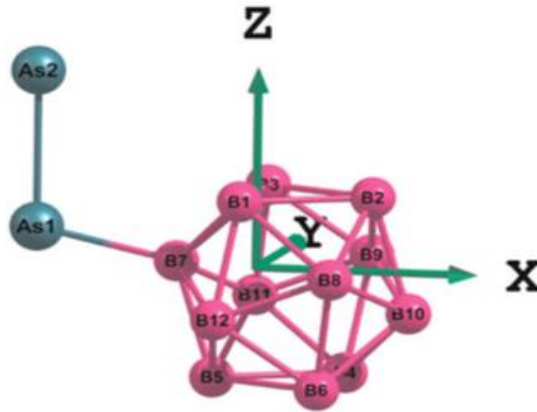
$B_{12}As_2$, elemental bor kristalleri grubunda ve R-3m simetrisindedir. $B_{12}As_2$ 'in hazırlanışını rapor eden ilk çalışma 1960 yılında Aselage ve ark. tarafından yayınlanmıştır. İkozahedral bor zengini bileşiklerindeki $B_{12}As_2$, $B_{12}P_2$, $B_{12}O_2$ ve $B_{12+x}C_{3-x}$ R-3m (166) uzay grubuna ait olup benzer yapısal özellikler sergilemektedirler. $B_{12}As_2$ mekanik özellikleri, geniş elektronik bant aralığı sayesinde ilgi çekici bor zengini katı yapılardan biri haline gelmiştir. Elektronik ve opto-elektronik uygulamalarda büyük öneme sahiptir. Özellikle radyasyon hasarlarında kendi kendini onarıcı özelliği sayesinde nükleer enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren beta-voltaik hücrelerde pn-eklem üyesi haline gelmiştir. Yüksek kimyasal kararlılık, yüksek erime noktası ($T_m > 2300$ K) ve geniş bant aralığı ($E_g > 3$ eV) en kayda değer özellikleri arasındadır (Fan Z., ve ark., 2011).

$B_{12}As_2$ kristalinin elektronik yapısı yoğun bir şekilde spektroskopik elipsometre ve spin-orbit hesaplamaları ile Bakalova ve ark. tarafından

çalışılmıştır. Bakalova ve ark. tarafından $B_{12}As_2$ dolaylı bant aralığı 2,56 eV olarak rapor edilmiştir (Fan Z., ve ark., 2011).

Wu ve ark. (2011) tarafından X-ışını kırınımı metodu ile yürütülen çalışmada $B_{12}As_2$ kristalinin 25,5 GPa'a kadar herhangi bir faz geçişi sergilemediği rapor edilmiştir. Bor zengini bileşiklerde, 12 atomlu bor kümesinin sıkıştırılabilirliği belirlediği de Wu ve ark. tarafından yürütülen bu çalışma kapsamında rapor edilmiştir.

$B_{12}As_2$ kristalinin rombohedral birim hücresinde 12 adet bor (B) atomu ve 2 adet Arsenik (As) atomu bulunmaktadır. 2 As atomlu ikozahedron (B_{12}) ve Şekil 2.5'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. 2 As atomlu B_{12} ikozahedrası (Fan Z., ve ark., 2011).

Slack ve Morgan'a göre $B_{12}P_2$, $B_{12}As_2$, $B_{12}O_2$ ve $B_{12}S_2$ ikozahedral yapılı bor bileşikler, benzer simetri, yakın örgü parametre değerleri ve benzer fiziksel özellikler sergilemektedir. Bu da söz konusu bileşikler karşılaştırmalı çalışmalarda ilgi çekici hale getirmektedir (Reshetniak V.V., ve ark., 2017).

Radyasyon uygulamalarında güçlü adaylardan olan $B_{12}As_2$, son yıllarda yüksek sıcaklıklarda termoelektrik uygulamalar için önerilmektedir. $B_{12}As_2$ ve $B_{12}P_2$ eş yapıda ve eş değerli olduklarından, elektronik özelliklerinde sınırlı

değişime sahip alaşım oluşturmalarının mümkün olabileceği bildirilmiştir (Ektarawong A., 2017).

Cherednichenko ve ark. (2018) tarafından X-ışınımı kırınımı metodu ile yürütülen çalışmada ise 47 GPa'a kadar R-3m yapısındaki $B_{12}As_2$ kristalinin tüm basınç altında kararlı davranış sergilediği bildirilmiştir (Cherednichenko K. A., ve ark., 2018).

2.6. $B_{12}C_3$ Yapısı ve Özellikleri

Borürlerin tipik birim hücresinde birçok B-B bağının varlığı, her bir bağı belirgin bir şekilde karakteristik kılmaktadır. Lowther ve Thabo (2008) tarafından yapılan çalışmada B_{12} , $B_{12}C_3$, $B_{12}O_2$ yapıları için birim hücredeki B-B bağ uzunluğunun 1,75 Å ile 1,80 Å arasında çok küçük varyasyonlarla değiştiği rapor edilmiştir. $B_{12}C_3$ yapısındaki ortalama bağ uzunluğunun 1,751 Å, $B_{12}O_2$ yapısındaki ortalama bağ uzunluğunun ise 1,753 Å olduğu da GGA yaklaşımı altında hesaplanmıştır. Bununla birlikte B-B bağında meydana gelen değişikliklerin kompleks ve zor anlaşılabilir türden olduğu da bu kapsamda savunulmuştur. Lowther ve Thabo (2008) aynı zamanda farklı ilave atomlar arasında direkt kovalent bağ olmadığını, söz konusu atomların rolünün her malzemede bor bağına farklı bir şekilde etkilemek olduğunu ifade etmiştir (Lowther J. E. ve Letsoalo T., 2008).

$\alpha-B_{12}$ ve $B_{12}O_2$ için B_p-B_p , B_e-B_e , B_p-B_e bağ uzunlukları karşılaştırıldığında her iki kristal yapısı içinde bağ uzunluklarının $B_{12}C_3$ kristalinden daha kısa olup, $B_{12}C_3$ kristali için C-B-C zincirindeki B atomunun 1,429 Å uzunluğuna sahip yalnız iki bağa sahip olduğu bildirilmiştir. Aynı zamanda $B_{12}O_2$ yapısındaki O atomları ile $B_{12}C_3$ yapısındaki zincirin sonundaki C atomları üç komşu ikozahedraldaki üç B_e atomu ile bağlandığı ve bu bağlanma konfigürasyonundaki farklılığın, farklı elektronik yapı ve optik özellikler ile sonuçlandığı da bildirilmiştir (Wang L., 2013).

Lagrenaudie tarafından yapılan çalışmada bor karbürün 1,64 eV bant aralığında p-tipi yarıiletken olduğu belirlenmiştir. Bu değerin, diğer yarıiletken seramiklerin sahip olduğu bant aralıklarından oldukça küçük olduğu da bu kapsamda savunulmuştur.

Wang L. (2013) tarafından α -rombohedral B_{12} , $B_{12}O_2$ ve $B_{12}C_3$ kristallerinin atomik orbitallerin (OLCAO) metodu ab initio dikleştirilmiş lineer kombinasyonu kullanılarak elektronik ve optik özellikleri incelenmiştir. α -rombohedral B_{12} , $B_{12}O_2$ ve $B_{12}C_3$ kristallerinin özellikle valans bölgesinde birbirlerinden oldukça farklı oldukları rapor edilmiştir. Sırasıyla 2,61 eV, 2,97 eV ve 2,94 eV dolaylı bant aralığı ile yarıiletken oldukları ve Γ -noktasında 3,30 eV, 5,04 eV ve 5,44 eV doğrudan bant aralığına sahip oldukları bildirilmiştir (Wang L., 2013).

B-C sistemi; $B_{12}C_3$ 'ten $B_{13}C_2$ 'ye kadar belirgin bir katı çözelti sistemi olarak nitelendirilebilir. Bor zengini katı yapılar arasında yer alan Bor karbür, 1858 yılında keşfedilmiş fakat kristal yapısı 1934'de tayin edilmiştir. $B_{12}C_3$, B_{12} ikozahedraların çeşitli düzenlemelerine dayanan ikozahedral bor bileşiklerinin bir üyesidir (Chuvashova ve ark., 2017).

Bor karbür, ilk defa 1883 yılında Joly tarafından hazırlanmış fakat oksitsiz teknik seramik grubunda yer alan ve teknik bor karbür olarak bilinen stokiyometrik $B_{12}C_3$ kompozisyonu 1934'e kadar tayin edilememiştir. Bor karbür, mikro elektronik ve yüksek sıcaklık termoelektrik aygıtlarının kullanımı ise 1950'li yıllara dayanmaktadır. Elektronik nitelikli bor karbür üretilmesi girişimlerinde malzemelerin düşük özdirenç karakteristiği sergilemesi mikro elektronik uygulamalarını sınırlı kılmıştır. Bu kapsamda 90'ların başında yapılan çalışmalar neticesinde kontrol ve optimizasyon açısından biriktirme yöntemlerini geliştirmek önemli kademeler sağlamıştır.

Bor karbür ($B_{12}C_3$), sahip olduğu düşük yoğunluk ($2,510 \text{ g/cm}^3$), yüksek sertlik ($\sim 30 \text{ GPa}$), yüksek elastik modülü ($\sim 450 \text{ GPa}$)'nın yanı sıra oda sıcaklığındaki yüksek ısı iletkenlik ($\sim 40 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), düşük ısı genleşme katsayısı ($\sim 5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), iyi elektrik iletkenliği ($\sim 3 \text{ } \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) gibi üstün

özellikleri sayesinde çok fonksiyonlu uygulamalarda ilgi çekici bir malzeme haline gelmektedir (Moshtaghioun, B. M., ve ark., 2015).

$B_{12}C_3$, R-3m uzay grubunda ($a = 5,633 \text{ Å}$, $c = 12,164 \text{ Å}$) kristalleşir. C konstrasyonunun % 8 ile % 20 aralığında olduğu sabit tek fazlı bileşik olarak var olmaktadır. Tetragonal ($B_{50}C_2$, $B_{50}C$, $B_{48}C_3$, $B_{51}C$, $B_{49}C_3$) ve ortorombik (B_8C) fazları da doğrulanmıştır fakat bu yapılar yarı kararlıdır ve metalurjik faz diyagramlarında nitelendirilemezler. Kristal bor karbür üzerine yapılan deneysel çalışmalarla doğrulanamayan fazlar arasında $B_{12}C$, $B_{12}C_2$, $B_{11}C_4$ yapıları gösterilebilir. Bor karbürün atomik yapıda rombohedral yapısı, doğrudan kovalent bağlarla bağlanmış 12 ikozahedral küme atomlarının rombohedralın en uzun diyagonalı boyunca 3-atom-iç ikozahedral zincirine bağlanması ile oluşur (Sezer A. O., ve Brand J. I., 2001).

Bor karbürün yapısal değişikliğine ait sorulardaki zorlukların, karmaşık yapısından kaynaklandığı savunulmuştur. Bu nedenle bor karbürün stres altında modellenmesi kritik rol oynar. Bu konu da yürütülen birçok çalışma mevcuttur. An ve ark., (2014) bor karbürün kayma stresi altındaki davranışını incelemiştir. Kayma stresi altında, kayma geriminin (strain) %33'ü aştığında (37,2 GPa) amorf bant oluşumunun başladığını bulmuşlardır (An Q., ve ark., 2014). Yan ve ark., (2006) kuantum moleküler dinamik kullanılarak tek eksenli yüklemde 228 GPa'da üç atom zincir bükülmesinden dolayı süreksiz hacim değişikliği elde etmiştir. Ancak bu hesaplamalara ait detaylı bilgi verilmemiştir. Bu kapsamda yapılan hesaplamalarda genellikle stresin eşik değerleri, deneysel verilerden önemli ölçüde fazla tahmin edilmiştir (Yan X., ve ark., 2006).

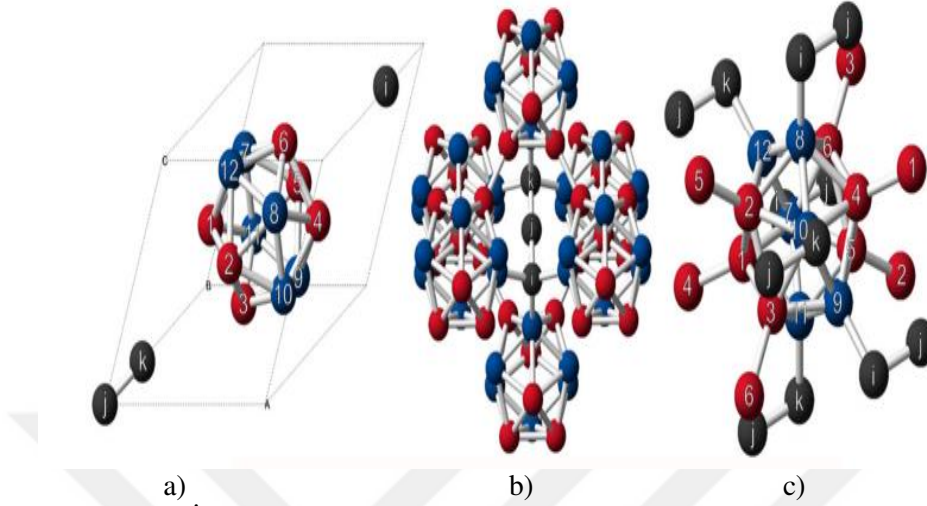
Kovalent bağlı sert bileşiklerin varlığı esas olarak, Bor (B), Karbon (C) ve Azot (N)'un varlığına dayanmaktadır. $B_{12}C_3$ yapısının 1200°C 'de ulaştığı sertliğin en sert malzeme olan elması geçtiği rapor edilmiştir. Fakat $B_{12}C_3$ 'teki bağlanmanın temel esasları ve C konstrasyonunun değiştirmenin neden olduğu önemli yapısal değişiklikler hala net olarak anlaşılmamıştır (Balakrishnarajan M. M., ve ark., 2007).

Bylander, Kleinman ve Lee, ab initio psödo potansiyel hesaplamaları sonucunda $B_{12}C_3$ 'ün $a = 5,1425 \text{ Å}$, $\alpha = 65,758^\circ$ kristal yapısında ve 2,55 eV enerji bant aralığına sahip olduğunu öngörmüşlerdir (Li D., ve Ching W. Y., 1995). Yüksek basınç X-ışını difraksiyonu ile yapılan çalışmada $B_{12}C_3$ 'ün kristal yapısının 126 GPa'a kadar kararlı olduğu ve basıncın arttırılmasının da amorfizasyona neden olmadığı gözlenmiştir (Fujii T., ve ark., 2010).

Çok yüksek sıcaklıklarda p-tipi yarıiletken özellik sergileyen $B_{12}C_3$ 'ün ekstrem sertliği, aşınma dayanımı, hafifliği ve kimyasal reaksiyonlara karşı sergilediği direnç üstün özelliklerinden olmakla birlikte düşük kırılma tokluğu sergilemektedir (Kovziridze Z. D., ve ark., 2012).

Korotaev P. ve ark., (2015) $B_{12}C_3$ 'ün zorlama altındaki yapısal geçişlerini temel ilke moleküler dinamik ile yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çerçevesinde çalışmıştır. Bu çalışmada hidrostatik, homojen ve tek eksenli olmak üzere üç farklı yükleme rejiminde bor karbür simülasyonları gerçekleştirmişlerdir. Davranışın, hidrostatik olmayan stresin derecesine bağlı olduğu, hidrostatik stres altında 70 GPa'a kadar üç atom zincirinde (C-B-C) eğilmelerin devam ettiği rapor edilmiştir. Vast ve ark.,(2012) üç atomlu zincirde bir bor (B) boşluğu varlığının eşik değer basıncını önemli ölçüde düşürdüğünü bildirmişlerdir (Korotaev P., ve ark., 2015).

Hidrostatik yük deneylerinde amorfizasyona neden olacak önemli bir faz geçişi gözlenmemiştir. Bununla birlikte yapısal özelliklerde bazı küçük değişiklikler gözlenmiştir. Bor karbür için şok dalgası deneylerinde 40 GPa'da net bir doğrulama olmamakla birlikte tersine çevrilebilir bir faz geçişinin izleri vardır. Diğer bir ifade ile bor karbür hidrostatik ve hidrostatik olmayan zorlama altında farklı davranış sergilemektedir. Dahası her iki durum içinde de yapısal değişiklikteki mekanizma halen tam olarak bilinmemektedir. Son zamanlardaki araştırmalar, amorf bant oluşumunun muhtemel kayma deformasyonundan kaynaklandığını göstermiştir (Korotaev P., ve ark., 2015). Şekil 2.6'da $B_{12}C_3$ kristal yapısı verilmiştir.



Şekil 2.6. a) İkozahedral birim hücresi; ikozahedral polar (kırmızı, 1-6 numaralar), ikozahedral ekvatorial (mavi, 7-12 numaralar) ve zincir (siyah, j ve k) b) Zincir atomlarının bağlantısı c) genişlemiş yapıda ikozahedral atomları. (Awasthi A. P., ve Subbash G., 2020).

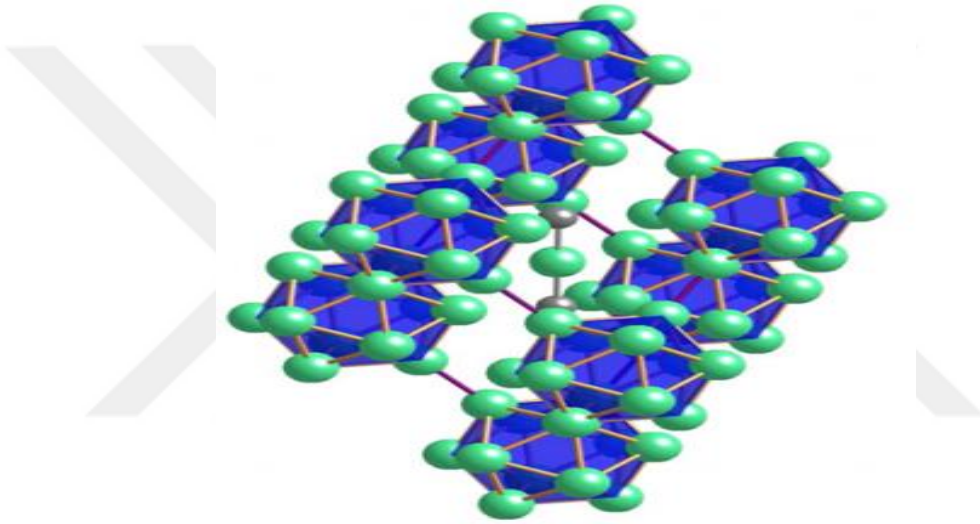
2.7. $B_{13}C_2$ Yapısı ve Özellikleri

Karbonun kimyasal çekiciliği bor için oldukça yüksek olduğundan C elementi bor yapıları için oldukça önem arz etmektedir. Rombohedral $B_{12}C_3$ 'ün kompozisyonlarından biri olan $B_{13}C_2$ 'nin kristal yapısı Will ve Kossobutzki tarafından iyi yapılandırılmış $B_{13}C_2$ 'nin tek kristalinin X-ışını difraksiyonu kullanılarak çalışılmıştır. Bu analiz, ilk kez ikozahedrali bağlayan zincirlerin C-C-C değil C-B-C olduğunu kanıtlamıştır. Dahası bu çalışma ikozahedral yapısında B ve C atomlarının konumlarının değişmediğini de göstermiştir. Ayrıca Will ve Kossobutzki ikozahedradaki B_1 ve B_2 gruplarında konumlanan B atomlarını da elektron yoğunluklarından ayırt edebilmişlerdir (Will G., ve ark., 1979).

Morosin ve arkadaşları ise X-ışını kırınımı kullanarak tek kristal $B_{13}C_2$ 'nin kristal yapısını $a = 5,1850 \text{ Å}$, $\alpha = 65,90^\circ$, enerji bant aralığını ise 3,01 eV olarak rapor etmiştir (Li D., ve Ching, W. Y., 1995).

B-C ikili sistemlerinde, %9 ile %19,2 C arasında yalnız tek bileşik rapor edilmiştir ve bu da $B_{12}C_3$ olarak isimlendirilmiştir. Fakat bu oranın aşılması

$B_{12}C_3$ 'ün stokiyometrik durumlarını mümkün kılmaktadır. Bu yeni kompozisyonların aralığı ise B ve C atomlarının konumlanma bozukluğundan kaynaklanmaktadır. İkozahedran yapının B atomları ile tam doluluğu ve C-B-C zincirinin eksen boyunca yerleşimi $B_{13}C_2$ 'nin rombohedral formunu verir. Bu yapı deneysel olarak rapor edilmiştir (Widom M., ve Huhn W. P., 2012). Şekil 2.7'de $B_{13}C_2$ 'nin rombohedral yapısal formu verilmiştir.



Şekil 2.7. $B_{13}C_2$ rombohedral yapısı (Widom M., ve Huhn W. P., 2012)

Kimyasal kompozisyonundan bağımsız olarak bor karbürün yarıiletken olduğunu ispatlayan deneysel sonuçların aksine teorik hesaplamalar bor karbürün metalik hatta süperiletken olduğunu iddia etmiştir (Werheit H., 2016).

Stokiyometrik bor karbür $B_{13}C_2$, yapısal olarak alfa (α) bor ve beta (β) bor'a oldukça benzerlik göstermektedir. $B_{13}C_2$ yapısında rombohedral birim hücre köşelerine B_{12} ikozahedral yapıları kübik sıkı paketlenme formunda konumlanmıştır. Söz konusu formda B_{12} ikozahedra 'küre' rolünü üstlenmektedir. R-3m uzay grubunda bulunan $B_{13}C_2$ 'nin hekzagonal örgü parametreleri $a = 5,5962 \text{ Å}$, $c = 12,0661 \text{ Å}$ olarak rapor edilmiştir (Chuvashova ve ark., 2017).

Yapısal kararlılık ve mekanik sıkıştırılabilirliğinin incelenmesi adına stokiyometrik $B_{13}C_2$, 68 GPa'a kadar incelenmiştir. Bu değer aralığında kristal yapı korunmuş ve herhangi bir faz geçişi gözlenmemiştir (Chuvashova ve ark., 2017).

$B_{13}C_2$, büyük Seeback katsayısı nedeni ile termoelektrik enerji transferi açısından ideal malzemelerden biri olmakla birlikte düşük ısı iletkenlik ve yüksek sıcaklık kararlılığı sergiler. R-3m uzay grubuna ait bor karbürlerin hepsi p-tipi yarı iletkenlerdir. İletkenlik tipinin bazı katkı malzemeleri (P, Al, Si, Zr) ile tersine çevrilmesi üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Örneğin Wood, iyi termoelektrik özelliğe sahip olduğunu düşündüğü B_9C (1273 K) üzerinde Mg katkısını çalışmıştır ve bu çalışma Seeback ve iletkenlik gibi bazı yarıiletken parametrelerin katkılamaadan sonra değiştiğini göstermiştir (Yu L., ve ark., 2011).

Enyashin ve Ivanovskii tarafından SCC-DFTB metodu kapsamında yürütülen çalışmada $B_{13}C_2$ fazının metal benzeri özellik sergilerken, $B_{12}C_3$ ve $B_{12}O_2$ 'nin yarıiletken özellik sergilediği bildirilmiştir. Bu tahmin, $2p$ atomlarının (C, N, O) elemental borun ikozahedral yapılarının içine eklenmesinin hem elastik modülün azalmasına hem de hacim modülünün keskin bir şekilde artmasına sebep olduğunu göstermektedir. Diğer yandan $2p$ atomlarının, α - B_{12} 'ye eklenmesi onun sertliğinin artmasına yardımcı olacaktır. Bu çalışmada elektronik yapı hesaplamaları, fazdaki iletim tipinin valans elektron konstrasyonuna (ρ_e) bağlı olduğunu göstermiştir. İkozahedral yapıların iletim özelliklerinin N, O arayer atomlarının $B_{13}C_2$ yapısında ise C atomlarının kısmi yer değişiminden kaynaklanan ρ_e değişimi ile kontrol edilebileceği savunulmuştur (Enyashin A. N., Ivanovskii A. L., 2011).

DFT hesaplamaları, 15 atomlu $B_{13}C_2$ stokiyometrik yapının kristal yapısından bağımsız olarak metalik taban durumu sergiledikleri ile sonuçlanmıştır. Bunun nedeni bu tür birim hücrelerin, sıfır olmayan doluluğun en üstteki bandı/bantları dolmasına yol açamayan tek sayılı elektronlardan oluşmasıdır. Söz konusu bu durum yarıiletkenlerin doğasından farklıdır (Pillai H. G., ve ark. 2019).

$B_{13}C_2$, bor karbürde % 13,3'lük C oranına karşılık gelmektedir. $B_{12}C_3$ kristal yapısının aksine temel durum kristal yapısı hakkında henüz bir fikir birliği yoktur. Bu kapsamda iki büyük aday yapısı önerilmektedir. Bunlardan biri $B_{11}C(CBB)$ diğeri ise $B_{12}(CBC)$ 'dir (Pillai ve ark., 2019).

2.8. $B_{13}N_2$ Yapısı ve Özellikleri

Ahmet R. ve ark., (2007) BN yapısının dört fazı için de (zincblende, wurtzite, hekzagonal ve rombohedral) yapısal ve elektronik özelliklerini teorik olarak çalışmışlardır. Karşılaştırmalı analizin yapıldığı bu çalışmada üç farklı değiş tokuş korelasyon yaklaşımı ile her faz için benzer elektronik yapılar elde edildiği, temel farklılığın enerji bant aralığının sayısal değerinden kaynaklandığı bildirilmiştir. Ayrıca BN için tüm fazların deneysel sonuçlarla uyumlu olacak şekilde dolaylı bant aralığına sahip oldukları bu çalışma kapsamında savunulmuştur.

Ahmet R., ve ark., (2007) BN fazları üzerine geniş kapsamlı teorik bir çalışmanın olmadığını özellikle de rombohedral-BN fazının elektronik özellikleri hakkında deneysel ve temel ilke hesaplamalarına dayanan bir rapor olmadığını, söz konusu çalışmanın rombohedral-BN fazı için ilk girişim olduğunu belirtmişlerdir (Ahmed R., ve ark., 2007).

Rombohedral $B_{13}N_2$ 'nin fiziksel özellikleri, yeterli boyutlandırılmış tek kristal oluşturma zorluğundan dolayı detaylı bir şekilde keşfedilememiştir. Bu kapsamda temel ilke uygulamaları, bileşiğin yapısal özelliklerinin tahmin edilebilmesi adına güçlü bir araç olmuştur. Gou ve ark. (2008), temel ilke yöntemi ile $B_{13}N_2$ kristali üzerine yürüttükleri çalışmada daha önce $B_{13}N_2$ 'nin fiziksel özellikleri üzerine temel ilke yöntemi ile bildirilen bir rapor bulunmadığını vurgulamıştır (Gou H., ve ark., 2008).

Literatürde $B_{13}N_2$ yapısı hakkında çok fazla çalışma olmamasına rağmen rombohedral α - B_{12} tipi metalik iletken olduğuna dair bazı tahminler yer almaktadır. Gou ve ark., (2008) tarafından temel ilke hesaplamaları ile yürütülen

çalışmada $B_{13}N_2$ yapısının yarı-metalik katı olduğu bildirilmiştir (Gou H., ve ark. 2008).

Kurakevych ve Solozhenko (2009) tarafından, $B_{13}N_2$ 'nin durum denklemleri $B_{12}O_2$ ve $B_{12}C_3$ ile karşılaştırıldığında $B_{13}N_2$ 'nin hem $B_{12}O_2$ 'den hem de $B_{12}C_3$ 'den daha az sıkıştırılabilir olduğu bildirilmiştir. Bu olgu ise bir yanda O-O çiftleri arasında bağların veya bağlanan atomların eksikliği diğer yanda ise N-B-N zincirindeki elektron konstrasyonunun C-C-C ya da C-B-C zincirine kıyasla daha yüksek olması ile açıklanabilmektedir (Kurakevych O. O., ve Solozhenko V. L., 2009).

Boron nitrür $B_{13}N_2$ yapısı, faz yapısı olarak alfa (α) rombohedral bor, $B_{12}C_3$ ve $B_{12}O_2$ yapısı ile benzerlik göstermektedir. $B_{13}N_2$, N-B-N zincirine bağlanmış 3 boyutlu ikozahedral yapısında olup R-3m uzayında kristalleşirler. Söz konusu fazın özellikleri literatürde tam anlamıyla incelenmemesine rağmen alfa (α) rombohedral bor tipi metalik iletkenliğe sahip olduğuna dair bazı öngörüler yer almaktadır. Ayrıca bor zengini bileşikler üzerindeki deneysel verilerin eksikliği, yüksek sıcaklık ve basınçtaki ikili veya üçlü sistemlerin termodinamik analizini de imkansız kılmaktadır (Kurakevych O. O., ve Solozhenko V. L., 2009).

Bor zengini katıların nispeten daha açık ikozahedral kristal yapıları nedeniyle basınç altındaki kararlılığı uzun zamandan bu yana ilgi konusu olmaya devam etmektedir. Son zamanlardaki çalışmalar genellikle elemental borun, kompleks formlara transformasyonu üzerinde yoğunlaşmıştır. Buna ek olarak yüksek basınç altında süperiletkenlik, yarıiletken-metal geçişleri, basınç etkili amorfizasyonları hakkında birçok çalışma rapor edilmiştir. İkozahedral borürler için basınç etkili bir faz geçişi raporu bulunamamıştır (Ovsyannikov. S. V., ve ark., 2010).

$B_{13}N_2$ düşük sıkıştırılabilir özelliğe sahip olup sergilemesi beklenen sertlik yaklaşık 40 GPa civarındadır. Süper sert fazındaki bor zengini $B_{13}N_2$ katı yapısı ve bazı özellikleri hakkında halen çalışmalar devam etmektedir. $B_{13}N_2$ 'in yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında sentezlenmesi metodu ile ilgili siklotron X-ışını

difraksiyonu tekniğinin kullanıldığı birçok çalışma yayınlanmıştır. Solozhenko ve arkadaşları, B_{12} ikozahedral kümeleri arasında yerleşmiş N-B-N zincirli α -rombohedral $B_{13}N_2$ fazını belirlemişlerdir. Hubert ve arkadaşları ise $B_{12}O_2$ fazına benzer yapıda $B_{13}N_2$ 'nin sentezini rapor etmişlerdir (Caretto I., ve Jimenez I., 2011).

$B_{12}(NBN)$ yapısı ilk defa yüksek sıcaklık ve basınç altında Solozhenko ve Kurakevych tarafından üretilmiştir. Bu numunenin örgü parametreleri $a = 5,4455$ Å, $c = 12,2649$ Å olarak bildirilmiştir (Slack A.G., ve Morgan E. K., 2013).



3. MATERYAL VE METHOD

3.1. Giriş

Kuantum mekaniği ve elektromanyetizma, malzemeler ve nanosistemler için temel ilke yaklaşımına öncülük edecek şekilde yaygın olarak kabullenilmiştir. Fakat hala temel ilke denklemleri (N-sistemli Schrödinger denklemleri) doğrudan ele alınmak için oldukça karmaşıktır. Aslında temel büyüklükler; N parçacık için dalga fonksiyonu gibi, mevcut donanımlarla tam kesinlikle temsil edilemez. Bu problemin çözümü için farklı metodolojiler önerilmiştir; Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) 1964-65 yıllarında Hohenberg ve Kohn tarafından, aynı zamanda GW yaklaşımı olarak da adlandırılan çok sistemli pertürbasyon teorisi de 1965 yılında önerilmiştir. Her ikisi de temel ilke yaklaşımının karmaşıklığını önemli ölçüde azaltmıştır.

Bu metodolojiler sayesinde birçok malzemenin toplam enerjisi, elektronik yapısı, dinamik, dielektrik, mekanik, manyetik, titreşim gibi birçok özelliklerinin öngörücü bir kesinlikle elde edilebileceği düşünülmüştür.

Malzemelerin birçok özelliklerini belirlemede temel ilke hesaplamalarında DFT kullanılmaktadır. DFT, elektron yoğunluğunu çok sistemli dalga fonksiyonundan ziyade merkezi değişken olarak ele alan kuantum mekaniksel bir yöntemdir. Bu kavramsal farklılık; yoğunluğun çok sistemli dalga fonksiyonu $3N$ değişkeninden ziyade, 3 değişkenin yani 3 Kartezyen yönünün bir fonksiyonu olduğu ile zorlukta kayda değer bir azalmayı sağlamaktadır.

DFT ilk olarak Thomas ve Fermi tarafından önerilmiştir. Kinetik enerji elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak alınmıştır. Bu yaklaşım Hartree ve Hartree-Fock metodu ile uyumludur. DFT'nin Hohenberg-Kohn-Sham formülasyonu elektronik yapı teorisinde uygulanan son teknoloji metotlardan biridir. Kuantum kimyası, yoğun madde fiziği ve jeofizik gibi çeşitli ve geniş alanlarda başarılı olmuştur. Bu yöntem iki basit teoreme dayandırılabilir; 1-Dış potansiyel enerji, elektron yoğunluğunun benzersiz bir fonksiyonudur. Böylece

Hamiltonyen ve dolayısı ile tüm taban durum özellikleri sadece elektron yoğunluğu tarafından belirlenir. 2- Temel durum enerjisi değişken olarak elde edilebilir. Toplam enerjiyi minimize eden yoğunluk, kesin temel durum yoğunluğudur (Gonze X., ve ark., 2009).

3.2. Çok Cisim Problemi

Ab-initio yaklaşımının amacı, kuantum mekaniğinin temel ilke yöntemleri ile çok parçacık sistemlerin simülasyonudur. Bu metot genel olarak inanılmaz matematik zorlukları içeren çok parçacıklı Schrödinger eşitliklerine dayanmaktadır. Günümüzde ab-initio simülasyonlarının varlığına dayanan birçok yaklaşım mevcuttur. Bu yaklaşımlardan biri, çok parçacıklı dalga fonksiyonunun Slater determinantı ile temsil edildiği varsayımına dayanan Hartree-Fock metodudur. Bu yaklaşımın yanı sıra daha komplike yaklaşımlar da mevcuttur (Sellier J. M., Dimov I., 2014).

Atomlar, moleküller ve katı yapıların fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek, elektronik yapılarının tam olarak anlaşılması ile orantılıdır. Katılardaki atomları birbirine bağlayan kuvvetler elektriksel niteliktedir. Dolayısıyla katılardaki fiziksel özellikler bağlayıcı kuvvetlerle doğrudan ilişkilidir. Bu kapsamda elektronlarla ilgili birçok süreç, atom ve atom altı sistemlerini kontrol eden prensiple incelenmektedir.

Prensipte, sistem dinamiğini yöneten kuantum mekanik dalga eşitliğinin çözülmesi ile sistem özellikleri elde edilebilir. Bu relativistik olmayan sistemler için Schrödinger eşitliğidir. Zamandan bağımsız, relativistik olmayan Schrödinger denkleminin en basit formu;

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

olarak tanımlanmaktadır. H , Hamiltonyen operatörüdür, Ψ Hamiltonyen'in öz durumlarıdır. Hamiltonyen'in tam tanımı, Schrödinger denklemiyle tanımlanan

sistem dinamiğine bağlıdır. Tek elektronlu sistemden ziyade çok sayıda elektronun, çok sayıda çekirdek ile etkileşimini ifade etmek çok daha karmaşık bir durumdur. N elektronlu bir sistem için Schrödinger denkleminin tanımı;

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} U(r_i, r_j) \right] \Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

olarak ifade edilmektedir. Denkleminde ifade edilen ilk terim, her bir elektronun kinetik enerjisi, ikinci terim elektron ve atomik çekirdek arasındaki etkileşme enerjisi, üçüncü terim ise farklı elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Ψ , Hamiltonyen'e ait elektronik dalga fonksiyonu, E ise elektronların taban durum enerjisidir. Taban durum enerjisi zamana bağlı değildir ve bu denklem de zamandan bağımsız Schrödinger denklemidir. Denkleminde elektronik dalga fonksiyonu olan Ψ ; N tane elektronun her birinin uzaysal koordinatlarının bir fonksiyonudur.

$$\Psi = \Psi(r_1, \dots, r_N) \quad (3.3)$$

Ψ , N elektronlu sistemde, N tane elektronun tamamı için, koordinatlarının her birinin bir fonksiyonu olmasına rağmen, Ψ bireysel elektronun dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak;

$$\Psi = \Psi_1(r)\Psi_2(r), \dots, \Psi_N(r) \quad (3.4)$$

yazılabilir. Bireysel elektronun dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılan bu ifade Hartree çarpımı olarak adlandırılır (Sholl D. S., Steckel J. A., 2012).

Bir dış alandaki tek bir parçacığın kuantum mekaniği, birçok parçacığın hareketine genelleştirilebilir. Bunu yapmak için, klasik mekanikte olduğu gibi N parçacıklı sistemi, 3N serbestlik derecesine sahip tek bir parçacık gibi düşünmek

yeterlidir. Birkaç serbestlik derecesine sahip sistemler için geçerli olan kuantum mekaniğinin genel sonuçları N parçacıklı bir sistem için de uygulanabilir (Blokhintsev D. I., 1964).

Çok parçacıklı Schrödinger dalga eşitliklerinin çözümleri, teorik fizikte özellikle de kuantum fiziği/kimyası ve hesaplamalı malzeme biliminde karşılaşılan zorlukları geride bırakmıştır. (Chen Y-H., ve Chao S. D., 2017).

3.3. Bağımsız Parçacık Modeli

Bağımsız parçacık modeli yaklaşımında, problemin tespitinde iki elektronun dalga fonksiyonu ve enerjisi, her bir elektronun hareketi göz önünde tutularak basitleştirilebilir. Bu model, atom tanımlanmasında iyi bir yaklaşım verir. İki elektronlu atomun, her bir elektronu çekirdek ve diğer elektronlardan dolayı kinetik ve potansiyel enerjiye sahiptir. Hidrojen atomu için enerji Hamiltonyen operatör ile temsil edilebilir. İki elektronlu atomun Hamiltonyeni şu şekilde yazılabilir;

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \quad (3.5)$$

Denklemden ∇_1^2 ilk elektron için laplace operatörü, r^1 ilk elektronun çekirdeğe olan uzaklığı iken, ∇_2^2 ikinci elektron için laplace operatörü ve r^2 ise ikinci elektronun çekirdeğe olan uzaklığıdır. İki elektron arasındaki uzaklık ise r_{12} ile temsil edilmektedir. Denklemden ifade edilen ilk terim, ilk elektronun kinetik enerjisi, ikinci terim ise Z yüklü çekirdekten dolayı sahip olduğu potansiyel enerjidir. Üçüncü terim ikinci elektronun kinetik enerjisi, dördüncü terim ise yine çekirdekten kaynaklı ikinci elektronun potansiyel enerjisidir. Denklemden ifade edilen son terim ise iki elektronun ortak Coulomb etkileşiminden dolayı sahip olduğu potansiyel enerjidir.

H ile ifade edilen Hamiltonyen denkleminde iki elektronlu atomun enerjisi, elektronların orbital hareketleri sonucu oluşan manyetik alandaki elektron spin etkileşimlerinden (manyetik etkileşim) de etkilenir. Manyetik etkileşimler ihmal edildiğinde dahi atomik Hamiltonyen oldukça komplekstir. Manyetik etkileşimler ihmal edilerek Hamiltonyenin öz fonksiyonları belirli çerçeveler içinde belirli yaklaşımlar ile bulunabilir. Bu yaklaşımlardan ilki, her bir elektronun çekirdek ve diğer elektronlardan dolayı ortalama potansiyeldeki hareketinin bağımsız olduğudur. Bu yaklaşım bağımsız parçacık modeli olarak tanımlanır.

Eğer iki elektronun da aynı potansiyel enerjiye sahip olduğunu varsayarsak ve bu enerji $u(r)$ ile temsil edilirse, bağımsız parçacık Hamiltonyeni, iki elektron arasındaki Coulomb etkileşimi değişimi ile elde edilebilir.

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^1} + u(r^1) - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} + u(r^2) \quad (3.6)$$

Yaklaşık Hamiltonyen ise şu şekilde ifade edilebilir;

$$H_0 = h_0(1) + h_0(2) \quad (3.7)$$

$$h_0(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^i} + u(r^i), \quad i = 1, 2. \quad (3.8)$$

Tek-parçacık Hamiltonyeni $h_0(i)$, ortalama potansiyel enerjideki (u) i . elektronun hareketi olarak tanımlanmaktadır (Morrison J. C., 2015).

3.4. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Malzemenin özelliklerini belirlemek, kristal yapısını tanımlayan atomları incelemekten geçmektedir. Atomlar hakkında bilmek zorunda olduğumuz en temel şeylerden birisi ise atomların enerjisi ve atom enerjilerinin nasıl değiştiği olgusu olmalıdır. Atomlar hakkında önemli bir gözlem kuantum mekaniğinin uygulanması

sonucu; atomik çekirdeklerinin, elektronlardan daha ağır olması gerçeğidir. Bu da elektronların, çekirdeklere nazaran çevrelerindeki tepkiye çok daha hızlı karşılık verebileceği anlamına gelmektedir.

Bu kapsamda fiziksel problemler öncelikle sabit atomik çekirdeklerin konumu için elektron hareketinin tanımı yapılmasıyla daha sonra ise hareket eden bir elektron topluluğu için elektronların en düşük enerji durumunun bulunmasıyla çözülür. En düşük enerjili durum ise elektronların taban durumu olarak tanımlanır. Bu şekilde fiziksel problemlerin çözümü adına atomik çekirdeklerin ve elektronların farklı problemlere ayrılması Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak adlandırılır (Sholl D. S., ve Steckel J.A., 2012).

3.5. Hartree-Fock Metodu

Son yıllarda, hesaplamalı malzeme fiziği ve kimya alanındaki elektronik yapı hesaplamaların doğruluğu ve uygulanabilirliği önemli derecede artmıştır. Fakat son derece hassas hesaplamalar gerektiren elektron-elektron korelasyon enerji hesaplamalarında hala birçok zorluk devam etmektedir. Bu nedenle korelasyon enerjisinin pratik tanımları ve hesaplamaları için kontrol edilebilir bir doğrulukla teorik ve metodolojik yaklaşımlar büyük önem arz etmektedir (Sasaki A., ve ark., 2012).

Hartree-Fock teorisi, iki atomlu moleküller ve çok cisimli hesaplamaların tanımlanması için teorik bir yaklaşımdır. Hartree-Fock eşitlikleri atom ve moleküller için yaklaşık bir tanımlama sağlayarak kesin hesaplamalara ulaşılması için bir başlangıç noktası oluşturur. Bu eşitlikler, sabit molekül ve atom enerjilerinden, elektronların dalga fonksiyonu olarak tanımlanan formlarda meydana gelen küçük değişiklikler aracılığıyla elde edilir (Morrison J. C., ve Kobus J., 2018).

Atom ve moleküller için Schrödinger eşitliklerinin çözümü iki elektronlu sistemlere göre çok daha zordur. Born-Oppenheimer yaklaşımında bu zorluk

çekirdeğin çekici potansiyel etkisi alanında elektronların hareketinden kaynaklanan korelasyondur. Bu nedenle, yaklaşım çözümlerinin ele alınması gerekmektedir.

En popüler yaklaşımlardan biri kuantum mekaniğinin prensiplerine ve özellikle özdeş parçacıkların ayrılmazlık ilkesine uygun olarak sağlanan dalga fonksiyonunu mümkün olduğunca basite indirgeyen Hartree- Fock metodudur.

Bu prensip, elektronik dalga fonksiyonunun, iki elektronun değişimi ile anti simetrik olması gerektiğini, yani iki elektronun pozisyonu değiştiğinde işaretini değiştirmesi gerektiğini kabul eder. Bu gereksinimi karşılayan en basit işlev, bir elektron fonksiyon kümesine dayanan ve spin orbitalleri olarak adlandırılan Slater determinantıdır (Cacelli I., 2015).

Hartree-Fock teorisi, zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde kaynaklanan elektronik Schrödinger eşitliğinin çözülmesi ile geliştirilmiştir. Elektronik yapı teorisi olarak bilinen Harte-Fock metodu, her bir elektronun hareketini, diğer elektronların anlık hareketine bağlı olmayan tek parçacık fonksiyonu (orbitali) tarafından tanımlayan moleküler orbital teorisine dayanır.

Basit bir atomun, Hidrojenin ya da tek bir elektronun elektronik problemini çözmeye herhangi bir zorluk yokken, Hidrojene bir elektron eklenildiğini düşünüldüğünde, sistemin Hamiltonyenini elde etmek için, elektronun diğer elektronlarla etkileşime girmediği fikri ile başlayabiliriz. Eğer bu fikir doğru ise, toplam elektronik dalga fonksiyonu $\Psi(r_1, r_2)$ iki hidrojen atomu dalga fonksiyonlarının $\Psi_H(r_1)\Psi_H(r_2)$ çarpımı olacaktır. Dalga fonksiyonunun genel formu ise;

$$\Psi_{HP}(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \dots \phi_N(r_N) \quad (3.9)$$

şeklinde genelleştirilebilir. Bu ifade Hartree Çarpımı olarak adlandırılır. Genelleştirilen bu denklem oldukça uygun olmasına rağmen, anti simetri ilkesini sağlayamamaktadır. Fermiyonlar, uzay-spin koordinatları setinin değişmesi nedeni ile dalga fonksiyonları anti simetrik olmalıdır. Bu kavramdan çıkan sonuç;

fermionlar sadece uzaysal 3 serbestlik derecesine bağlı değildir. Yapısal spin koordinatına da sahiptir. Genel olarak spin koordinatı ω , uzay spin koordinat seti ise $x = \{r, \omega\}$ dir. Dolayısıyla orbital form $\phi(r)$, spin orbital formu ile $X(x)$ değişecektir. Hartree-Fock metodu koordinatlar set edildiğinde şu şekilde ifade edilir;

$$\Psi_{HP}(x_1, x_2, \dots x_N) = X_1(x_1)X_2(x_2) \dots X_N(x_N) \quad (3.10)$$

Bu dalga fonksiyonu anti simetrik ilkesini sağlamamaktadır. İki elektron için bu denklem şu şekilde ifade edilir;

$$\Psi_{HP}(x_1, x_2) = X_1(x_1)X_2(x_2) \quad (3.11)$$

Elektron 1'in koordinatları elektron 2'nin koordinatları ile değiştirilirse;

$$\Psi_{HP}(x_2, x_1) = X_1(x_2)X_2(x_1) \quad (3.12)$$

Dolayısıyla negatif orijinal dalga fonksiyonu elde ederiz;

$$X_1(x_2)X_2(x_1) = -X_1(x_1)X_2(x_2) \quad (3.13)$$

Genel olarak bu ifade doğru olmamakla birlikte, Hartree çarpımı istenilen özelliklerden oldukça uzaktır (Sherrill C. D., 2000).

3.6. Slater Determinantı

İki elektron problemi için, anti simetrik ilkesi;

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [X_1(x_1)X_2(x_2) - X_1(x_2)X_2(x_1)] \quad (3.14)$$

dalga fonksiyonu tarafından sağlanır. Bu ifade seçilen herhangi bir orbital için $X_1(x)$ veya $X_2(x)$ anti simetrik özelliğini sağlar. Eğer ikiden fazla elektron için bu genelleştirme yapılacak olursa, determinant kullanarak N elektronlu sistem için çözümü yapabiliriz. İki elektron durumunda (3.14) ifadesinde verilen denklem şu şekilde yazılabilir;

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} X_1(x_1) & X_2(x_1) \\ X_1(x_2) & X_2(x_2) \end{vmatrix} \quad (3.15)$$

Eğer iki elektronu aynı zamanda aynı orbitale koyarsak $X_1 = X_2$, $\Psi(x_1, x_2) = 0$ olacaktır. Bu da anti simetri ilkesinin bir sonucu olan Pauli Dışarlama İlkesi'nin bir açıklamasıdır. N elektron için ise denklem;

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} X_1(x_1) & \cdots & X_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ X_1(x_N) & \cdots & X_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (3.16)$$

şeklinde spin orbitalleri ile ifade edilen determinant Slater Determinantı olarak adlandırılır. Bu fonksiyonel formun ilginç sonucu, elektronların ayırt edilemez olmalarıdır. Her bir elektron, her bir orbital ile ilişkilidir. Her bir elektron anti simetrik çarpımlar ile ifade edilir. Bu da her bir elektronun diğerlerinden bağımsız olduğu çıkarımını verir. Bu da her bir elektronun ortalama pozisyonlarından dolayı Coulomb geri tepmesi olarak hissedilir (Sherrill C. D., 2000).

3.7. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), atom ve atom altı sistemlerin kuantum davranışlarını tanımlayan Schrödinger denkleminin çözümlerini bulmak için geliştirilen bir yaklaşımdır. Kohn ve Hohenberg tarafından ispatlanmış iki

matematiksel teorem ve bir takım denklem üzerine kurulmuş olan DFT, 1964 yılında yayınlanmıştır.

Hohenberg ve Kohn tarafından ispat edilen teoremlerin ilki; Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilen taban durum enerjisi elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyoneldir. İkinci teorem ise bu fonksiyonelin özelliğini tanımlar; fonksiyonelin enerjisini minimize eden elektron yoğunluğu, Schrödinger denkleminin çözümüne karşılık gelen elektron yoğunluğudur (Sholl D. S., ve Steckel J.A., 2012).

Kohn ve Hohenberg teoremi, temel durum yoğunluğunda karakterize edilen sabit çoklu parçacık sisteminin tanımını içeren teoremlerin en temelidir (Engel, E., Dreizler, R., M., Density Functional Theory). N tane elektron için Schrödinger denklemi;

$$[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r})]\Psi_i(\vec{r}) = \epsilon\Psi_i(\vec{r}) \quad (3.17)$$

Denklemden ifade edilen $\Psi_i(\vec{r})$ tek elektron dalga fonksiyonu, $V(\vec{r})$ tek elektronun bütün etkileşimlerini kapsayan potansiyel terimidir. Potansiyel terimi

$$V(\vec{r}) = V_{dis}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (3.18)$$

şeklinde ifade edilir. Potansiyeldeki ilk üç terim sırasıyla iyonlarla olan etkileşimi, diğer elektronlarla olan etkileşimi ve değiş tokuş korelasyon etkileşimini içermektedir.

Hohenberg ve Kohn 1964 yılında homojen olmayan elektron gazının taban durum enerjisini bulmak için DFT geliştirmişlerdir. Söz konusu sistem için parçacık yoğunluğu

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi_0(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (3.19)$$

şeklinde verilir. Ψ_0 , sistemin taban durum dalga fonksiyonudur. Kohn ve Sham 1965 yılında bu teoremleri kullanarak, enerji fonksiyonelinin minimum yapan yoğunluğun bulunabileceği ve Kohn-Sham olarak bilinen denklemleri türetmişlerdir.

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int \overrightarrow{dr'} \overrightarrow{dr} \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{dış}(\vec{r}) \overrightarrow{dr} \quad (3.20)$$

Yoğunluk fonksiyonelinin

$$V_{etk} = \int \overrightarrow{dr'} \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{dış}(\vec{r}) \quad (3.21)$$

Tanımlanmasıyla

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.22)$$

ile verilen yoğunluğa göre minimize edilirse

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{etk}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.23)$$

ifadesi elde edilir. Elde edilen ifadenin öz uyumlu çözülmesi gereklidir. Öncelikle V_{etk} hesaplanır. Hesaplanan V_{etk} değerinin eşitlik (3.23)'de yerine yazılması ile Ψ_i 'ler elde edilerek (3.22)'den yeni yoğunluk bulunur. Elde edilen bu yeni yoğunluklar sistemin taban durum enerjisini bulmak için (3.20)'de yerine yazılmalıdır. Yöntemin kesinliğini bozan etken ise E_{xc} terimidir. E_{xc} teriminin formu bilinmediğinden yoğunluğun fonksiyoneli şeklinde yazmak zordur. Bu

kapsamda LDA (yerel yoğunluk yaklaşımı) ve GGA (genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı) yöntemi kullanılır (Akıncı, 2005).

3.7.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA), bazı limitlerinin olmasına rağmen değiş-tokuş korelasyonu için atomik ve katı sistemlerde yoğunluk fonksiyonel teorisi uygulamalarında oldukça başarılıdır (Alonso J. A., ve Cordero N. A., 1996).

LDA, yük yoğunluğunun yavaşça değişen bir malzemenin bölgelerindeki korelasyon enerjisinin aynı yük yoğunluğuna sahip bir elektron gazı ile aynı olduğunu ifade eder. Bu yaklaşım fikri orijinalinde Kohn ve Sham tarafından geliştirilmiştir (Clark, 2003).

LDA, değiş-tokuş korelasyon etkileşimleri için ilk ve en standart yaklaşımlardan biridir. $n(r)$ yoğunluklu homojen elektron gazının değiş-tokuş ve korelasyon enerjisinin tam ifadesi

$$E_{XC}[n] = \int n(r) \varepsilon_{XC}^{hom}[n(r)] dr \quad (3.24)$$

olarak verilir.

Denklemden ifade edilen ε_{XC}^{hom} , n yoğunluktaki homojen elektron gazı için her bir elektronun değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. ε_{XC}^{hom} , değişik analitik parametrelerle ifade edilebilir. Bunlardan bazıları; Hedin-Lundqvist, Barth-Hedin, Vosko-Wilk-Nusair, Ceperley-Alder, Perdew-Zunger 'dir.

LDA prensipte, düşük uzaysal değişen elektron yoğunluğuna sahip sistemler için yeterlidir. Fakat daha geniş çeşitlilikteki materyaller için iyi sonuç verdiği bilinen bir gerçektir. Bununla birlikte f ve d orbitali içeren bileşiklerinin tanımlanmasında özellikle de bağlanma enerjilerinin tahmininde önemli ölçüde başarısızdır (Freyss, 2015). Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli

$$V_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta \rho(r)} = \epsilon_{XC}(\rho) + \rho(r) \frac{\partial \epsilon_{XC}(\rho)}{\partial \rho(r)} \quad (3.25)$$

olarak verilir. Pratikte hesaplamalarda LDA'yı kullanabilmek için değiş-tokuş korelasyon enerjisinin homojen elektron gazı için belirlenmesi gerekmektedir. Yaygın halde

$$\epsilon_{XC}(\rho) = \epsilon_X(\rho) + \epsilon_C(\rho) \quad (3.26)$$

şeklinde kullanılır. Değiş-tokuş potansiyeli ise Dirac fonksiyonu tarafından

$$\epsilon_X[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r) \quad (3.27)$$

şeklinde ifade edilir. $\epsilon_C(\rho)$ kesin değeri ise Kuantum Monte Carlo (QMC) hesaplamaları ile belirlenmiştir (Clark, 2003).

3.7.2. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımları (GGA)

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımları (GGA), değiş-tokuş korelasyon etkileşimlerinde daha ayrıntılı bir yaklaşımdır. GGA'da elektron yoğunluğunun üniform olmayan karakteri, elektron yoğunluğunun yarı-yerel fonksiyonu tarafından $\epsilon_{XC}^{\text{hom}}$ ile değiştiriliği göz önüne alınır. Gradyent büyüklüğü

$$E_{XC}[n] = \int f(n(r), |\nabla n(r)|) dr \quad (3.28)$$

ifadesi ile verilir. Denklemdaki f , çeşitli yollarla parametrize edilebilen analitik fonksiyondur. Bunlardan en yaygın olarak bilinenleri Perdew-Burke-Ernzerhof (PE) ve Perdew-Wang'dır (Freyss, 2015).

3.8. Projeksiyon Dalga (PAW) Metodu

Projeksiyon dalga metodu (PAW), temel ilke elektronik yapı hesaplamalarında kullanılan bir tekniktir. Psödo-potansiyel ve doğrusal (lineer) artırılmış düzlem dalga yöntemlerinin genelleştirilmesidir ve yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamalarının daha yüksek hesaplama verimliliği ile yapılmasını sağlar. Değerlik dalga fonksiyonları, çekirdek durumlarında ortogonal olma gerekliliğinden dolayı iyon çekirdeklerinin yanında hızlı salınımlara sahip olma eğilimindedir. Bu durum, dalga fonksiyonlarını doğru bir şekilde tanımlamak için birçok Fourier bileşenini gerektirdiği için problematiktir. PAW metodu, bu sorunu hızlı salınan dalga fonksiyonlarını hesaplama açısından daha uygun olan düzgün (smooth) dalga fonksiyonlarına dönüştürerek çözer. Bu düzgün dalga fonksiyonlarından bütün elektronik özelliklerin hesaplanmasını sağlar.

Projeksiyon dalga metodunun orijinali Blöchl tarafından tanıtılmıştır. Psödo-potansiyel yaklaşımın aksine PAW metodu değerlik elektronlarının düğüm noktalarını hesaba katar ve değerlik ile çekirdek fonksiyonları arasında dikliği sağlar (Hafner J., 2008).

3.9. Green Fonksiyon Metodu

Yoğun madde fiziğinde başlıca amaçlardan birisi malzemenin temel durum ve uyarılmış durum özelliklerinin hesaplanmasıdır. Katıların temel durum özellikleri standart yoğunluk fonksiyonel teorisi ile kapsamlı bir şekilde araştırılırken, uyarılmış durum özelliklerinin temel ilke yöntemi ile keşfedilebilmesi bu anlamda daha geç olmuştur.

Uyarılmış sistem özelliklerini incelemek için en iyi yöntem Green fonksiyon yöntemidir. Green fonksiyonunu hesaplamak için ise yerel olmayan ve enerjiye bağlı olan öz enerji operatörlerine gereksinim vardır. Green fonksiyon teorisi, öz enerjinin hesaplanmasını gerçekleştiren sayısal metotlar ve çeşitli sistemlere uygulanması olarak tanımlanır. Green fonksiyonundan; temel durumdaki herhangi bir tek parçacığın beklenen değeri, temel durum enerjisi, tek-elektron uyarım

spektrumu elde edilebilir. GW yaklaşımı, sistematik olarak çok cisim pertürbasyon teorisinden türetilmiştir. GW yaklaşımındaki öz enerji formu Hartree-Fock yaklaşımı ile aynıdır. Bu nedenle Hartree Fock yaklaşımının bir genellemesi olarak kabul edilir. Fakat Coulomb etkileşimi dinamik olarak korunmuştur. Bu da Hartree - Fock yaklaşımının en önemli eksikliğini giderir. GW yaklaşımı, basit metallere geçiş metallere ve onların bileşiklerine kadar geniş bir malzeme grubunda başarı ile uygulanmıştır (Aryasetiawan F., ve Gunnarsson O., 1997).

3.10. Kesilim Enerjisi

Yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamalarının yapılabilmesi için gereken en önemli etken yakınsama enerjilerinin elde edilebilmesidir. Uygun k – noktaları ve düzlem dalga baz setinin kesilim kinetik enerjilerinin seçimi farklı geometriler için farklıdır. Seçilen malzemelere bağlı olarak kesilim enerjisinin doğru tespiti önem arz etmektedir (Ravindran, 2015).

Kuantum hesaplamaları son yıllarda Kohn - Sham yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanmaktadır. Kohn - Sham teorisinin nümerik çözümler denklemi için yaygın kullanılan ve en başarılı metodu psödo-potansiyel düzlem dalga metodudur (Banarjee S. A., ve ark., 2015).

Ab initio hesaplamalarında düzlem dalgalar, baz setleri olarak kullanılmaktadır. Baz setlerinin boyutları, kinetik enerjiye katkının maksimum olduğu ve kesilim enerjisi olarak tanımlanan ENCUT ile ifade edilmektedir.

Hesaplamalarda sonsuz düzlem dalga setine getirilen sınırlandırma toplam enerji hesabında hatalara yol açacaktır. Hatanın büyüklüğü kesilme enerjisinin değeri ile ters orantılıdır. Hatanın büyüklüğü, kesilme enerjisinin değerinin artırılması ile düşürülür. Toplam enerjisinin yakınsadığı nokta kesilme enerjisi değeri için kilit noktadır. Yakınsama değerindeki kesilme enerjisi en optimum olan değerdir. Kesilme enerjisi değeri yani ENCUT'ın DFT hesaplamalarının yapıldığı her adımda tanımlanması gerekmektedir. ENCUT'ın belirlenmediği durumlarda ise birçok yazılım paketinde varsayılan değer kullanılır. ENCUT değeri de farklı

geometrilere ve kesinlik açısından önem taşıdığından bu tez çalışmasındaki bütün hesaplamalarda öncelikle olarak *ENCUT* değeri belirlenmiştir (Özer, 2016).

3.11. Bethe-Salpeter (BSE) Yaklaşımı

Temel durum özelliklerinin temel ilke modellemesinde yoğunluk fonksiyonel teorisi en kabul gören metot olmaya devam etmekle birlikte elektronik ve optik uyarımları tanımlamaya yönelik en gelişmiş formalizm Green fonksiyon yaklaşımlarına dayanan çok cisim pertürbasyon teorisidir (Cocchi C., ve ark., 2019).

GGA veya LDA olmak üzere yarı-yerel (semilocal) değiş-tokuş korelasyon fonksiyonlarına dayanan yoğunluk fonksiyonel teorisi, malzeme modellemede güçlü bir araç olmasına rağmen tek-parçacıklı temel durumu, nötr malzemenin ilk iyonizasyon enerjisi ve ilk elektron afinitesi arasındaki farklılıktan dolayı enerji aralığını tahmin etmede sınırlıdır. İletim bandının minimumu;

$$E_{CBM} = \min\{E_{vk}\} \quad (3.29)$$

ve valans bandının maksimumu

$$E_{VBM} = \max\{E_{ck}, c, v \in \{n\}\} \quad (3.30)$$

arasındaki farklılıktan dolayı tek-elektron DFT enerjileri E_{nk} (k Bloch dalga vektör fonksiyonları ve n bant indeksi) elektronik bant aralığı tarafından belirlenen temel aralıktır.

$$E_{gap} = E_{CBM} - E_{VBM} \quad (3.31)$$

Bu nedenle GGA yaklaşımından elde edilen elektronik bant aralığını DFT, yarıiletken ve yalıtkan malzemelerin deneysel aralık değerinden yaklaşık % 30 - % 50 daha düşük tanımlar (Kolos M., ve Karlicky F., 2019).

Açık kabuklu (open-shell) sistemleri ve özellikle güçlü şekilde d -elektronu ile ilişkili geçiş metal oksitlerinin özelliklerinin hesaplanması, DFT hesaplamaları için problematiktir. İlgili özellikler, özellikle de bant aralığı çoğunlukla standart Kohn-Sham - DFT hesaplamalarında genellikle tam kesinlikle tanımlanamaz. Bu nedenle GW formalizmi ile çok cisim pertürbasyon teorisi olarak daha gelişmiş işlemlerin kullanımı zorunludur.

Çok cisim pertürbasyon teorisinde G0W0, evGW0, evGW ve scGW0 yaklaşımları, Bethe-Salpeter (BSE) yaklaşımı ile birlikte elektronik ve optik özelliklerin hesaplanmasında uygulanır. Elektron boşluğu korelasyon fonksiyonu için BSE denklemi, optik ve çekirdek spektroskopisi için en gelişmiş formalizmdir. Doğrulanması GW şemasından ve soğurma spektrumlarından elde edilen sözde (kuazi) parçacıkları içeren bant yapıların hesabı BSE denklemlerinin çözümünden elde edilir (Ulpe A. C., ve Bredow T., 2020).

3.12. Bağımsız Parçacık Yaklaşımı (IPA)

Bağımsız parçacık yaklaşımı (IPA), farklı türlerdeki çok parçacıklı sistemlerin tanımlanmasında önemli bir role sahiptir. Bu yaklaşım, elektronik Schrödinger denklemini çözmek için oldukça yaygın olan Hartree-Fock ve DFT gibi birçok metodun merkezinde yer almaktadır. Bağımsız parçacık yaklaşımındaki ilk varsayım; her bir parçacık bağımsızdır, her bir parçacık farklı bir orbitaldedir. Dolayısıyla dalga fonksiyonu;

$$\varphi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, \{R_I\}) = \eta_1(r_1)\eta_2(r_2) \cdot \dots \cdot \eta_N(r_N) \quad (3.32)$$

formunda yazılabilir. $\{\eta_i\}$, N orbitalleridir (N elektronlu olduğu varsayımında). Bu denklem η_1 orbitalinde, r_1 pozisyonunda verilen elektron 1 anlamına gelir. Elektron 2 ise η_2 orbitalinde r_2 pozisyonu ile tanımlanır. Bu denklemde ifade edilen dalga fonksiyonunun yaklaşım formu genellikle Hartree ürünü olarak bilinir.

Bant yapısı hesaplama düzeyinde, bir kristalin optik yanıtının en basit değerlendirmesi bağımsız parçacık yaklaşımı ile incelenebilir. Daha önceki yaklaşımları rahatsız eden sıfır frekanstaki fiziksel olmayan sapmalar, bantlar arası ve bant içi hareketlerin dikkatli bir şekilde ele alınmasıyla ortadan kaldırılır. Hesaplamalar, pertürbasyon teorisine çok benzer şekilde yapılabilir. Genel formülasyon, ikinci harmonik üretim ifadesinden türetilir.

Makroskobik Maxwell alanının, kafes aralığı sırasındaki mesafeler üzerindeki varyasyonu ihmal edildiğinde Hamiltonyen denklemi;

$$H = \sum_i \left[\frac{p_i - \frac{e}{c} A(t)}{2m} + v(x_i) \right] \quad (3.33)$$

şeklinde ifade edilir. Elektron yükü ve kütlesi m ile ifade edilirken i alt simgesi kristal içindeki elektronları temsil eder. x_i ve p_i ise sırasıyla koordinatı ve momentumu temsil eder. V_i ise etkin periyodik kristal potansiyelidir (Sipe J. E., ve Ghahramani E., 1992).

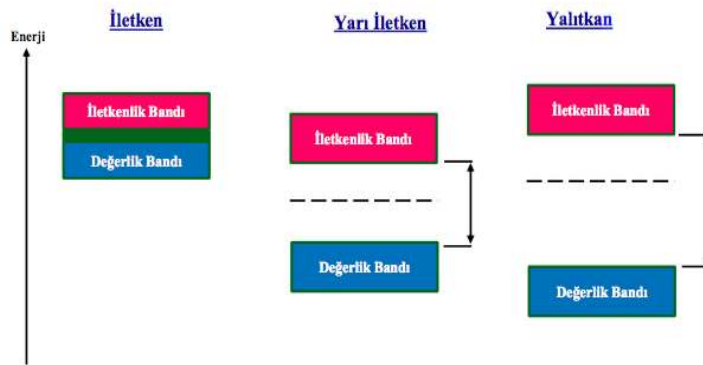
3.13. Enerji Bantları

Atomların birbiri ile etkileşimleri ya da ayrı birer yapı gibi davranmaları atomlar arasındaki mesafe ile ilişkilidir. Aralarındaki mesafe azaldıkça atomların en dış yörüngelerindeki elektronlar (değerlik (valans) elektronu) etkileşmeye başlar. Atomlar arası mesafenin azalması ile başlayan bu etkileşim, çekirdek etrafında hızla dönmelerinden kaynaklanan elektron bulutlarının enerjilerini etkiler. Aynı zamanda en dış yörüngedeki bu valans elektronları bir elementin diğer elementler ile kimyasal olarak nasıl etkileştiğinin bilinmesi açısından büyük önem arz etmektedir. Atomların en dış yörüngesi tamamen elektronlarla dolu olduğunda ise diğer atomlarla bağ kurma özelliğini kaybetmektedir.

Elektronlar, atomda belirli enerji seviyelerinde bulunurlar. Eğer herhangi bir yol ile elektron uyarılır ve sahip olduğundan daha fazla bir enerjiye maruz kalırsa bulunduğu konumdaki yörüngeden bir üst yörüngeye geçer.

Elektriksel iletim özelliklerine göre malzemeler iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üç ana grupta kategorize edilebilir. Elektriksel iletim özelliği ise malzemenin enerji bant yapısı ile ilişkilidir. Bununla birlikte maddenin valans elektronu için gereken uyarılma enerjisi maddenin yapısına göre değişiklik göstermektedir. İletkenler için bu enerji düşük olmakla birlikte yalıtkanlar için bu enerji oldukça yüksektir. Bu kapsamda malzemelerin iletkenlik dereceleri en iyi bant enerjileri ile tanımlanır.

Valans bandı olarak da adlandırılan değerlik bandı tamamen dolu iletim bandı boş olan malzemeler yalıtkanlardır. Yalıtkanlarda yasak bant aralığı geniş olup elektriksel iletim yoktur. Değerlik bandı ile iletim bandı çakışık olup yasak bant aralığının olmadığı malzemeler iletkenlerdir. Yarıiletkenlerde de yasak bant aralığı vardır. Fakat dışarıdan bir müdahale ile değerlik bandındaki elektronların iletim bandına geçmesi ile malzeme iletken davranış sergiler. Şekil 3.1’de bant aralıklarına göre iletken, yarıiletken ve yalıtkanlar verilmiştir (Atmaca, 2014).



Şekil 3.1. Bant aralıklarına göre iletkenler, yarıiletken ve yalıtkanlar

3.14. Enerji Bant Hesabı

Katılar için modern elektronik yapının hesaplanma temeli, Hohenberg ve Kohn, Kohn ve Sham tarafından yapılan çalışmalara dayanan yoğunluk fonksiyonel teorisi'dir (Riane R., ve ark., 2008).

Toplam enerji hesaplamalarının kesinliği konusunda son yıllarda yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanarak, yerel yoğunluk yaklaşımında kayda değer işlemler geliştirilmiştir. Çok yakın geçmişte ise bu başarı genelleştirilmiş yoğunluk yaklaşımında elde edilmiştir. Fakat bunun aksine yarıiletkenler ve yalıtkanlar için bant aralığı hesaplamalarındaki kesinlik problemi çok önemli bir teorik zorluk olarak kalmıştır. Kuazi-parçacık spektrumu ve elektronik uyarım özelliklerini tam kesinlikle hesaplamak enerjiden çok daha zordur. Yerel yoğunluk yaklaşımı bu kapsamda söz konusu özellikler için kabul edilemez sonuçlar verir. Bu değer genelde deneysel sonuçlarla yaklaşık % 50 sapma gösterir.

Elektronik uyarım problemi Hedin'in GW yaklaşımı tarafından ele alınmıştır. Bu teorinin uygulamaları Hybertsen ve Louie ve arkadaşlarının çalışmaları ile başlamıştır. Bu yaklaşım geniş malzeme aralığında dahi başarılı sonuçlar vermiştir. Aynı zamanda GW metodu, yerel yoğunluk yaklaşımı üzerinden önemli sayısal eklemeler gerektirir. Çünkü dielektrik fonksiyonların sayısalalarını ve Green fonksiyonunu içermekle birlikte Dyson denklemlerinin çözümlerine dayanmaktadır.

Bu yaklaşımın sadeleştirilmesi kapsamında birçok girişim gerçekleşmiştir. Bu teorilerden birisi değişim kesikliğine ve korelasyon potansiyeline dayanan Sham ve Schlütter teorisidir. Gygi ve Baldereschi ise GW teorisine dayanan LDA bant yapısı düzeltilmelerini içeren çalışmalar yapmıştır. Framework kullanılarak bant yapısının düzeltilmesi genelleştirilmiş yoğunluk fonksiyonel teorisi olarak adlandırılmıştır (Remediakis I. N., ve Kaxiras E., 1998).

Malzemelerin bant yapılarının hesaplanması, elektronik ve optik özellikler, yapısal bozulmalar, mekanik ve manyetik özellikler gibi en temel özelliklerinin belirlenmesinde etken rol oynamaktadır.

3.15. Optik Özellikler

Bir malzemenin elektromanyetik ışınımına maruz kalması sonucu atomların elektronları ile fotonların etkileşimi soğurma, geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı optik olayları meydana getirir. Malzemenin maruz kaldığı fotonlar, yasak enerji (E_g) kadar diğer bir ifade ile bir elektronu daha yüksek bir enerji seviyesine uyarmak için yeterli enerjiye sahip değilse soğurulma yerine geçirilme olayı gerçekleşir.

Malzemenin yalıtkanlığının bir ölçüsü olan dielektrik fonksiyon hesaplanarak optik özellikler elde edilebilir. Dielektrik fonksiyon ise Lorentz modeli, Drude modeli, Hagen-Rubens modeli, indüklenmiş alan etkisi yöntemi, durulması, Kramer-Kronig bağıntıları yaklaşımlarıyla hesaplanabilir (Arifoğlu E. K. M., 2010).

Yarıiletkenlerin optik özellikleri, onların elektronik ve titreşim durumları gibi fiziksel özelliklerin çok çeşitli yönleri ile safsızlıkları ve doğası hakkında geniş bilgi sağlar (Cerdeira Fernando., 1998).

Geniş bant aralıklı yarıiletkenler, yüksek güç ve yüksek sıcaklıkta çalışan cihazların kullanımındaki potansiyellerinden ve mavi-yeşil bölgede aktif optik malzemelere olan ihtiyaçtan dolayı teknolojik uygulamalarda dikkat çekmektedir (Riefer A. ve ark., 2017).

3.15.1. Kramers-Kronig Bağıntıları

Kramers-Kronig bağıntıları, sinusoidal zamanla değişen dış pertürbasyona karşı sistemin faz içi ve faz dışı arasındaki temel bağlantının matematiksel formülasyonunu oluşturur. Kramers-Kronig bağıntıları diğer bir ifade ile matematiksel ifadenin reel ve sanal kısımları arasında bir ilişki kurar.

Kramers-Kronig bağıntıları, yüksek enerji fiziğinde, istatistiksel fizikte ve akustikte büyük öneme sahip olmasının yanı sıra malzemelerin doğrusal optik özelliklerinin araştırılması için temel ve yaygın olarak kabul edilen bir yöntemdir (Lucarini V., ve ark., 2005).

Dielektrik fonksiyon için Kramers-Kronig bağıntısı

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (3.34)$$

şeklinde verilir. Reel kısım $\varepsilon_1(\omega)$ ile sanal kısım ise $\varepsilon_2(\omega)$ ile ifade edilir. Dielektrik fonksiyonunun reel $\varepsilon_1(\omega)$ ve sanal kısmı $\varepsilon_2(\omega)$ kullanılarak kırılma indisi $n(\omega)$, soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$, sönüm katsayısı $k(\omega)$, yansıtma katsayısı $R(\omega)$ ve enerji kayıp fonksiyonu $L(\omega)$ aşağıdaki eşitlikler ile elde edilir.

$$n(\omega) = (1/\sqrt{2}) [\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}]^{1/2} \quad (3.35)$$

$$\alpha(\omega) = (\sqrt{2}\omega) [\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (3.36)$$

$$k(\omega) = (1/\sqrt{2}) [\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (3.37)$$

$$R(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{\varepsilon_1(\omega) + 1} \right)^2 \quad (3.38)$$

$$L(\omega) = \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right] = \varepsilon_2(\omega) / [\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)] \quad (3.39)$$

3.16. Mekanik Özellikler

Mekanik özellikler, spesifik mekanik yüklemeler altında deformasyona karşı malzeme davranışlarını tanımlar. Bu özellikler, yapının yük mukavemeti kapasitesini tanımlamak için de oldukça önemlidir. Mekanik dizaynda, malzeme yapısı ve mekanik özellikler arasında kayda değer bir ilişki vardır. Katı mekanizmasında zor (σ) ;

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3.40)$$

şeklinde tanımlanır. Denklemde ifade edilen F , kuvveti A ise kuvvetin uygulandığı kesit alanını temsil etmektedir.

Zorlama (ε), malzemenin deformasyonu veya uzunluk değişiminin (ΔL), malzemenin geri kalan uzunluğuna bölünmesi ile ifade edilir.

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \quad (3.41)$$

Elastik modül ise malzemenin sertliğini zor ve zorlama parametreleri ile ifade eden bir indikatördür.

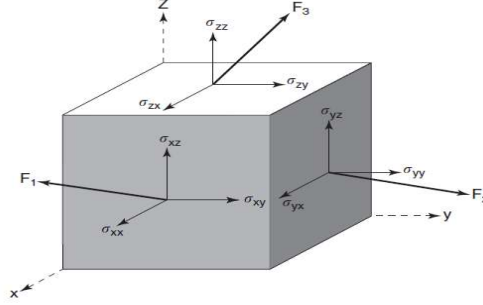
$$E = \sigma / \varepsilon \quad (3.42)$$

Yanal ve boylamsal zorun iki boyutta dik bir şekilde uygulanması Poisson oranı olarak ifade edilir. Bir düzlemlerdeki Poisson oranı

$$v_{xy} = -\varepsilon_y / \varepsilon_x \quad v_{xz} = -\varepsilon_z / \varepsilon_x \quad (3.43)$$

şeklinde ifade edilir. İzotropik malzemelerde, v_{xy} ve v_{xz} birbirine eşittir.

Genel olarak zor ve zorlama malzemede 3 boyutta geliştirilir. Dolayısıyla yüzeydeki zor bileşenleri sonsuz küçük değerli kübik hacim elemanında kuvvet hareketleri düşünülerek tanımlanabilir. Şekil 3.2’de gösterilen F_1 kuvveti, yz düzleminde, F_2 kuvveti zx düzleminde, F_3 kuvveti ise xy düzlemi üzerinde ve bu üç kuvvete ait 9 bileşen x, y, z yönlerinde gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Zor Bileşenleri (Arıtan S., 2006)

Yüzey torku eksikliğinde küp üzerindeki toplam tork hareketi sıfıra eşit olmak zorundadır. Bu durumda üç eşitlik elde edilir.

$$\sigma_{xy} = \sigma_{yx} \sigma_{xz} = \sigma_{zx} \sigma_{yz} = \sigma_{zy} \quad (3.44)$$

Zorun bu bileşenleri, altı bağımsız nicelik tarafından belirlenir. σ_{xx} , σ_{yy} ve σ_{zz} direkt zor olarak da temsil edilen yüzeye normal olan zordur. σ_{xy} , σ_{yz} ve σ_{zx} ise yüzeye teğet olan ve kayma zoru olarak ifade edilen niceliklerdir. Bu form, zor tensörünün σ_{ij} altı bağımsız bileşenleri olarak ifade edilmektedir.

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.45)$$

Yüzey üzerindeki bir noktadaki zorun konumu, düzlem üzerindeki normal ve kayma bileşenlerinin belirlenmesi ile tanımlanır. Cauchy, Hooke yasasını üç boyutlu elastik cisimlerde zoru belirtilen altı bileşeni zorlamanın altı bileşeni ile lineer olacak şekilde ilişkilendirir. Zor-zorlama ilişkisi Şekil 3.3'de matris formunda gösterilmiştir.

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{bmatrix}$$

Şekil 3.3. Zor-Zorlama ilişkisinin matris gösterimi (Arıtan S., 2006).

C sertlik matrisi, S ise esneklik matrisidir. Normalde 36 tane sertlik matris bileşeni olmasına rağmen bunlar zorlama enerji yoğunluk fonksiyonuna sahip korunumlu malzeme olarak da gösterilebilirler. Sonuç olarak, sertlik ve esneklik matrisleri simetriktir. Böylelikle sadece 21 sertlik bileşeni Hooke yasasına göre bağımsız olacaktır. İki elastik sabit genellikle Young modülü (E) ve Poisson oranı (ν) olarak ifade edilir. Alternatif elastik sabit hacim modülü (B) ve kayma modülü (G)’de kullanılabilir.

Direkt zorlar, malzemenin hacmini değiştirme eğilimindedirler (hidrostatik basınç). Young modülü ve Poisson oranına dayanan cismin hacim modülü tarafından bu olguya direnç gösterilir. Kayma zoru ise malzemenin hacminde değişikliğe neden olmadan malzemeyi deforme etme eğilimindedir. Bu olguya ise cismin kayma modüllerinden kaynaklanan direnç gösterilir (Arıtan S., 2006).

3.17. Elastik Sabitler

Tüm fiziksel olaylar, göz önüne alınan sistemin toplam enerjisi ile ilişkilidir. Örneğin denge durumundaki kristal örgü sabitleri toplam enerjiyi minimize eder. Eğer toplam enerji hesaplanırsa, toplam enerji ile ilgili herhangi bir fiziksel özellik de belirlenebilir.

Elastik sabitler, kristalin mekanik ve dinamik davranışları arasında bağ kuran ve aynı zamanda malzemedeki doğal kuvvet yapısı ile ilgili bilgileri de içeren bir olgudur (Yıldırım A., ve ark., 2012).

DFT'ye dayanan hesaplamalar katıların çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kapsamlı bir şekilde ve büyük bir doğrulukla elde edilmesinde kullanılır. Katıların bu özelliklerinden birisi ise elastik sabitlerdir. Kristal yapılar arasındaki faz geçişleri durumunda katının sahip olduğu mekanik özellikler değişir. Değişen faz yapısındaki mekanik özelliklerin anlaşılabilmesi için elastik sabitlerin belirlenmesi gereklidir.

Elastik sabitler, malzemenin makroskobik doğasına veya varsayımına dayanan elastisite teorisi ile ilgili olan dinamik matris ile ilişkilidir. Diğer yandan dinamik matris, fonon frekansları ile ilişki kurulabilmesini sağlar.

Elastik sabitler, zor ve zor tensörüne bağlı olup elastik kararlılık kriterleri tarafından elastikliğin plastik rejiminden ayrılmasında kullanılırlar. Elastik sabitler, dayanım, sertlik, aşınma, Voigt modülü, Reuss modülü, Hill modülü, kayma modülü, Young modülü, hacim modülü, elastik sertlik katsayıları, Poisson oranı, erime sıcaklığı gibi önemli teknolojik ve mekaniksel özelliklerin elde edilmesini sağlayan bir araçtır. Bununla birlikte fonon durum yoğunluğu, fonon ısı sığası, ısıl genişleme katsayısı ve diğer termodinamik özellikler de elastik sabitler ile ilişkilidir (Jamal M., ve ark., 2014).

Zor altında olmayan kristal yapısının mekanik kararlılık koşullarının anlaşılması Max Born ve arkadaşlarının 1940'daki çığır açıcı çalışmalarına dayanmaktadır. Söz konusu çalışmalar, kristal kafesinin elastik kararlılık için genel gereksinimleri ifade eder ve bu genel koşulların bazı yüksek-simetri kristal sınıfı için basitleştirilmiş eşitliklerini verir. Özellikle kübik kristal durumunda kararlılık koşulları

$$C_{11} - C_{12} > 0 ; C_{11} + 2C_{12} > 0 ; C_{44} > 0 \quad (3.46)$$

şeklinde basitleştirilir. Bu denklemler ‘Born Kararlılık Kriteri’ (Born Stability Criteria) olarak adlandırılır. Bununla birlikte, son zamanlarda katıların elastik sabitleri üzerinde yapılan hem deneysel ölçümler hem de temel ilke yöntemine dayanan teorik hesaplamalar sonucunda bu koşulların hekzagonal, tetragonal, rombohedral, ortorombik ve diğer kristal sınıfları için de sağladığıyla ilgili karışıklıklar söz konusu olmuştur. Birçok kez doğru olmayan genellemeler yayınlanmıştır. Örgü elastik davranışı;

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right) \quad (3.47)$$

elastik sabitlerin ikinci dereceden matrisi şeklinde tanımlanır. Denklemden ifade edilen E , kristalin enerjisini, V_0 , denge hacmini, ε ise zoru temsil eder. Aynı zamanda sertlik matrisi olarak da adlandırılan bu elastik matris, 6x6 simetrisine sahiptir. Dolayısıyla da 21 bağımsız sabitten oluşmaktadır.

Malzemenin kristal sınıfının ek simetri kısıtlamaları (sabitleri) verdiği düşünülür ve bu söz konusu durumda bağımsız elastik sabitlerin azalmasına neden olur. Sonsuz küçük zorlama değerinin sebep olduğu keyfi homojen deformasyonu için kristal enerjisi, ikinci dereceden form;

$$E = E_0 + \frac{1}{2} V_0 \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j + O(\varepsilon^3) \quad (3.48)$$

şeklinde verilir. Harmonik yaklaşımda bir dış yük olmaksızın kristal yapısı karardır. Fonon kiplerinin bütün dalga vektörleri için pozitif frekansa sahiptir (dinamik kararlılık). İkinci dereceden verilen 3.48’deki enerji denklemi daima pozitifdir ($E > 0$). Bu koşullar daha sonra elastik kararlılık kriteri olarak adlandırılmıştır. Bu matematik eşitlik, gerekli ve yeterli kararlılık koşulları ile ifade edilir.

- C matrisi, pozitif olarak tanımlanır.
- C 'nin özdeğerleri pozitiftir.
- C 'nin minörlerinin keyfi seti pozitiftir (Mouhat F., ve Coudert, F-X., 2014).

3.18. Özel Laue Sınıfları

Born kararlılık kriterleri olarak da adlandırılan yeterli ve gerekli kararlılık koşulları kristalin Laue sınıfına dayanmaktadır. Yüksek simetri kristal sistemleri, basit formülüzasyonlara izin verir. Fakat bu formüller, daha düşük simetri sistemlere genelleştirilemezler.

Özellikle kübik sistemlerde, bu koşullar lineerdir. Hekzagonal, tetragonal ve rombohedral sistemler ise ikinci dereceden kararlılık kriterine sahiptir. Ortorombik kristal koşulları kübik polinomlar içerir. Monoklinik ve triklinik sistemler ise sırasıyla dördüncü ve altıncı dereceden polinomlar içerir. Çizelge 3.1'de her bir sınıf için, sertlik matrisindeki bağımsız elastik sabit sayısı verilmiştir (Mouhat F., ve Coudert, F-X., 2014).

Çizelge 3.1. Laue grup ve bağımsız ikinci dereceden elastik sabitler (Mouhat, F., Coudert, F-X., 2014)

Kristal Sistem	Laue Sınıf	Nokta Grup	C_{ij}
Triklinik	$\bar{1}$	$1, \bar{1}$	21
Monoklinik	$2/m$	$2, m, 2/m$	13
Ortorombik	mmm	$222, 2mm, mmm$	9
Tetragonal (II)	$4/m$	$4, \bar{4}, 4m$	7
Tetragonal (I)	$4/mmm$	$4mm, 422, \bar{4}2m, 4/mmm$	6
Rombohedral (II)	$\bar{3}$	$3, \bar{3}$	7
Rombohedral (I)	$\bar{3}m$	$32, 3m, \bar{3}m$	6
Hekzagonal (II)	$6/m$	$6, \bar{6}, 6/m$	5
Hekzagonal (I)	$6/mmm$	$6mmm, 622, \bar{6}2m, 6/mmm$	5
Kübik (II)	$m\bar{3}$	$23, m\bar{3}$	3
Kübik (I)	$m\bar{3}m$	$432, \bar{4}3m, m\bar{3}m$	3

3.18.1. Rombohedral Sınıflar

Rombohedral (I) sınıfının (Laue sınıfı $\bar{3}m$) 6 bağımsız elastik sabiti vardır. Şekil 3.4’de matris gösterimi verilmiştir.

$$C_{\text{rombo I}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ 0 & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & C_{66} \end{pmatrix}$$

Şekil 3.4. Rombohedral (I) sınıfının (Laue sınıfı $\bar{3}m$) altı bağımsız elastik sabiti (Mouhat F., ve Coudert, F. X., 2014)

Hekzagonal durumdaki gibi $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$ ’dir. Bu durumda dört yeterli ve gerekli koşul elde edilir;

$$C_{11} > |C_{12}|; C_{44} > 0 \quad (3.49-a)$$

$$C_{13}^2 < \frac{1}{2} C_{33} (C_{11} + C_{12}) \quad (3.49-b)$$

$$C_{14}^2 < \frac{1}{2} C_{44} (C_{11} - C_{12}) = C_{44} C_{66} \quad (3.49-c)$$

Rombohedral (II) sınıfı için ise C_{15} terimi ile bir tane daha bağımsız elastik sabit vardır. Şekil 3.5’de Rombohedral (II) sınıfının matris eşitliği verilmiştir.

$$C_{\text{rombo II}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} \\ . & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & -C_{15} \\ . & . & C_{33} & . & . \\ . & . & . & C_{44} & -C_{15} \\ . & . & . & . & C_{44} & C_{14} \\ . & . & . & . & . & C_{66} \end{pmatrix}$$

Şekil 3.5. Rombohedral (II) matris gösterimi (Mouhat F., ve Coudert F. X., 2014)

Rombohedral (II) sınıfı için gerekli ve yeterli koşullar ise

$$C_{11} > |C_{12}|; C_{44} > 0 \quad (3.50-a)$$

$$C_{13}^2 < \frac{1}{2} C_{33} (C_{11} + C_{12}) \quad (3.50-b)$$

$$C_{14}^2 + C_{15}^2 < \frac{1}{2} C_{44} (C_{11} - C_{12}) = C_{44} C_{66} \quad (3.50-c)$$

şeklinde ifade edilmektedir (Mouhat F., ve Coudert, F-X., 2014).

3.19. Elastisite Teorisi

Katının makroskobik davranışı, sürekli alan teorisi ile tanımlanır. Bu da katıların dış zor etkisi altında deformasyon yolunu tayin eden elastisite teorisidir. Uygulanan zorun etkisi altında, katı cisim bazı yönlerde doğru şekil ve hacim değişikliği sergiler ve katı cisimdeki her nokta genel olarak yer değiştirir.

Deformasyondan önce pozisyon vektörünün r , deformasyondan sonra ise bu değerin x_i yönünde r' olduğu düşünülürse, deformasyondan dolayı bu noktadaki yer değiştirme vektörü $u = r - r'$ ya da $u_i = x'_i - x_i$ olarak ifade edilir. Eğer $U_{ij}(x_1, x_2, x_3)$, (x_1, x_2, x_3) noktasında j . bileşenlerinin yer değiştirmesi ise zor tensörü küçük deformasyonlar için

$$U_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (3.51)$$

olarak tanımlanır.

Bir dış zor etkisi altında, katı cisim kendi denge durumunda kalma eğilimi sergiler. Bu da iç gerilim olarak nitelendirilir. Dış zor etkisi altında deformasyon yüzeyi oldukça küçük ise orijinal deforme olmayan hal tekrar elde edilir. Böyle deformasyonlar elastiktir. Büyük deformasyonlar için ise dış zorun kaldırılması dahi deformasyonun tamamen ortadan kaldırılması ile sonuçlanmaz. Böyle deformasyonlar ise plastiktir.

İzotropik bir katı için elastik deformasyon durumunda zor tensör bakımından zor tensörü;

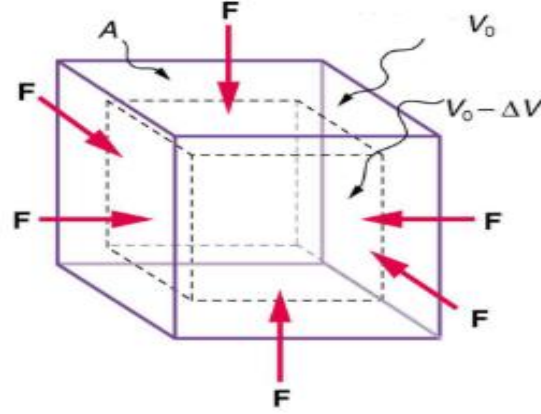
$$\sigma_{ij} = Ku_{ll}\delta_{ij} + 2G(u_{ij} - \delta_{ij}u_{ll}/3) \quad (3.52)$$

olarak tanımlanır.

Denklemden K aynı zamanda B olarak da ifade edilebilen terim hacim modülünü temsil eder. G ise kayma modülüdür (Wang W. H., 2012).

3.20. Hacim Modülü

Hacim modülü (B), katı cismin hidrostatik zora karşı verdiği şekil değişikliği olmadan hacimdeki değişimleri içeren zorlanma tepkisi olarak tanımlanmaktadır. Diğer bir ifade ile hacimdeki değişimlere karşı gösterilen direncin bir ölçüsüdür (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Tesir alanı (A), uygulanan kuvvet (F), ilk hacim (V_0) ve hacim değişim ($V_0 - \Delta V$) gösterimi.
(<https://opentextbc.ca/physicstestbook2/chapter/elasticity-stress-and-strain/> erişim zamanı 22.10.2018).

İzotropik malzemeler, hidrostatik basınca maruz kaldıklarında kayma zoru sıfır olacak fakat normal zor aynı kalacaktır. Bu hidrostatik yüklemeye yanıt olarak malzeme hacminde değişiklikler meydana gelecektir. Dış basınca karşı gösterilen direnç aynı zamanda sıkıştırılabilirlik modülü olarak da ifade edilebilen hacim modülü (B)'dür.

Teorik olarak hacim modülü, hacim değişimleri ile hidrostatik basıncın oranı olarak tanımlanmaktadır. Hacim modülünün tersi, malzemenin sıkışabilme özelliğini verir.

$$B = -V \frac{\Delta P}{\Delta V} \quad (3.53)$$

denklemden ifade edilen V , ilk hacmi ΔV hacim değişimini ve ΔP ise basınçtaki değişimi temsil etmektedir (Arıtan, 2018).

Polikristal malzemenin mekanik özellikleri, tek kristal elastik sabitleri kullanılarak Voight (B_V) ve Reuss (B_R) metodu ile de hesaplanabilir. 6 elastik

sabite sahip olan $(C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{33}, C_{44}, C_{65}, C_{66},)$,
 $(C_{65} = C_{14}), C_{66} = 1/2(C_{11} - C_{12})$ rombohedral yapı için hacim modülü,

$$9B_V = [(2C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}] \quad (3.54-a)$$

$$B_R = \frac{C_{33}(C_{11}+C_{22})-2C_{13}^2}{C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}} \quad (3.54-b)$$

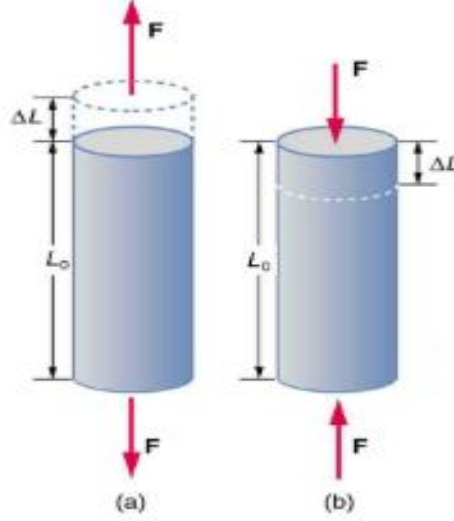
$$B = (B_V + B_R)/2 \quad (3.54-c)$$

eşitlikleri ile de hesaplanabilir (Koç H., ve ark., 2013).

3.21. Young Modülü

Malzemede belirli bir deformasyonun oluşabilmesi için gereken bir yükün ölçüsü olan sertliği, dayanım olgusundan ayırmak önemlidir. Dayanım teknik olarak malzemenin kırılma ve aşırı deformasyona karşın gösterdiği direnç olarak ifade edilmektedir.

Young Modülü (E), katının uzunluğunda meydana gelen değişimlere karşı gösterdiği direncin ölçüsü olarak tanımlanmaktadır. Malzeme germe veya sıkışma gibi bir dış kuvvet etkisi altında iken ortaya çıkan zor/zorlama oranı Young modülünü verir. Şekil 3.7’de Young modülü şematize edilmiştir.



Şekil 3. 7. a) Germe kuvveti ve b) Sıkışma kuvveti
(<https://opentextbc.ca/physicstestbook2/chapter/elasticity-stress-and-strain/>erişim zamanı 22.10.2018).

$$Zor = F/A \quad (3.55-a)$$

$$Zorlama = \Delta L/L_0 \quad (3.55-b)$$

Sertlik, genellikle nispeten küçük yüklemeler uygulanması ile kırılma kısıtlılığı ve sonuçta oluşan deformasyon sonucunun ölçülmesi ile belirlenir. Deneysel problemlerden birisi büyük ölçülerde küçük değişikliklerin hesaplanması olgusudur.

Hooke, bu kapsamda uzun tel üzerinde çeşitli yükler altında çok sayıda ölçümler gerçekleştirmiştir. Böylelikle yük (P) ve uygulanan yük sonucunda oluşan deformasyon (δ) arasındaki lineerliğin, yüklerin yeterince küçük olması ile ilişkili olduğu konusunda iyi bir yaklaşım elde etmiştir. Bu ilişki Hooke Yasası olarak bilinir. Hooke Yasası cebirsel olarak;

$$P = k\delta \quad (3.56)$$

ifade edilir.

Denklemden k bir sabiti temsil etmektedir. k tarafından belirlenen sertlik sadece malzemenin bir fonksiyonu değil aynı zamanda numune şeklinden de etkilenen bir niceliktir. Sertliği tam doğrulukla ölçebilmenin yolu, yükün kesit alanı ile normalleştirilmesidir. Yükten ziyade çekme gerilmesi uygulamak bu olguya örnek olarak verilebilmektedir. Dahası deformasyon (δ), yük (P) uygulaması ile bir telin eşit oranda bütün parçaları normalize edilebilir. Bu nedenle ‘esneme’ birim uzunluktaki deformasyonun bir ölçüsü olarak

$$\epsilon = \frac{\delta}{L_0} \quad (3.57)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Denklemden ifade edilen L_0 , orijinal uzunluk. ϵ , zorlama olarak adlandırılan boyutsuz esneme ölçümüdür. Bu ifadeler kullanılarak birim alandaki yükleme ve birim uzunluk başındaki yer değiştirme ölçümleri genelleştirilebilir.

Hooke Yasası bu durumda

$$\frac{P}{A_0} = E \frac{\delta}{L_0} \quad (3.58)$$

ya da

$$\sigma = E \epsilon \quad (3.59)$$

şeklini alır. Denklemden ifade edilen E , malzemenin mekanik özelliklerini tanımlayan en önemli parametrelerden biri olan ve elastisite modülü olarak da ifade edilebilen Young modülüdür.

Elastisite tanımlamasına uyan malzemelerde (ani cevap verme ve tamamen iyileşme) zor ve zorlama arasındaki ilişki lineerdir. Hooke yasalarına uyan malzemeler lineer elastiktir. Fakat elastik malzemelerin hepsi lineer değildir.

Örneğin; kauçuk elastiktir fakat lineer değildir. Aynı şekilde bütün lineer malzemeler de elastik değildir. Örneğin; viskoelastik malzemeler matematiksel anlamda lineerdir fakat ani cevap vermezler ve dolayısıyla da elastik değildirler Young modülü, elastik sabitler yardımı ile

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (3.60)$$

denkleminde de hesaplanabilir. Denklemden ifade edilen B ve G , Voight ve Reuss metodu ile hesaplanan hacim ve kayma modülüdür (Roylance D., 2008).

3.22. Vickers Sertliği

Sertlik, mikroskobik olarak bir malzemedeki kimyasal bağların girintiye karşı sergiledikleri birleşik direnç olarak tanımlanabilir. Söz konusu direnç, malzemedeki kimyasal bağların bağlanma türleri ile doğrudan ilişkilidir. Malzemenin en önemli fiziksel özelliklerinden biri olan mekanik sertlik, malzemenin delme, aşındırma gibi dış mekanik etkilere karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür.

Sertlik ölçümleri için birçok metot olmasına rağmen Vickers sertlik ölçümü en sık kullanılan metodlardan biridir. Vickers sertlik ölçümünde simetrik piramit şekilli elmas deliciler kullanılmaktadır.

Deneysel olarak ilgili malzemenin yüzeyine bir delicinin batırılması ve meydana gelen iz boyutunun ölçülmesi ile belirlenir. Vickers sertliği aşağıdaki ifade ile tanımlanabilir.

$$H_v = (0,92)(G_H/B_H)^{1,137}(G_H)^{0,708} \quad (3.61)$$

3.23. Anizotropi ve Debye Sıcaklığı

Anizotropi, atomik düzenlemelerin yöne bağlı olduğu malzemelerin ifadesinde kullanılır. Anizotropik davranışlar, mekanik kararlılık, ısı genleşme katsayısı ve yapısal değişikliklerin yorumlanması açısından önemlidir. Kristal yapının simetrisi, anizotropi ile ters orantılıdır. Anizotropi faktörleri, bağ özelliklerinin yöne bağlı değişimlerini ifade eder (Ravindran ve ark.1998).

Elastik anizotropi, bir malzemedeki zor ve zorlama arasındaki ilişki yönelime bağlı olduğunda ortaya çıkar. Young modülü (E), poisson oranı (ν), kayma modülü (G) ve lineer sıkıştırılabilirlik (β) gibi yaygın olarak kullanılan mekanik elastik özelliklerin yöne bağlı olduğu anlamına gelir (Healy D. Ve ark., 2020).

Kayma anizotropi faktörü rombohedral kristal yapısında $\{1\ 0\ 0\}$ ve $\{0\ 0\ 1\}$ kayma düzlemleri için sırasıyla $\langle 0\ 1\ 0 \rangle$ ile $\langle 0\ 1\ 1 \rangle$ ve $\langle 0\ 1\ 0 \rangle$ ile $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ yönleri arasında sırasıyla aşağıdaki eşitliklerle verilir (Ravindran ve ark., 1998).

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{(C_{11}+C_{33}-2C_{13})}, \quad A_2 = \frac{2C_{66}}{(C_{11}-C_{12})} \quad (3.62)$$

A_1 ve A_2 sırasıyla $\{1\ 0\ 0\}$ ve $\{0\ 0\ 1\}$ kayma düzlemlerindeki anizotropidir. $A_1=1$ ve $A_2=1$ ise malzeme izotropiktir. A_1 ve A_2 'nin 1'den herhangi bir sapması malzemenin anizotropik olduğunu gösterir. Diğer bir elastik anizotropi olarak tanımlanan sıkıştırılabilirlik (A_B) ve kayma modüllerindeki (A_G) yüzde anizotropi;

$$A_B = \frac{(B_V-B_R)}{(B_V+B_R)} \times 100, \quad A_G = \frac{(G_V-G_R)}{(G_V+G_R)} \times 100 \quad (3.63)$$

şeklinde tanımlanır. $A_B=0$ ve $A_G=0$ ise malzeme izotropik, %100 ise maksimum anizotropiyi gösterir.

Oluşum entalpisi, kohezif enerji ve Debye sıcaklığı alaşım sistemleri için önemli özellikler arasında yer almaktadır. Bu termodinamik özelliklerin iyi

anlaşılabilmesi malzeme mühendisliği ve tasarımı açısından da oldukça önemlidir. Debye sıcaklığı, elastik sabitler, öz ısı, ısı iletkenlik gibi birçok özelliklere dayanmakla birlikte örgü titreşimleri ile ilgili bir olgu olup, katı halde birçok fizik olayını tanımlayan bir termo-parametredir.

Daoud, Debye sıcaklığı ve bant uzunluğu arasındaki deneysel ifadeyi kurarken Lindemann, çeşitli elementlerin atomsal ısı değişimlerini açıklayan Einstein fonksiyonuna dayanan erime sıcaklığı ve Debye sıcaklığı arasındaki ilişkiyi açıklamıştır. Abrahams ve arkadaşları ise Debye sıcaklığı ve sıkıştırılabilirlik, mikrosertlik, erime noktası gibi kohezif özellikler arasındaki ilişkiyi çalışmıştır.

Son yıllarda ise temel ilke metodunun, alaşımların termodinamik özelliklerin hesaplanması ve tahmini üzerindeki başarısı kanıtlanmıştır (Tang K., ve ark., 2017).

Debye sıcaklığı karakteristik bir özellik olup atomik titreşimlerden kaynaklanan özelliklerin tanımlandığı ve fononların teorisini içeren eşitliklerden elde edilir. Debye sıcaklığının hesaplandığı standart metotlardan birisi elastik sabit bilgisinden elde edilir. Debye sıcaklığı (θ), ortalama ses hızı (v_m) ile orantılı olup

$$\theta = \frac{h}{k} \left[\frac{3q}{4\pi} \frac{N\rho}{M} \right]^{1/3} v_m \quad (3.64)$$

şeklinde ifade edilir. Denklemdaki h Planck sabiti, k Boltzmann sabiti, N , Avagodra sayısı, ρ , yoğunluk, M ise katının moleküler ağırlığıdır. q ise moleküldeki atom sayısıdır. θ skaler olduğundan v_m 'yi hesaplamanın yollarından birisi denklem 3.66 eşitliğini çözmektir. Bu durum v_m 'nin de skaler olması beraberinde getirir.

Zor, tensör bir niceliktir ve kristalin her yönünde zor bileşenlerinin karmaşık fonksiyonlarının her birinin üç hızı vardır. v_m ;

$$v_m = \left(\frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \int_V \frac{1}{v_i^3} \frac{d\Omega}{4\pi} \right)^{-1/3} \quad (3.65)$$

şeklinde ifade edilir.

İntegral, nümerik metot yardımı ile çözülür. Bu nümerik metotta v_1 , v_2 , v_3 keyfi yönlerdeki üç ses hızı bulunur. Bu süreç uzay boyunca yönlerin daha büyük örnekleri için de aynı şekilde tekrar edilir. Bu denklem, ses hızının anlamını bulmak için kesin bir yol olmasına rağmen pratik bir metot değildir. Polikristaller sistemlerde ortalama ses hızı;

$$v_m = \left(\frac{1}{3} \left[\frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_l^3} \right] \right)^{-1/3} \quad (3.66)$$

olarak ifade edilir (Anderson, O. L., 1963). Burada, v_s ve v_l sırasıyla enine ve boyuna ses hızları olup, Kayma ve Hacim modüllerinden elde edilirler;

$$v_s = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (3.67)$$

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad (3.68)$$

burada ρ malzemenin yoğunluğudur.

Düşük sıcaklıklarda titreşim uyarımı sadece akustik titreşimden kaynaklanır. Dolayısıyla düşük sıcaklıklarda elastik sabitlere göre hesaplanan Debye sıcaklığı, öz ısı hesaplamaları ile belirlenen Debye sıcaklığı ile aynıdır (Yıldırım A., ve ark., 2012).

3.24. Kayma Modülü

Deformasyon, normal ve kayma zoru parametreleri ile ilgili olup malzemenin temel mekaniğindeki bir niceliktir. Diğer bir ifade ile teknik olarak

Normal zor üç yönde σ_x , σ_y , σ_z ve kayma zorunun ise üç yüzey τ_{xy} , τ_{yz} , τ_{zx} üzerinde tam tanımlaması yapılabilir. Katı yüzey üzerine bir zor kuvveti uygulandığında zor bileşenlerinin birbirine eklenmesi nedeni ile bir zor meydana gelir. x -yönündeki zor, x -yönündeki σ_x/E zoruna neden olur. Aynı şekilde x -yönündeki zor y ve z yönlerinde de benzer olguya neden olur. Bu genel durum σ_x , σ_y , σ_z için x , y , z yönlerinde sırasıyla

$$\frac{\sigma_x}{E}, -\frac{v\sigma_x}{E}, -\frac{v\sigma_x}{E} \quad (3.69-a)$$

$$-\frac{v\sigma_y}{E}, \frac{\sigma_y}{E}, -\frac{v\sigma_y}{E} \quad (3.69-b)$$

$$-\frac{v\sigma_z}{E}, -\frac{v\sigma_z}{E}, \frac{\sigma_z}{E} \quad (3.69-c)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Her bir yöndeki toplam zor ise;

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E} [\sigma_x - v(\sigma_y + \sigma_z)] \quad (3.70-a)$$

$$\varepsilon_y = \frac{1}{E} [\sigma_y - v(\sigma_x + \sigma_z)] \quad (3.70-b)$$

$$\varepsilon_z = \frac{1}{E} [\sigma_z - v(\sigma_x + \sigma_y)] \quad (3.70-c)$$

olacak şekilde tanımlanır. Kayma zoru, ortogonal düzlem üzerinde her bir zora karşılık gelen kayma zoru ile ilişkili olacak şekilde oluşur. G olarak tanımlanan kayma modülü ile tanımlanır.

$$\gamma_{xy} = \frac{\tau_{xy}}{G} \gamma_{yz} = \frac{\tau_{yz}}{G} \gamma_{zx} = \frac{\tau_{zx}}{G} \quad (3.71)$$

İzotropik malzemeler için sadece iki bağımsız elastik sabite (E, G) ihtiyaç vardır (Dowling N. E., 2012).

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (3.72)$$

Kayma modülü, tek kristal elastik sabitleri kullanılarak Voight (G_V) ve Reuss (G_R) metodu ile de hesaplanabilir. Rombohedral yapı için

$$G_V = \frac{1}{30} [C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}] \quad (3.73-a)$$

$$G_R = \frac{5}{2} (C^2 C_{44} C_{66}) / [3B_V C_{44} C_{66} + C^2 (C_{44} + C_{66})] \quad (3.73-b)$$

$$C^2 = C_{33}(C_{11} + C_{22}) - 2C_{13}^2 \quad (3.73-c)$$

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (3.73-d)$$

şeklinde tanımlanır (Koç H., ve ark., 2013).

3.25. Hill Yaklaşımı

Hill yaklaşımı, Voight ve Reuss eşitliklerin ortalamasının polikristal sabitler için üst ve alt limitleri temsil ettiğini savunur. Bu yaklaşım kayma ve hacim modülü için

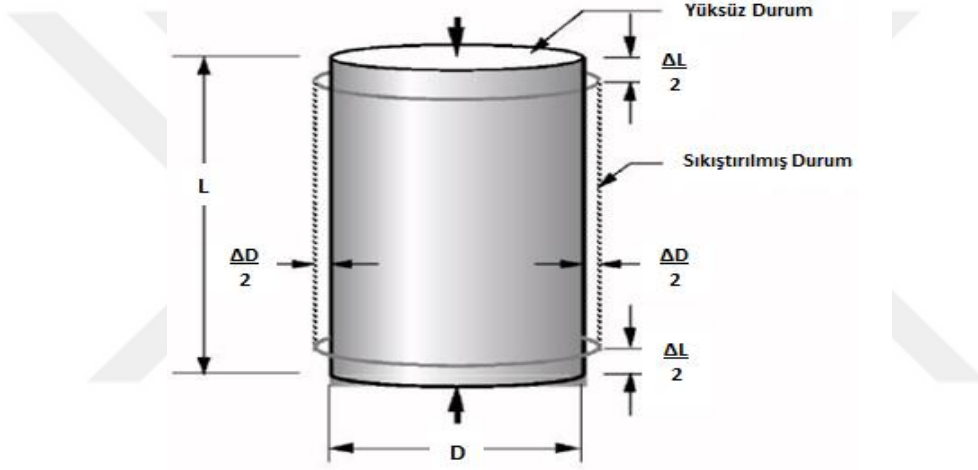
$$G = \frac{1}{2} (G_R + G_V) \quad (3.74-a)$$

$$B = \frac{1}{2} (B_R + B_V) \quad (3.74-b)$$

şeklinde ifade edilmektedir (Yıldırım A., ve ark., 2012).

3.26. Poisson Oranı

Poisson oranı (ν), eksenel gerilimden dolayı katı malzemedeki yanal büzülmenin, boylamsal uzamasına yani genişlemesine oranıdır. Diğer bir ifade ile Poisson oranı, malzemenin tek yönlü bir zora maruz kaldığı andaki kesit çapındaki değişim olarak da tanımlanmaktadır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Poisson Oranı (<https://www.pavementinteractive.org/reference-desk/design/structural-design/poissons-ratio/>, erişim zamanı, 22.10.2018)

$$\nu = -\frac{\epsilon_D}{\epsilon_L} = \frac{\Delta D}{D} \frac{L}{\Delta L} \quad (3.75)$$

ν , Poisson oranını, ϵ_D , çapsal boyunca gerilmeyi (yatay eksen), ϵ_L ise boylamsal gerilmeyi (dikey eksen) temsil eder.

Poisson oranı, malzemenin deformasyon modelini açıklayan önemli mekanik özelliklerden biridir. Pozitif Poisson oranı, malzemenin birçoğunun ortak özelliği olmasına rağmen bazı malzemeler negatif Poisson oranı sergilemektedirler. Bunun

anlamı pozitif ve negatif Poisson oranına sahip malzemelerin farklı deformasyon mekanizmasına sahip olduğudur.

Malzemenin sıkıştırılabilirliğinin ölçümü olarak da ifade edilen Poisson oranı, yapısal davranışların gözlenebilmesi adına önemlidir. Sıvı ve kauçukta $\nu \rightarrow 0,5$ iken cam ve mineralde $\nu \rightarrow 0$ 'dır. Genel olarak da malzemelerin Poisson oranı -1 ve $0,5$ aralığındadır. Poisson değeri $0,5$ 'e yaklaştıkça malzeme sıkıştırılmaz özellik sergilerken -1 'e yaklaştığında ise son derece sıkıştırılabilir olup, şekil değişikliklerine karşı direnci artmaktadır.

Negatif Poisson oranına sahip malzemeler 'auxetic malzeme' olarak nitelendirilmektedir. Negatif Poisson oranı, çeşitli malzemelerde özel koşullar altında keşfedilmiştir. Örneğin; Baughman ve arkadaşları kübik metalik kristallerinin % 69'unun negatif Poisson oranına sahip olduğunu kanıtlamışlardır. Dahası negatif Poisson oranı diğer bir ifade ile malzemenin auxetic davranışı, hücresel katılarda, kristalde, amorf malzemelerde, kompozitlerde ve meta-malzemelerde de gözlenmiştir.

Poisson oranının, malzemenin yapısal mekanizması üzerindeki etkileri adına yapılan birçok çalışma mevcuttur. Ayrıca Poisson oranının, malzemenin dalga hızını, gerginliğini ve tokluğunu da etkilediği kanıtlanmış bulgular arasındadır (Faroughi S., ve Shaat, M., 2018). Poisson oranı, aynı zamanda elastik sabitler yardımı ile de

$$\nu = 3B - 2G / 2(3B + G) \quad (3.76)$$

hesaplanabilir. Denklemden ifade edilen B ve G , Voight ve Reuss metodu ile hesaplanan hacim ve kayma modülüdür. Poisson oranı, boyutsuz bir parametre olup malzemenin yapısına ışık tutar. Bazı malzeme sınıfları için yaklaşık Poisson oranları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Malzeme sınıflarının yaklaşık poisson oranları (Roylance, 2008)

Malzeme Sınıfı	Poisson Oranı (ν)
Seramik	0,2
Metal	0,3
Plastik	0,4
Kauçuk	0,5

Daha kırılğan yapıya sahip malzemeler düşük Poisson oranına sahipken, Poisson oranı arttıkça malzemenin esnekliğinin de orantılı olarak arttığı gözlenmektedir (Roylance, 2008).

3.27. Murnaghan Durum Denklemi

Durum denklemi, bir katının sıkışma veya genleşme altındaki davranışını tanımlayan basınç-hacim veya enerji-hacim ilişkisidir. Murnaghan durum denklemi, cismin hacmi ile maruz kaldığı basıncın arasındaki ilişkidir. Yüksek basınç koşulları altında, cismin davranışını modellemek için kullanılan birçok durum denkleminden biridir. Murnaghan durum denklemi, sonlu bir zorlama ile sıkıştırılmış katının hacim modülünün basınca karşın doğrusal davranışının varsayımından türetilmiştir. Mutlak sıfır sıcaklığında sabit sayıdaki parçacık için basınç (P) ve hacim (V) arasındaki bağlantı;

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (3.77)$$

şeklinde tanımlanır. Sıfır sıcaklıkta, basınç sadece hacime bağlı olarak;

$$P(V) = - \frac{dE(V)}{dV} \quad (3.78)$$

tanımlanır. İki ayarlanabilir parametre içerir. Her ikisi de ortam basıncında ölçülen sıkıştırılabilirlik modülü (B_0) ve türevi (B_0') olarak tanımlanır.

Bir katı için en basit izotermik durum denklemi, üniform bir sıkıştırma veya genleşme altında hacimdeki değişikliklere direnme yeteneğinin bir ölçüsü olan hacim modülüdür. 1944 yılında, Murnaghan hacim modülünün basınçla doğrusal olarak değiştiği varsayımına dayanan durum denklemini önerdi (Tyuterev V. G., ve Vast N., 2006).

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0'} \left[\left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} \frac{1}{B_0' - 1} + 1 \right) \right] - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} \quad (3.79)$$

3.28. Born Etkin Yükler

Born etkin yük tensörü Z^* , dinamik nicelik olarak 1933 yılında Born tarafından tanıtılmıştır. Born etkin yük tensörü Z^* , diğer bir ifade ile enine yük, enine ve boyuna optik fonon kipleri arasındaki bölünmeden sorumlu uzun menzilli Coulomb etkileşiminin bir göstergesi olduğundan katıhal fiziğinde temel nicelik olarak kabul edilmektedir. Diğer bir ifade ile Born etkin yükü, iyonik yer değiştirmelerin neden olduğu elektronik polarizasyondaki değişimin bir ölçüsüdür.

Born etkin yükleri çeşitli deneysel yaklaşımlar ile geliştirilmiş ve tartışılmıştır. Son zamanlarda ise temel-ilke hesaplamaları ile geniş malzeme spektrumunda kesin doğrulukta değerler rapor edilmiştir.

Molekülde dipol momentin $\beta(\rho\beta)$ yönündeki değişimi, k atomunun, $\alpha(T_{k,\alpha})$ yönünde küçük yer değiştirmeleri tarafından doğrusal olarak indüklenir. Dipol moment ve atomik yer değiştirme arasındaki katsayı yükün boyutuna sahiptir. Genellikle atomik polar tensörü

$$Z_{k,\alpha\beta}^* = \frac{\partial \rho\beta}{\partial T_{k,\alpha}} \quad (3.80)$$

olarak ifade edilir. Bu yaklaşım, Biarge, Herranz ve Morcillo tarafından kızıl ötesi yoğunlukların yorumlanması için geliştirilmiştir. Daha sonra Cioslowski bu tensör ile bağlantılı skaler bir yük tanıtmıştır: Genelleştirilmiş atomik polar tensörü.

Periyodik sistemlerde, farklı birim hücrelerinde eşdeğer atomlar görünebilir ve yük tanımları genelleştirilebilir. Dinamik yük tensörü, genel olarak β yönünde oluşturulan birim hücredeki makroskobik polarizasyon ile α yönündeki k atomlarının alt örgülerinin katı yer değiştirmesi arasındaki orantılılık katsayısı olarak tanımlanır.

$$Z_{k,\alpha\beta}^* = \Omega_0 \frac{\partial P\beta}{\partial T_{k,\alpha}} \quad (3.81)$$

Ω_0 , birim hücre hacmi, P , birim hücredeki dipol moment olarak yorumlanabilir. Lineer rejimde her birim hücresinde bir k atomu yer değiştirdiği için denklem (3.81) izole bir atomik yer değiştirmenin neden olduğu dipol momentin değişmesine karşılık gelir. Ancak moleküllerin aksine makroskobik sistemlerde önceki nicelik benzersiz olarak tanımlanmamıştır. Aslında polarizasyon değişimi, numune boyunca makroskobik elektrik alanını (E), sabitleyen sınır koşullarına bağlıdır. Temel olarak

$$Z_{k,\alpha\beta}^* = \Omega_0 \frac{\partial P\beta}{\partial T_{k,\alpha}} \Big| + \Omega_0 \sum_j \frac{\partial P\beta}{\partial \varepsilon_j} \cdot \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial T_{k,\alpha}} \quad (3.82)$$

şeklinde ifade edilir. Elektrostatik, makroskobik polarizasyon, elektrik ve alan yer değiştirme arasında bir ilişki kurar.

$$D_\alpha = \varepsilon_\alpha + 4\pi P_\alpha = \sum_j \epsilon_{\alpha,j}^\infty \varepsilon_j \quad (3.83)$$

ve

$$Z_{k,\alpha\beta}^* = \Omega_0 \frac{\partial P\beta}{\partial T_{k,\alpha}} + \Omega_0 \sum_j \frac{(\epsilon_{\beta,j}^\infty - \delta_{\beta,j})}{4\pi} \cdot \frac{\delta \varepsilon_j}{\delta T_{k,\alpha}} \quad (3.84)$$

çıkarmı yapılabilir. Makroskobik elektrik alanını etkileyen koşullara bağlı olarak farklı şekillerle geliştirilmiştir.

Born etkin yükü, sıfır makroskobik elektrik alan altında gözlenebilen polarizasyon değişimini tanımlar. Dolayısıyla denklem (3.84)'deki ikinci terim, yok edilerek born etkin yükü

$$Z_{k,\alpha\beta}^{*(T)} = \Omega_0 \frac{\partial P\beta}{\partial T_{k,\alpha}} \quad (3.85)$$

şeklinde tanımlanır (Ghosez Ph., ve ark., 2008).

3.29. Fonon Dispersiyon Eğrileri

Katı maddelerdeki atomlar, sıvı ve gazlardakilere göre oldukça sınırlı hareketliliğe sahiptir. Genellikle bir kristal örgü tarafından temsil edilebilen kendi denge pozisyonlarına bağlıdır. Sıcaklık, dış alan ve ya basınç nedeniyle mutlak sıfır sıcaklığın altında bile atomlar kendi denge konumları durmadan titreşirler ve asla durağan değildirler.

Örgü dinamiği teorisi, kristaldeki atom titreşimleri ile açıklığa kavuşturulmuş olup kuantum teorisine dayanmaktadır. Bir dalga olan kristal formdaki atomların kolektif titreşimi, dalgaboyu ve genliğe neden olur. Bu tür titreşimlerin kuantumu 'Fonon' olarak adlandırılırken 'Fonon Dispersiyonu', fonon frekansı ile dalga vektörünü arasındaki ilişkidir. Deneysel olarak fonon dispersiyon, örgü dalgası ile diğer dalgalar arasındaki etkileşimden dolayı olarak bulunabilir (inelastik saçılma ya da elektron enerji kayıp spektroskopisi). Fonon dispersiyon aynı zamanda teorik hesaplamalar yöntemi ile de belirlenebilir. Bu kapsamda DFT ile temel ilke yöntemine dayalı iki temel yaklaşım mevcuttur; direkt metot ve yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi (DFPT).

Temel ilke yöntemi hesaplamalarına dayanan DFPT, dinamik matrisin ölçülmesinde lineer cevap teorisinin kullanımını sağlar. Bu yüzden daha etkili ve nispeten daha doğrulukta bir yaklaşımdır (Kong L. T., 2011).

Kristaldeki atomların ortalama pozisyonu ile ilgili olan statik örgü modelinin aksine örgü dinamikleri, hareket etme yeteneğine sahip sonlu kütleli atom dizini için kristal örgü konseptine genişler. Rastgele olmayan bu hareket, atomların komşu atomlar ile etkileşimlerinden kaynaklanan denge konumlarındaki titreşimlerinin süper pozisyonudur.

Foton olarak adlandırılan parçacıklardan oluşan ve bir dalga olan ışığın hareketi düşünülürse, katıdaki normal kip titreşimi gibi düşünebiliriz. Örgü titreşiminin kuantumu fonon olarak adlandırılır.

Örgü dinamiğindeki problem, kristaldeki titreşimin normal kiplerini bulabilmektedir. Diğer bir ifade ile örgü dinamiği fononların enerjilerinin (ya da frekanslarının ω) onların dalga vektörü k 'nın bir fonksiyonu olarak hesaplanmasını gerektirir. ω ve k arasında bu ilişki fonon dispersiyon olarak adlandırılır. Örgü dinamiği dispersiyon ilişkisinin belirlenebilmesi için iki farklı yol sunar; kuantum mekanik yaklaşım ve örgü titreşiminin yarıklasik davranışdır.

Fonon dispersiyonu kuantum-mekanik yaklaşımı kullanılarak doğrudan elde edilebilir. Buradaki problem, örgü titreşimleri için Schrödinger denkleminin çözümlerini bulmaktır. Kuantum mekanik yaklaşımının bazı sonuçları şu şekilde listelenebilir.

- 1-Kristaldeki atomlar mutlak sıfır sıcaklığında bile hareket eder.
- 2-Kuantum örgü titreşim enerjisi (fonon) $\hbar\omega$ ile ifade edilir.
- 3-Normal kip titreşiminin enerjisi $\hbar\omega$ integral birimleri ile değişir.

4-Atom titreşimleri kuantizedir ve sadece $\sqrt{\hbar/\omega}$ integral birimleri ile değişebilir.

Kristal içerisindeki atomların titreşimlerine ait iki mümkün kip boyuna ve eninedir. Atomların boyuna kiplerinde yer değiştirmesi durumunda dalganın yayılma yönü ile birlikte atomların denge konumları kesişir. Bununla birlikte enine dalga kiplerinde, dalganın yayılımına dik hareket ederler.

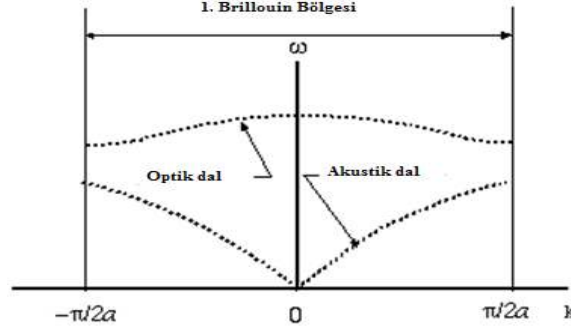
Dalga vektörü, dalganın yayılma yönüne işaret eden bir vektördür. Elektromanyetik dalgaların aksine, örgü titreşimlerinin dalga vektörü k , belirli sınırlar içinde ayrı bir spektruma sahiptir. Hareket halindeki dalga için

$$U = U_0 \exp[i(kx \pm \omega t)] \quad (3.86)$$

şeklinde tanımlanır. Denklemden ifade edilen $k = 2\pi/\lambda$ dalga vektörüdür. Dalga vektörünün mümkün olan değerleri, sınır koşullarına bağlıdır. Periyodik sınır koşulları için gerekli tek şart

$$U(x) = U(x + L) \quad (3.87)$$

olarak tanımlanır. L , dalga vektörü $k = 2\pi n/\lambda$ 'nın değerlerini veren zincir uzunluğudur. Tamsayı olan n 'nin birinci Brillouin bölgesindeki üst limiti $N/2$ 'dir. N ise bir atomlu zincirdeki atom sayısıdır. Dolayısıyla dispersiyon ilişkisinin sürekli bir eğriyi değil, olası titreşim kiplerinin temsil eden bir dizi yakın aralıklı nokta serisini temsil ettiğini ifade eder. Şekil 3.11'de iki atomlu lineer örgü için dispersiyon ilişkisi verilmiştir.



Şekil 3.11. İki atomlu lineer örgü için dispersiyon ilişkisi (<http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm729/Phonons/intro.htm>, erişim tarihi 15.09.2018).

Birim hücre başına bir atom için fonon dispersiyon eğrileri, sadece akustik dallarla temsil edilir. Fakat birim hücre optik dallarında birden fazla atom bulunuyorsa optik dallar da ek olarak görülecektir. Akustik ve optik dallar arasındaki fark, birim hücredeki atomların titreşimlerinin birden fazla seçeneğinden kaynaklanır. Örneğin iki atomlu hücrenin A ve B atomları, faz (akustik dal) veya faz dışı (optik faz)'nda birlikte hareket edebilirler.

Genel olarak, birim hücrede N atom için bir boyuna iki enine olmak üzere üç akustik dal ve $3N - 3$ optik dalları ($N - 1$ boyuna, $2N - 2$, enine) vardır (<http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm729/Phonons/intro.htm>, erişim tarihi 15.09.2018).

3.30. Durum Yoğunluğu

Durum yoğunluğu genel anlamda, belirli enerji düzeylerinde elektron işgaline izin verilen farklı durumların sayısıdır. Basit bir kristal yapıda birinci Brillouin bölgesi üzerinde seçilen k dalga vektörleri içindeki frekans değerlerini durum yoğunluğu eğrisi gösterir.

Bant yapısı, enerji durumlarına, bant boşluğuna ve olası elektronik geçişlere bağlı olan dalga vektörünü görselleştirmek için iyi bir yoldur. Gerçek geçiş

olasılığı, hem başlangıç hem de son enerjisinde kaç mümkün durum olduğu ile ilişkilidir. Bant yapısı sadece yüksek simetri boyunca bilgi verdiğinden, güvenilir bir rehber değildir. Bu kapsamda gerekli olan şey sadece özel yönler değil, bütün Brillouin bölgesi üzerindeki durum yoğunluğudur. Bir boyutlu örgü için genel durum yoğunluğu bağıntısı

$$g(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{1}{d\omega/dk} \quad (3.88)$$

olarak verilir (Hasnip, P. J., 2009).

3.31. Termodinamik Özellikler

Isı, iş, sıcaklık ve enerji arasındaki ilişkiyi inceleyen bir bilim dalı olan termodinamik, enerjinin başka bir yere veya başka bir biçimde transferi ile ilgilendir. Termodinamik bir sistemde; basınç, yoğunluk, sıcaklıktaki farklılıklar zamanla eşitlenme eğilimindedir. Malzemeye özgü termodinamik veriler, malzeme biliminde ve mühendislik uygulamalarında çok çeşitli ve geniş aralıktaki malzemelerin davranışını tahmin etmede kritik rol oynar (Krastev R. K., 2010).

Harmonik yaklaşım, düşük sıcaklıklarda genellikle katı sistemler, moleküler ve atomik topluluklar için iyi bir yaklaşımdır. Özellikle oldukça güçlü kovalent bağlar ile karakterize edilen karbon sistemlerinde (grafit, elmas) harmonik yaklaşım oda sıcaklığında oldukça iyi sonuçlar verir (Broglia R. A., ve ark., 2004).

3.31.1. Entropi

Termodinamik sistemlerin özelliklerden biri olan entropi (S); sıcaklığında dikkate alınarak kütleler arasındaki ısı ve iş olarak enerjinin transferi olarak tanımlanmaktadır. Entropi, Ludwig Boltzman'a göre bireysel atom ve molekül sistemlerinin, sistemi karakterize eden makroskobik niceliklerle (hacim, basınç ve

sıcaklık) tutarlı olan mümkün mikroskobik konfigürasyonlarının (Ω) ölçümü olarak açıklanmıştır.

$$S = k_B \ln \Omega \quad (3.89)$$

k_B , Boltzman sabitidir. Harmonik yaklaşımda, tüm kristalin entropisi S_{tot}

$$S_{tot} = NS \quad (3.90)$$

$$S = rk_B \int_0^\infty d\omega g(\omega) \left\{ \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \left[\coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) - 1 \right] - \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \right] \right\} \quad (3.91)$$

Denklem 3.90 ile ifade edilen S ilkel birim hücrenin iç enerjisini, N ilkel birim hücrelerin sayısını, r ilkel birim hücredeki serbestlik derecesini, $\hbar$ Planck sabitini, k_B Boltzmann sabitini ve T sıcaklığı temsil etmektedir.

Herhangi bir atomdan (μ) ve serbestlik derecesinden (i) entropiye katkı şu şekilde verilir:

$$S_{i,\mu} = rk_B \int_0^\infty d\omega g_{i,\omega}(\omega) \left\{ \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \left[\coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) - 1 \right] - \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \right] \right\} \quad (3.92)$$

$$S = \sum_{i,\mu} S_{i,\mu} \quad (3.93)$$

Bu entropinin düşük sıcaklık sınırı:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_{i,\mu} = 0 \quad (3.94)$$

Negatif frekanslar için sıfır olmayan bir değere sahip durumların yoğunluğu için entropi hesaplamaları yanlış sonuçlara yol açabilir (Parlinski K., 2012).

3.31.2. Isı Kapasitesi

Isı kapasitesi (C), bir maddenin birim sıcaklığında değişiklik yapmak için maddeye verilmesi gereken ısı miktarını tanımlar. Diğer bir ifade ile birim maddeye uygulanan ısı miktarı ile maddenin sıcaklık değişimi arasındaki orandır (Krastev R. K., 2010).

$$C = \frac{dq}{dT} \quad (3.95)$$

Harmonik yaklaşımda; sabit hacimde (C_v), sabit basınçta (C_p) ısı kapasiteleri

$$C_v = C_p = C_h \quad (3.96)$$

şeklinde ifade ifade edilir.

Tüm kristalin ısı kapasitesi $C_{h,tot}$ ise

$$C_{h,tot} = NC \quad (3.97)$$

$$C = rk_B \int_0^\infty d\omega g(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} \quad (3.98)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem 3.97 ve 3.98'de ifade edilen C ilkel birim hücrenin ısı kapasitesini, N ilkel birim hücrelerin sayısını, r ilkel birim hücredeki serbestlik derecesini, $\hbar$ Planck sabitini, k_B Boltzmann sabitini, T ise sıcaklığı temsil etmektedir.

Herhangi bir atomdan (μ) ve serbestlik derecesinden (i) ısı kapasitesine katkı;

$$C_{i,\omega} = r k_B \int_0^\infty d\omega g_{i,\omega}(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} \quad (3.99)$$

$$C = \sum_{i,\mu} C_{i,\mu} \quad (3.100)$$

şeklinde ifade edilir. Isı kapasitesinin düşük ve yüksek sıcaklık sınırları ise;

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_{i,\mu} = 0 \quad (3.101)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_{i,\mu} = k_B \quad (3.102)$$

olarak tanımlanır. Negatif frekanslar için sıfır olmayan bir değere sahip durumların yoğunluğu için entropi hesaplamaları yanlış sonuçlara yol açabilir (Parlinski K., 2012).

3.31.3. İç Enerji

Termodinamikte iç enerji, sistemin sahip olduğu enerji olarak tanımlanmaktadır. Sistemin iç enerjisi, ısı ya da sistem üzerinde yapılan bir termodinamik iş ile artırılabilir (Scott K., 2016).

$$\Delta U = \sum_i E_i \quad (3.103)$$

Harmonik yaklaşımda, tüm kristalin iç enerjisi E_{tot} ;

$$E_{tot} = NE \quad (3.104)$$

$$E = \frac{1}{2} r \int_0^\infty d\omega g(\omega) (\hbar\omega) \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \quad (3.105)$$

şeklinde tanımlanır. Denklem 3.104 ve 3.105 ile ifade edilen E ilkel birim hücrenin iç enerjisini, N ilkel birim hücrelerin sayısını, r ilkel birim hücredeki serbestlik derecesini, $\hbar$ Planck sabitini, k_B Boltzmann sabitini, T ise sıcaklığı temsil etmektedir. Herhangi bir atomdan (μ) ve serbestlik derecesinden (i) iç enerjiye katkı;

$$E_{i,\mu} = \frac{1}{2} r \int_0^\infty d\omega g_{i,\omega}(\omega) (\hbar\omega) \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \quad (3.106)$$

$$E = \sum_{i,\mu} E_{i,\mu} \quad (3.107)$$

şeklinde ifade edilir. Düşük ve yüksek sıcaklık sınırları;

$$\lim_{T \rightarrow 0} E_{i,\mu} = \frac{1}{2} r \int_0^\infty d\omega g_{i,\omega}(\omega) \hbar\omega \quad (3.108)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} E_{i,\mu} = k_B T \quad (3.109)$$

(Parlinski K., 2012).

3.31.4. Serbest Enerji

Serbest enerji, kapalı bir sistemden çıkarılabilen ve tamamen çevrilebilir bir işlemle kazanılabilecek maksimum genişlemesiz iş miktarıdır. Serbest enerji, sistem sabit sıcaklık ve basınçta dengeye ulaştığında en aza indirgenen kimyasal potansiyeldir (Scott K., 2016). Harmonik yaklaşımda, tüm kristalin serbest enerjisi

$$F_{tot} = NF \quad (3.110)$$

$$E = r k_B T \int_0^\infty d\omega g(\omega) \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right] \quad (3.111)$$

Denklem 3.110 ve 3.111’de ifade edilen F ilkel birim hücrenin iç enerjisini, N ilkel birim hücrelerin sayısını, r ilkel birim hücredeki serbestlik derecesini, $\hbar$ Planck sabitini, k_B Boltzmann sabitini ve T ise sıcaklığı ifade etmektedir. Herhangi bir atomdan (μ) ve serbestlik derecesinden (i) serbest enerjiye katkı;

$$F_{i,\mu} = k_B T r \int_0^\infty d\omega g_{i,\omega}(\omega) \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \right) \right] \quad (3.112)$$

$$F = \sum_{i,\mu} F_{i,\mu} \quad (3.113)$$

şeklinde ifade edilir. Serbest enerjinin düşük sıcaklık sınırı, belirli bir serbestlik derecesinin ortalama enerjisine eşittir;

$$\lim_{T \rightarrow 0} F_{i,\mu} = \frac{1}{2} r \int_0^\infty d\omega g_{i,\omega}(\omega) \hbar \omega \quad (3.114)$$

Negatif frekanslar için sıfır olmayan bir değere sahip durumların yoğunluğu için serbest enerji hesaplamaları yanlış sonuçlara yol açabilir (Parlinski K., 2012).

3.32. PHONON Programı

Fonon, yoğun maddede özellikle de katılarda ve bazı sıvılarda elastik düzendeki atomların veya moleküllerin periyodik uyarımıdır. Diğer bir ifade ile tek bir frekansta eşit oranda salınan atom veya molekül kafesinin temel titreşim hareketinin kuantum mekaniksel açıklamasıdır. Genellikle kuazi-parçacık olarak adlandırılan, etkileşen parçacıkların elastik yapıları için titreşim kiplerinin kuantum mekaniksel incelenmesinde uyarılmış durumdur. Kuantize edilmiş ışık dalgaları gibi düşünülen fotonlar gibi fononlar da kuantize edilmiş ses dalgaları olarak düşünülebilir.

Katıların sıcaklığı neredeyse tamamen fononlar tarafından belirlenir. Fononlar ise atomik titreşimlerin bir kombinasyonu olarak tanımlanır. Küçük

atomik titreşim genlikleri malzemenin düşük sıcaklığına neden olur. Yüksek genlikler ise yüksek sıcaklıklar içerir. Çevre sıcaklığı her zaman sınırlı olduğundan, atomlar daima titreşim halindedir. Dolayısıyla fononlar, katılarda her yeredir.

Fononlar, termal genleşme, faz geçişleri ve faz diyagramlarına katkıdan sorumludur. Aynı zamanda elastik, dielektrik sabitleri ve difüzyon, kimyasal reaksiyon, kataliz, süperiletkenlik, ferroelektriklik gibi taşınma süreçlerinde de rol oynar.

Fononlar, örgü dinamik teorisinde belirlenmiştir. Bu teori hızlı ve güçlü bilgisayarlara bağlı olarak temel ilke (ab-initio) yöntemlerini kullanarak fonon karakteristiğinin hesaplanmasını sağlar. Bazı sistemlerde fononlar, herhangi bir ayarlanabilir parametre olmadan hesaplanabilir. Böylelikle hesaplanan örgü dinamikleri ölçümler için tamamlayıcı bir araç haline gelir.

PHONON yazılımı, fonon karakteristiğinin hesaplanmasına olanak tanıyan ve kuantum mekaniksel yöntemler kullanan bir bilgisayar programıdır. Girdi olarak PHONON yazılımı, kristal yapının bilinmesini ve Hellman-Feynman kuvvet sabitlerini gerektirir. PHONON yazılımında kristal ve süper hücre oluşturulur. Bunun için kristal uzay grubu, örgü parametreleri ve atomik konumlar bilinmelidir. PHONON yazılımı ile fonon dağılımları, fonon durum yoğunluğu, termodinamik fonksiyonlar, spektroskopik spektrumlar ve diğer nicelikler elde edilebilir ve grafiğe dökülebilir (www.computingmaterials.com, erişim zamanı, 22.10.2018).

3.33. VASP Programı

Elektron ve atom çekirdeği arasındaki etkileşimlerin kuantum mekanik tanımına dayanan bilgisayar simülasyonları, malzeme biliminin gelişimini güçlü bir şekilde etkilemiştir. Georg Kresse ve meslektaşları tarafından geliştirilen VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) bu yöndeki birçok girişimden yalnızca biridir.

VASP, temel ilke kuantum mekanik ve moleküler dinamik simülasyonlarını gerçekleştirmek için psödo-potansiyel ya da izdüşümsel

birleştirilmiş dalga vektörü ve bir temel düzlem dalga seti kullanan kompleks bir pakettir. Diğer bir ifade ile VASP, atomik ölçekte malzeme modelleme, elektronik yapı hesaplamaları, kuantum mekaniksel moleküler dinamiği hesaplamaları yapan bir yazılımdır.

Schrödinger eşitlikleri için DFT’de, Kohn-Sham eşitliklerini çözerek veya Hartree-Fock metodunu kullanarak yaklaşık çözümler hesaplar. VASP’da, tek-elektron orbitalleri, elektronik yük yoğunluğu ve yerel potansiyeller gibi büyüklükler düzlem dalga setlerinde ifade edilmektedir. Elektronlar ve iyonlar arasındaki etkileşimler norm-conserving olarak tanımlanan hacim korunumu, psödo-potansiyel veya projektör-arttırılmış-dalga-yöntemi (**Projector-Augmented-Wave Method**) kullanılarak tanımlanır.

VASP, dinamikler, elektrik alan için doğrusal tepki, optik özellikler, Green fonksiyonu yöntemleri, manyetizma, pertürbasyon teorisi gibi olguların yapılmasına olanak tanır (www.vasp.at, erişim zamanı 23.10.2018).



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Hesaplama Metodu

Bu tez çalışmasında bazı B_{12} tabanlı rombohedral yapıdaki bor zengini sert bileşiklerin mutlak sıcaklık ve $P=0-350$ GPa basınç aralığında yapısal parametreleri, elektronik bant yapısı, parçalı (PDOS) ve toplam durum yoğunlukları (DOS), elastik sabitleri, Born etkin yük tensörü, mekanik ve optik özellikler hesaplanmıştır. Dış basınç gibi mekanik yükleme koşulları, katı hal malzemelerinde atomlar arası mesafeleri daraltma veya germe yoluyla elektronik, optik, manyetik özellikler üzerinde büyük bir etkiye sahip olabilir. Rombohedral yapıdaki B_{12} tabanlı bileşiklerin birim hücresinde 12 atom ($\alpha-B_{12}$), 14 atom ($B_{12}As_2$, $B_{12}O_2$, $B_{12}P_2$) ve 15 atom ($B_{13}N_2$, $B_{13}C_2$, $B_{12}C_3$) bulunmaktadır. Hesaplamalarda psödo-potansiyel yöntem ve genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı (GGA) kullanılarak yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çerçevesinde VASP (Kress ve Furthmüller, 1996a –b) programı kullanılarak yapılmıştır. Basınç altındaki yapısal, elektronik, mekanik ve dinamik özelliklerin hesaplanmasında GGA-Perdew-Wang (PW91) (Perdew ve ark.,1992) fonksiyoneli kullanılmıştır. Bileşiklerin elektronik bant yapısı ayrıca WANNIER90 (Mostofi ve ark, 2014) fonksiyonu kullanılarak GW (Hybertsen ve Louie, 1986) yaklaşımında GGA-Perdew-Burke-Ernzerhof (PE) (Perdew ve ark., 1996) fonksiyoneli kullanılmış olup, bu fonksiyonel aynı zamanda optik hesaplarda da kullanılmıştır. Elektron-iyon arasındaki etkileşim izdüşümsel birleştirilmiş dalga (PAW) (Blöchl, 1994; Kress ve Joubert, 1999) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bileşikler üzerinde yakınsama testlerinden sonra, hesaplamada kullanılacak düzlem dalga baz setlerinin kesilim kinetik enerji (ENCUT) değerleri belirlenmiştir. Bileşiklerin ENCUT değeri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Brillouin bölgesini örneklemek için özel k -noktalarının seçiminde Monkhorst-Pack (Monkhorst ve Pack, 1976) şeması kullanılmıştır. Tüm bileşikler için Monkhorst-Pack örneklenmesine karşılık gelen toplam enerjinin yakınsamaya başladığı en küçük Monkhorst-Pack örgü ağı

değerleri olarak belirlenmiş olup, bu değerler Çizelge 4.1’de verilmiştir. B- s^2p^1 , C- s^2p^2 , O- s^2p^4 ve P, N, As- s^2p^3 durumundaki elektronları her iki fonksiyonel yaklaşım için de psödo-potansiyel üretiminde valans elektronları olarak dikkate alındı. Enerji yakınsama değerlerindeki toleranslar, elektronik ve iyonik iterasyonlar için sırasıyla 10^{-10} ve 10^{-6} olarak alınmıştır. İncelenen tüm bileşiklerin birim hücresi konjüge gradyen tekniği kullanılarak optimize edilmiştir.

Optik özellikler ise BSE, IPA ve Model-BSE olmak üzere üç farklı yöntemle yine VASP programı kullanılarak hesaplanmıştır. Bu yöntemlerin uygulanması ve teorik detaylarla ilgili bilgi literatürde mevcuttur (Sander ve ark., 2015, Liu ve ark. 2018, Setten ve ark., 2011). Model-BSE yönteminin, mBSE yöntemden farkı yasak bant aralığı için düzeltme (kayma) uygulanmasıdır.

Bileşiklerin dinamik özelliklerinin araştırılmasında $2 \times 2 \times 2$ lik süper hücreler oluşturuldu. Bileşiklerin süper hücresinde 92 atom (α -B₁₂), 112 atom (B₁₂As₂, B₁₂O₂, B₁₂P₂) ve 120 atom (B₁₃N₂, B₁₃C₂, B₁₂C₃) bulunmaktadır. Fonon dispersiyon eğrileri, fonon durum yoğunluğu, termodinamik özelliklerinin belirlenmesinde PHONON programı kullanılmıştır. Bu kısımdaki Hellman-Feynman kuvvet sabiti hesaplamalar yine VASP programıyla yapılmıştır. Brillouin bölgesinde özel k noktalarının üretimi için ise Monkhorst-Pack yöntemi kullanılmıştır ve Çizelge 4.1’de verilmiştir.

4.2. B₁₂ Tabanlı Bileşiklerin Örgü Parametreleri

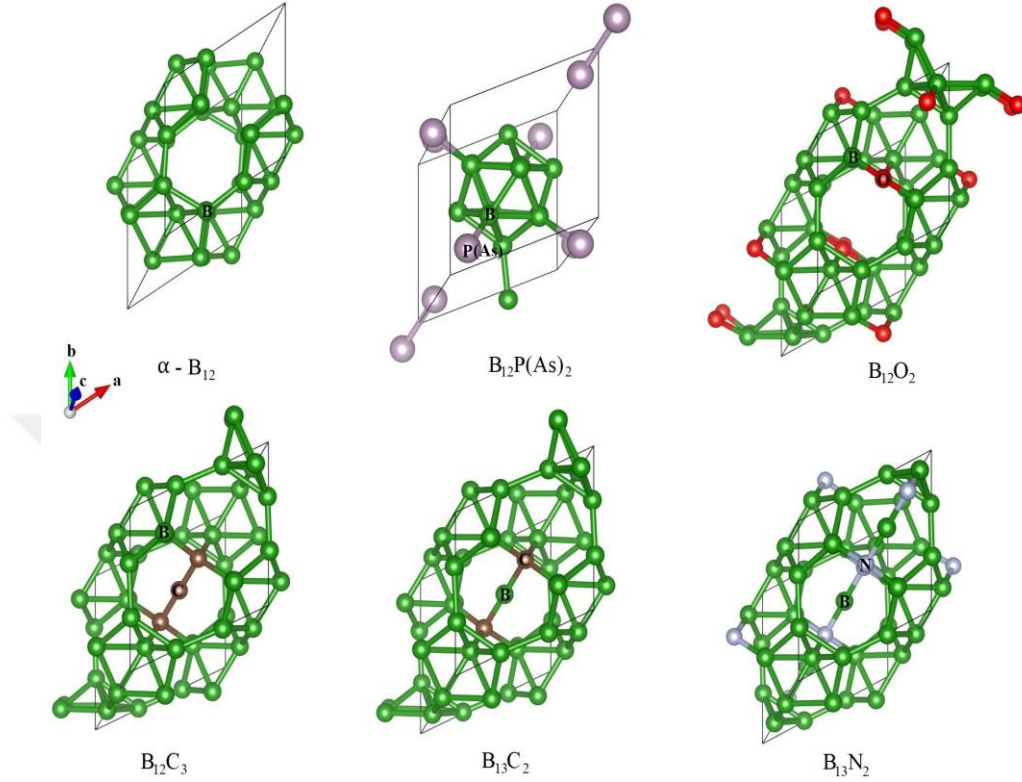
Bileşiklerin deneysel örgü parametreleri göz önüne alınarak $P = 0 - 350$ GPa basınç aralığında tüm bileşiklerin geometrik optimizasyonu yapılmıştır. Elde edilen örgü sabitleri ve rombohedral açı değerleri Çizelge 4.2 - 4.8’de deneysel ve diğer teorik sonuçlarla kıyaslandığında genel bir uyumluluğun olduğu gözlenmiştir.

$P=0$ GPa ile $P=350$ GPa arasında artan basınç altında incelenen tüm bileşiklerin yapısal kararlılığının korunduğu gözlenmiştir. Optimize edilmiş birim hücreler Şekil 4.1’de gösterilmektedir.

α -B₁₂ kristalinin örgü parametre değerlerinin yüzde hata oranı (Shirai ve ark., 2011), B₁₂O₂ (Hubert ve ark., 1995), B₁₂P₂ (Morosin ve ark.,) B₁₂As₂ (Aselage ve ark., 1997), B₁₂C₃ (Larson, 1996), B₁₃C₂ (Chuvashova ve ark., 2017), B₁₃N₂ (Ektarawong ve ark., 2017)'nın bildirdiği deneysel değere göre hesaplanmıştır. Çizelgelerde hata hesabı için referans alınan deneysel değerler koyu punto ile yazılmıştır.

Çizelge 4.1. Kesilim enerji (ENCUT) değerleri

Bileşikler	ENCUT(eV)	ENCUT(eV)	Monkhorst-Pack
	PW91	GW	PW91, GW
α -B ₁₂	800	550	8x8x8
B ₁₂ O ₂	850	550	8x8x8
B ₁₂ P ₂	750	500	8x8x8
B ₁₂ As ₂	750	500	8x8x8
B ₁₂ C ₃	850	600	8x8x8
B ₁₃ C ₂	820	650	8x8x8
B ₁₃ N ₂	800	600	8x8x8



Şekil 4.1. Optimize edilmiş bileşiklerin birim hücreleri

Çizelge 4.2. Rombohedral α - B_{12} kristali örgü parametreleri (P=0 GPa)

	a=b=c (Å)	α (°)	% Hata a /a
PW91	5,049	58,082	0,138 0,089
PE	5,047	58,042	0,178 0,020
	5,057, 4,98, 5,056	58,06, 58,20, 58,03	Deney ^{(1), (2), (3)}
	4,967	58,70	Deney ⁽⁴⁾
	4,97, 4 4,98	58,20, 58,20	Teorik ^{(5), (6)}

⁽¹⁾ Decker ve ark., 1959, ⁽²⁾ Vast ve ark.1997, ⁽³⁾ Shirai ve ark., 2011, ⁽⁴⁾ Masago ve ark., 2006

⁽⁵⁾ Aydın ve ark., 2011, ⁽⁶⁾ Zhao ve ark., 2002

Çizelge 4.3. Rombohedral B₁₂O₂ kristli örgü parametreleri (P=0 GPa)

	a=b=c (Å)	α (°)	% Hata a / α
PW91	5,159	62,90	0,174 / 0,272
PE	5,158	62,926	0,155 / 0,272
	5,160, 5,152, 5,149	63,034, 63,018, 62,9	Deney ^{(1), (2), (3)}
	5,146, 5,150	62,853, 63,098	Deney ^{(4), (5)}
	5,153, 5,150	63,105, 63,110	Teorik ^{(6), (7)}

⁽¹⁾Rizzo ve ark.,1972 ⁽²⁾Petrak ve ark., ⁽³⁾Higashi ve ark., 1991, ⁽⁴⁾Kobayashi ve ark., 1993, ⁽⁵⁾Hubert ve ark., 1995, ⁽⁶⁾Dong ve ark., 2018, ⁽⁷⁾An ve ark., 2015

Çizelge 4.4. Rombohedral B₁₂P₂ kristali örgü parametreleri (P=0 GPa)

	a=b=c (Å)	α (°)	% Hata a / α
PW91	5,252	69,577	0,057 / 0,061
PE	5,251	69,580	0,076 / 0,057
	5,248, 5,194	69,55, 69,61	Deney ⁽¹⁾ , Teorik ⁽²⁾
	5,255 , 5,158, 5,242	69,62 , 63,881, 9,718	Deney ^{(3), (4), (5)}
	5,25	69,58	Deney ⁽⁶⁾

⁽¹⁾Decker ve ark., ⁽²⁾Reshetniak ve ark., 2001, ⁽³⁾Morosin ve ark., ⁽⁴⁾Solozhenko ve ark., 2008, ⁽⁵⁾Gao ve ark., 2017, ⁽⁶⁾An ve ark., 2015

Çizelge 4.5. Rombohedral B₁₂As₂ kristali örgü parametreleri (P=0 GPa)

	a=b=c (Å)	α (°)	% Hata a / α
PW91	5,333	70,545	0,206 / 0,134
PE	5,331	70,542	0,168 / 0,129
	5,250, 5,334, 5,320	70,40, 70,55, 70,18	Teorik ^{(1), (2), (3)}
	5,322 , 5,332	70,45 , 70,52	Deney ⁽⁴⁾ , Teorik ⁽⁵⁾

⁽¹⁾Fan ve ark., ⁽²⁾Ektarawong ve ark., 2017, ⁽³⁾Morrison ve ark.,1992, ⁽⁴⁾Aselage ve ark.,1997, ⁽⁵⁾Beckel ve ark.

Çizelge 4.6. Rombohedral B₁₂C₃ kristali örgü parametreleri (P=0 GPa)

	a=b=c (Å)	α (°)	% Hata a / α
PW91	5,187	65,896	0,424 / 0,297
PE	5,186	65,894	0,385 / 0,292
	5,633, 5,165 , 5,155	62,16, 65,70 , 65,67	Deney ^{(1), (2), (3)}
	5,19	65,3	Deney ⁽⁴⁾
	5,142, 5,17	65,758, 65,5	Teorik ^{(5), (6)}

⁽¹⁾Sezer ve ark., 2001, ⁽²⁾Larson, 1986, ⁽³⁾Kwei ve Morosin, 1996, ⁽⁴⁾Zhnadov ve Sevast,1941, ⁽⁵⁾Li ve Ching, 1995, ⁽⁶⁾Jay ve ark., 2014

Çizelge 4.7. Rombohedral B₁₃C₂ kristali örgü parametreleri (P=0 GPa)

	a=b=c (Å)	α (°)	% Hata a / α
PW91	5,196	65,925	0,712 / 0,357
PE	5,194	65,952	0,654 / 0,398
	5,185, 5,159 , 5,198	65,590, 65,689 , 65,62	Deney ^{(1), (2), (3)}
	5,191	65,63	Deney ⁽⁴⁾
	5,195, 5,260	65,959, 63,929	Teorik ^{(5), (6)}

⁽¹⁾Morosin ve ark., ⁽²⁾Chuvashova ve ark., 2017, ⁽³⁾Kirfel ve ark.,1979, ⁽⁴⁾Kwei ve Morosin,1996, ⁽⁵⁾Saal ve ark., 2007, ⁽⁶⁾Enyashin ve ark., 2011

Çizelge 4.8. Rombohedral B₁₃N₂ kristali örgü parametreleri (P=0 GPa)

	a=b=c (Å)	α (°)	% Hata a / α
PW91	5,213	63,546	0,114 / 0,166
PE	5,212	65,540	0,153 / 3,204
	5,159, 5,167, 5,219	63,88, 63,20, 63,44	Deney ^{(1), (2), (3)}
	5,155, 5,157	63,91, 63,73	Deney ^{(4), (5)}

⁽¹⁾Solozhenko ve ark., ⁽²⁾Gao ve ark.,⁽³⁾Ektarawong ve ark., 2017, ⁽⁴⁾Hubert ve ark.,1997, ⁽⁵⁾Kurakevych ve ark., 2007

Tüm bileşiklerin örgü parametreleri optimize edilirken atomik konumlarında aynı anda optimize edilmiş olup, Çizelge 4.9 da verilmiştir.

Çizelge 4.9. B₁₂ tabanlı bileşiklerin atomik konumları

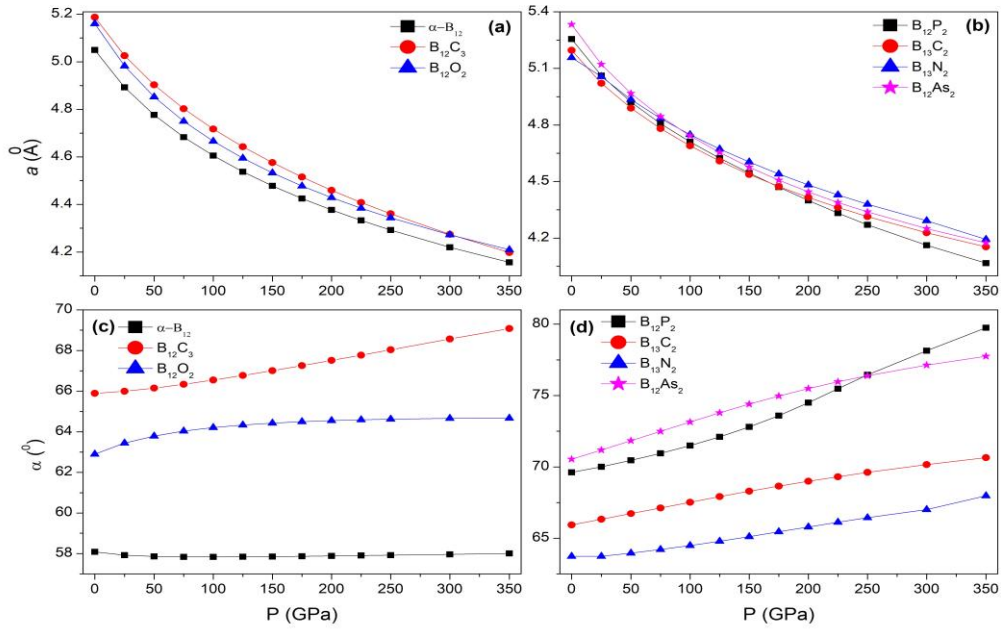
Bileşik	Atom Tipi	Wyckoff	Atomik Pozisyonlar		
			x	y	z
α -B ₁₂	B ₁	6h ₁	0.2208 ¹ , 0.2210 ²	0.6309 ¹ , 0.6305 ²	x
	B ₂	6h ₂	0.0101 ¹ , 0.0102 ²	0.6541 ¹ , 0.6540 ²	x
B ₁₂ O ₂	B ₁	6h ₁	0.7985 ¹ , 0.7985 ²	0.3243 ¹ , 0.3244 ²	x
	B ₂	6h ₂	0.0	0.3340 ¹ , 3339 ²	0.0
	O	2c	0.6218, 0.6213 ²	x	x
B ₁₂ P ₂	B ₁	6h ₁	0.4872 ¹ , 0.4871 ²	0.1733 ¹ , 0.1735 ²	x
	B ₂	6h ₂	0.6838 ¹ , 0.3837 ²	0.2176 ¹ , 0.2177 ²	x
	P	2c	0.0949 ¹ , 0.0950 ²	x	x
B ₁₂ As ₂	B ₁	6h ₁	0.4847, 0.4846 ²	0.1750 ¹ , 0.1752 ²	x
	B ₂	6h ₂	0.6777 ¹ , 0.6777 ²	0.2283 ¹ , 0.2282 ²	x
	As	2c	0.1010 ¹ , 0.1009 ²	x	x
B ₁₂ C ₃	B ₁	6h ₁	0.8064 ¹ , 0.8063 ²	0.3086 ¹ , 0.3087 ²	x
	B ₂	6h ₂	0.0058 ¹ , 0.0059 ²	0.3298 ¹ , 0.3296 ²	x
	C ₁	2c	0.6099 ¹ , 0.6100 ²	x	x
	C ₂	1b	0.5	0.5	0.5
B ₁₃ C ₂	B ₁	6h ₁	0.8035 ¹ , 0.8035 ²	0.3182 ¹ , 0.3182 ²	x
	B ₂	6h ₂	0.0075 ¹ , 0.0076 ²	0.3245 ¹ , 0.3242 ²	x
	B ₃	1b	0.5	0.5	0.5
	C	2c	0.6189 ¹ , 0.6190 ²	x	x
B ₁₃ N ₂	B ₁	6h ₁	0.1966 ¹ , 0.1966 ²	0.6802 ¹ , 0.6802 ²	x
	B ₂	6h ₂	0.9956 ¹ , 0.9956 ²	0.6688 ¹ , 0.6689 ²	x
	B ₃	1b	0.5	0.5	0.5
	N	2c	0.3850 ¹ , 0.3849 ²	x	x

¹PW91, ²PE

Hidrostatik basıncın kristal yapı üzerindeki etkisi de buz tez çalışması kapsamında araştırılmıştır. Şekil 4.2’de örgü parametrelerinin ve rombohedral açının basınç altındaki değişimleri verilmiştir. Tüm bileşikler için artan basınç altında örgü sabiti azalırken, rombohedral açı değerinin arttığı gözlenmiştir. 0-350 GPa aralığında basınçla bileşiklerin örgü sabiti değerinin değişim mertebesi $B_{12}P_2 > B_{12}As_2 > B_{13}C_2 > B_{12}C_3 > B_{13}N_2 > B_{12}O_2 > \alpha-B_{12}$ şeklinde olmuştur. Öte yandan, Şekil 4.2 (c) ve (d)’den de görülebileceği gibi, $\alpha-B_{12}$ bileşiği dışındaki diğer bileşiklerin açı değeri basınç artışı ile artmaktadır. $\alpha-B_{12}$ bileşiğinin açı değeri, ilgili basınç aralığında küçük salınımlar yapmaktadır. B_{12} tabanlı bileşiklerin rombohedral açılarındaki basıncın neden olduğu artış, esas olarak bileşiklerdeki bağ uzunluğunun azalmasıyla ilgilidir. 0-350 GPa aralığındaki diğer bileşikler için basınçla açı değişimi sıralaması $B_{12}P_2 > B_{12}As_2 > B_{13}C_2 > B_{13}N_2 > B_{12}C_3 > B_{12}O_2$ olarak verilebilir. Aynı zamanda $\alpha-B_{12}$ bileşiği için hesaplanan örgü parametreleri, Zhao ve Lu (2002) tarafından temel ilke yöntemi ile GGA yaklaşımı altında hesaplanan örgü parametreleri ile genel bir uyumluluk sergilemektedir.

Zhao ve Lu tarafından yürütülen bu teorik çalışmada $P=0$ GPa’da $a = 4,98$ Å, $\alpha = 58,2^0$ olarak rapor edilirken $P=100$ GPa’da $a = 4,56$ Å, $\alpha = 58,0^0$, $P=200$ GPa’da $a = 4,34$ Å, $\alpha = 58,1^0$, $P=300$ GPa’da ise $a = 4,19$ Å, $\alpha = 58,2^0$ olarak rapor edilmiştir. Mori ve ark., tarafından yürütülen çalışmada da $\alpha-B_{12}$ kristalinin 200 GPa’a kadar orijinal yapısının korunduğu bildirilmiştir. $\alpha-B_{12}$ kristalinin yapısal değişikliğinin, kristal simetrisinin değişmemesi yalnızca atomik pozisyonların farklılığı anlamında sürekli olduğu da bu çalışma kapsamında rapor edilmiştir (Shirai K. ve ark., 2009). Dekura ve ark. tarafından $B_{12}C_3$ kristali için yapısal özelliklerinin $P = 700$ GPa’a kadar incelendiği çalışmada artan basınç altında örgü parametrelerinin azalırken buna karşın açı değerlerinin arttığı bildirilmiştir. Ayrıca rombohedral açısının, tekdüze bir şekilde arttığı, bu durumun ise $\alpha-B_{12}$ kristali için tam tersi olduğu ve rombohedral açısındaki 60^0 ’den sonraki bu sapmanın ikozahedron tabanlı bor katılarının kararlılığı üzerinde önemli bir anlama sahip olduğu bildirilmiştir.

α -B₁₂ kristali için (α), 60⁰'den biraz daha küçük olmakla birlikte (α)'ın başlangıçta artan basınçla azaldığı ve yaklaşık 50 GPa'da artmaya başladığı da Dekura ve ark. tarafından elde edilen bulgular arasındadır. Bunun tam tersi olarak B₁₂C₃ için (α)'ın tüm basınç boyunca arttığı da yine bu çalışma kapsamında bildirilmiştir (Dekura ve ark., 2010). Dera ve ark. tarafından B₁₂C₃ birim hücresinin ortam basıncı ve 60 GPa'lık basınç arasındaki hacim azalımını % 18 olarak rapor edilmiştir. Söz konusu oran, Chuvashova (2017) tarafından aynı basınç aralığı için bildirilen %18,7'lik birim hücre azalımı ile genel bir uyumluluk içerisinde.



Şekil 4.2. B₁₂ tabanlı bileşiklerin örgü sabitlerinin ve rombohedral açılarının basınçla değişimi

Bu tez çalışmasında elde edilen hesaplamalara göre ortam basıncı ile 50 GPa'lık basınç arasındaki B₁₂C₃ birim hücresinin hacim azalımı % 14,02 olarak belirlenmiştir. Chuvashova (2017), stokiyometrik bor karbür B₁₃C₂ birim hücresinin ortam basıncı ile 60 GPa'lık basınç arasındaki hacim azalımını % 18,7 olarak hesaplamıştır. Bu tez çalışmasında elde edilen hesaplamalara göre ise ortam basıncı ile 50 GPa'lık basınç arasındaki B₁₃C₂ birim hücresinin hacim azalımı %

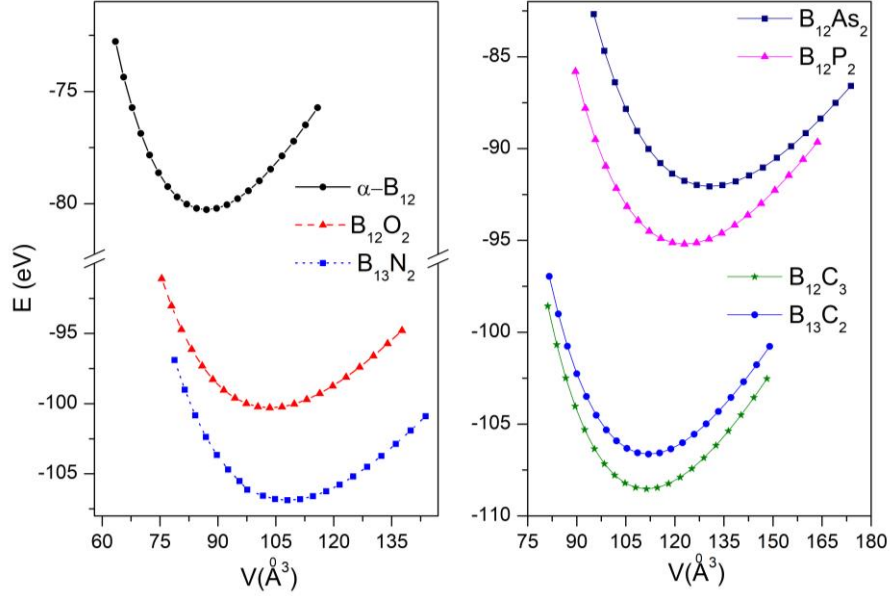
15,49 olarak belirlenmiştir. Kurakevych ve Solozhenko (2009) tarafından rombohedral $B_{13}N_2$ 'nin yarı hidrostatik basınç altında oda sıcaklığında 30 GPa'a kadar siklotron radyasyonlu X-ışınımı kırınımı ile gelişiminin incelendiği çalışmada, R-3m yapısındaki $B_{13}N_2$ 'nin uygulanan basınç boyunca kararlı bir davranış sergilediği rapor edilmiştir.

İncelenen bileşiklerin birim hücre hacimlerinin bir fonksiyonu olarak toplam enerji hesaplanmış olup, Şekil 4.3'de bileşiklerin E-V grafikleri verilmiştir. Bileşiklerin hacim-enerji değerleri Murnaghan durum denkleminde (EOS) fit edilerek, B_{12} tabanlı bileşiklerin denge durumundaki toplam enerji (E_0), hacim (V_0), hacim modülü (B_0) ve hacim modülünün türevi (B_0') elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10'da deneysel ve diğer teorik çalışma sonuçlarıyla birlikte verilmiştir.

Çizelge 4.10. Hesaplanan birim hücre hacmi (V_0), toplam enerji (E_0), Bulk modülü (B_0) ve Bulk modülü türevi (B_0') ($P=0$ GPa)

Bileşik	$V_0(\text{\AA}^3)$	E_0 (eV)	B_0 (GPa)	B_0'
α - B_{12}	87,04	-80,260	230,661	3,401
	86,29 ¹	-80,49 ²	270 ³ , 194,5 ⁴ , 213-224 ⁵	4,0 ⁶ , 4,8 ⁶ , 3,52 ⁷
$B_{12}O_2$	103,45	-100,291	236,438	3,465
	102,75 ⁸		238,5 ⁴	
$B_{12}P_2$	122,93	-95,199	201,869	3,517
	123,25 ²		208,3 ⁴	
$B_{12}As_2$	130,6	-92,062	188,323	3,582
	130,52 ²		204,6 ⁴	
$B_{12}C_3$	111,270	-108,514	239,119	3,423
	108,15 ²	-108,80 ²	220 ⁹	
$B_{13}C_2$	111,95	-106,632	231,7445	3,403
	110,81 ⁹	-106,35 ²	263 ¹⁰	
$B_{13}N_2$	108,04	-106,883	247,506	3,574
	104,97 ¹¹	-106,59 ²	241 ⁹ , 200 ¹²	4 ¹²

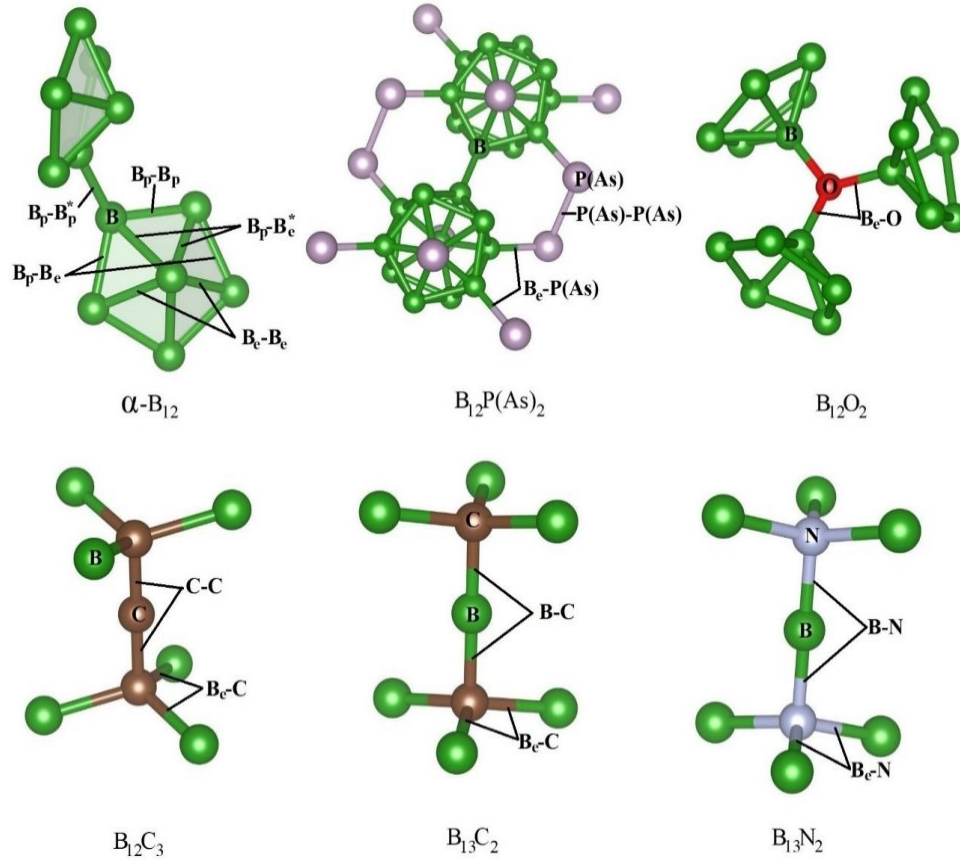
^{1,5}Decker and Kasper., ²Matar ve ark., ³Ivashchenko ve Shevchenko., ⁴Gao ve ark., ⁶Masago ve ark., ⁷Etourneau ve Matar., ⁸Lee ve ark., ⁹Gou ve ark., ¹⁰Li ve Ching., ¹¹Kurakevych ve Solozhenko., 2007, ¹²Kurakevych ve Solozhenko., 2009

Şekil 4.3. B₁₂ tabanlı bileşilerin E-V grafikleri

4.3. B₁₂ Tabanlı Bileşiklerin Bağ Uzunlukları

B₁₂ tabanlı bileşiklerin kristal yapısı, birim olarak ikozahedranlardan oluşur. Bir ikozahedron 12 bor atomu bulunur. Bu atomlar ekvator konumları (e) ve kutup konumları (p) olarak adlandırılan iki farklı kristalografik konuma yerleşirler. α-B₁₂ bileşiği kristal yapısı içerisinde 4 tanesi ikozahedron içinde, 2 tanesi de ikozahedron dışında olmak üzere toplam 6 adet farklı bağ grubu vardır (Guo ve ark., 2006). İkozahedron içindeki 4 bağ (B_p-B_p, B_p-B_e^{*}, B_p-B_e, B_e-B_e) ve 1 dış bağ (B_p-B_p^{*}) Şekil 4.4'de gösterilmiştir. B_p-B_p bağı, üç kutup bölgesinde yer alan üç B atomu ile bir B_p-B_p-B_p üçgenindeki bağıdır. B_e-B_e bağı, ekvator bölgelerinde iki komşu B atomunu birbirine bağlayan bağıdır. Geri kalanlar, polar ve ekvatorial B atomları arasında oluşan iki tür B_p-B_e bağıdır. Biri B_p-B_e^{*} bağı, diğeri ise B_p-B_e bağı olarak gösterilir. İki B_p-B_e^{*} bağı ve bir B_p-B_p bağı birlikte bir B_p-B_e-B_p üçgeni oluşturabilirken iki B_p-B_e bağı bir B_p-B_p bağı ile bir üçgen oluşturamaz. Bir B₁₂ ikozahedronunda toplam 12 B_p-B_e^{*} bağı bulunurken B_p-B_p, B_e-B_e

ve B_p-B_e bağlarının sayısı 6'ya eşittir. $B_p-B_p^*$ dış bağı iki komşu ikozahedronu kutuplarından birleştirir. Diğer bileşiklerin ikozahedron bağları dışındaki diğer bağlar (zincir) Şekil 4.4'de gösterilmektedir. Bileşiklerin bağ uzunluklarının görselleştirilmesinde ve hesaplanmasında VESTA (Momma ve Izumi, 2011) programı kullanılmıştır. Çizelge 4.11'de B_{12} tabanlı kristallerin hesaplanan bağ uzunlukları ve literatürdeki veriler ile karşılaştırması verilmiştir. Özellikle B_{12} ikozahedrasına ait B atomlarının hem ekvatorial hem de polar düzlemde komşu atomlar ile yaptıkları bağ uzunluklarının oldukça benzer olduğu da gözlenmiştir.



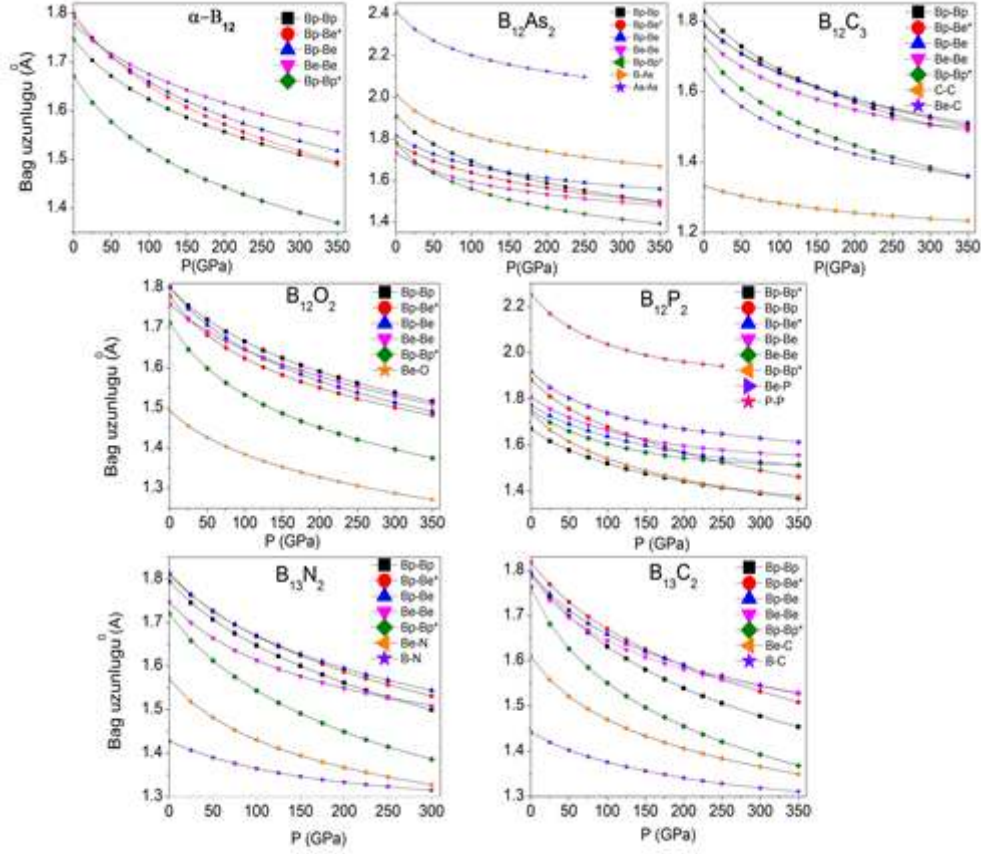
Şekil 4.4. B_{12} tabanlı bileşiklerin ikozahedranda ve zincirdeki bazı bağlar

Çizelge 4.11. B₁₂ tabanlı bileşiklerin P=0 GPa'daki bağ uzunlukları (Å). Çizelgedeki bağ uzunluğundaki x alt indis, O, P, As, C, N atomlarını temsil etmektedir.

Bağ	α -B ₁₂	B ₁₂ O ₂	B ₁₂ P ₂	B ₁₂ As ₂	B ₁₂ C ₃	B ₁₃ C ₂	B ₁₃ N ₂
B_p-B_p	1,74525 1,717 ¹	1,79946 1,758 ¹	1,88105 1,851 ¹	1,90764, 1,875 ¹ 1,878 ³ 1,902 ⁴	1,8281 1,805 ⁵ 1,810 ⁶ 1,821 ⁴	1,79235 1,758 ¹	1,79351
B_p-B_e*	1,80004 1,773 ¹	1,77782, 1,757 ¹	1,77224 1,745 ¹	1,78131, 1,754 ¹ 1,786 ³ 1,833 ⁴	1,78683 1,758 ⁴ 1,760 ⁶ 1,796 ⁴	1,81782 1,789 ¹	1,80918
B_p-B_e	1,79224 1,764 ¹	1,80062 1,786 ¹	1,80751 1,778 ¹	1,81502, 1,785 ¹ 1,754 ³ 1,787 ⁴	1,79263, 1,762 ⁵ 1,761 ⁶ 1,796 ⁴	1,79454 1,769 ¹	1,81404
B_e-B_e	1,77684 1,752 ¹	1,75842 1,732 ¹	1,74851 1,723 ¹	1,73143, 1,710 ¹ 1,713 ³ 1,749 ⁴	1,75477 1,693 ⁵ 1,687 ⁶ 1,773 ⁴	1,78512 1,761 ¹	1,74627
B_p-B_p*	1,67056 1,650 ¹	1,71224 1,680 ¹	1,73911 1,719 ²	1,77555, 1,752 ¹ 1,758 ³ 1,771 ⁴	1,71784 1,716 ³ 1,699 ⁶ 1,732 ⁴	1,76323 1,753 ¹	1,7208
B_e-B_x		1,4927 1,484 ¹	1,91699 1,888 ¹ 1,9074 ²	2,009, 1,965 ¹ , 2,3833 ² 1,971 ³ 1,995 ⁴	1,66321 1,675 ⁵ 1,669 ⁶ 1,617 ⁴	1,60851 1,590 ¹	1,56959 1,6302 ²
B_x-B_x			2,25226 2,215 ¹ 2,2428 ²	2,40947 2,3833 ² , 2,339 ³ 2,389 ⁴	1,33159 1,434 ⁵ 1,438 ⁶ 1,429 ⁴	1,4422* 1,420 ¹	1,42766* 1,5390 ²

¹Guo ve ark. (teorik), ²Cherednichenko K. A., Solozhenko V. L. (teorik), ³Fan ve ark. (teorik), ⁴Morosin ve ark. (deneysel), ⁵Morosin ve ark. (deneysel), ⁶Clark ve Hoard. (deneysel)

Hidrostatik basıncın atomlar arası bağ uzunlukları üzerindeki etkisini incelendi. Şekil 4.5'de ise bileşiklerin göz önünde bulundurulmuş bağ uzunluklarının basınç ile değişimleri verilmiştir. Tüm bileşiklerde B_p-B_p* bağı, B₁₂C₃ ve B₁₃C₂ de B_e-C, B₁₂O₂ de B_e-O bağı ve B₁₃N₂ de B_e-N bağı diğer bağlara oranla daha fazla basınca duyarlılık göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi tüm bileşiklerin hesaplanan bağ uzunlukları artan basınçla birlikte azalma eğilimindedirler. B₁₂As₂ ve B₁₂P₂ bileşiklerinde 275 GPa basınç değerinden sonra As-As ve P-P zincir bağları kaybolmaktadır.



Şekil 4.5. B_{12} tabanlı bileşiklerin bağ uzunluklarının basınçla değişimi

$B_{12}O_2$ hakkında en önemli problemlerden birisi bileşiklerde kayda değer boyutlarda değişiklik gösteren O bileşeni eksikliğidir. Stokiyometrik $B_{12}O_2$ yapısının, $B_{12}C_3$ den daha az karmaşık olmakla birlikte genel olarak iki O atom bağının B ikosahedraline bağlandığı bununla birlikte çok az direkt O-O etkileşiminin olduğu kabul edilmektedir. $B_{12}O_2$ yapısında bulunan iki O atomunun zincir formunda konumlanmadığı ve birbirlerinden 3,01 Å ile ayrıldığı diğer bir ifade ile O atomlarının bağlı düşünemeyeceği rapor edilmiştir (Wang L., 2013).

Kobayashi M. ve ark. (1993) ise $B_{12}O_2$ yapısındaki 0,307 nm olan O-O uzaklığının, direkt O-O bağının oluşturulmasını imkansız kıldığını rapor etmiştir (Johnson O. T., 2008).

Wang ve ark. (2011) tarafından temel ilke hesaplamaları ile $B_{12}O_2$ kristalinin yapısal ve titreşim özellikleri esasında yürütülen çalışmada $B_{12}O_2$ kristalinin, $B_{12}P_2$ ve $B_{12}As_2$ gibi diğer ikozahedral borürler ile karşılaştırıldığında zincirler arası bağın (intrachain), O atomlarının 0,31 nm ile birbirlerinden ayrılması nedeniyle çok yumuşak olduğu rapor edilmiştir.

Lundström ve Andreev (1996), tarafından süper-sert bor zengini borürler ve B-C-N sistemleri esasında yürütülen çalışmada ise O atomlarının 6c pozisyonunu işgal ettikleri ve birbirlerinden 3,03 Å ile ayrıldıkları bildirilmiştir. Bu atomlar arasındaki bağlanmanın olabilmesi için söz konusu uzaklığın fazla büyük olduğu böylelikle her bir O atomunun üç ekvatorial B atomuna bağlandığı belirtilmiştir.

Fan ve ark. (2010) tarafından yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi kapsamında temel ilke hesapmaları ile yürütülen ve $B_{12}As_2$ kristalinin titreşim özelliklerinin incelendiği çalışmada $B_{12}As_2$ kristalinin bağ uzunlukları teorik olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Morosin ve ark. tarafından elde edilen deneysel sonuçlar ile karşılaştırmalı analizi de bu kapsamda rapor edilmiştir.

Chuvashova ve ark., 2017 tarafından stokiyometrik tek kristal bor karbür $B_{13}C_2$ 'nin X-ışınımı kırınımı ile 68 GPa'a kadar yüksek basınç altında gelişimi rapor edilmiştir. Söz konusu deneysel çalışma kapsamında artan basınç ile birlikte bağ uzunluklarının kademeli olarak azaldığı bildirilmiştir.

Li ve Ching (1995) tarafından yürütülen teorik çalışmada rombohedral birim hücre kristal yapısındaki $B_{12}O_2$ 'nin her iki O atom bağlantısının, üç B_{12} ikozahedrale bağlandığı ve B atomlarının B_1 ve B_2 olmak üzere iki farklı gruba ayrıldığı rapor edilmiştir. B_1 pozisyonu ikozahedranın üst ya da alt kısmındaki B atomları tarafından işgal edilirken, B_2 pozisyonu O atomuna bağlanan ekvatorial B atomları tarafından işgal edilmektedir. Reshetniak ve ark. (2017) tarafından DFT

kapsamında $B_{12}P_2$ için yapılan hesaplamalarda 6 atomun B_1 pozisyonunda 6 atomun ise B_2 pozisyonunda olmak üzere B atomlarının eşdeğer olmayan iki farklı pozisyonu işgal ettiklerini bildirmişlerdir. Bu bildiriye göre; B_1 , 3 atom ikozahedranın en üstünde, 3 atom ise ikozahedranın en altında olacak şekilde polar atomları tarafından işgal edilirken B_2 pozisyonu ise ekvatorial atomlar tarafından işgal edilmektedir. Her bir ekvatorial atom formları, bir P atomuna kimyasal bağ ile bağlıdır. Diğer bir ifade ile her bir P atomu üç ekvatorial B atomuna kimyasal bağ ile bağlıdır. Vast ve ark. (2009) tarafından DFT kapsamında $B_{12}C_3$ için yapılan hesaplamalarda polar ve ekvatorial olmak üzere iki farklı pozisyonda altışar B atomunun olduğu rapor edilmiştir. Kurakevych ve Solozhenko (2007) tarafından yapılan deneysel çalışmada B_{12} ikozahedrasına bağlı N-B-N zincirinden oluşmuş kristal yapıdaki $B_{13}N_2$ 'de birim hücrenin, dört simetride bağımsız atom konumlarını içerdiği rapor edilmiştir. Bunlardan üçü, B atomları tarafından işgal edilirken bir tanesi N tarafından işgal edilmektedir. Yu ve ark. (2011), $B_{13}C_2$ kristal yapısındaki B atomlarının farklı kristallografik bağımsız pozisyonlarını işgal ettiklerini rapor etmişlerdir. Bor ikozahedrasındaki B atomları polar, ekvatorial ve merkezdeki C-B-C zincirindeki B atomu olarak kategorize edilmiştir. Dördüncü pozisyon ise C-B-C zincirindeki C atomları tarafından işgal edilmektedir.

4.4. B_{12} Tabanlı Bileşiklerin Born Etkatif Yükleri ve Dielektrik Tensör

Born efektif yük tensörü (BEC), uzun menzilli Coulomb etkileşimlerinin iyonik yalıtkanların titreşimsel ve optik özellikleri üzerindeki etkisini karakterize eder. Born efektif yük ve dielektrik tensörler uzun dalgaboyu limitinden elde edilirler. Yalıtkanlar için, dinamik matrisin analitik kısmı $q = 0$ 'da optik dielektrik sabiti (ϵ^∞) ve BEC birlikte mevcut olduğunda, $q = 0$ 'da fonon frekanslarının boyuna optik (LO) - enine optik (TO) dallara yarılmalarının hesaplanmasını mümkün kılar (Gonze ve Lee, 1997). Çizelge 4.12 - 4.18'de B_{12} tabanlı bileşiklerin Born efektif yük tensörleri elektron yük birimi cinsinden değerleri verilmiştir. Çizelgede tensörün diagonal elemanların ortalamasıda gösterilmektedir. Çizelgelerden açıkça

görülebileceği üzere (+) değerlik yüküne sahip olan atomların Born etkin yük tensöründeki elemanların (-) değerlik alabileceği görülmektedir. Çizelgelerde sadece eşdeğer olmayan pozisyonu işgal eden Wyckoff konumundaki atomların Born efektif yük değerleri verilmiştir. Aynı pozisyonu işgal eden söz konusu diğer atomların efektif yük tensörleri kristal simetrisinden hesaplanabilir. B, O, P, As, C ve N atomlarının Born efektif yüklerinin bazı yönlerde yük değerlerinden oldukça farklı olduğu görülmektedir. Ayrıca söz konusu atomlar, x, y ve z yönlerinde sahip olduğu diagonal elemanların, yük değerlerinden farklı olması ile tamamen anizotropiktir.

Çizelge 4.12. α -B₁₂'nin BEC yüklerinin diagonal elemanlarının ortalama değerlerini göz önünde bulundurursak B₁ atomu için efektif yük ortalama değeri, B₂ atomunun ortalama değerinden daha fazladır. Her iki atom için efektif yükler, iyonik yük değerinden (+3) büyük ölçüde farklıdır. Bu da şu anlama gelir: B₁ atomundan B₂ atomuna dinamik bir yük aktarımı vardır. Bu durum B-B bağının ağırlıklı olarak kovalent karakterde olduğunu gösterir. Teorik bir çalışmada α -B₁₂'nin BEC tensörünün diagonal elemanları B₁ atomu (0,178 0,286 0,235) (ortalama 0,23) ve B₂ atomu (0,325 0,559 0,453) (ortalama 0,45) olarak hesaplanmıştır (Marvin ve Reshetnyak, 2017). Bu değerler bizim BEC değerlerimizden bir miktar farklı olup, B'nin yük değerinden oldukça küçüktür.

B₁₂O₂ bileşiğinde B₁, B₂ ve O atomlarının BEC tensörünün diagonal elemanlarının ortalama değerleri göz önünde bulundurulduğunda, B₂-O arasında ve B₁-B₂ arasında yük geçişleri olduğu saptanmıştır. Kesim 5.4.2 göreceğimiz gibi bu durum B-O arasındaki hibritleşmeyi ve aralarında kovalent bağın oluştuğunu gösterir.

Çizelge 4.12. Rombohedral yapıda α -B₁₂'nin Born efektif yük tensörü (P=0 GPa)

Atom tipi	Wyck. konumu	BEC	Ortalama
B₁	6h ₁	$\begin{pmatrix} 0,06591 & -0,36216 & -0,01756 \\ -0,36218 & 0,48371 & 0,03063 \\ 0,03049 & -0,05281 & -0,04993 \end{pmatrix}$	0,16656
B₂	6h ₂	$\begin{pmatrix} -0,29683 & -0,03799 & 0,00660 \\ -0,03764 & -0,25302 & -0,01141 \\ 0,15683 & -0,27163 & 0,04992 \end{pmatrix}$	-0,16664

Çizelge 4.13. Rombohedral yapıda B₁₂O₂'nin Born efektif yük tensörü (P=0 GPa)

Atom tipi	Wyck. konumu	BEC	Ortalama
B₁	6h ₁	$\begin{pmatrix} 0,50829 & -0,77708 & -0,10991 \\ -0,77706 & 1,40543 & 0,19049 \\ 0,03477 & -0,06022 & 0,33759 \end{pmatrix}$	2,25131
B₂	6h ₂	$\begin{pmatrix} -0,21283 & -0,16739 & 0,15043 \\ -0,16752 & -0,01947 & -0,26071 \\ 0,10191 & -0,17651 & -0,14131 \end{pmatrix}$	-0,12454
O	2c	$\begin{pmatrix} -2,52170 & 0 & 0 \\ 0 & -2,52170 & 0 \\ 0 & 0 & -0,58941 \end{pmatrix}$	-1,87762

Çizelge 4.14. Rombohedral yapıda B₁₂P₂'nin BEC tensörü ve B₁, B₂ ve P atomlarının BEC tensörünün diagonal elemanlarının ortalama değerleri sırasıyla -0,08952, -0,65417 ve 0,92793 olarak verilmiştir. Ortalama değerler, P atomlarından B₂ atomlarına yük transferinin olduğunu gösterir. Bu durum, P atomlarıyla kimyasal bağ oluşturan B₂ atomlarının yükleri, B₁ atomlarının yüklerinden yaklaşık 7 kat daha fazladır. B₁₂P₂'nin BEC tensörünün diagonal elemanları B₁ atomu (0,330 -0,332 -0,301) (ortalama -0,101), B₂ atomu (0,353 0,512 -0,446) (ortalama -0,202) ve P (0,774 0,774 1,173) (ortalama 0,907) olarak hesaplanmıştır (Reshetniak ve ark., 2017). Bu tez çalışmasında hesaplanan B₂ atomunun BEC değeri söz konusu çalışmadaki B₂ atomunun BEC değerinden daha büyük olup, B₁ ve P'nin BEC'lerinin uyumlu olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 4.14. Rombohedral yapıda B₁₂P₂'nin Born efektif yük tensörü (P=0 GPa)

Atom tipi	Wyck. konumu	BEC	Ortalama
B₁	6h ₁	$\begin{pmatrix} -0,21473 & -0,13665 & 0,11223 \\ -0,13636 & -0,05723 & -0,19392 \\ 0,18222 & -0,31562 & 0,00340 \end{pmatrix}$	-0,08952
B₂	6h ₂	$\begin{pmatrix} -0,322857 & -0,33040 & -0,07264 \\ -0,33028 & 0,05298 & 0,12565 \\ -0,16181 & 0,28026 & -0,38424 \end{pmatrix}$	-0,654117
P	2c	$\begin{pmatrix} 0,81992 & 0 & 0 \\ 0 & 0,81992 & 0 \\ 0 & 0 & 1,14394 \end{pmatrix}$	0,92793

Çizelge 4.15’de B₁₂As₂’nin BEC ve ortalama değerleri verilmiştir. As-B₂, As-As ve B₁-B₂ atomları arasında yük geçişleri olmasından dolayı ortalama değerler farklılık göstermektedir. Bu durum valans bandta B-B ve B-As hibritleşmesine yol açmakta ve atomlar arasında kovalent bağ oluşumuyla sonuçlanmaktadır.

Çizelge 4.15. Rombohedral yapıda B₁₂As₂’nin Born efektif yük tensörü (P=0 GPa)

Atom tipi	Wyck. Konumu	BEC	Ortalama
B₁	6h ₁	$\begin{pmatrix} -0,23107 & -0,15075 & 0,12923 \\ -0,15045 & -0,05736 & -0,22328 \\ 0,17750 & -0,30743 & 0,3288 \end{pmatrix}$	0,01346
B₂	6h ₂	$\begin{pmatrix} -0,37514 & -0,41885 & -0,06475 \\ -0,41870 & 0,10860 & 0,11198 \\ -0,18419 & 0,31903 & -0,03307 \end{pmatrix}$	-0,09987
As	2c	$\begin{pmatrix} 0,83249 & 0 & 0 \\ 0 & 0,83249 & 0 \\ 0 & 0 & 1,29219 \end{pmatrix}$	0,98572

B₁₂C₃’nin BEC’in ortalama değerleri dikkate alındığında (Çizelge 4.16) C₁-C₂-C₁ zincir bağındaki C atomlarının yük değerlerinin değiştiği görülmektedir. Aynı şekilde ikozahedralde bulunan B₁ ve B₂ atomlarının ortama BEC değeri

birbirlerinden oldukça farklıdır. Bu durum bize C_1 - C_2 , C_1 - B_1 ve B_1 - B_2 arasında yük transferi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.16. Rombohedral yapıda $B_{12}C_3$ 'ün Born efektif yük tensörü (P=0 GPa)

Atom tipi	Wyck. Konumu	BEC	Ortalama
B_1	$6h_1$	$\begin{pmatrix} 0,19254 & -0,51070 & -0,02423 \\ -0,51080 & 0,78214 & 0,04202 \\ -0,50104 & 0,86782 & -0,017209 \end{pmatrix}$	0,31916
B_2	$6h_2$	$\begin{pmatrix} -0,19930 & -0,13111 & 0,03749 \\ -0,13139 & -0,04765 & -0,06441 \\ 0,19002 & -0,32912 & 0,03594 \end{pmatrix}$	-0,07034
C_1	$2c$	$\begin{pmatrix} -1,74025 & 0 & 0 \\ 0 & -1,74025 & 0 \\ 0 & 0 & -2,72271 \end{pmatrix}$	-2,06774
C_2	$1b$	$\begin{pmatrix} 1,29771 & 0 & 0 \\ 0 & 1,29771 & 0 \\ 0 & 0 & 6,27679 \end{pmatrix}$	2,95740

Çizelge 4.17'de görüldüğü gibi $B_{13}C_2$ 'nin C- B_3 -C zincirindeki C ve B_3 atomları arasında yük transferi olduğu göze çarmaktadır. Aynı şekilde, C- B_1 ve B_1 - B_2 atomları arasında yük akışı meydana gelmiştir. Bu yük paylaşımı sonucunda B-B ve B-C arasında kovalent bağlar oluşur. Bu durumu kesim 4.5.2 deki PDOS eğrilerinden de teyit edilebilir.

Çizelge 4.17. Rombohedral yapıda $B_{13}C_2$ 'nin Born efektif yük tensörü (P=0 GPa)

Atom tipi	Wyck. konumu	BEC	Ortalama
B₁	6h ₁	$\begin{pmatrix} 0,28865 & -1,60574 & 0,67341 \\ -1,61981 & 2,15631 & -1,10388 \\ -0,55918 & 0,96852 & 1,70609 \end{pmatrix}$	1,38368
B₂	6h ₂	$\begin{pmatrix} -0,61581 & -0,42233 & 0,12396 \\ -0,322218 & -0,30020 & -0,07899 \\ 0,38741 & -0,67101 & -0,29545 \end{pmatrix}$	-0,40382
B₃	1b	$\begin{pmatrix} 3,28686 & 0 & 0 \\ 0 & 3,28686 & 0 \\ 0 & 0 & 4,23880 \end{pmatrix}$	3,60417
C	2c	$\begin{pmatrix} 3,70383 & 0 & 0 \\ 0 & -3,70383 & 0 \\ 0 & 0 & -5,82647 \end{pmatrix}$	4,41138

Çizelge 4.18'de $B_{13}N_2$ 'nin BEC yük tensörü ve ortalama değerleri verilmiştir. İkozadredraldaki B_1 - B_2 , N - B_1 ve zincirdeki N - B_3 - N atomları arasında yük transferi olmaktadır. Bu transferler sonucunda valans bantta B-B ve B-N durumları arasında hibritleşme olmakta ve kovalent bağlar oluşmaktadır.

Çizelge 4.18. Rombohedral yapıda $B_{13}N_2$ 'nin Born efektif yük tensörü (P=0 GPa)

Atom tipi	Wyck. konumu	BEC	Ortalama
B₁	6h ₁	$\begin{pmatrix} 0,16435 & -0,63432 & -0,38189 \\ -0,62929 & 0,91009 & 0,65419 \\ -0,07368 & 0,12762 & 0,06134 \end{pmatrix}$	0,37859
B₂	6h ₂	$\begin{pmatrix} 0,40014 & 0,26623 & 0,34000 \\ 0,30002 & 0,12679 & -0,59839 \\ 0,01167 & -0,02022 & -0,20767 \end{pmatrix}$	0,10648
B₃	1b	$\begin{pmatrix} 2,18407 & 0 & 0 \\ 0 & 2,18407 & 0 \\ 0 & 0 & 2,58848 \end{pmatrix}$	2,31887
N	2c	$\begin{pmatrix} -3,11248 & 0 & 0 \\ 0 & -3,11248 & 0 \\ 0 & 0 & -0,31530 \end{pmatrix}$	-2,10008

Optik dielektrik tensörün şekli bileşiklerin kristal simetrisine bağlıdır. B_{12} tabanlı bileşikler rombohedral kristal yapısına sahip olduğundan, optik (ϵ^∞)

dielektrik tansörleri yalnızca iki bağımsız bileşeni (ϵ_{xx}^{∞} ve ϵ_{zz}^{∞}) vardır. B_{12} tabanlı bileşikler hesaplanan ϵ_{xx}^{∞} ve ϵ_{zz}^{∞} bileşenlerinin diagonal elemanları Çizelge 4.19’da verilmiştir. $B_{12}P_2$ bileşiğinin optik dielektrik sabiti, Reshetniak ve ark. hesaplarıyla oldukça uyumludur.

Çizelge 4.19. B_{12} tabanlı bileşiklerin $P=0$ GPa’daki optik dielektrik sabitleri (ϵ^{∞})

	α - B_{12}	$B_{12}O_2$	$B_{12}P_2$	$B_{12}As_2$	$B_{12}C_3$	$B_{13}C_2$	$B_{13}N_2$
ϵ_{xx}^{∞}	10,188 6,58 ¹	5,516	7,515 7,50 ²	7,603	7.658	59,014	32,764
ϵ_{zz}^{∞}	7,58 ¹ 5,2 ¹	6.162	7,509 7,49 ²	7,785	9.387	104,277	18,427

¹Mavrin ve Reshetnyak, 2017, ²Reshetniak ve ark,2018

4.5. B_{12} Tabanlı Bileşiklerin Elektronik Özellikleri

4.5.1. Elektronik Bant Yapısı

Doğrudan ve dolaylı bant aralığı optik geçişleri, gelişmiş elektronik hareketlilikler ve büyük ölçüde modüle edilmiş bant aralığı genişlikleri gibi birçok mevcut olgunun keşfedildiği bazı yeni yarıiletkenlerdeki elektronik yapıları ayarlamak için mekanik zorlama yaygın olarak uygulanmaktadır. B_{12} tabanlı bileşiklerin elektronik teknolojisinde kullanımı açısından potansiyel malzeme olmasından dolayı yasak bant aralığının belirlenmesi oldukça önemlidir. Bileşiklerin rhombohedral yapıdaki ters örgüdeki birinci Brillouin bölgesinin yüksek simetri yönlerinde (X - Γ - A - Z - Γ - D) elektronik bant yapıları basınç altında PW91 fonksiyoneli kullanılarak hesaplandı. Standart DFT hesaplamaları genellikle malzemelerin elektronik yasak bant aralığını optiksel bant (deneysel) aralıklarından küçük hesaplamaktadır (Jones ve Gunnarsson,1989). Bu yüzden, bileşikler üzerinde kuazi-parçacık GW yaklaşım hesabı deneysel yasak enerji aralığının oda sıcaklığındaki değerine daha uyumlu sonuçlar vermektedir. Bant aralığı deneysel değerlere yakın hesaplamak için öz uyumlu GW yaklaşımını

kullanarak malzemelerin elektronik bant yapısını tekrar belirlendi. PW91, PE ve GW-PE yaklaşımlarıyla hesaplanan elektronik yasak bant aralıkları Çizelge 4.20 de deneysel ve teorik sonuçlarla birlikte verilmiştir. $B_{13}N_2$ ve $B_{13}C_2$ bileşikler metalik davranış sergilediklerinden Çizelge 4.20 de herhangi söz konusu bileşiklere ait bir değer verilmemiştir. Çizelge (D) ve (I) sırasıyla direk ve dolaylı bant aralığını göstermektedir. $\alpha-B_{12}$ 'nin bant aralığı dolaylıdır ve diğer teorik çalışmalarla uyumludur (Wang ve An, 2019). GW yaklaşımıyla $\alpha-B_{12}$ 'nin bant aralığı bu tez çalışması kapsamında 1,91 eV olarak hesaplanmıştır. Deneysel değer olan 2,0 eV (Horn, 1959) bir miktar küçük olup, PW91 ve PE hesabına göre daha iyidir. $B_{12}O_2$ 'nin bant aralığı diğer çalışmalarla uyumlu (Wang ve An, 2019) olarak direk bant aralıklı yarıiletkenidir. Hesapladığımız GW bant aralığı (2,891 eV), Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE06) hibrit değişik-dokuş fonksiyoneli hesabıyla (2,89 eV) (Wang ve An, 2019) ile çok uyumludur. $B_{12}P_2$ 'nin GW bant aralığını 3,201 eV olarak hesapladık ve deneysel değer 3,35 eV (Slack ve ark., 1983) ile uyumludur. $B_{12}As_2$ bant aralığı bu tez çalışmasında direk ($Z \rightarrow Z$) olarak hesaplanırken, Bakalova ve ark. (2010) ilk ilke hesaplamasında indirek olarak 2,56 eV olarak bulmuşlardır. Li ve Ching, (1995) yaptıkları teorik çalışmada bant aralığını 2,78 eV ($Z \rightarrow A$) dolaylı olarak bulmuşlardır. Direk bant aralığımız Şekil 4.9'den görüleceği gibi ($Z \rightarrow A$) dolaylı bant aralığında 3,381 eV'dir. E_g ($Z \rightarrow Z$) ile E_g ($Z \rightarrow A$) arasındaki fark 0,18 eV kadardır. $B_{12}C_3$ 'nin bant aralığı GW hesabında 2,591 eV dolaylı bant aralığı olarak bulunmakla birlikte HSE06 hibrit (Wang ve An, 2019) yaklaşımının sonucuyla (2,53 eV) uyumludur.

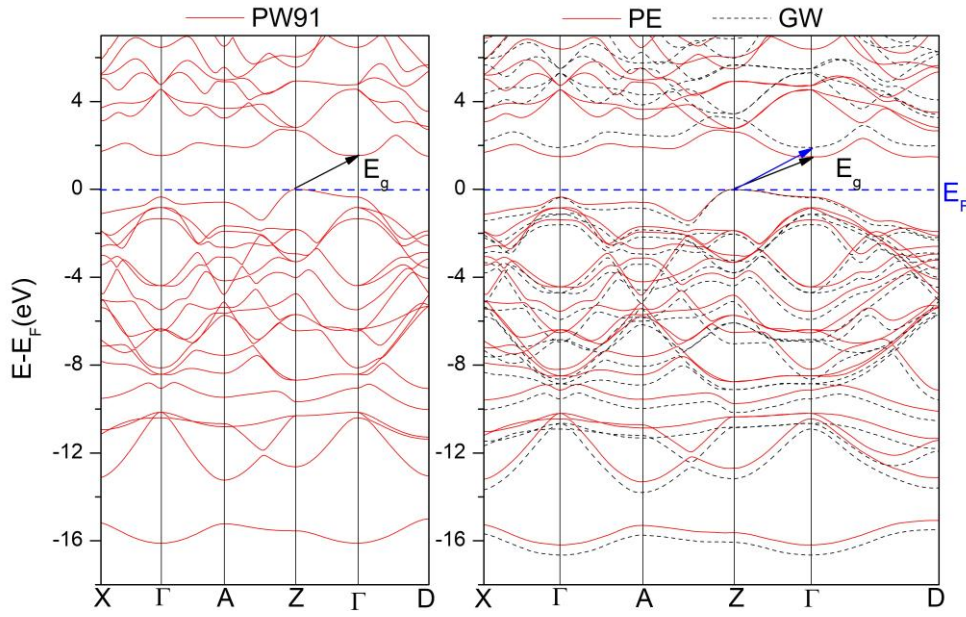
Çizelge 4.20. B₁₂ tabanlı bileşiklerin ortam basıncında elektronik yasak enerji bant aralıkları (E_g /eV)

	α -B ₁₂	B ₁₂ O ₂	B ₁₂ P ₂	B ₁₂ As ₂	B ₁₂ C ₃
PW91	1,543 (I)	1,831 (D)	2,485 (I)	2,651 (D)	1,562 (I)
PE	1,493 (I)	1,798 (D)	2,457 (I)	2,622 (D)	1,538 (I)
GW-PE	1,910 (I)	2,891 (D)	3,201 (I)	3,571 (D)	2,591 (I)
Ref.	1,2 ^a , 1,43 ^b , 1,62 ^c , 1,72 ^d , 2,0 ^{e,s} , 2,18 ^t	2,1 ^f , 2,439 ^g , 2,03 ^h , 2,89 ^t	2,63 ⁱ , 2,49 ^j , 2,71 ^k , 3,35 ^l , 3,40 ^t	2,56 ^m , 3,46 ⁿ , 2,78 ⁱ	1,64 ^o , 1,56 ^p , 3,04 ^r , 2,53 ^t

^aZhao ve Lu (Teorik, LDA), ^bLee ve ark. (Teorik), ^cShirai ve ark. (Teorik), ^dZhao ve Lu (Teorik, GGA), ^eHayami W. ve ark., (Teorik, 2009), ^fGao ve ark. (Teorik, 2005) ^gHayami ve ark. (Teorik, 2009) ^hLee ve ark. (Teorik, 1991), ⁱLi ve Ching (Teorik, 1995) ^jEktarawong ve ark. (Teorik, 2017) ^kReshetniak ve ark. (Teorik, 2018), ^lSlack ve ark. (Deneysel), ^mBakalova ve ark. (Teorik), ⁿBakalova ve ark., (Deneysel, 2010), ^oLagrenaudie (Teorik), ^pEnyashin ve Ivanovskii (Teorik, 2011), ^rLi ve ark. (Teorik,1996), ^sHorn, 1959, ^tWang ve An, 2019

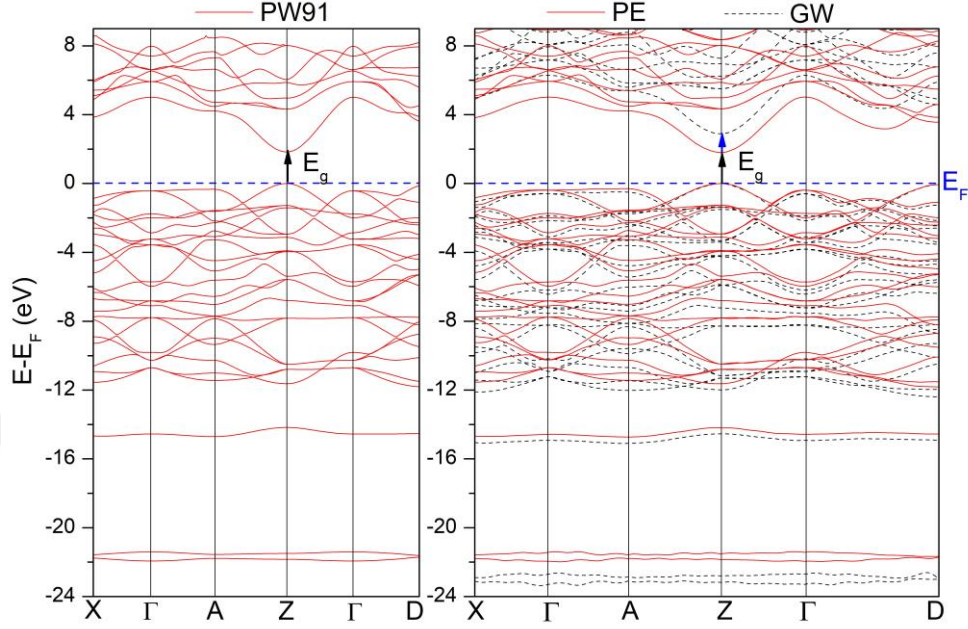
B₁₂ tabanlı bileşiklerin eletronik bantları (PW91, PE ve GW) Şekil 4.6 – 4.12 gösterilmiş olup, tüm şekillerde Fermi seviyesi (E_F) yatay kesik çizgilerle gösterilmiştir ve sıfır enerji seviyesi olarak seçilmiştir. Şekillerdeki siyah oklar PW91 ve PE yaklaşımıyla, mavi oklar ise GW yaklaşımıyla hesaplanan yasak bant aralığını göstermektedir. B₁₂ tabanlı bileşiklerin Γ – A arasında, Şekil 4.6-4.12 görüleceği gibi bu bileşiklerdeki yük taşıyıcılar için büyük etkin kütleleri ifade eden Fermi seviyesi veya bant kenarlarına yakın düz bant durumları oluşmuştur. Bu nedenle, iyi elektrik iletkenleri olmaları olası değildir. B₁₃N₂ ve B₁₃C₂ bileşikleri için Fermi seviyesine yakın yerlerde bir yalancı boşluk veya derin bir minimum/maksimumlar vardır. Bu yalancı boşluklar (bant aralığı), optik dielektrik özellikler üzerinde etkiye sahiptirler. Bu tezin optik kısmında bu durum tartışılacaktır. Yarıiletken özelliği gösteren B₁₂ tabanlı bileşiklerin yaklaşık en üst valans bant genişlikleri α -B₁₂'deki (10 eV), B₁₂C₃'deki (9 eV), B₁₂As₂'deki (7,5 eV), B₁₂P₂'deki (8 eV) ve B₁₂O₂'den (12 eV)'dir. En geniş valans bant aralığı B₁₂O₂ bileşiğindedir.

Şekil 4.6’da rombohedral yapıda α -B₁₂ kristalinin P=0 GPa’da elektronik bant yapıları verilmiştir. P=0 GPa’da rombohedral α -B₁₂ bileşiğinin valans bandının maksimumu Z noktasında, iletim bandının minimumu Γ noktasındadır. Z $\rightarrow$ Γ noktasında dolaylı yasak enerji bant aralığına sahiptir ve yarıiletken özellik sergilemektedir. En küçük direk bant aralığı ise $\Gamma \rightarrow \Gamma$ noktasındadır.



Şekil 4.6. α -B₁₂ bileşiğinin elektronik bant yapısı (P=0 GPa)

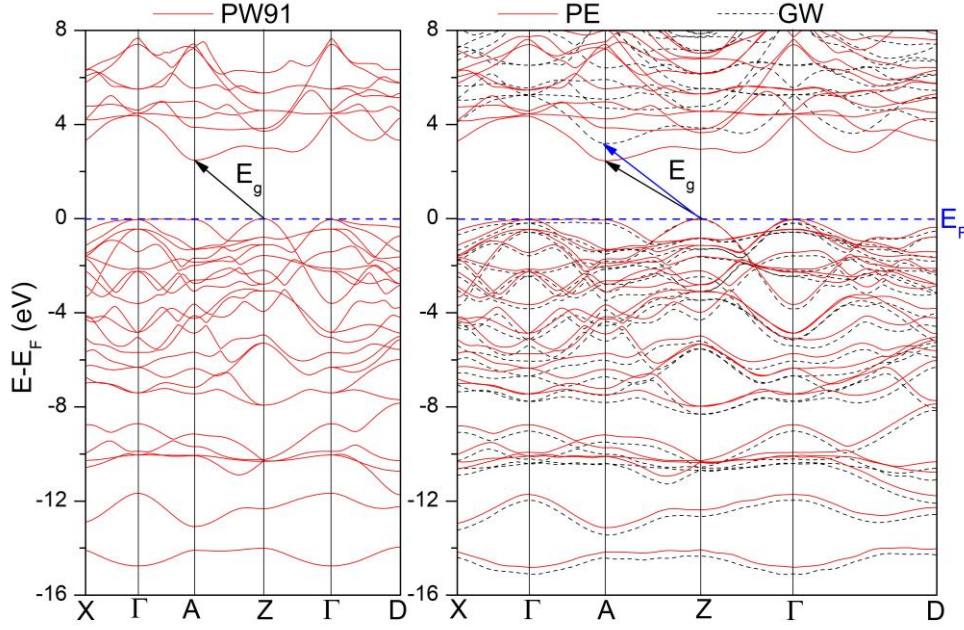
Şekil 4.7’de rombohedral yapıda B₁₂O₂ kristalinin P=0 GPa’da elektronik bant yapıları verilmiştir. P=0 GPa’da rombohedral B₁₂O₂’nin valans bandının maksimumu ve iletim bandının minimumu Z noktasındadır. Z $\rightarrow$ Z noktasında direkt yasak enerji bant aralığına sahip olduğu ve yarıiletken özellik sergilediği gözlenmiştir.



Şekil 4.7. $B_{12}O_2$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ($P=0$ GPa)

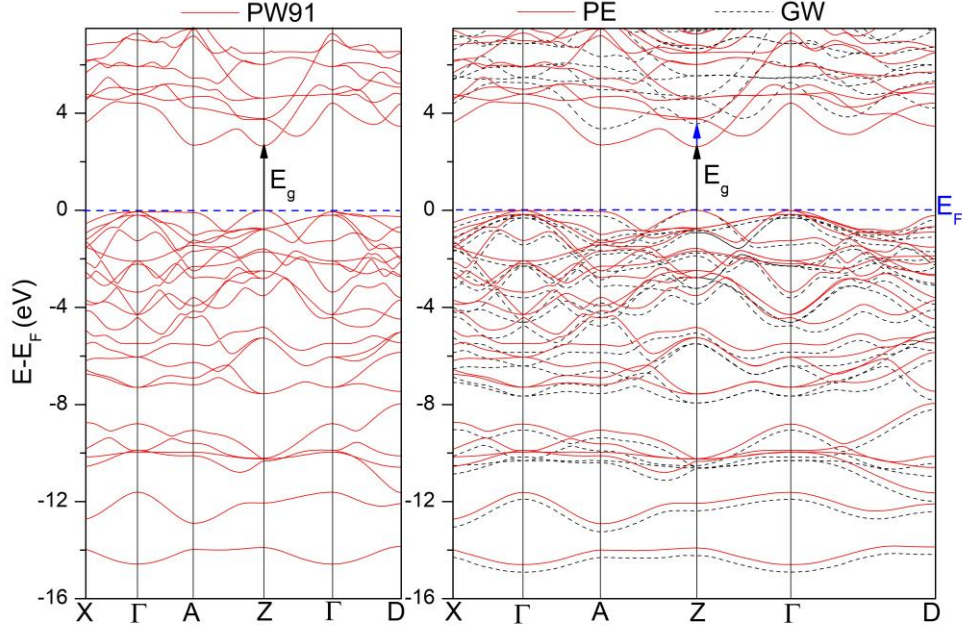
Şekil 4.8’de rombohedral yapıda $B_{12}P_2$ kristalinin $P=0$ GPa’da elektronik bant yapıları verilmiştir. $P=0$ GPa’da rombohedral $B_{12}P_2$ ’nin valans bandının maksimumu Z noktasında, iletim bandının minimumu A noktasındadır. Z→A noktasında dolaylı bir yasak enerji bant aralığına sahip olduğu ve yarıiletken özellik sergilediği gözlenmiştir. En küçük direk bant aralığı ise A → A noktasında oluşmaktadır. Reshetniak ve ark., tarafından $B_{12}P_2$ kristalinin elektronik yapı ve optik özellikleri hem deneysel hem de teorik olarak yürütülen çalışmalar ile rapor edilmiştir. Deneysel çalışmalar elektron enerji kaybı spektroskopisi yöntemi ile yapılırken teorik çalışmalarda DFT ve GW yaklaşımı esas alınmıştır. DFT hesaplamalarında $B_{12}P_2$ kristalinin 4,4 eV direkt enerji bant aralığına sahip olduğu ile birlikte söz konusu değerin, Slack ve ark., (1983) tarafından deneysel olarak rapor edilen 3,35 eV değerinden oldukça farklı olduğu vurgusu yapılmıştır. GW yaklaşımı kullanıldığında ise deneysel sonuç ile iyi bir uyumluluk sağlayan 3,4 eV enerji bant aralığı elde edilmiştir (Reshetniak ve ark., 2018). Bu tez çalışması

kapsamında yapılan GW hesabında yasak enerji aralığı 3,20 eV olarak bulunmuştur. Bu sonuç deneysel değere (3,35 eV) yakın bir sonuçtur.



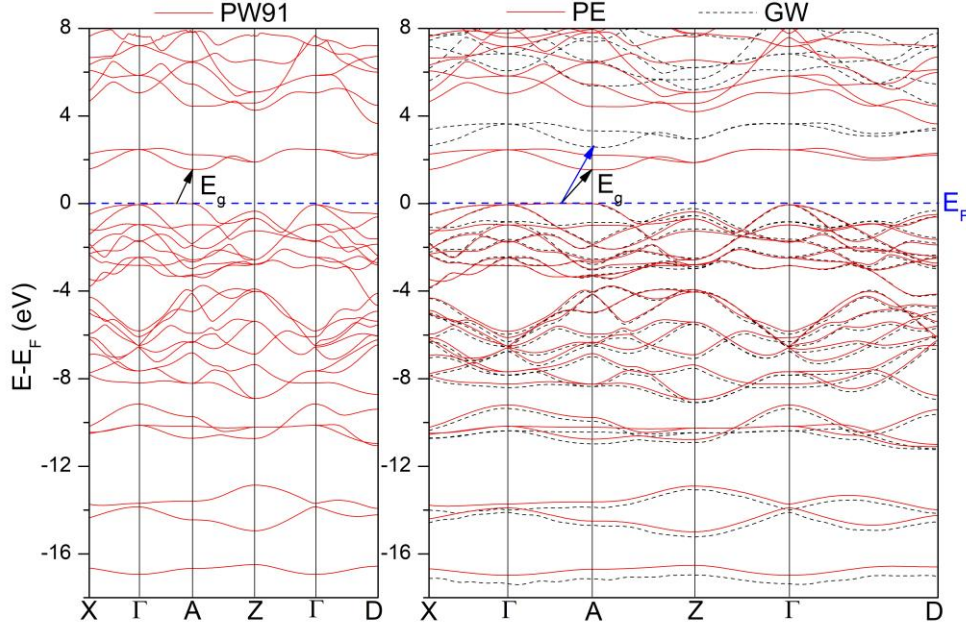
Şekil 4.8. $B_{12}P_2$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ($P=0$ GPa)

Şekil 4.9’da rombohedral yapıda $B_{12}As_2$ bileşiğinin $P=0$ GPa’da elektronik bant yapıları verilmiştir. $P=0$ GPa’da rombohedral $B_{12}As_2$ ’nin $Z \rightarrow Z$ noktasında direkt yasak enerji bant aralığına sahip olduğu ve yarıiletken özellik sergilediği gözlenmiştir. Bakalova ve ark. yaptığı teorik ve deneysel çalışmada (optiksel) sırasıyla dolaylı bant aralığı 2,56 eV ($\Gamma \rightarrow Z$) ve direkt 3,46 eV olarak bulmuşlardır. Bizim GW yaklaşımıyla hesapladığımız elektronik bant aralığı direkt olup, 3,571 eV’dir. Bu sonuç optiksel yöntemlerle belirlenen bant aralığı ile uyumludur. $B_{12}As_2$ ve $B_{12}P_2$ bileşiklerinin kristal yapıdaki benzerlik ve As ve P’nin izoelektronik (aynı sayıda elektronlara sahip) olması nedeniyle çok benzer bant yapılarına sahiptir.



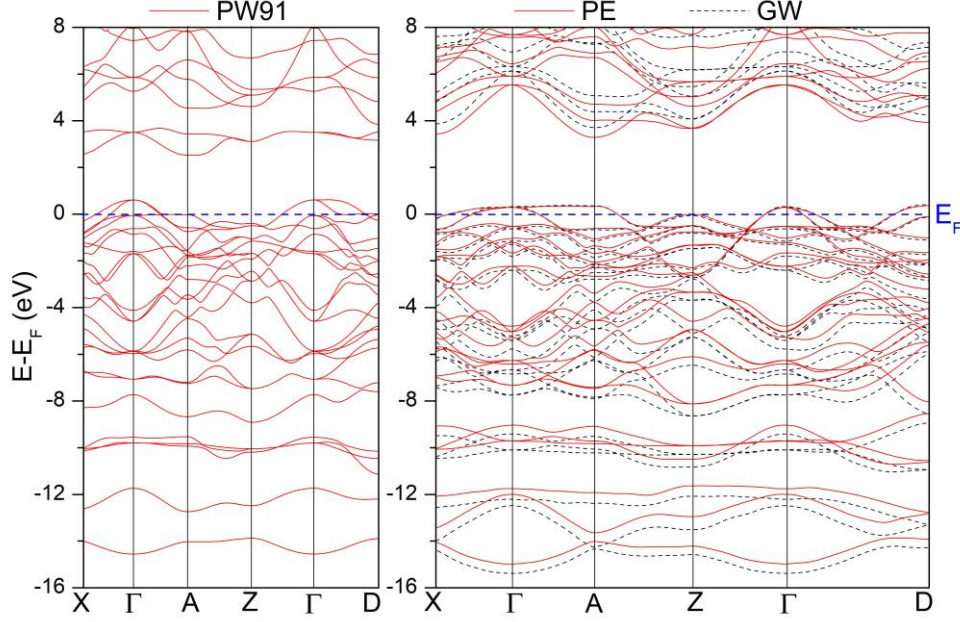
Şekil 4.9. $B_{12}As_2$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ($P=0$ GPa)

Şekil 4.10'da rombohedral yapıda $B_{12}C_3$ bileşiğinin $P=0$ GPa'da elektronik bant yapıları verilmiştir. $P=0$ GPa'da rombohedral $B_{12}C_3$ 'ün valans bandının maksimumu Γ -A noktası arasına düşmekte, iletim bandının minimumu A noktasındadır. $(\Gamma$ -A) $\rightarrow$ A noktasında dolaylı bir yasak enerji bant aralığına sahip olduğu ve yarıiletken özellik sergilediği gözlenmiştir. En küçük direk bant aralığı ise A $\rightarrow$ A noktasındadır.



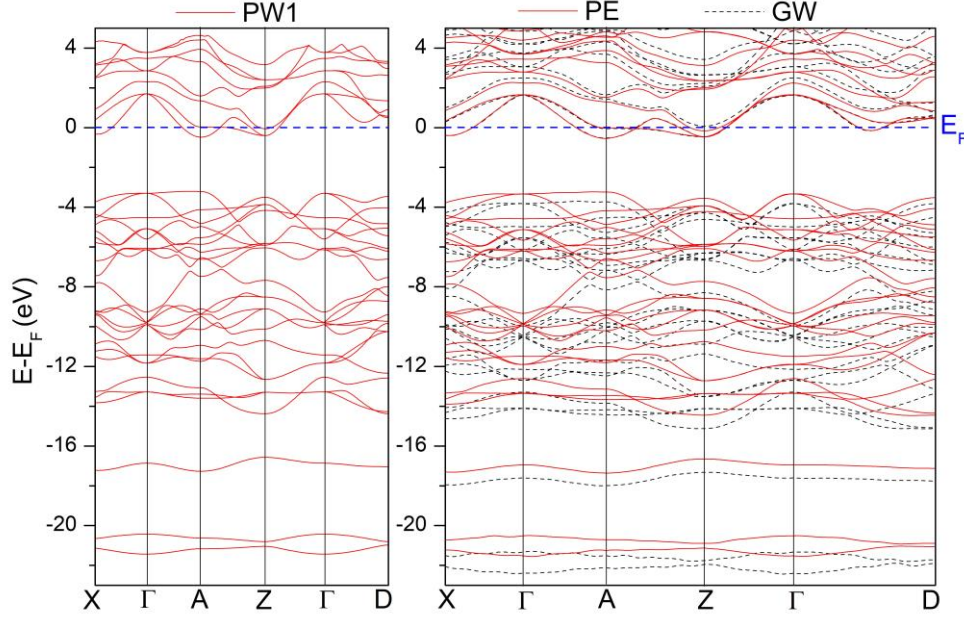
Şekil 4.10. $B_{12}C_3$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ($P=0$ GPa)

Şekil 4.11’de rombohedral yapıda $B_{13}C_2$ kristalinin $P=0$ GPa’da elektronik bant yapısından açıkça görüleceği üzere Fermi enerjisi ($E_F = 0$) seviyesini bandın içinde bulunmaktadır. Diğer bir ifade ile $B_{13}C_2$ kristali $P=0$ GPa’da her üç yaklaşım için de metalik davranış sergilemiş olup bu durum literatürle uyum içindedir (Shirai ve ark., 2014, Ektarawong ve ark., 2015). Bu malzemenin bant yapısı artan basınçla birlikte E_F üzerinde görülen bant aralığı küçülmekte ve birbirleri içine girmektedir.



Şekil 4.11. $B_{13}C_2$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ($P=0$ GPa)

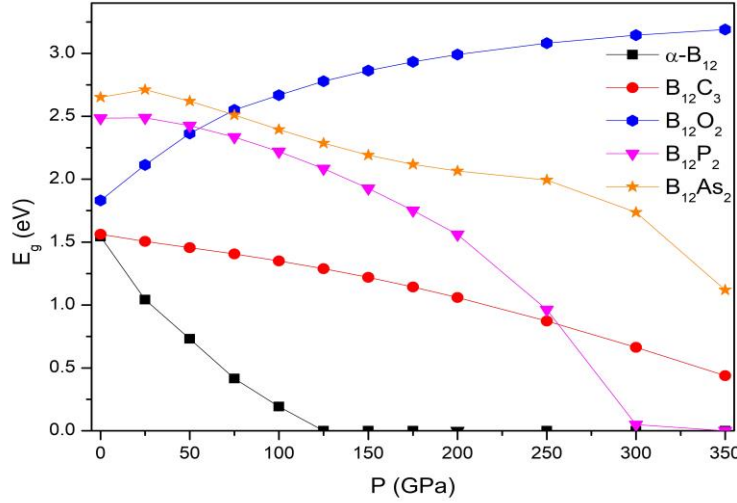
Şekil 4.12’de rombohedral yapıda $B_{13}N_2$ kristalinin $P=0$ GPa’da elektronik bant yapısından açıkça görüleceği üzere Fermi enerji seviyesi bantın içindedir. Bu durum $B_{13}N_2$ bileşiğinin $P=0$ GPa’da metalik davranış sergilediğini gösterir. Literatürde de bu malzemenin metalik davranış gösterdiği bildirilmektedir (Gou ve ark., 200). Basıncın artışıyla E_F ‘nin altındaki bant aralığı küçülmekte ve bantlar birbirine içine girmektedir.



Şekil 4.12. $B_{13}N_2$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ($P=0$ GPa)

Hidrostatik basıncın B_{12} tabanlı bileşiklerin yasak enerji bant aralığı üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Bant aralığı, yarıiletkenler için yalnızca bağlanma özellikleri ve kristal yapılarla değil, aynı zamanda foton ve elektron taşıma özellikleriyle de ilgili olan temel bir fiziksel parametredir. B_{12} tabanlı bileşiklerin yasak enerji bant aralıkları (E_g), 0-350 GPa basınç aralığında E_g 'nin P ile değişimi Şekil 4.13'de verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi $B_{12}O_2$ bileşiği diğer B_{12} tabanlı bor zengini bileşiklerin aksine artan basınç altında yasak enerji bant aralığının arttığı tespit edilmiştir. α - B_{12} bileşiğinin artan basınç ile birlikte E_g 'nin azaldığı gözlemlenmiştir. α - B_{12} elektronik bant yapısında $P=125$ GPa değerinde valans ve iletkenlik bantları iç içe geçmekte ve malzeme metalik davranış sergilemektedir. Bileşiğin dolaylı bant aralığı, 125 GPa değerine kadar $Z \rightarrow \Gamma$ noktasındadır. Basıncın artışıyla ikozahedraldeki bağ kovalent karakterini geliştirir. Buna rağmen yasak bant aralığı açısından metalik geçişin gerçekleştiğini görmek ilginçtir. İki merkezli arasındaki ikozahedral bağ hala en güçlü olmasına rağmen, en önemli değişiklik iç ikozahedral üç merkezli bağda meydana gelir. Düşük

basınçlarda, üç merkezli bağ o kadar zayıftır ki, bir ikozahedran, yarıiletkenler için tipik bir durum olan yalnızca altı kat koordinasyona sahiptir. Yüksek basınçlarda, üç merkezli bağın bağ uzunluğu hızla küçülür, böylece ikozahedranın koordinasyon sayısı metaller için tipik bir durum olan 12'ye yaklaşır. Bu metalleşmenin mekanizması Zhao ve Lu tarafından verilmiştir. Zhao ve Lu (2002) tarafından temel ilke metodu ile GGA yaklaşımı altında yapılan teorik çalışmada α -B₁₂ yapısının 270 GPa'a kadar kararlı olduğu ve 1,72 eV olan yarıiletken bant aralığının yaklaşık 160 GPa'da sıfıra yaklaştığı bildirilmiştir. Basınca bağlı metalleşmenin, bant örtüşmesine neden olan bor-bor etkileşimleri ile ilişkilendirildiği de bu kapsamda rapor edilmiştir (Zhao J., ve Lu J.P., 2002). Metalik davranışa dönüşümün gözlemlendiği, Zhao ve Lu tarafından yürütülen bu teorik çalışmanın α -B₁₂ kristalinin metalleşme prosesi için iyi bir referans olduğu savunulmaktadır. HSE06 hibrit (Wang ve An, 2019) yaklaşımıyla 30 GPa basınçta 1,58 eV olarak hesaplanmış olup, bu çalışmada da E_g basınçla azalma eğilimi göstermiştir.



Şekil 4.13. B₁₂ tabanlı bileşiklerin elektronik yasak enerji bant aralıklarının (E_g) basınçla değişimi

Teori, kuramsal bor karbür yapısının $B_{12}CCC$ bant aralığının yüksek basınca karşın 600 GPa'ın geçildiği metallik oluşana kadar azaldığını tahmin etmiştir. Bu çalışmanın aksine 60 GPa değerinin aşıldığı durumlarda bor karbür bant aralığının arttığını ve geniş bant aralıklı yarıiletken olduğunu savunan tahminler de vardır (Werheit H., 2016). Bu tez çalışmasında ise uygulanan basınç ile orantılı olarak yasak enerji bant aralığının azaldığı gözlenmiştir. Araştırma yaptığımız tüm basınç değerlerinde $B_{12}C_3$ bileşiğinin dolaylı bant aralığı (Γ -A) $\rightarrow$ A noktasındadır.

$B_{12}As_2$ bileşiği ortam basıncında direk bant aralığı olup, E_g 'si $Z \rightarrow Z$ noktasındadır. 25-250 GPa basınç aralığında dolaylı bant aralığı, $\Gamma \rightarrow A$ noktasında, 250-300 GPa değerinde direk bant aralığı $A \rightarrow A$ noktasında ve 350 GPa ise $Z \rightarrow Z$ noktasında oluşmaktadır. Grafikten görüldüğü gibi bant aralığının direk veya dolaylı olmasına bağlı olarak E_g 'nin basınçla değişim hızı farklılık göstermektedir.

$B_{12}P_2$ bileşiği ortam basıncında $Z \rightarrow A$ noktasında dolaylı bant aralığı vardır. Basıncın artışıyla (25-200 GPa) bu bant aralığı (Γ -A) $\rightarrow$ A noktasına kaymaktadır. 250-300 GPa basınç değerinde direk bant aralığı $A \rightarrow A$ noktasında oluşur. 350 GPa basınç değerinde ise malzeme metalik davranış göstermektedir.

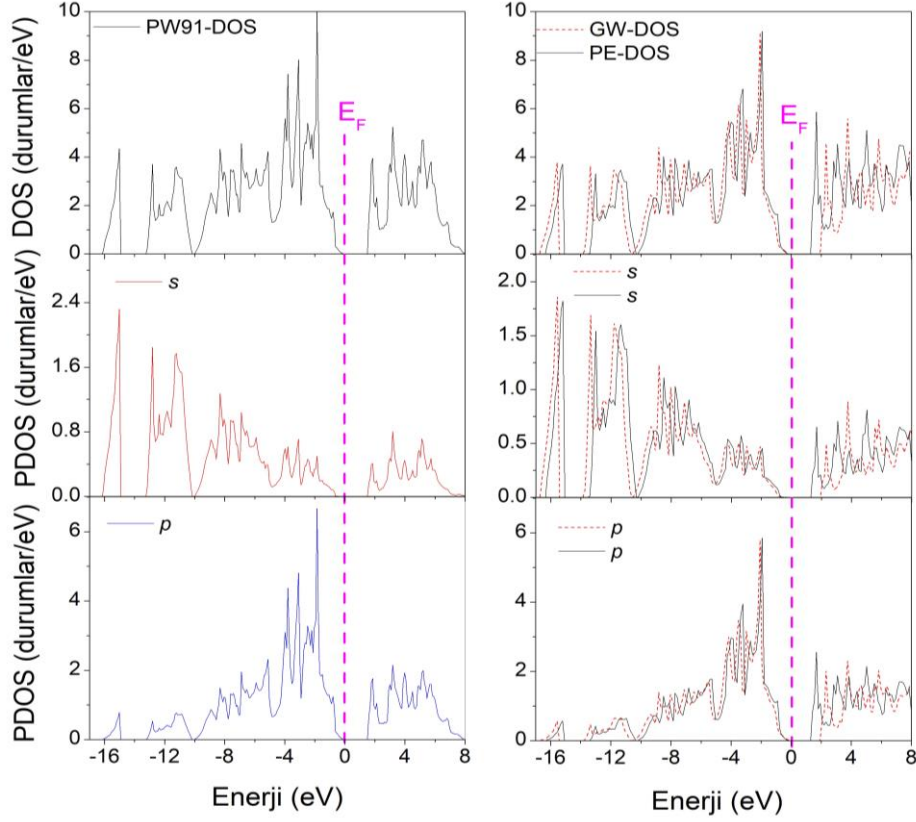
$B_{12}O_2$ bileşiği ise diğer bileşiklerin tersine basınç ile E_g değeri armaktadır. 0-50 GPa arasındaki basınç değerlerinde $Z \rightarrow Z$ noktasında direk yasak bant aralığına sahiptir. Bant aralığı bu aralıkta hızlı artmaktadır. $B_{12}O_2$ bileşiği artan basınçla (75-350 GPa) birlikte bant aralığı $D \rightarrow Z$ noktasında olup, dolaylı bant aralığına sahip olmaktadır. HSE06 hibrit (Wang ve An, 2019) yaklaşımıyla 30 GPa basınçta $B_{12}O_2$ bileşiği yasak enerji aralığını 3,22 eV olarak hesaplanmış olup, bu çalışmada da E_g basınçla artma eğilimi göstermiştir. Söz konusu rapor, hesaplama yaptığımız $B_{12}O_2$ için basınçla E_g 'nin artış sonucuyla uyumludur.

B_{12} tabanlı bileşiklerde yasak bant aralığın basınç uygulamasına tepkisindeki eğilimler, valans banttaki (B-s, B-p ve As-, C-, O-, P -p) durumları ile (B-s, B-p ve As-, C-, O-, P -p) iletim bantlarındaki durumlar arasındaki bu bant

enerjilerinin eşit olmayan yukarı veya aşağı kaymalara yol açmasının bir sonucudur. Bu, basınç değıştikçe bant aralığında net bir artışa veya azalmaya yol açar. İç ikozahedral tarafından belirlenen valans bandın maksimum elektronik durumları veya güçlü iki merkez arasındaki ikozahedral B–B bağları dış koşullara karşı duyarsızdır. Bor açısından zengin ikozahedral bileşikler için bant aralığı kontrolleri, esas olarak, iç ikozahedral zincir bağlarının bağlanma etkileşimlerin artışının değışimine iletim bandının minimumunun elektronik durumları aracılığıyla elde edilir. Dış basınç, bant aralığını ayarlamak için iletim bandındaki ilgili bağlanma veya antibağ durumlarını değıştiren zincir bağlarının uzunluğunu ve gücünü etkili bir şekilde değıştirebilir. Genel olarak, yüksek basınç, geleneksel katı haldeki bileşiklerin bant aralıklarını azaltma eğilimindedir. Bunun nedeni, atomlar arası mesafeyi azaltan ve elektronik atlama (hopping) etkileşimi artırarak hidrostatik basıncın uygulanmasıdır. Sonuç olarak, elektronik atlama etkileşimi ile orantılı Fermi seviyesi etrafındaki tek elektron bant genişlikleri de artar, bu da valans bandının maksimumu ve iletim bandının minimumunun elektronik durumları arasındaki enerji ayrımının azalmasına yol açar. Bununla birlikte, tersine çevrilmiş moleküler katılara ait bor bakımından zengin ikozahedral bileşikler için, Fermi seviyesi etrafındaki elektronik durumlara yerel kimyasal bağlar karar verir. Bağlanma karakterine sahip iletim bandın minimumunun elektronik durumları için, bor bakımından zengin ikozahedral bileşikler (α -B₁₂, B₁₂As₂, B₁₂P₂, B₁₃C₂) basınçla bant aralıklarını azaltma eğilimindedir. Diğer taraftan, B₁₂O₂'nin iletim bandındaki maksimumunun elektronik durumu, antibağ karakteri sergiler; bu nedenle basınçla kısalan B–O bağları, iletim bandının maksimum enerji kenarının Fermi seviyesinden uzaklaşmasını sağlayarak basınçla artan bant aralığına neden olur. Bu olağandışı elektronik özellikler, bor bakımından zengin ikozahedral bileşikleri yeni nesil elektronik cihazlar ve fotokataliz uygulamaları için potansiyel aday malzemeler haline getirmektedir.

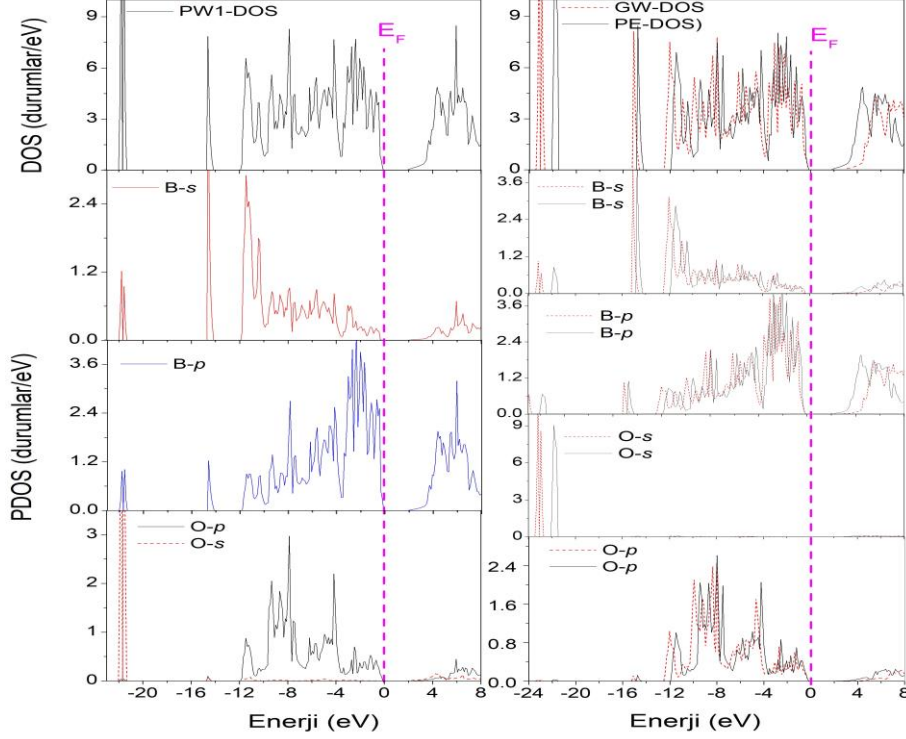
4.5.2. Elektronik Durum Yoğunluğu

Şekil 4.14 - 4.20 arasında tüm bileşiklerin $P=0$ GPa'da, PW91, GW ve PE yaklaşımları için durum (DOS) ve parçalı (PDOS) durum yoğunlukları verilmiştir. Şekil 4.14 de α -B₁₂ bileşiğinin DOS ve PDOS grafikleri verilmektedir. PW91, PE ve GW-PE hesaplamalarından elde edilen eğriler birbirlerine çok benzemektedirler. Şekilde GW yaklaşımı ile yapılan hesaplamada durumlardaki kayma net bir şekilde görülmektedir. DOS grafiği üç parçadan oluşmaktadır. -16 eV civarındaki durumlar B - s durumlarını baskın olup, bir miktar katkı B - p durumlarından gelmektedir. Şekilden görüldüğü gibi -13 eV - 0 enerji aralığında bor atomunun s ve p orbitalleri arasındaki hibritleşme görülmekte olup aralarında kovalent bağ oluşmaktadır. -5 eV ile 0 eV arasında p orbitallerinin durum yoğunlukları daha baskındır. Mavrin ve Reshetnyak (2017) tarafından DFT kapsamında yapılan hesaplamalarda parçalı yoğunluk hesabında (PDOS), B atomlarının valans bandındaki s ve p durumlarının birbirlerine oldukça yakın olduğu gözlenmiş ve rapor edilmiştir. İletim bandı yine s ve p orbitallerinden oluşmaktadır.



Şekil 4.14. α -B₁₂ bileşiğinin durum yoğunlukları (P=0 GPa)

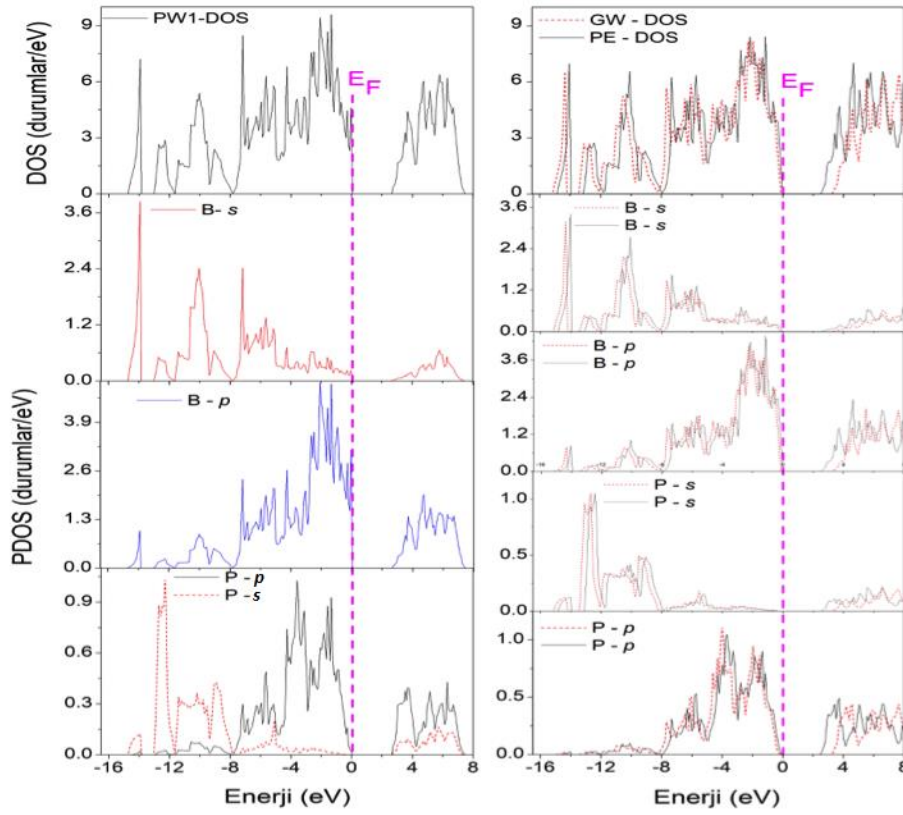
B₁₂O₂ bileşiğinin DOS ve PDOS grafiklerini Şekil 4.15 gösterilmektedir. DOS eğrisi dört parçadan oluşmaktadır. B₁₂O₂'de alt valans banttaki DOS'un iki yüksek derecede belirgin tepe noktası vardır. -22 eV civarında pik O-s durumlarından ve -16 eV civarındaki tek, B₁₂ ikozahedrondaki tüm B - s ve B - p atomlarının toplu bağlanması sonucudur ve tüm B12 temelli bileşiklerde bulunur. -12 eV-0 arasında O-p, B-s ve B-p durumları arasında hibritleşme olmaktadır. Fermi seviyesine yakın bölgelerde B-p durumları baskındır. İletim bandı ise B-s, B-p ve O-p durumlarından oluşmaktadır. Burada da B-p durumları diğer durumlardan daha baskındır. Enyashin ve Ivanovskii (2011) tarafından SCC-DFTB metodu ile yürütülen çalışmada iletim bandının alt kenarının B-p durumları tarafından oluşturulduğu rapor edilmiştir.



Şekil 4.15. $B_{12}O_2$ bileşiğinin durum yoğunlukları ($P=0$ GPa)

$B_{12}P_2$ bileşiğinin üç farklı yaklaşımla hesaplanan DOS ve PDOS durumları oldukça birbirlerine benzerdir. GW yaklaşımında elektronik durumların kayması net bir şekilde görülmektedir. Bu bileşiğinde DOS eğrisini dört parçaya bölebiliriz. En düşük bant -15 eV civarında olup, B-s orbitallerinin durumları oluşturmaktadır. Bu durumların üzerinde -13eV - 8 eV arasındaki durumlar B-s ve P-s durumları oluşturmaktadır. Bir miktar katkı B-p durumlarından da gelmektedir. -8 eV – 0 enerji aralığında B-p ve P-p durumları oluşturmakta ve bir miktar B-s durumlarından katkı gelmektedir. Özellikle valans bandın Fermi seviyesine yakın yerlerde B-p ve P-p hibritleşmesi çok şiddetlidir. İletim bandı baskın olarak B-p orbitallerinden oluşmaktadır. Li ve Ching (1995) tarafından temel ilke yaklaşımı ile yürütülen çalışmada B veya P atomlarından gelen valans elektron katkısının düzgün bir şekilde dağıldığı rapor edilmiştir. Bununla birlikte valans bandında en

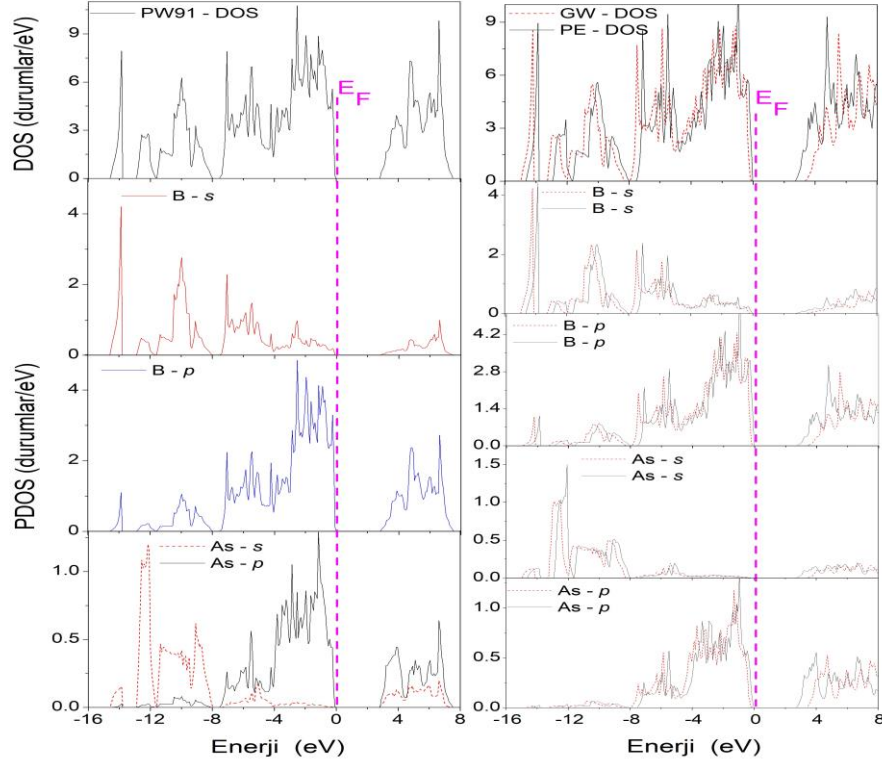
büyük katkının daha çok B-*p* orbital elektronlarından gelirken iletim bandından bu katkının *s*-orbitali elektronlarından geldiği bildirilmiştir. Ayrıca bu bildiride elektronların orbital dağılımlarındaki bu karakterizasyonun, B atomunun *s* ve *p* elektronları arasındaki güçlü hibritleşmeyi temsil ettiği belirtilmiştir. Bizim sonuçlarımız Li ve Ching sonuçlarıyla uyumludur.



Şekil 4.16. B₁₂P₂ bileşiğinin durum yoğunlukları (P=0 GPa)

Şekil 4.17'den görüldüğü gibi B₁₂As₂ DOS eğrileri B₁₂P₂ DOS eğrilerine çok benzemektedir. İletim bandı baskın olarak B-*p* ve As-*p* orbitallerinin durum yoğunluklarından oluşmaktadır. Ayrıca hem B-*p*, B-*s* hem de As - *p* durumları için hibritleşmenin gözlendiği valans bandında atomlardan gelen elektron katkılarının -

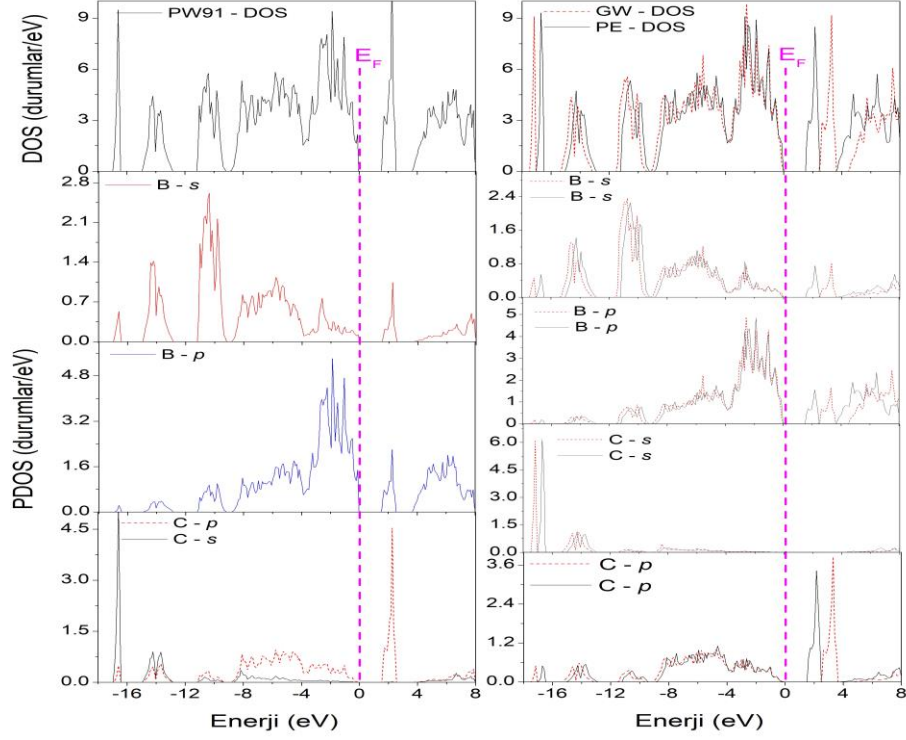
8 eV - 0 arasında düzgün dağılım sergilediği ifade edilebilir. Bakalova ve ark., QUANTUM ESPRESSO koduyla DFT çerçevesinde yaptıkları DOS ve PDOS hesaplamaları bizim hesaplarla çok uyumludur (Bakalova ve ark. 2010).



Şekil 4.17. $B_{12}As_2$ bileşiğinin durum yoğunlukları (P=0 GPa)

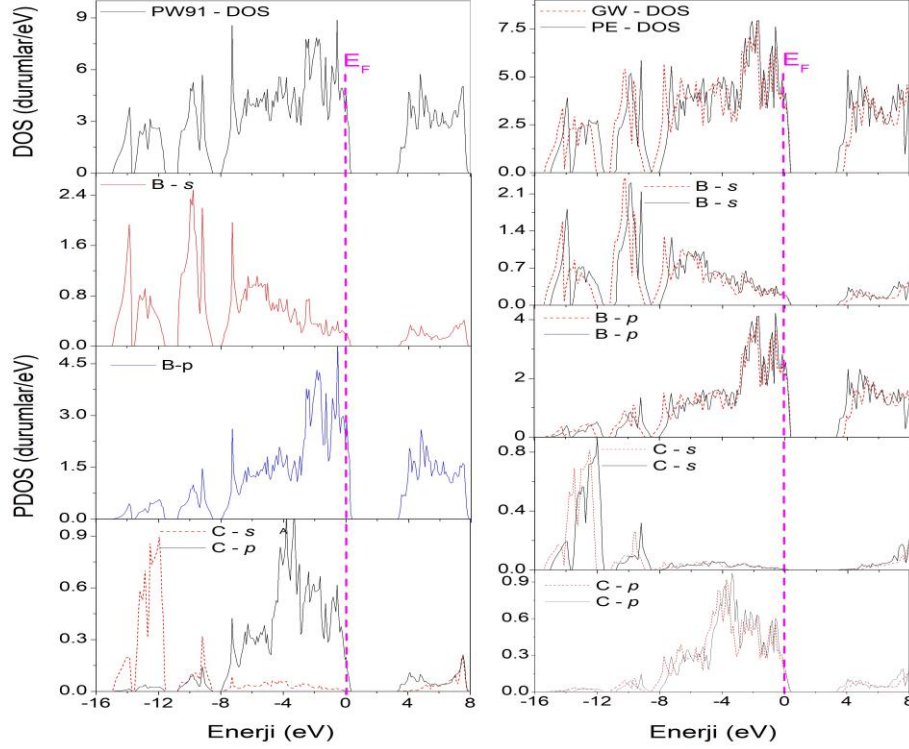
Şekil 4.18'den görüldüğü gibi $B_{12}C_3$ bileşiğinin valans bant bölgesindeki DOS, $\alpha-B_{12}$ 'ninkinden oldukça farklıdır. Bu farklılıklar, C-C-C zincir atomlarının varlığından kaynaklanmaktadır. $B_{12}C_3$ 'de alt ve üst DOS'lar birbirlerinden iyice ayrılmamıştır. Zincir C - s durumları alt valans bantın orta bölgesine ve C - p üst valans bantın orta kısmına önemli katkısı vardır. İletim bandı alt kenarında C - p durumları hakimdir. Özellikle valans bandında -5 eV - 0 arasında B-p orbitalleri daha baskın durumdadır. Enyashin ve Ivanovskii (2011) tarafından SCC-DFTB

metodu ile yürütülen çalışmada $B_{12}C_3$ 'nin valans bandının üst kenarının B-p durumları tarafından oluşturulduğu rapor edilmiştir.



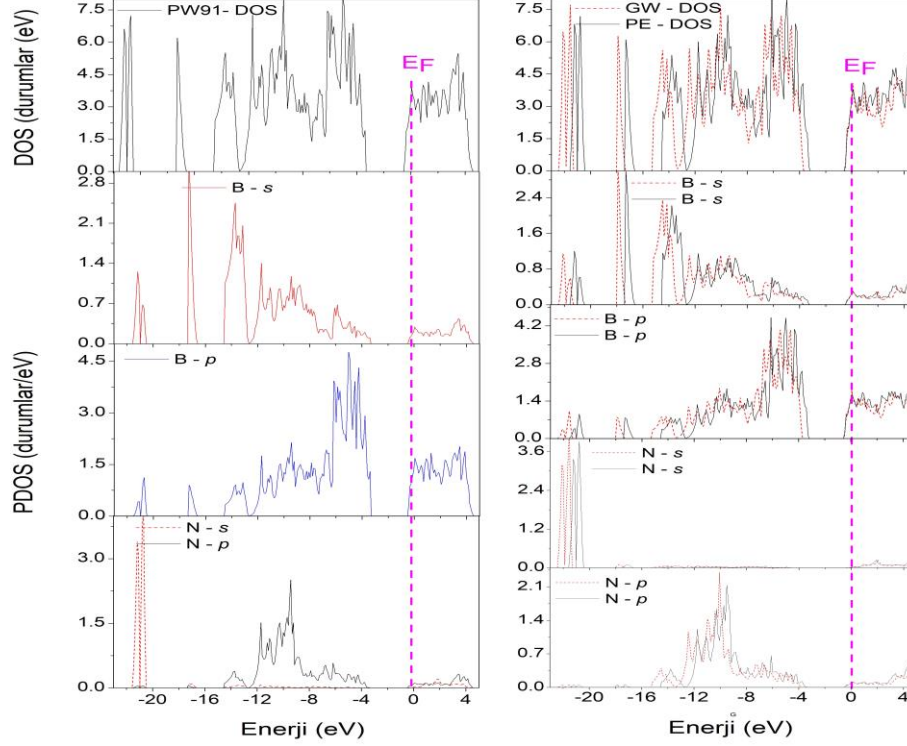
Şekil 4.18. $B_{12}C_3$ bileşiğinin durum yoğunlukları (P=0 GPa)

Şekil 4.19'dan görüldüğü üzere iletim bandı baskın olarak B-p orbitallerinden oluşmaktadır. PDOS grafiğinde valans bandında hibritleşmeler olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca -15 eV ve 0 eV arasında B ve C atomlarından gelen elektron durum yoğunluklarının düzgün dağılımı ve özellikle -5 eV ve 0 eV arasında B-p orbitallerinin baskınlığı ifade edilebilir. GW ve PE yaklaşımında, iletim bandında B-s ve B-p orbitallerinden gelen katkının baskınlığı PDOS grafiklerinden görülmektedir. Bununla birlikte B ve C atomlarına ait s ve p orbitallerinin katkıları 5 eV ile 20 eV arasında yoğunlaşmıştır.



Şekil 4.19. $B_{13}C_2$ bileşiğinin durum yoğunlukları ($P=0$ GPa)

Şekil 4.20'den görüldüğü gibi valan bandı içinde, DOS üç ana enerji bölgesi sergiler: en düşük enerji kısmında N-s durumları PDOS'da iki dar bölünmüş olarak bulunur; düşük enerji piki s-benzeri B-N kuantum karışımından kaynaklanırken, -20 eV civarında N-s ve B-s durumlarının karışımı bulunur. Enerji bölgesi (-15 eV-2 eV), alt enerji kısmındaki B-p durumları ile N-p durumlarının karışımından oluşmakta olup, hibritleşme meydana gelmektedir. Söz konusu hibritleşme, kovalent bağ varlığı ile ilişkilendirilir. Burada B-p durumları baskındır. E_F 'nin üzerindeki bantlarda yine B-p durumları baskındır. Bu durumlara B-s ve N-p durumlarından küçük katkılar gelmektedir. Gou ve ark., (2008) tarafından temel ilke hesaplamaları ile bor zengini bileşikler üzerinde yürütülen çalışmada $B_{13}N_2$ 'nin -15 eV ve -3 eV band aralığında B-p ve N-p orbitallerinde güçlü hibritleşmenin olduğu bildirilmiştir (Gou H., ve ark., 2008).



Şekil 4.20. $B_{13}N_2$ bileşiğinin durum yoğunlukları ($P=0$ GPa)

4.6. B_{12} Tabanlı Bileşiklerin Elastik Sabitleri

Bir kristalin örneğin basınç, zorlama vb. gibi dış parametrelere verdiği yanıtla ilgili bilgiler, herhangi bir malzemenin elastik özellikleri tarafından yönetilir. Bu, atomlar arası bağlanma, mekanik kararlılık, fonon kipleri ve çeşitli katı hal fenomenlerinin malzeme özelliklerini içerir. Herhangi bir malzemenin elastik sabitleri, toplam enerjinin zorlam açısından ikinci dereceden kısmi türevi alınarak matematiksel olarak ifade edilir. Bir malzeme bir miktar dış kuvvet altında kaldığında, malzemenin şekli değişir. Sonuç olarak, bu malzemenin toplam enerjisini etkiler. Elastik sabitler (C_{ij}), Hooke yasasını kullanarak zor ve zorlama tensörünü doğrusal biçimde ilişkilendirir. Hem zor hem de zorlama, 36 bağımsız elastik sabit veren 6 bağımsız bileşene sahiptir. Simetri nedeniyle, bir rombohedral

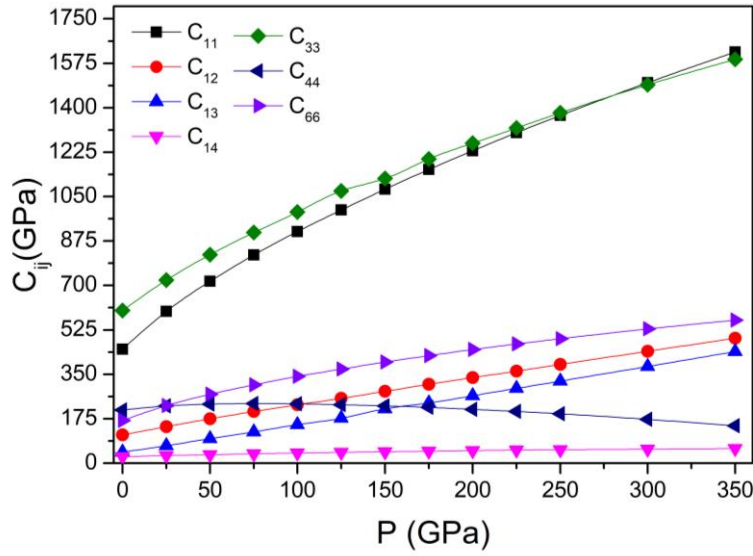
kristal sistemi temsil etmek için 36 elastik katsayıdan yalnızca 6 bağımsız elastik sabite ihtiyaç vardır. Rombohedral yapıdaki 6 bağımsız elastik sabitler; C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{33} ve C_{44} . C_{66} sabiti ise $C_{66} = (1/2)(C_{11} - C_{12})$ olarak ifade edilir.

B_{12} tabanlı bileşiklerin elastik sabitleri basınç altında zor-zorlama ilişkisi kullanılarak VASP programıyla hesaplandı. Bor zengini bileşiklerin $P=0$ GPa'da hesaplanan elastik sabitleri literatürdeki mevcut değerler ile birlikte Çizelge 4.21 - 4.27'de verilmiştir. Elastik sabitlerin karşılaştırmada genel bir uyumluluk söz konusudur. Hesaplanan elastik sabitlerin artan basınç ile değişimleri ise Şekil 4.21 - 4.27'de gösterilmektedir.

Elastik sabit matrisinin pozitif özdeğerleri, elastik kararlılığın kanıtı niteliğindedir. $P=0$ GPa'da $B_{12}P_2$ ve $B_{12}As_2$ kristallerine ait C_{14} elastik sabiti dışında diğer kristal yapılar için rombohedral yapıya ait tüm elastik sabitler pozitif özdeğere sahiptir. Ayrıca incelenen tüm kristal yapılar için C_{11} ve C_{33} sabitlerinin hesaplanan yüksek değerleri, malzemenin sırasıyla a ve c ekseninde sıkıştırılabilirliğinin zorluğunu ifade etmektedir. B_{12} tabanlı bor bakımından zengin katıların yapısına baktığımızda, elastik sabitler için beklentimiz, kristalin c ekseninde ab -düzlemine göre daha sert olmasıdır, yani, $C_{11} < C_{33}$. Bunun nedeni, en güçlü bağların ikozahedral arasındaki bağların c eksenine boyunca veya yaklaşık c eksenine boyunca olduğu, diğer zayıf bağların ise c eksenine neredeyse dik olduğudur. Çizelge 4.21, 4.25 ve 4.27'de α - B_{12} , $B_{12}C_3$ ve $B_{13}N_2$ bileşikleri bu duruma uymaktadır; yani, $C_{11} < C_{33}$. Bununla birlikte, çizelgelerden görüleceği gibi $B_{12}O_2$, $B_{12}C_3$, $B_{12}P_2$ ve $B_{12}As_2$ için, en güçlü zincir bile c eksenine boyunca yerleşmiştir fakat c eksen boyunca sertliği hiç artırmaz. Şaşırtıcı bir şekilde, bu durumun tersi bir sonuç elde edilir, yani $C_{11} > C_{33}$. Bunun nedeni, rombohedral örgüde rombohedral açısının 60° 'den hafif sapmasıdır (Enyashin, A. N., ve Ivanovskii, A. L., 2011) 60° 'den hafif bir sapma, atom gevşemesinin yolunun belirleyici rolüne sahiptir. Sert bağlar neredeyse c eksenine boyunca hizalanmış olsa da, deforme olabilen ikozahedra iç kaymayı çok etkili bir şekilde sağlar (Shirai, 1997) ve $C_{33} < C_{11}$ ile sonuçlanır.

Çizelge 4.21. Rombohedral α -B₁₂ için hesaplanan elastik sabitler (GPa)

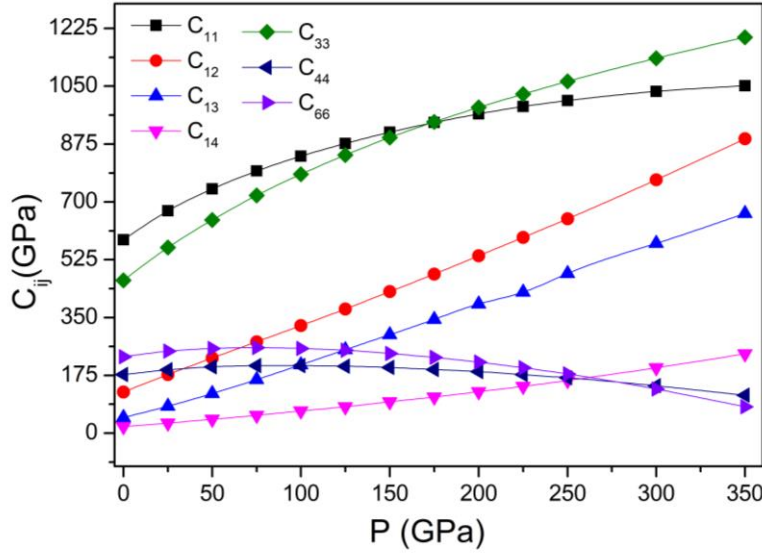
	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆
	448,102	111,230	43,719	25,450	601,868	209,611	168,435
Teorik⁽¹⁾	454,64	109,86	45,46	20,60	605,21	208,03	172,39

⁽¹⁾He ve ark., 2018Şekil 4.21. Rombohedral α -B₁₂ bileşiğinin elastik sabitlerinin basınçla değişimi

α -B₁₂ bileşiğinin elastik sabitlerinin P=0 GPa ile P=350 GPa değerleri arasında artan basınç altında da pozitif özdeğerlerden dolayı elastik kararlılığının korunduğu gözlenmiştir. C₄₄ elastik sabit değerinin P=100 GPa'dan sonra azaldığı bununla birlikte diğer elastik sabit değerlerinin tüm basınç altında arttığı elde edilmiştir. C₁₁ ve C₃₃ sabiti diğer sabitlere oranla basınçla en hızlı artan sabitlerdir. α -B₁₂ bileşiğinin dışındaki diğer bileşiklerde C₁₂ elastik sabit katsayısı basınçla karşı en duyarlı katsayıdır.

Çizelge 4.22. Rombohedral $B_{12}O_2$ için hesaplanan elastik sabitler (GPa)

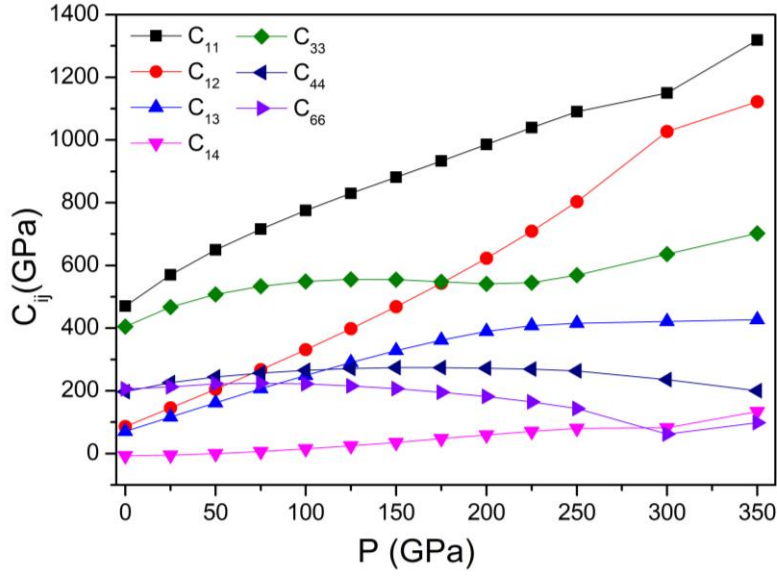
	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
	585,565	124,125	47,748	19,938	463,878	177,109	230,720
Teorik⁽¹⁾	592,8	120,4	48,7	21,4	459,1	180,8	236,2

¹Ouyang L., 2012Şekil 4.22. Rombohedral $B_{12}O_2$ bileşiğinin elastik sabitlerinin basınçla değişimi

$B_{12}O_2$ bileşiğinin elastik sabitlerinin $P=0$ GPa ile $P=350$ GPa değerleri arasında artan basınç altında da pozitif özdeğerlerden dolayı elastik karalılığını korunduğu, C_{44} ve C_{66} elastik sabit değerlerinin $P=100$ GPa'dan sonra azaldığı gözlenmiştir. Bununla birlikte diğer elastik sabit değerleri artan basınç ile birlikte artmaktadır.

Çizelge 4.23. Rombohedral $B_{12}P_2$ için hesaplanan elastik sabitler (GPa)

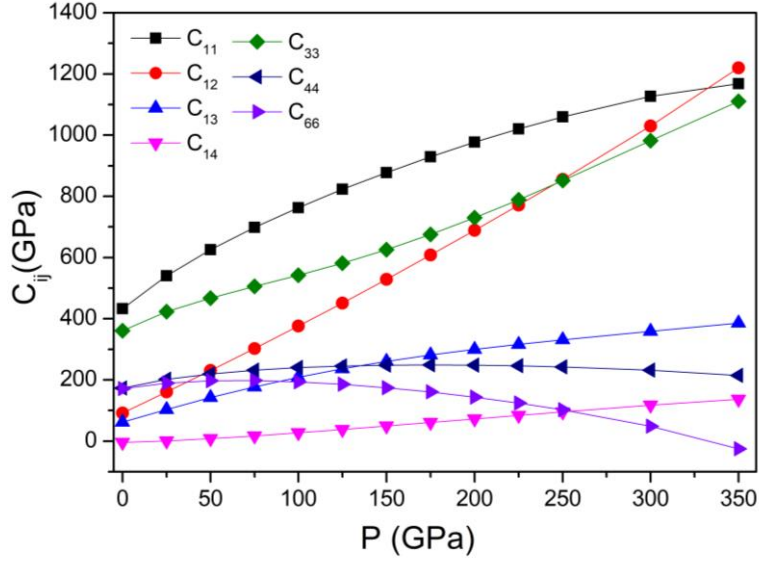
	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
	470,325	85,910	70,235	-7,109	405,204	197,091	205,707
Teorik⁽¹⁾	439,60	66,70	74,07	-3,61	457,70	195,76	186,45

¹An Q., Goddard W. A., 2012Şekil 4.23. Rombohedral $B_{12}P_2$ bileşiğinin elastik sabitlerinin basınçla değişimi

$B_{12}P_2$ bileşiğinin elastik sabitlerinin $P=0$ GPa ile $P=350$ GPa değerleri arasında artan basınç altında da pozitif özdeğerlerden dolayı elastik kararlılığın korunduğu, bununla birlikte C_{44} elastik sabit değerinin $P=150$ GPa'dan sonra, C_{66} elastik sabit değerinin ise $P=75$ GPa'dan sonra azaldığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.24. Rombohedral $B_{12}As_2$ için hesaplanan elastik sabitler (GPa)

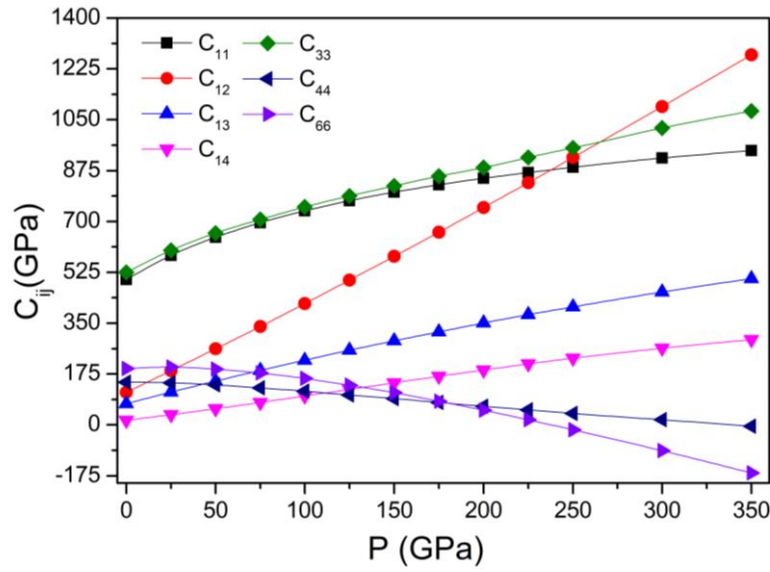
C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
433,100	91,403	61,896	-4,435	360,700	173,477	170,848

Şekil 4.24. Rombohedral $B_{12}As_2$ bileşiğinin elastik sabitlerinin basınçla değişimi

$B_{12}As_2$ bileşiğinin elastik sabitlerinin artan basınç altında da pozitif özdeğerlerden dolayı elastik kararlılığını koruduğu gözlenmiştir. Ayrıca C_{44} elastik sabitinin $P=175$ GPa'dan sonra, C_{66} elastik sabitinin ise $P=75$ GPa'dan sonra artan basınç ile azaldığı elde edilmiştir.

Çizelge 4.25. Rombohedral $B_{12}C_3$ için hesaplanan elastik sabitler (GPa)

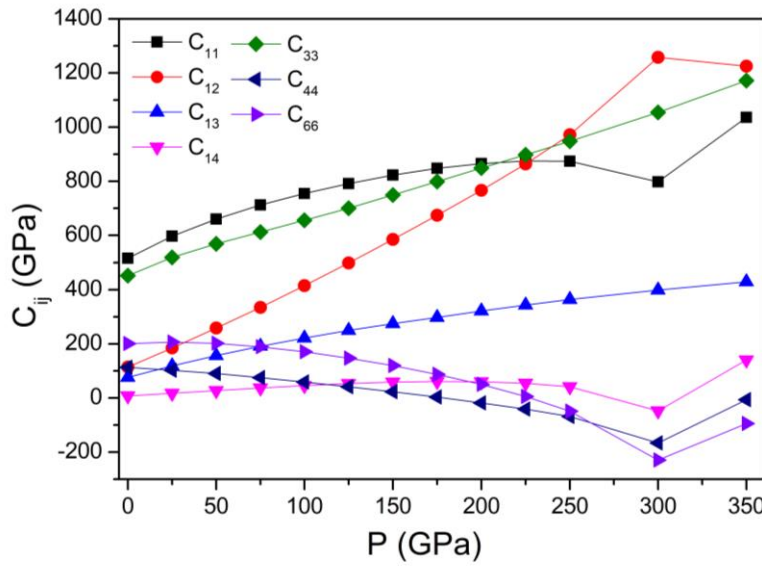
	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
	500,036	112,192	73,331	16,117	524,959	146,187	193,922
Teorik⁽¹⁾	559	123	68	24	524	169	218

¹Ektarawong ve ark., 2016Şekil 4.25. Rombohedral $B_{12}C_3$ bileşiğinin elastik sabitlerinin basınçla değişimi

$B_{12}C_3$ bileşiği için $P=350$ GPa'da C_{44} ve $P=250$ GPa, $P=300$ GPa, $P=350$ GPa'da ise C_{66} elastik sabit değerlerinin negatif değerlere sahip olduğu ve söz konusu basınç değerleri altında negatif özdeğerlerden dolayı elastik kararlılığın korunmadığı gözlenmiştir. Ayrıca $P=25$ GPa'dan sonra C_{44} ve C_{66} elastik sabit değerlerinin artan basınç ile orantılı olarak azaldığı da gözlenmiştir.

Çizelge 4.26. Rombohedral $B_{13}C_2$ için hesaplanan elastik sabitler (GPa)

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
	515,535	113,906	76,267	7,429	452,055	112,420	200,814
Teorik⁽¹⁾	516	118	74	7	451	106	199

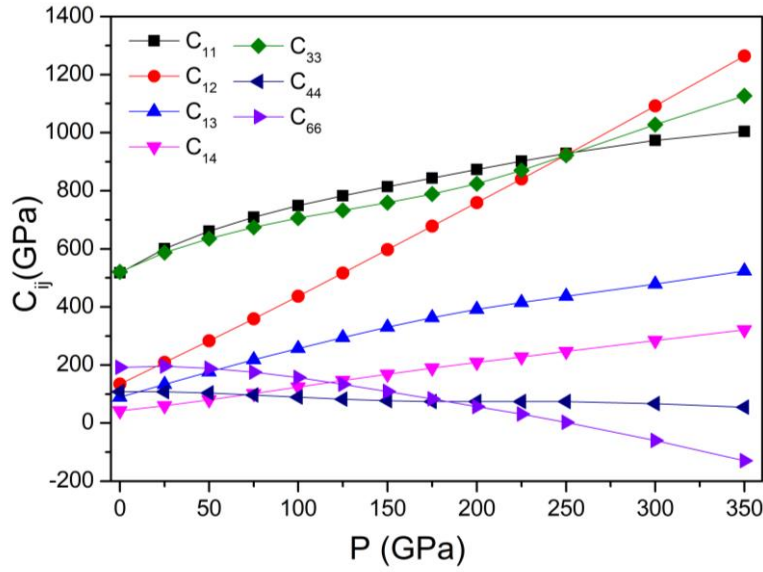
⁽¹⁾Ektarawong ve ark., 2016Şekil 4.26. Rombohedral $B_{13}C_2$ bileşiğinin elastik sabitlerinin basınçla değişimi

$B_{13}C_2$ bileşiği için $P=200$ GPa'dan sonra C_{44} elastik sabit değerinin, $P=250$ GPa'dan sonra ise C_{66} elastik sabit değerlerinin negatif değerlere sahip olduğu ve bu basınç değerleri altında negatif özdeğerlerden dolayı elastik kararlılığının korunmadığı gözlenmiştir. Genel anlamda ise $P=25$ GPa değerinden sonra C_{44} ve C_{66} elastik değerleri artan basınç ile birlikte azalmaktadır.

Bor karbürün genellikle ifade edilen en ideal stokiyometrilere $B_{12}C_3$ ve $B_{13}C_2$ 'dir. B ve C atomlarının yapılanma konfigürasyonu, bor karbürün elastik özelliklerinde önemli bir etkiye sahiptir. Özellikle de $B_{13}C_2$ 'de (Ektarawong ve ark., 2016).

Çizelge 4.27. Rombohedral $B_{13}N_2$ için hesaplanan elastik sabitler (GPa)

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
	517,681	134,754	89,602	42,518	520,612	108,235	191,463
Teorik⁽¹⁾	522	135	84	48	538	117	193,5

⁽¹⁾Ektarawong ve ark., 2017Şekil 4.27. Rombohedral $B_{13}N_2$ bileşiğinin elastik sabitlerinin basınçla değişimi

$B_{13}N_2$ bileşiği için C_{66} elastik sabitinin $P=300$ GPa’da negatif değer aldığı fakat diğer elastik sabitlerin tüm basınç değerleri altında pozitif değerde oldukları gözlenmiştir. Bununla birlikte elastik sabit değerlerinin artan basınç altında artış gösterdiği fakat C_{44} ve C_{66} elastik sabit değerlerinin $P=50$ GPa’dan sonra azaldığı da elde edilen bulgular arasındadır.

Rombohedral yapıdaki kristaller için elastik sabitlerin sağlanması gereken kriterler 3.49-a, 3.49-b ve 3.49-c eşitlikleri ile verilmiştir. Born kararlılık kriterleri $P=0$ GPa’da bütün bileşikler için hesaplanan elastik sabitler tarafından sağlanmaktadır. Diğer bir ifadeyle $P=0$ GPa’da yapıların mekanik kararlılığa

sahiptir. Mekanik kararlılık, kristal kararlılığının anlaşılmasını sağladığından oldukça önemlidir. Kristal yapıların bütün yönleriyle mekanik kararlılık Born ve Huang tarafından çalışılmıştır (Shirai K., 1997).

Hesaplanan elastik sabit değerleri doğrultusunda incelenen kristal yapılar, temelde B_{12} ikozahedra yapısal karakterizasyon sergileselerde B atomuna bağlanan ara yer atomlarının elastik karakterizasyon üzerinde etkili olduğu/olabileceği bu tez çalışması kapsamında gözlenmiştir. Ivanovskii ve Enyashin (2011) tarafından ise SCC-DFTB metodu ile yapılan çalışmada elemental borun ikosahedral boşluklarına eklenen $2p$ atomlarının, elastik karakterizasyonu çeşitli biçimlerde değiştirebileceği rapor edilmiştir.

4.6.1. B_{12} Tabanlı Bileşiklerin Mekanik Özellikleri

Malzemenin sahip olduğu sertlik ile diğer mekanik özellikleri arasında paralel bir ilişki söz konusudur. Yüksek sertlik mekanik karakterizasyonu sergileyen malzemelerin genel özellikleri dikkate alındığında kayma (G) ve hacim (B) modüllerin yüksek, buna nazaran bağ uzunluklarının kısa olduğu, yapı içerisinde ise kovalent bağ sayılarının fazla olduğu gözlenmektedir.

Malzemenin uygulanan basınç altında hacim değişimine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsü olan hacim modülü, katının sertliği hakkında da bilgi verir. Kayma modülü ise belirli düzlemler boyunca malzemenin kaymaya karşı gösterdiği dirençtir. Daha büyük kesme modülü, atomlar arasında güçlü bağ anlamına gelir. Young modülü (E), malzemenin sertliğinin bir ölçüsünü sağlayan zor ve zorlama arasındaki orandır. Yüksek bir E değeri, malzemenin kovalent bağını ve yüksek sertliğini belirtir.

Hacim modülü (B_R , B_V , B_H) eşitlik 3.54-a, -b, -c, Young modülü (E) eşitlik 3.60 ve kayma modülü (G_R , G_V , G_H) eşitlik 3.73-a, -b, -d yardımıyla B_{12} tabanlı bileşiklerin elastik sabitlerinden hesaplanmıştır. Alt indisler R, V ve H sırasıyla Reuss, Voigt ve Hill yaklaşımlarını göstermektedir. Çizelge 4.28 - Çizelge 4.34'de B_{12} tabanlı bileşiklerin $P=0 - 350$ GPa arasında artan basınç altında hesaplanan hacim, kayma ve Young modülleri literatürdeki mevcut verilerle birlikte

verilmiştir. Hesaplama yaptığımız B_{12} tabanlı bileşiklerin içinde en sert olanı $B_{12}C_3$ bileşiğidir. Hacim modülü hesabı dikkate alınarak yapılan sertlik sıralaması $B_{13}N_2 > B_{12}O_2 > B_{12}C_3 > B_{13}C_2 > \alpha-B_{12} > B_{12}P_2 > B_{12}As_2$ şeklindedir. $B_{12}C_3$ bileşiğinin sertlik sıralamışında 3. sırada olmasının sebebi, hesaplamamızda B_{12} (C-C-C) zincir yapısını dikkate aldığımızdan kaynaklanmaktadır. Bileşiklerin kesme modülü dikkate alınarak atomlar arasındaki güçlü bağ sıralaması ise $B_{12}O_2 > \alpha-B_{12} > B_{12}P_2 > B_{12}C_3 > B_{12}As_2 > B_{13}C_2 > B_{13}N_2$ şeklinde olmaktadır. Bileşiklerin E değeri dikkate alınarak yapılan sıralama ise $B_{12}O_2 > \alpha-B_{12} > B_{12}P_2 > B_{12}C_3 > B_{12}As_2 > B_{13}N_2 > B_{13}C_2$ şeklindedir.

Çizelge 4.28. $\alpha-B_{12}$ için hacim, kayma modülü ve young modülü (GPa)

P (GPa)	B_R	B_V	B_H	G_R	G_V	G_H	B_H/G_H	E
0	209,5	210,6	210,1	198,3	204,1	201,2	1,04	457,5
	211,8	212,8	212,3	199,9	205,2	202,6	1,04	461,2 ¹
	217,9	219,1	218,5	213,2	218,8	216,0	1,01	487,4 ²
			224,0 ³					
25	275,5	275,7	275,6	239,7	244,2	241,9	1,13	561,6
50	331,8	331,9	331,9	266,1	272,9	269,5	1,23	636,3
75	383,1	383,2	383,2	284,4	295,2	289,8	1,32	694,5
100	431,1	431,1	431,1	297,4	313,6	305,5	1,41	741,5
125	475,9	475,9	475,9	306,3	329,8	318,1	1,49	780,4
150	522,2	522,3	522,2	311,0	341,0	326,0	1,60	809,5
175	564,2	564,3	564,2	314,7	354,4	334,6	1,68	838,1
200	606,3	606,5	606,4	314,7	364,6	339,6	1,78	858,7
225	647,1	647,3	647,2	312,4	373,5	342,9	1,88	874,4
250	687,2	687,4	687,3	307,6	381,3	344,5	1,99	885,5
300	765,1	765,5	765,3	291,2	393,7	342,5	2,23	894,1
350	840,5	840,9	840,7	265,3	402,2	333,8	2,51	884,3

¹He ve ark. (Teorik), ²Sezgin ve Simsek, 2011, Lazzari ve ark. (Teorik), ³Nelmes ve ark. (DeneySEL)

Pugh'un metaller için kriteri (Pugh, 1954) $B_H/G_H > 1,75$ olan malzemelerin sünek olma eğilimindeyken, daha küçük B_H/G_H 'li malzemelerin kırılğan olma eğiliminde olduğunu gösterir. α - B_{12} kristali için yaklaşık $P=200$ GPa'a kadar kırılğan davranış göstermekte ve $P=200$ GPa'dan sonra ise sünek bir yapıya sahiptir.

Chushova ve ark., (2017) tarafından X-ışını kırınımı ile yürütülen deneysel çalışmada tek kristal α -rombohedral B_{12} 'nin basınç altındaki gelişimi incelenmiştir. Bu kapsamda 60 GPa'da yapının hacim modülü 224 GPa olarak ölçülürken bireysel ikozahedranın hacim modülü 303 GPa olarak ölçülmüştür. (Chuvashova I., ve ark., 2017).

Çizelge 4.29. $B_{12}O_2$ için hacim, kayma ve young modülü (GPa)

P (GPa)	B_R	B_V	B_H	G_R	G_V	G_H	B_H/G_H	E
0	224,2	230,3	227,3	206,3	211,7	208,8	1,08	479,6
	224,7	231,2	227,9	209,7	214,5	212,1	1,07	485,8 ¹
			230,0			206,0	1,12	470,0 ²
			218,0				1,06 ³	
			228,0			208,0	1,10 ⁴	
25	281,8	287,6	284,7	225,0	230,6	227,8	1,24	539,6
50	334,8	339,9	337,3	235,4	241,6	238,5	1,41	579,2
75	385,8	389,8	387,6	240,5	247,1	243,8	1,58	604,7
100	433,9	437,4	435,7	240,8	247,7	244,3	1,78	617,5
125	481,3	484,2	482,7	238,1	245,4	241,7	1,99	621,5
150	527,1	529,5	528,3	232,6	240,2	236,4	2,23	617,3
175	571,7	573,8	572,7	224,9	233,0	228,9	2,50	606,1
200	615,5	617,4	616,4	215,4	224,0	219,7	2,80	589,2
225	653,2	655,1	654,2	204,0	214,2	209,1	3,12	566,9
250	699,6	701,0	700,3	189,3	200,0	194,7	3,59	534,6
300	780,6	781,7	781,2	154,6	169,7	162,1	4,81	455,0
350	859,4	860,2	859,8	108,7	133,9	121,3	7,08	347,6

¹Ouyang (Teorik, 2012), ²Petrak (Deneysel, 1974), ³Zhang ve ark. (Teorik), ⁴Ektarawong ve ark. (Teorik, 2016)

Katının sertliği hakkında bilgi veren hacim modülünün, $B_{12}O_2$ bileşiği için artan basınçla orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. $B_{12}O_2$ bileşiği $P=75$ GPa'a kadar kırılğan ve $P=100$ GPa'dan sonra ise sünektir.

Çizelge 4.30. $B_{12}P_2$ için hacim, kayma ve Young modülü (GPa)

P(GPa)	B_R	B_V	B_H	G_R	G_V	G_H	B_H/G_H	E
0	198,5	199,8	199,1	196,5	197,3	196,9	1,01	444,3
	196,1	196,2	196,2	190,2	190,3	190,3	1,03	431,4 ¹
			208,0 ²					
25	259,5	262,8	261,6	213,6	214,7	214,1	1,21	504,5
50	312,1	318,3	315,2	225,1	227,1	226,1	1,39	547,5
75	358,7	369,4	364,0	229,8	233,2	231,5	1,57	573,2
100	400,1	417,6	408,8	230,0	235,1	232,5	1,75	586,5
125	436,0	463,5	449,8	226,6	233,9	230,2	1,95	590,1
150	465,1	507,6	486,3	220,2	230,2	225,2	2,15	585,3
175	486,6	550,0	518,3	212,0	225,0	218,5	2,37	574,8
200	500,9	590,9	545,9	213,0	219,1	211,1	2,58	561,0
225	514,0	630,4	572,2	194,8	213,6	204,2	2,80	547,6
250	534,6	668,7	601,7	185,1	208,3	196,7	3,05	532,2
300	583,8	741,6	662,7	110,2	177,3	143,8	4,60	402,3
350	631,1	810,1	720,6	147,5	190,7	169,1	4,26	470,6

¹An Q., Goddard W. A., (Teorik, 2012), ²Gao ve ark. (Teorik, 1994)

$B_{12}P_2$ için artan basınçla orantılı olarak hacim modülünün arttığı gözlenmiştir. Sert malzeme özelliğini kanıtlar niteliğinde hacim modülüne ek olarak Young modülü ve kayma modülü de yüksek mekanik karakterizasyonu sergilemektedir. Ayrıca $B_{12}P_2$ bileşiği $P=100$ GPa'da kırılğan, $P=100$ GPa'dan sonra ise sünek yapı sergilemektedir.

Çizelge 4.31. $B_{12}As_2$ için hacim, kayma ve Young modülü (GPa)

P (GPa)	B_R	B_V	B_H	G_R	G_V	G_H	B_H/G_H	E
0	181,8	184,1	182,9	170,5	171,0	170,7	1,071	390,7
			216,0 ¹					
			182,0 ²					
			205,0 ³					
25	242,9	248,9	245,9	193,2	194,3	193,8	1,268	460,4
50	294,4	305,3	299,8	205,4	207,4	206,4	1,452	503,7
75	340,0	357,2	348,6	212,0	215,2	213,6	1,631	532,2
100	382,1	406,1	394,1	214,9	219,7	217,3	1,813	550,7
125	421,9	452,9	437,4	215,0	222,0	218,5	2,001	561,9
150	460,6	497,9	479,3	212,3	222,7	217,5	2,203	566,8
175	499,2	541,8	520,5	206,6	222,5	214,5	2,425	565,9
200	537,9	584,5	561,2	197,3	221,1	209,2	2,682	558,2
225	576,4	626,3	601,3	183,2	218,3	200,7	2,994	542,0
250	615,5	667,5	641,5	163,2	214,3	188,8	3,397	515,8
300	692,7	747,8	720,2	95,6	201,4	148,5	4,849	416,8

¹Wu ve ark. (Teorik, 2011), ²Lee ve ark. (Teorik, 1992), ³Gao ve ark. (Teorik, 2005),

$B_{12}As_2$ bileşiğinin hacim modülü artan basınçla orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. $B_{12}As_2$ bileşiğinin 0-75 GPa aralığında kırılga, diğer basınçlarda sünek tabiattadır. Ayrıca $B_{12}As_2$ için $P=350$ GPa basınç değeri altında kayma modülünün negatif değere sahip olduğu görülmüştür. Diğer bir ifade ile $P=350$ GPa'da $B_{12}As_2$ için mekanik kararlılık sağlanmamıştır.

Çizelge 4.32. $B_{12}C_3$ için hacim, kayma ve Young modülü (GPa)

P (GPa)	B_R	B_V	B_H	G_R	G_V	G_H	B_H/G_H	E
0	226,9	226,9	226,9	176,1	181,6	178,9	1,26	425,0
	238,7	240,0	239,3	198,8	203,4	201,1	1,19	471,3 ¹
			251,7			206,2		485,9 ²
			247,0			200,0	1,24	472,0 ³
			234,0			200,0	1,17	494,0 ⁴
			233,0			202,0	1,15	470,0 ⁵
25	287,5	287,9	287,7	179,3	187,7	183,5	1,56	454,0
50	340,7	342,0	341,3	174,2	185,8	180,0	1,89	459,4
75	389,0	391,6	390,3	164,2	179,0	171,6	2,27	449,1
100	434,5	438,7	436,6	150,4	168,9	159,6	2,73	427,0
125	477,3	483,5	480,4	133,6	156,4	145,0	3,31	395,3
150	518,1	526,7	522,4	114,8	142,5	128,7	4,05	356,8
175	557,2	568,5	562,9	93,2	127,4	110,3	5,10	310,7
200	594,5	609,1	601,8	67,7	111,4	89,6	6,71	256,1
225	631,3	649,1	640,2	31,9	95,0	63,4	10,0	184,3
300	735,5	764,1	749,8	52,1	45,7	48,9	15,3	143,7

¹Ektarawong ve ark. (Teorik, 2016), ²Ouyang (Teorik, 2012), ³Gieske ve ark. (Deneyisel, 1991), ⁴Taylor ve ark. (Teorik GGA, 2012), ⁵Jay ve ark. (Teorik GGA, 2014)

$B_{12}C_3$ için $P = 250$ GPa ve 350 GPa altında hesaplanan kayma modülü ve B_H/G_H oranının negatif değere sahip olduğu için çizelgede verilmemiştir. Bunun anlamı söz konusu basınç değerleri altında mekanik kararlılığın sağlanamadığıdır. Elde edilen negatif mekanik değerler, ilgili basınç değerleri altında kristalin eksen değiştirme eğilimi sergilemesi olarak yorumlanabilir. $B_{12}C_3$ bileşiği $0-25$ GPa basınç aralığında kırılğan, diğer basınçlarda ise sünek yapıya sahiptir.

Çizelge 4.33. $B_{13}C_2$ için hacim, kayma ve Young modülü (GPa)

P (GPa)	B_R	B_V	B_H	G_R	G_V	G_H	B_H/G_H	E
0	222,1	224,0	223,0	153,0	166,2	159,6	1,39	386,6
	221,7	223,8	222,8	147,9	163,3	155,6	1,43	378,7 ¹
			231,0			189,0	1,22	446,0 ²
			224,0			167,0	1,34 ³	
			224,0			201,0	1,11 ⁴	
25	280,4	283,9	282,2	148,2	168,3	158,3	1,78	400,1
50	330,9	336,7	333,8	137,1	164,2	150,6	2,21	392,9
75	376,7	385,4	381,1	121,0	155,7	138,4	2,75	370,3
100	419,5	431,4	425,5	100,4	144,5	122,5	3,47	335,3
125	460,3	475,5	467,9	75,5	131,4	103,5	4,51	289,2
150	499,8	518,0	508,9	45,5	116,7	81,1	6,26	231,2
175	538,5	559,3	548,9	6,7	100,0	53,3	10,28	155,1
225	613,4	638,9	626,1	14,9	57,6	36,2	17,26	106,7

¹Ektarawong ve ark., (Teorik, 2016), ²Gieske ve ark. (Teorik, 1991), ³Zhang ve ark., (Teorik GGA), Taylor ve ark., (Teorik, GGA)

$B_{13}C_2$ için P=200, 250, 300 ve 350 GPa değerlerinde Born kararlılık kriterini sağlamadığından ilgili niceliklere çizelgede yer verilmemiştir. Bunun anlamı, artan basınç altında kristalin eksen değiştirme eğilimi sergilemesi olarak yorumlanabilmektedir. $B_{13}C_2$ için P=0 GPa’da kırılğan, artan basınçla birlikte sünek özellik göstermektedir.

Wang ve ark. (2014) tarafından yapılan teorik çalışmada B-C sistemlerinin mümkün yapıları incelenerek mekanik ve dinamik kararlılığa sahip oldukları rapor edilmiştir. Zengin C bileşenli bor karbürün, yüksek B bileşenli bor karbüre göre yüksek basınç altında daha kararlı olduğu gözlenmiştir. B_4C ve BC_4 dışında diğer bor karbürlerin 240 GPa’ın üstünde yüksek kayma modülüne sahip oldukları diğer bir ifadeyle sabit hacimde şekil değişikliğine karşı güçlü bir direnç gösterdikleri rapor edilmiştir. Bununla birlikte yüksek basınçlarda, bor karbürün elastik

özelliklerinin teorik simülasyonları, ikozahedranın birim hücreye göre daha düşük sıkıştırılabilirliğini öngörmektedir (Domnich V., 2011).

Çizelge 4.34. $B_{13}N_2$ için hacim, kayma ve Young modülü (GPa)

P (GPa)	B_R	B_V	B_H	G_R	G_V	G_H	B_H/G_H	E
0	242,3	242,6	242,5	149,5	164,3	156,9	1,54	387,3
	242,9	243,1	243,0	157,5	170,7	164,1	1,48	402,0 ¹
		242,0				162,0	1,49 ²	
25	303,3	304,4	303,9	151,9	169,7	160,8	1,88	410,2
50	356,4	359,0	357,7	147,3	167,2	157,3	2,27	411,6
75	404,5	409,0	406,7	138,5	160,1	149,3	2,72	339,1
100	449,2	456,3	452,7	127,6	150,4	139,0	3,25	378,4
125	491,0	501,4	496,2	115,5	138,8	127,1	3,90	351,5
150	530,6	544,9	537,7	103,4	127,5	115,4	4,65	323,3
175	568,6	587,2	577,9	91,0	117,6	104,3	5,53	295,2
200	605,9	628,3	617,1	76,0	109,4	92,7	6,65	264,9
225	643,3	668,8	656,07	52,2	102,6	77,4	8,46	223,6
250	680,8	708,5	694,69	6,3	95,7	51,01	13,6	149,3
350	827,0	861,1	844,8	208,3	50,5	129,4	6,52	369,6

¹Ektarawong ve ark., (Teorik, 2017), ²Gou ve ark. (Teorik GGA)

$B_{13}N_2$ için $P=0$ GPa'da kırılğan, $P=25$ GPa'dan sonra ise sünek yapıya sahiptir. $B_{13}N_2$ kristali için $P= 300$ GPa'da negatif değerlerden dolayı mekanik kararlılığın korunamadığı gözlenmiştir.

Hesaplanan mekanik özellikler göz önüne alındığında incelenen kristaller içerisinde $B_{13}N_2$ 'nin en yüksek hacim modülü değerine sahip olduğu elde edilmiştir.

Hesaplanan elastik sabitler, hacim ve kayma modüllerinden yararlanılarak (eşitlik 3.61) söz konusu bileşikler için Vickers (Hv) değeri $P=0-350$ GPa arasında

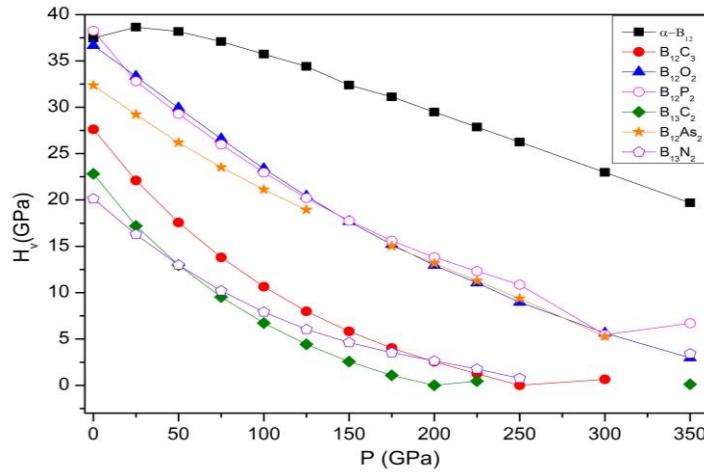
hesaplanmıştır. Çizelge 4.35’de B_{12} tabanlı bileşiklerin $P=0$ GPa’da hesaplanan Vickers (H_v) sertlikleri literatür verileri ile karşılaştırmalı şekilde verilmiştir.

Çizelge 4.35. B_{12} tabanlı bileşiklerin $P=0$ GPa’daki Vickers (H_v) sertlik değerleri

	$\alpha-B_{12}$	$B_{12}O_2$	$B_{12}P_2$	$B_{12}As_2$	$B_{12}C_3$	$B_{13}C_2$	$B_{13}N_2$
H_v (GPa)	37,460	36,670 37,3 ¹ 38 ² 40-45 ³	38,250 30 ¹ 35 ⁴	32,373	27,623 45 ⁵	22,822	201,25

¹Mukhanov V. A., Kurakevych O. O. ve Solozhenko V. L., ²Rizzo H. F., Simmons W. C., Bielstein H. O., ³He D., Zhao Y., Daemen L., Qian J., Shen T. D., ⁴Solozhenko V. L., Mukhanov V. A., Sokolov P. S., Le Godec Y., Cherednichenko K. A., Konopkova Z., ⁵Domnich V., Gogotsi Y., Trenary V.

Şekil 4.28’de incelenen B_{12} tabanlı bileşiklerin H_v değerinin basınç ile değişim grafiği verilmiştir. Tüm bileşikler için H_v değeri artan basınç ile azalmıştır. Hesaplama sonuçlarımıza göre $P=0$ GPa’da B_{12} tabanlı bileşiklerin Vickers sertlik sıralaması $B_{12}P_2 > \alpha-B_{12} > B_{12}O_2 > B_{12}As_2 > B_{12}C_3 > B_{13}C_2 > B_{13}N_2$ şeklindedir.



Şekil 4.28. B_{12} tabanlı bileşiklerin H_v değerinin basınçla değişimi

Bir malzemenin hacim ve kayma modülleri hesaplanabiliyorsa, malzeme içindeki boyuna, enine ve ortalama ses hızları bulunabilir. Bu nicelikler ve kristal parametreleri yardımıyla Debye sıcaklığı hesaplanabilir. Çizelge 4.36'da $P=0$ GPa'da enine, boyuna, ortalama ses hızı ve Debye sıcaklığı B_{12} tabanlı bileşikler için elastik sabitlerden yararlanılarak eşitlik 3.66-68'den hesaplanmıştır.

Çizelge 4.6. Hesaplanan yoğunluk ρ (kg/m^3), Debye sıcaklığı θ (K), boyuna v_l (m/s), enine v_t (m/s) ve ortalama ses hızı v_m (m/s) ($P=0$ GPa)

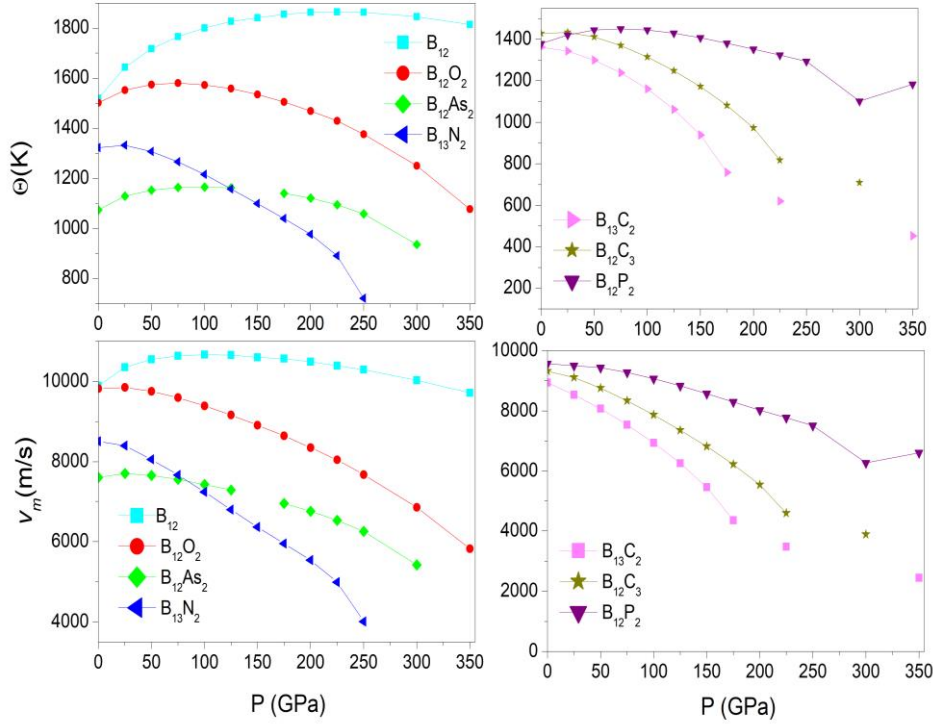
	ρ	v_l	v_t	v_m	θ
$\alpha\text{-B}_{12}$	2475,35	13901,946	9016,456	9890,565	1520,663
B_{12}O_2	2612,502	13913,428	8940,489	9818,038	1503,295
B_{12}P_2	2582,964	13370,784	8732,085	9570,611	1379,489
B_{12}As_2	3554,796	10748,332	6930,931	7608,093	1075,586
B_{12}C_3	2506,087	13629,355	8449,752	9316,345	1427,788
B_{13}C_2	2441,045	13363,361	8086,751	8938,384	1361,202
B_{13}N_2	2665,987	13018,302	7673,692	8503,305	1322,951

Debye sıcaklığı B_{12} tabanlı bileşiklerin bağları hakkında bilgi verir. Kuvvetli bağlarla bağlanan bileşiklerde Debye sıcaklığı da yüksek olacaktır. Diğer bir ifade ile Debye sıcaklığı sertlikle de ilişkilendirilir. Debye sıcaklığının altındaki ve üstündeki sıcaklıklarda bileşiğin birçok fiziksel özelliği değişir. Debye sıcaklığının atomların maksimum frekansta titreşim sıcaklığı olduğu dikkate alınırsa, hem elektriksel hem de ısı iletkenlik değişir.

Çizelge 4.36 incelendiğinde tüm B_{12} tabanlı bileşiklerin Debye sıcaklıklarının yüksek olduğu görülmektedir. Slack ve ark., bor zengî bileşiklerin Debye sıcaklığı üzerine yaptıkları araştırmada 1430 K ($\alpha\text{-B}_{12}$), 1300 K (B_{12}C_3), 1160 K (B_{12}P_2) ve 940 K (B_{12}As_2) olarak belirlemişlerdir (Slack ve ark., 1971). Bizim çalışmadaki Debye değerleri deneysel çalışmayla belli bir oranda uyumludur. Bizim ve deneysel çalışmada en yüksek Debye sıcaklığı $\alpha\text{-B}_{12}$, en

düşük Debye sıcaklığı ise $B_{12}As_2$ bileşiğine aittir. CASTEP simülasyon paketi kullanılarak yapılan hesaplamada $\alpha-B_{12}$ Debye sıcaklığı 1241 K olarak belirlenmiştir (Aydın ve Simsek, 2011). Deneysel sonuç 1430 K dikkate alındığında bizim sonuç bu deneysel değere daha yakındır. Isıl iletkenliğin, yüksek Debye sıcaklığı ile orantılı olduğu düşünüldüğünde $\alpha-B_{12}$ bileşiklerinin incelenen diğer bileşiklere göre daha yüksek ısıl iletkenliğe sahip olduğu elde edilen bulgular arasındadır.

Şekil 4.29’da incelenen B_{12} tabanlı bileşiklerin Debye sıcaklığı ve ortalama ses hızlarının basınç ile değişim grafiği verilmiştir. Hesaplama sonuçlarımıza göre $P=0$ GPa’da B_{12} tabanlı bileşiklerin Debye sıcaklıkları sıralaması $\alpha-B_{12} > B_{12}O_2 > B_{12}C_3 > B_{12}P_2 > B_{13}C_2 > B_{13}N_2 > B_{12}As_2$ şeklindedir.



Şekil 4.29. B_{12} tabanlı bileşiklerin debye sıcaklığı ve ortalama ses hızı değerinin basınçla değişimi

B_{12} tabanlı bileşiklerin hesaplanan elastik sabitler, hacim ve kayma modüllerinden yararlanılara eşitlik 3.76, 3.62 ve 3.63 yardımıyla Poisson oranları (ν) ve anizotropi faktörleri hesaplanmış olup, Çizelge 4.37’de $P=0$ GPa’da bu nicelikler literatür verileri ile karşılaştırılmalı şekilde verilmiştir.

Çizelge 4.37. Hesaplanan Poisson oranları (ν) ve anizotropi faktörü ($P=0$ GPa)

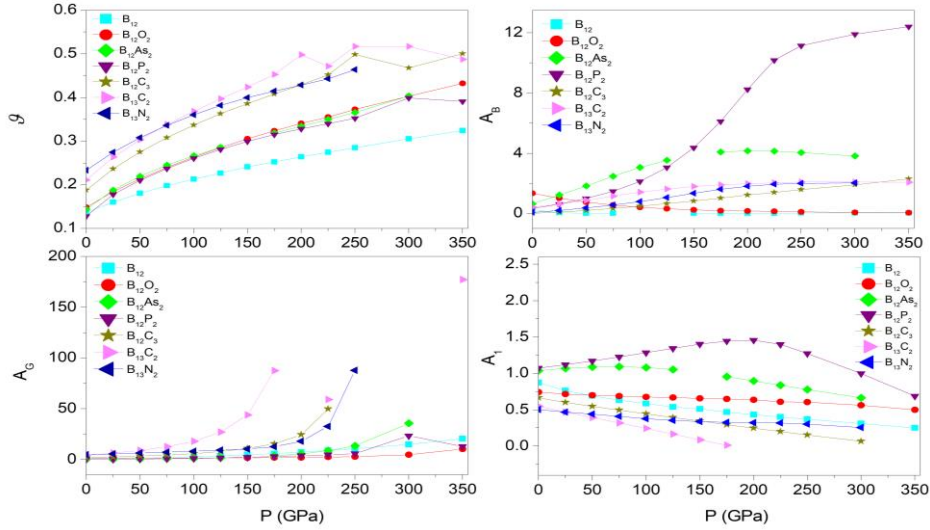
	ν	A_B	A_G	A_1
$\alpha-B_{12}$	0,137	0,247	1,449	0,871
	0,138	0,243	1,301	0,858 ¹
$B_{12}O_2$	0,148	1,341	1,174	0,743
	0,144	1,431	1,140	0,757 ²
$B_{12}P_2$	0,128	0,335	0,182	1,072
	0,133	0,032	0,033	1,045 ³
$B_{12}As_2$	0,144	0,631	0,142	1,035
$B_{12}C_3$	0,187	0,006	1,531	0,665
	0,171	0,257	1,132	0,713 ⁴
$B_{13}C_2$	0,211	0,414	4,140	0,551
	0,216	0,477	4,953	0,517 ⁵
$B_{13}N_2$	0,233	0,061	4,711	0,503
	0,224	0,040	4,013	0,524 ⁶

¹He ve ark. (Teorik), ²Ouyang L. (Teorik, 2012), ³An Q., Goddard W. A., (Teorik, 2012), ^{4,5,6}Ektarawong ve ark. (Teorik, 2017)

Malzemenin, sıkıştırılmasına karşın uğrayacağı deformasyonun bir ölçüsü olan Poisson oranı (ν), kovalent malzemeler için 0,1 ve iyonik malzemeler için 0,25’e yakın iken bu oran metalik karakterizasyon sergileyen malzemeler için 0,3 mertebelerindedir. Ayrıca artan Poisson oranı (ν), malzemenin esnekliğinin de orantılı olarak arttığının bir göstergesidir. Çizelge 4.37’den görüldüğü üzere $P=0$ GPa’da $\alpha-B_{12}$, $B_{12}O_2$, $B_{12}P_2$, $B_{12}As_2$, $B_{12}C_3$ kristallerinin kovalent, $B_{13}C_2$ ve $B_{13}N_2$ kristallerinin ise iyonik karakterizasyon sergiledikleri yorumu yapılabilir. Poisson

oranı (9), mükemmel izotropik bir malzeme için 0,25'tir. İncelenen kristaller arasında 0,128 değeri ile en düşük Poisson oranına sahip olan $B_{12}P_2$ kristalidir. $B_{13}N_2$ kristali ise 0,233 değeri ile en yüksek Poisson oranına sahiptir.

Çizelge 4.37'de B_{12} tabanlı bileşikler için hesaplanan A_B ve A_G elastik anizotropiler sırası ile sıkıştırılabilirlik ve kayma modülündeki yüzde anizotropiyi ifade etmektedirler. Anizotropi değeri, kristalin simetrisi ile ilişkilendirilir. Kristalin simetrisi arttıkça, anizotropi değeri azalır. A_1 ve A_2 anizotropi faktörünün 1'e eşit olması malzemenin izotropik olması ile ilişkilendirilirken 1'den + veya - yöndeki değişimleri elastik anizotropikliğin derecesini ifade eder. Tüm kristaller için $P=0$ GPa'da A_2 değeri 1 olarak hesaplanmıştır. Bu durum, söz konusu yönde kristallerin izotropik olduğunu gösterir. Çizelge 4.37'den görüleceği üzere +1 yönünden 0,497 değişim değeri ile $B_{13}N_2$ kristali anizotropi derecesi en yüksek kristal olurken yine +1 yönünden 0,035 değişim değeri ile $B_{12}As_2$ kristali anizotropi derecesi en düşük olan bileşiktir. Şekil 4.30'da incelenen B_{12} tabanlı bileşiklerin Poisson oranı (9) ve anizotropi faktörlerinin basınçla değişimi verilmiştir.



Şekil 4.30. B_{12} tabanlı bileşiklerin Poisson oranları ve anizotropi faktörlerinin basınçla değişimi

4.7. B₁₂ Tabanlı Bileşiklerin Dinamik Özellikleri

Isıl enerji veya ısı gradyan etkisi altında kristal örgüdeki atomlar denge konumları etrafında titreşim hareketi yaparlar. Katılardaki atomların bu elastik titreşimine genellikle örgü titreşimleri denir. Örgü titreşimi, titreşim dalgalarıyla ifade edilebilir. Bir katı malzemede örgü titreşim dalgası periyodik olarak boyuna, enine veya her ikisinin birleşimi şeklinde devam eder. Örgü titreşim dalgalarının enerjisi kuantumludur ve bu kuantuma fonon adı verilir. Katı bir malzemede titreşim frekansları kristalin fonon kipleriyle belirlenir. Katılardaki atomlar farklı şekillerde titreşebilirler; atomlar denge konumlarından uyumlu bir hareket veya faz dışı hareketler yapabilir. Atomların denge konumlarındaki uyumlu hareketlerinden dolayı oluşan fonona akustik fonon denir. Atomlar örgü dalga yayılma yönü boyunca titreştiğinde, atomların hareketi havada ses yayılımına benzer ve boyuna akustik (LA) olarak adlandırılır. Atomlar yayılma yönüne dik yönde titreşiyorsa buna enine akustik (TA) denir. Atomların faz dışı titreşimleri nedeniyle oluşan fonona optik fonon denir. Optik fonon, atomlar farklı kütlelere veya yüklere sahip olduğunda ortaya çıkar. Elektromanyetik dalga (genellikle kızılötesi) iyonik kristallerde bu tür titreşimleri indükleyebilir, bu nedenle optik fonon adı verilir. Elektromanyetik dalgadaki (kızılötesi) elektrik alanı, pozitif iyonları alan yönünde ve negatif iyonları zıt yön boyunca hareket ettirerek atomların faz dışı hareketine yol açar. Buna kızılötesi (IR)'de aktif fonon denir. Işıkla Raman saçılma süreciyle dolaylı olarak etkileşen optik fonona Raman (RM)'da aktif denir. Optik fonondaki atomlar örgü dalga yayılımı yönünde titreşiyorsa optik fonona boyuna optik (LO), titreşimler yayılmaya dik ise optik fonona enine optik (TO) denir.

Katı malzemede atom veya moleküllerin titreşim kipleri İnfrared ve Raman spektroskopisi ile incelebilir. Bu teknikler, moleküllerin titreşim durumundaki değişiklikleri ölçer. Birim hücredeki atom sayısı n olan bir katı malzemenin toplam titreşim kiplerinin sayısı $3n$ dir. Rombohedral yapıdaki B₁₂ tabanlı bileşiklerin birim hücresinde 12, 14 ve 15 atom bulunduğundan 36, 42 ve 45 tane titreşim kipi bulunmaktadır. α -B₁₂ bileşiğinde 36 titreşim kipinden 3 tanesi

akustik (1 LA, 2 TA) titreşim kipi ve 33 tane optik (11 LO, 22 TO) titreşim kipi vardır. Benzer şekilde, $B_{12}As_2$, $B_{12}O_2$ ve $B_{12}P_2$ 42 tane titreşim kipleri (3 akustik: 1 LA, 2 TA, 39 optik: 13 LO, 26 TO) ve $B_{12}C_3$, $B_{13}C_2$ ve $B_{13}N_2$ 45 tane titreşim kipleri (3 akustik: 1 LA, 2 TA, 42 optik: 13 LO, 26 TO) bulunmaktadır.

Kristal yapı ve örgü dinamiklerini incelemek için ab initio metodu standart hale gelmektedir. Algoritmalarındaki ve bilgisayar tekniğindeki ilerleme, daha büyük sistemlerin incelenmesine izin verir. Ab initio, katılarda fononları hesaplamak için iki yaklaşım kullanılmaktadır: doğrusal tepki ve direk yöntem. Bu iki yöntemin her birinin kendine göre avantajları ve dezavantajları vardır. Doğrusal tepki yöntemi, boyuna ve enine optiklerin yarılması için doğal bir yeteneğe sahiptir (LO-TO yarılma). Ayrıca, doğrusal tepki yöntemi süper hücreye ihtiyaç duymaz bu da onu hesaplama açısından basit hale getirir. Doğrudan yöntem yaklaşımı, Kohn-Sham denklemini çözen ve hem doğrusal hem de doğrusal olmayan etkileri incelemeye izin veren ab initio hesaplamasına dayanmaktadır. Bu yöntem, hesaplama açısından oldukça basittir ve tam bir psödo-potansiyel veritabanına sahip birkaç standart yazılım paketi vardır. Bilgisayar kodları, herhangi bir bozulmanın açık bir şekilde hesaplanmasına izin veren süper hücre ile ilgilenir. Ana sınırlama, sonlu sayıda birim hücrenin süper hücreyi oluşturabilmesidir, bu nedenle fonon frekansı hesaplamaları prensipte Brillouin bölgesindeki seçilen noktalarla sınırlıdır. Direk yöntemin başka bir kısıtlaması, Coulomb etkileşiminin uzun menzilli kısmının, LO kip frekansını TO frekanslarının üzerine çıkararak $k = 0$ optik kiplerin bölünmesine neden olduğu polar kristallerde ortaya çıkar. Coulomb etkileşiminin uzun menzilli kısmı, iyonik yer değiştirmelerden kaynaklanan makroskopik elektrik alanına karşılık gelir. Makroskopik elektrik alanı, kızılötesi aktif olan yalnızca LO kiplerinden etkilenirken TO kiplerinde değişmeden kalır. Direk yöntem, tek bir atomun yer değiştirdiği süper hücre konfigürasyonu için Hellmann-Feynman kuvvetlerinin ab initio hesaplamalarına ve hesaplanan Hellmann-Feynman kuvvetlerinden kuvvet sabitleri, dinamik matris ve fonon frekanslarının türetilmesine dayanır. PHONON programı direk yöntem ve harmonik yaklaşımı

kullanır ve kuvvet matrisi hesaplama yeteneğine sahip VASP gibi kodlarla birlikte kullanılabilir. Fonon ve termodinamik özelliklerin belirlenmesinde PHONON-VASP programını ortaklığından hesaplanmıştır. Kristalin dinamik kararlılığının çalışılabilmesi, Brillouin bölgesindeki fonon spektrasının hesaplanmasına bağlıdır. α -B₁₂, B₁₂O₂, B₁₂P₂, B₁₂As₂, B₁₂C₃, B₁₃C₂ ve B₁₃N₂ bileşiklerinin fonon dispersiyon ve durum yoğunlukları yoğunluk fonksiyonel teorisi esasında ab-initio metodu ile bu tez çalışması kapsamında incelenmiştir.

Yapının dinamik kararlılığı, fonon spektrumundaki negatif (yumuşak) (soft mode) frekansların yokluğu ile ifade edilir. Kristal yapıların nispi kararlılığı ve durum yoğunluğunun deneysel parametreler kullanılmadan hesaplanması ab initio metodunu uzun yıllardan beri ilgi çekici yapmıştır. Ab initio hesaplamaları, çekirdeklerin ısı uyarımının olmadığı T=0 K'da gerçekleşir. Bununla birlikte çekirdeklerin ısı uyarımının, deneysel parametreler kullanılmadan termal fonksiyonlara katkısının sağlanabilmesi için birçok girişimlerde bulunulmuştur. Söz konusu bu girişimlerde izlenen iki metod vardır. İlki Debye modeli, ikincisi ise fonon dispersiyon ilişkilerinin yaklaşık oluşturulmasıdır.

Brillouin bölge merkezindeki fonon frekansları, RM ve IR spektrumlarını tartışmak ve kristal yapıların kusurlarını ve bozulmalarını belirlemek için önemlidir. Hesaplama yaptığımız B₁₂ tabanlı bileşikler, D_{3d} nokta gruplu R-3m uzay grubuna ait bileşiklerdir. Birim hücrede 12 atom bulunduran α -B₁₂, 36 serbestlik derecesine, 14 atom bulunduran B₁₂O₂, B₁₂P₂, B₁₂As₂ 42 serbestlik derecesine ve 15 atom bulunduran B₁₂C₃, B₁₃C₂ ve B₁₃N₂ bileşikler 45 serbestlik derecesine sahiptirler. Simetrik analiz sonuçları, α -B₁₂'nin Γ noktasında kiplerin indirgenemez temsili (Polian ve ark, 2008) :

$$4A_{1g} + 2A_{2g} + 6E_g + 2A_{1u} + 4A_{2u} + 6E_u$$

$4A_{1g} + 6E_g$ kipleri RM'de etkindir, $3A_{2u} + 5E_u$ kipleri IR absorpsiyonunda etkindir, $1A_{2u} + 1E_u$ akustik kiplerdir ve $2A_{2g} + 2A_{1u}$ kipleri IR ve RM'de etkin değildir.

$B_{12}O_2$, $B_{12}P_2$ ve $B_{12}As_2$ bileşikleri benzer bir yapı ve simetri ile karakterize edilirler. Γ noktasında kiplerin indirgenemez gösterimi (Fan ve ark, 2011; Reshetniak ve ark., 2017):

$$5A_{1g} + 2A_{2g} + 7E_g + 2A_{1u} + 5A_{2u} + 7E_u$$

$A_{2u} + E_u$ üç akustik titreşim kipleridir. Tüm optik kiplerde, $5A_{1g}$ ve $7E_g$ RM'de aktif ve $4A_{2u}$ ve $6E_u$ 'de IR aktiftir. $2A_{2g}$ ve $2A_{1u}$ kipleri, ne RM'de nede IR'de gözlenemez. $B_{12}C_3$, $B_{13}C_2$ ve $B_{13}N_2$ bileşiklerinin grup teorik analizi Γ noktasındaki kiplerin indirgenemez temsili:

$$5A_{1g} + 2A_{1u} + 2A_{2g} + 6A_{2u} + 7E_g + 8E_u$$

$5A_{1g} + 7E_g$ IR'de etkinken, $6A_{2u} + 8E_u$ ise RM'de ekindir. $2A_{1u}$ ve $2A_{2g}$ ise IR ve RM aktif değildir.

Metalik olmayan kristallerde, Born efektif iyonik yükler, kızılötesi bölgede aktif optik kipleri LO ve TO bileşenlere ayırır. Brillouin bölge merkezi Γ noktasında dalga vektörü $k = 0$ 'da LO ve TO bileşenlerine bölünmeden önce tüm indirgenemez TO temsilleri bulunmuştur. B_{12} tabanlı bileşiklerim için TO'lar Çizelge 4.38 - 4.44'de $P=0$ GPa ve özel bir basınç değerinde verilmiştir. İncelenen kristal yapılar içerisinde $B_{13}N_2$ bileşiği $P=0$ GPa'da negatif fonon frekans değerleri vermesinden dolayı (Şekil 4.37'den görülebilir) başka herhangi bir basınç değerinde hesaplama yapılmamıştır. Özel basınçta hesaplanan kip değerleri çizelgelerde parantez içinde gösterilmiştir. TO kipleri α - B_{12} bileşiği 125 GPa basınçta ve diğer bileşikler ise 350 GPa'da hesaplanmışlardır. Çizelgelerde RM'yi R temsil ederken, IR'yi ise I temsil etmektedir. Bütün bileşiklerde basıncın artışıyla optik kiplerinin artışı gözlenmiş olup, bu durum literatürle uyumludur.

Çizelge 4.38. α -B₁₂ bileşiğinin P=0 GPa (P=125 GPa) $k = 0$ 'da Γ noktasında hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz)

Simetri Tipi	Kip Frekansı	Simetri Tipi	Kip Frekansı	Simetri Tipi	Kip Frekansı
Eu(I)	0,001 (-0,014)	A_{1g}(R)	20,665 (27,305)	A_{1g}(R)	23,743 (33,415)
A_{2u}(I)	0,007 (-0,014)	Eu(I)	20,973 (26,533)	Eu(I)	24,010 (35,194)
A_{1u}(I)	14,200 (18,616)	Eg(R)	21,187 (28,079)	A_{2u}(I)	24,226 (36,982)
A_{2g}	14,967 (13,698)	A_{2g}	21,388 (28,193)	Eg(R)	26,064 (34,922)
Eg(R)	15,608 (14,524)	Eg(R)	23,165 (28,079)	A_{1g}(R)	27,578 (40,260)
Eu(I)	16,453 (21,767)	Eu(I)	23,541 (34,314)	A_{2u}(I)	27,841 (38,257)
Eg(R)	17,442 (24,111)	A_{1u}	23,550 (30,378)	Eg(R)	33,442 (46,917)
Eu(I)	17,816 (23,054)	A_{2u}(I)	23,731 (31,898)	A_{1g}(R)	35,055 (49,313)

Ouyang (2012) tarafından ab initio hesaplamaları ile α -B₁₂ kristali için en düşük dört frekans kipi 500 cm⁻¹ (14,989 THz), 518 cm⁻¹ (15,529 THz), 577,9 cm⁻¹ (17,325 THz) ve 607,8 cm⁻¹ (18,221 THz) olarak rapor edilmiştir. 518 cm⁻¹ (15,529 THz) kipleri, Tallant ve ark. tarafından ölçülen deneysel Raman frekansı olan 527 cm⁻¹ (15,799 THz) değerine ve Vast ve ark. tarafından ölçülen 525 cm⁻¹ (15,739 THz) değerine oldukça yakın olduğu da bu çalışma kapsamında bildirilmiştir. Ouyang tarafından en yüksek frekans kipi ise 1188 cm⁻¹ (35,616 THz) olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.39. $B_{12}O_2$ bileşiğinin $P=0$ GPa ($P=350$ GPa) $k = 0$ 'da Γ noktasında hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz)

Simetri Tipi	Kip Frekansı	Simetri Tipi	Kip Frekansı	Simetri Tipi	Kip Frekansı
Eu(I)	-0,012 (0,021)	Eu(I)	21,322 (28,463)	Eu(I)	26,245 (38,377)
A ₂ u(I)	0,004 (-0,071)	A ₁ g(R)	21,971 (35,839)	A ₂ u(I)	26,689 (45,583)
A ₁ g(R)	11,189 (24,591)	Eg(R)	21,988 (35,387)	A ₂ u(I)	30,964 (52,299)
A ₂ u(I)	12,261 (11,375)	A ₂ u(I)	23,051 (42,541)	Eu(I)	31,021 (46,423)
Eg(R)	14,902 (12,793)	A ₁ g(R)	23,145 (38,701)	Eg(R)	31,418 (57,449)
A ₂ g	15,597 (13,101)	Eu(I)	23,368 (28,463)	A ₁ g(R)	32,640 (56,862)
Eg(R)	16,212 (17,322)	A ₂ g	24,175 (38,880)	Eg(R)	32,769 (60,947)
Eu(I)	16,648 (24,984)	Eg(R)	24,513 (40,610)	A ₁ g(R)	34,084 (64,588)
A ₁ u	16,882 (28,349)	Eg(R)	24,836 (44,483)		
Eu(I)	17,588 (27,541)	A ₁ u	25,737 (44,594)		

Wang ve ark. (2011) tarafından yürütülen çalışmada $B_{12}O_2$ kristali için < 350 cm^{-1} (10,492 THz), düşük frekans bölgesinde titreşim kipi gözlenmemiştir. Titreşim frekansları 300-450 cm^{-1} (8,993-13,490 THz), 500-600 cm^{-1} (14,989 - 17,987 THz), 700-900 cm^{-1} (20,985 -26,981 THz) ve 1000-1150 cm^{-1} (29,979-34,476 THz) olmak üzere dört parçaya ayrılmıştır. Wang ve ark. (2011) tarafından yürütülen bu çalışmada $B_{12}O_2$ kristalinin Brillouin bölgesinde hesaplanan titreşim frekanslarının ve dağılımlarının deneysel sonuçlar ile iyi bir uyumluluk sergilediği de rapor edilmiştir.

Ouyang (2012) tarafından ab initio hesaplamaları ile $B_{12}O_2$ bileşikleri için en düşük dört frekans modu; 427,2 cm^{-1} (12,807 THz), 461,9 cm^{-1} (13,847 THz),

527,6 cm^{-1} (15,817 THz) ve 552,6 cm^{-1} (16,566 THz) olmakla birlikte en yüksek kip 1107, 4 cm^{-1} (33,199 THz) olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.40. B_{12}P_2 bileşiğinin P=0 GPa (P=350 GPa) $k = 0$ 'da Γ noktasında hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz)

Simetri Tipi	Kip Frekansı	Simetri Tipi	Kip Frekansı	Simetri Tipi	Kip Frekansı
Eu(I)	-0,062 (0,008)	A₂u(I)	17,844 (36,229)	A₁u	25,466 843,472)
A₂u(I)	0,227 (0,011)	Eu(I)	18,047 (24,695)	A₂u(I)	25,554 (44,932)
A₂u(I)	9,902 (6,748)	A₁g(R)	18,825 (28,065)	A₂u(I)	27,372 (45,692)
Eg(R)	10,961 (13,936)	Eg(R)	20,819 (35,685)	Eg(R)	29,178 (56,672)
A₂g	12,546 (3,329)	A₁g(R)	22,357 (30,836)	Eu(I)	29,242 (50,799)
Eu(I)	13,598 (17,901)	Eg(R)	22,414 (39,705)	A₁g(R)	29,365 (47,495)
A₁g(R)	13,782 (23,168)	Eu(I)	22,816 (33,544)	A₁g(R)	30,305 (67,074)
Eu(I)	14,779 (20,786)	Eg(R)	23,855 (49,359)	Eg(R)	30,735 (56,672)
Eg(R)	15,397 (27,855)	A₂g	23,999 (29,890)		
A₁u	16,539 (22,287)	Eu(I)	24,125 (42,792)		

Çizelge 4.41. $B_{12}As_2$ bileşiğinin $P=0$ GPa ($P=350$ GPa) $k = 0$ 'da Γ noktasında hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz)

Simetri Tipi	Kip Frekansı	Simetri Tipi	Kip Frekansı	Simetri Tipi	Kip Frekansı
Eu(I)	-0,046 (0,007)	A₂u(I)	16,819 (37,282)	A₂u(I)	24,623 (42,558)
A₂u(I)	0,012 (0,011)	Eu(I)	17,255 (25,553)	A₁u	26,277 (46,456)
A₂u(I)	6,790 (6,357)	A₁g(R)	18,159 (29,565)	A₂u(I)	26,612 (46,865)
Eg(R)	7,000 (7,372)	Eg(R)	19,465 (30,251)	A₁g(R)	27,677 (50,663)
A₁g(R)	8,960 (15,056)	A₁g(R)	21,297 (34,250)	Eg(R)	27,843 (49,372)
Eu(I)	11,105 (17,231)	Eg(R)	21,356 (36,124)	Eu(I)	28,901 (50,795)
A₂g	12,285 (4,993)	Eu(I)	22,098 (34,463)	A₁g(R)	29,209 (64,566)
Eu(I)	13,722 (21,291)	A₂g	23,310 (33,749)	Eg(R)	29,382 (57,146)
Eg(R)	14,930 (11,794)	Eu(I)	23,332 (44,176)		
A₁u	16,254 (24,810)	Eg(R)	23,435 (42,085)		

Fan ve ark. (2010) tarafından temel ilke hesaplamaları kapsamında yoğunluk fonksiyonel perturbasyon teorisi (DFPT) ile $B_{12}As_2$ yapısının 26 fonon kipini simüle edilmiştir. Söz konusu hesaplamaların Beckel'in hesaplamaları ile karşılaştırılmasında farklılıklar gözlenmiştir. Bu farklılıklar Fan ve ark. tarafından yapılan hesaplamalarda 200 cm^{-1} (5,995 THz)'den daha düşük titreşim kiplerinin gözlenmemesi ve Beckel'in 114 cm^{-1} (3,417 THz) olarak hesapladığı ve aynı zamanda Ovsyannikov'un Raman verisi tarafından da doğrulanan E_g kiplinin Fan ve ark. tarafından yapılan hesaplamalarda gözlenmemiş olması şeklinde bildirilmiştir.

Çizelge 4.42. $B_{12}C_3$ bileşiğinin $P=0$ GPa ($P=350$ GPa) $k = 0$ 'da Γ noktasında hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz)

Simetri Tipi	Kip Frekansı	Simetri Tipi	Kip Frekansı	Simetri Tipi	Kip Frekansı
$A_{2u}(I)$	-0,025 (-2,173)	$A_{1g}(R)$	20,338 (34,437)	$A_{2u}(I)$	25,252 (45,538)
$E_u(I)$	0,04 (0,021)	$A_{2u}(I)$	20,9 (41,564)	A_{1u}	25,414 (45,177)
$A_{2u}(I)$	12,99 (-0,259)	$E_u(I)$	21,031 (27,601)	$A_{2u}(I)$	26,518 (47,267)
$E_u(I)$	14,549 (7,965)	$E_g(R)$	21,927 (34,966)	$E_g(R)$	28,958 (43,549)
A_{2g}	14,569 (10,614)	$A_{1g}(R)$	22,06 (35,516)	$A_{1g}(R)$	29,243 (41,549)
$E_g(R)$	14,624 (10,760)	$E_u(I)$	23,297 (37,315)	$E_u(I)$	29,5 (59,046)
$E_g(R)$	15,529 (17,140)	$E_g(R)$	23,554 (39,702)	$E_g(R)$	31,34 (57,678)
$E_u(I)$	15,748 (24,974)	$E_u(I)$	23,807 (44,919)	$A_{1g}(R)$	32,096 (52,366)
A_{1u}	17,147 (26,292)	$E_g(R)$	23,947 (43,549)	$A_{1g}(R)$	34,148 (67,033)
$E_u(I)$	18,202 (25,871)	A_{2g}	24,18 (34,659)	$A_{2u}(I)$	51,259 (70,348)

Ouyang (2012) tarafından ab initio hesaplamaları ile $B_{12}C_3$ kristali için en düşük dört frekans kipi 360 cm^{-1} (10,792 THz), $398,9\text{ cm}^{-1}$ (11,959 THz), $437,3\text{ cm}^{-1}$ (13,110 THz) ve $490,7$ (14,711 THz) olarak hesaplanmıştır. Bu kipler ise en düşük kip olan 360 cm^{-1} (10,792 THz) dışında Lazzari ve ark.'nın sonuçları ile uyumlu olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca $B_{12}C_3$ yapısında, α - B_{12} ve $B_{12}O_2$ yapısından farklı olarak en yüksek kip olarak gözlenen 1622 cm^{-1} (48,627 THz) değerinin B-C kısa bağından dolayı, CBC zinciri içerisindeki esneme kiplerinden kaynaklanabileceği savunulmuştur.

Çizelge 4.43. $B_{13}C_2$ bileşiğinin $P=0$ GPa ($P=350$ GPa) $k = 0$ 'da Γ noktasında hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz)

Simetri Tipi	Kip Frekansı	Simetri Tipi	Kip Frekansı	Simetri Tipi	Kip Frekansı
Eu(I)	0,006 (-7,021)	Eg(R)	18,377 (31,443)	A_{1g}(R)	23,560 (35,677)
A_{2u}(I)	0,112 (0,016)	A_{1g}(R)	19,393 (29,947)	A_{1u}	23,690 (41,949)
Eu(I)	10,947 (0,041)	Eu(I)	20,034 (27,262)	Eu(I)	24,174 (43,938)
A_{2u}(I)	12,079 (7,286)	A_{1g}(R)	20,616 (34,336)	A_{2u}(I)	24,646 (47,572)
A_{2g}	13,918 (4,325)	Eg(R)	21,254 (38,108)	A_{2u}(I)	28,412 (48,307)
Eg(R)	14,141 (-3,385)	A_{2u}(I)	21,271 (38,533)	A_{1g}(R)	28,513 (51,158)
Eg(R)	14,798 (18,931)	A_{2g}	21,294 (32,376)	Eu(I)	30,556 (58,119)
Eu(I)	15,227 (23,559)	Eu(I)	21,773 (36,914)	Eg(R)	30,886 (57,960)
A_{1u}	16,416 (25,080)	Eg(R)	21,858 (41,438)	A_{1g}(R)	31,328 (51,158)
Eu(I)	17,206 (24,672)	Eg(R)	22,951 (56,017)	A_{2u}(I)	46,312 (64,259)

Çizelge 4.44. $B_{13}N_2$ bileşiğinin $P=0$ GPa ($P=350$ GPa) $k = 0$ 'da Γ noktasında hesaplanan TO titreşim kiplerinin frekansı (THz)

Simetri Tipi	Kip Frekansı	Simetri Tipi	Kip Frekansı	Simetri Tipi	Kip Frekansı
Eu(I)	-9,042 (-14,735)	A_{1g}(R)	19,499 (31,248)	A_{1u}	25,754 (44,748)
A_{2u}(I)	-0,254 (-7,027)	Eu(I)	20,409 (27,881)	A_{1g}(R)	25,948 (36,579)
Eu(I)	-0,044 (-0,018)	Eg(R)	20,730 (34,620)	A_{2u}(I)	26,675 (46,928)
A_{2u}(I)	12,809 (0,123)	A_{2g}	21,445 (30,692)	A_{2u}(I)	27,886 (49,193)
Eg(R)	14,331 (11,847)	A_{1g}(R)	21,544 (34,815)	A_{1g}(R)	30,245 (53,896)
A_{2g}	15,132 (11,969)	Eu(I)	22,331 (38,198)	Eg(R)	30,563 (58,668)
A_{1u}	15,437 (24,360)	A_{2u}(I)	22,876 (40,524)	Eu(I)	30,676 (60,071)
Eu(I)	15,673 (25,288)	Eg(R)	23,088 (38,345)	Eg(R)	31,265 (60,890)
Eg(R)	15,770 (16,837)	Eg(R)	24,258 (42,956)	A_{1g}(R)	31,892 (66,656)
Eu(I)	17,036 (26,685)	Eu(I)	24,878 (44,616)	A_{2u}(I)	44,827 (63,031)

4.7.1. Fonon Bant Yapısı

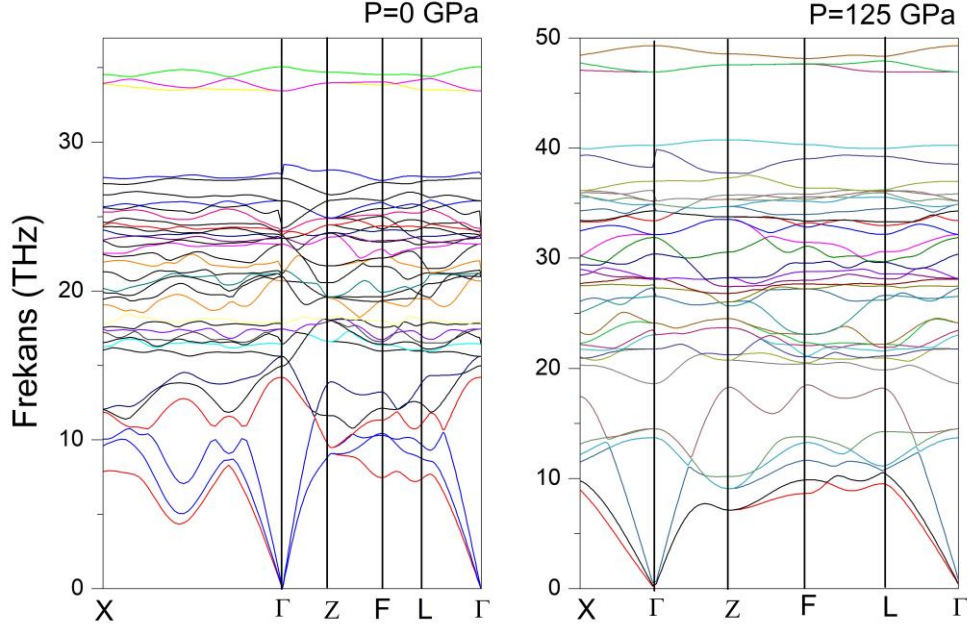
Fonon dağılımı, bir malzemenin elastik deformasyonuna karşı yeteneğini analiz etmek için de güçlü bir araçtır. B_{12} tabanlı bileşiklerin Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları boyunca hesaplanan dispersiyon eğrileri Şekil 4.31 - Şekil 4.37'de verilmiştir. Fonon dispersiyon eğrilerinden görüleceği üzere bileşiklerin tüm akustik ve optik kipleri $P=0$ GPa'da sırasıyla α - B_{12} ve $B_{12}O_2$ kristali için 0-32 THz, $B_{12}P_2$ ve $B_{12}As_2$ bileşiği için 0-30 THz, $B_{12}C_3$ bileşiği için 0-53 THz ve $B_{13}C_2$ bileşiği için 0-66 THz frekans aralığındadır. $B_{13}N_2$ bileşiği ise akustik ve optik dallar -18 - 43 THz aralığında dağılmaktadırlar. Diğer bileşiklerden farklı olarak

$B_{13}N_2$ bileşiği negatif frekans değerlerine sahiptir. Bu durum bu bileşiğin mekanik olarak kararsız olduğunu işaret etmiştir. $B_{13}N_2$ hariç diğer bileşikler için hesaplamanın yapıldığı Brillouin bölgesinin her yerinde frekans değerleri pozitifdir. Bu pozitif frekans değerleri de $P=0$ GPa'da yapıların dinamik kararlılığa sahip olduğunun göstergesidir. $\alpha-B_{12}$ için $P=125$ GPa ve diğer bileşikler için ise $P=350$ GPa'daki fonon dispersiyon eğrileri incelendiğinde ise söz konusu frekans aralığının arttığı görülmektedir. Yapılarda bant aralığının yalnızca optik dallar arasında olduğu, akustik ve optik dallar arasında bir bant aralığının oluşmadığı görülmektedir. $P=125$ GPa'da kararlı olan $\alpha-B_{12}$ 'nin aksine $P=350$ GPa'da diğer bileşiklerde negatif fonon frekansları gözlenmiştir. B_{12} tabanlı bileşiklerin hepsinin Γ noktasında bazı kiplerde görülen süreksizlik LO-TO yarılmasının sonucudur (Parlinski ve ark., 2000).

Fonon dağılımı, bir malzemenin elastik deformasyonuna karşı yeteneğini analiz etmek için güçlü bir araçtır. Akustik dalın yüksek frekansı, elastik deformasyona karşı daha yüksek karşı koyma anlamına gelir. Uzun dalgaboyu sınırlaması için akustik dalga elastik dalgadır. Şekil 4.31-4.37'den görüleceği gibi B_{12} tabanlı bileşiklerin Γ -Z yönünde TA akustik ikili yozlaşma yapmaktadır. Γ -Z yönündeki TA ve LA kiplerin Z noktasındaki değerleri 9,07 THz-TA, 9,47 THz-LA ($\alpha-B_{12}$), 8,367 THz-TA, 8,778 THz-LA ($B_{12}C_3$), 7,84 THz-TA, 9,013 THz-LA ($B_{12}O_2$), 7,384 THz-TA, 7,997 THz-LA ($B_{12}P_2$), 6,957 THz-TA, 8,704 THz-LA ($B_{13}C_2$) olarak belirlendi. $B_{12}As_2$ bileşiğinin ise Γ -Z arasında yozlaşmasının bittiği noktadaki değerleri 4,413 THz-TA ve 4,423 THz-LA'dır ($B_{12}As_2$ 'deki TA yozlaşması Z noktasından önce sonlanmaktadır). $B_{13}N_2$ bileşiğinde Γ -Z yönünde TA kipleri negatif değer alıp Z noktasında -15,427 THz'dir ve LA ise 8,227 THz değerindedir. Bu negatif TA kipleri $B_{13}N_2$ yapısının kararsızlığından sorumlu kiplerdir. B_{12} tabanlı bileşiklerin Γ -Z yönündeki LA kiplerinin değeri TA kiplerinden büyüktür. Bu durum B_{12} bileşikleri içinde oluşan boyuna ses hızının, enine ses hızından daha büyük olduğunu göstermektedir. Bu durumu elastik sabitlerden hesapladığımız boyuna ve enine hızların değerlerinin büyüklükleri (ϑ_l

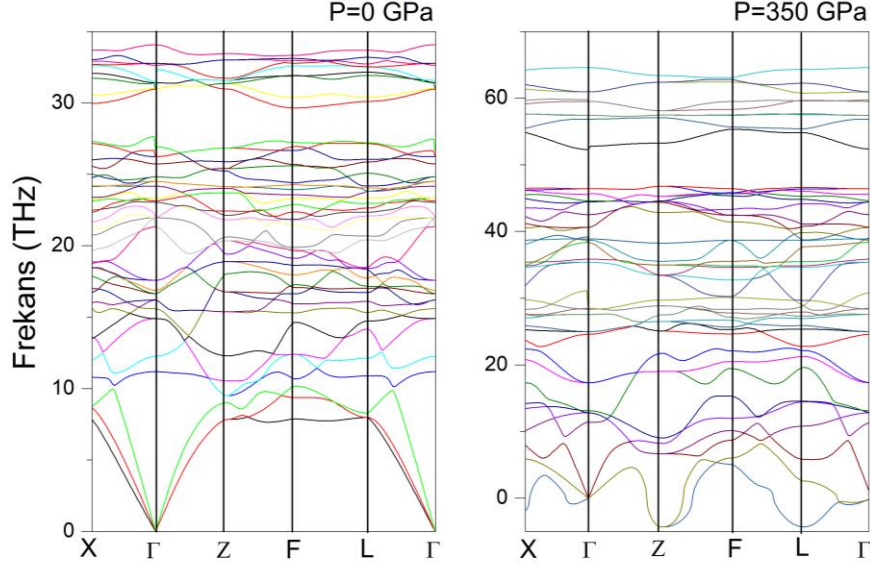
$> \vartheta_t$) ile uyumludur. Çizelge 4.36'dan görüleceği üzere enine en büyük hız α -B₁₂ ve boyuna hız ise B₁₂O₂ bileşiğine aittir. Bileşiklerin TA ve LA büyüklüklerini incelediğimizde ise benzer sonuçla karşılaşmaktayız. B₁₂ tabanlı bileşiklerin Z noktasında en büyük akustik kipin α -B₁₂ 'ye ait olmasından dolayı bu malzemenin diğer bileşiklere göre daha sert olduğunu söyleyebiliriz.

Şekil 4.31'den görüldüğü gibi Γ noktasındaki iki yüksek frekanslı dallardan biri A_{1g} kipine (33,442 THz ve 35,055), diğeri E_g kipine (33,442 THz) aittir. Bu dallar diğer dallardan ayrılır ve büyük olasılıkla atomların gerilme titreşimlerine aittir. Vast ve ark. (Vast ve ark.,1997) RM ölçümlerinden A_{1g} kipinin frekansını 27,731 THz ve 35,5562 THz, E_g kipinin frekansını ise 33,637 THz olarak ölçmüşlerdir. A_{1g} kipinin ikinci değeri ve E_g kipinin değeri bizim hesaplama sonuçlarımızla oldukça uyumludur. 125 GPa durumunda da bu dallar (A_{1g} kipi 46,917 THz ve 49,317, E_g kipine 46,917 THz) diğer dallardan ayrılmış olup, aralarında bir bant aralığı vardır. Mavrin ve Reshetnyak (2017) tarafından yürütülen çalışmada α -B₁₂ kristali için fonon durumlarının toplam yoğunluğunda 1000 cm⁻¹ (2,997 THz) olan enerji aralığının, kalan fononların genleşme titreşiminden kaynaklı yüksek-frekanslı fononlar ile ayrıldığı rapor edilmiştir. Diğer optik ve akustik titreşim kipleri arasındaki aralık ise 500 cm⁻¹ (14,989 THz) olarak gözlenmiştir. Mavrin ve Reshetnyak (2017) tarafından yürütülen bu araştırmada fonon dağılımı üzerine yapılan çalışmalar, α -B₁₂ kristalinin dinamik kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir.



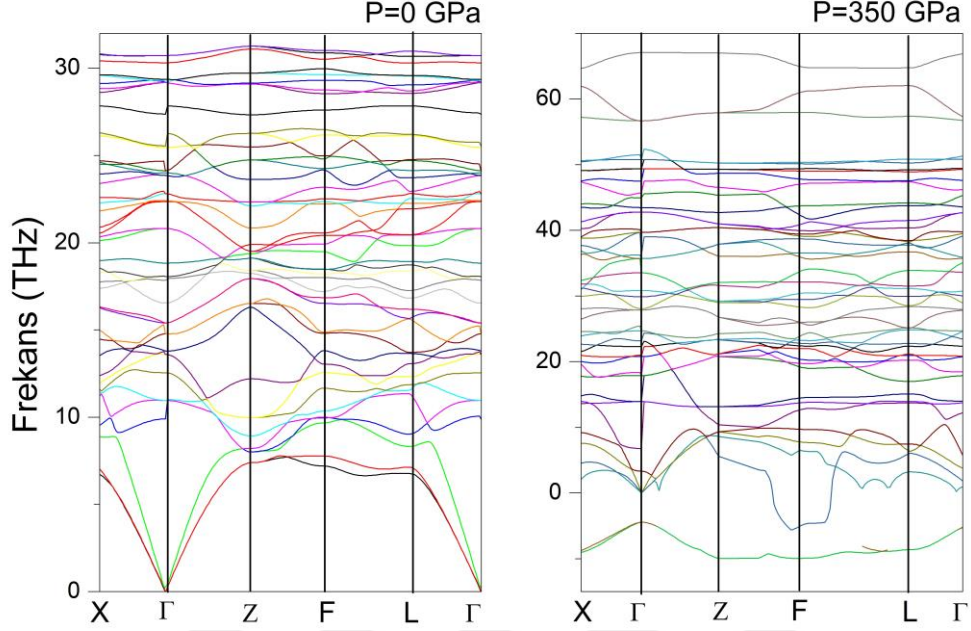
Şekil 4.31. α -B₁₂ bileşiğinin fonon dispersiyon eğrisi (P=0 GPa ve P=125 GPa)

Şekil 4.32’de görüleceği gibi B₁₂O₂’nin fonon spektrumundan 0 GPa’da. 25-30 THz bölgesinde optik dallar arasında bir bant aralığı oluşmaktadır. 30-32 THz arasında 9 dal vardır. Bu dalların Γ noktasındaki frekans değerleri ve tipleri A_{2u} (IR) 30,964 THz, 2E_u (IR) 31,021 THz, 2E_g (R) 31,418 THz, A_{1g} (R) 32,64 THz, 2E_g (R) 32,769 THz ve A_{1g} (R) 34,084 THz olarak hesapladık. Yapılan Raman deneysel çalışmasında E_g 32,147 THz, A_{1g} 34,147 THz, E_g 34,147 THz ve A_{1g} 34,806 THz olarak belirlemişlerdir. Bu deneysel değerler bizim sonuçlarla uyumludur.



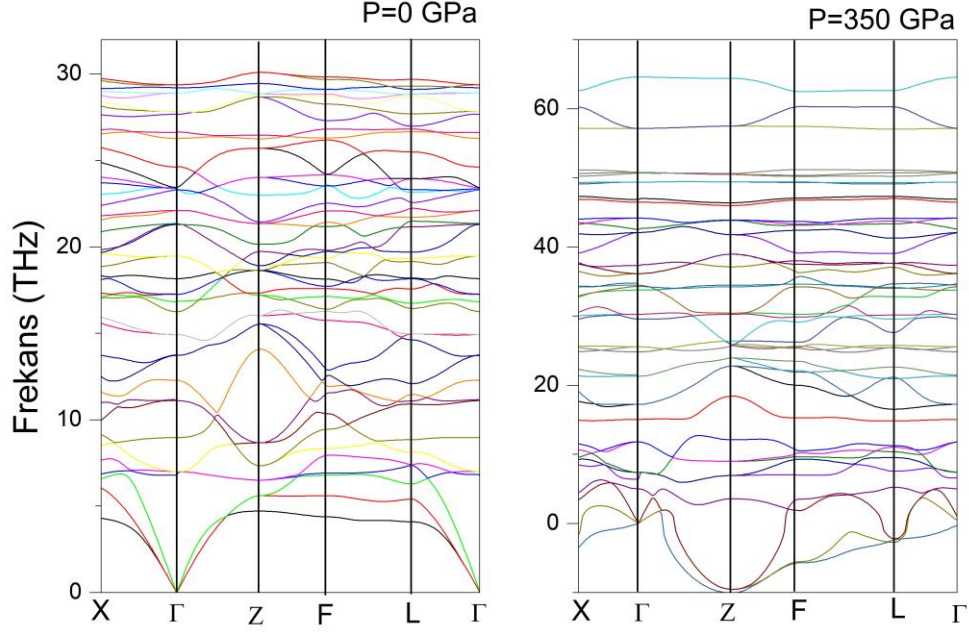
Şekil 4.32. $B_{12}O_2$ bileşiğinin fonon dispersiyon eğrisi ($P=0$ GPa ve $P=350$ GPa)

$B_{12}P_2$ 'nin fonon spektrumundan görüleceği gibi optik ve akustik kipleri ayıran bir frekans boşluğu yoktur ve yüksek frekanslarda (~ 36 THz) optik dallar arasında küçük bant boşlukları vardır. spektrumun optik ve akustik kısımları Brillouin bölgesinin sınırında örtüşür. Reshetniak ve ark. (2017) tarafından DFT hesaplamaları ve Raman spektroskopisi ile $B_{12}P_2$ kristalinin fonon yapısı incelenmiştir. Yaptıkları teorik çalışma sonuçları ile bizim sonuçlar genel bir uyumluluk sergilemektedir ve elde edilen fonon dağılım analizi ile $B_{12}P_2$ yapısı 0 GPa'da dinamik kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.



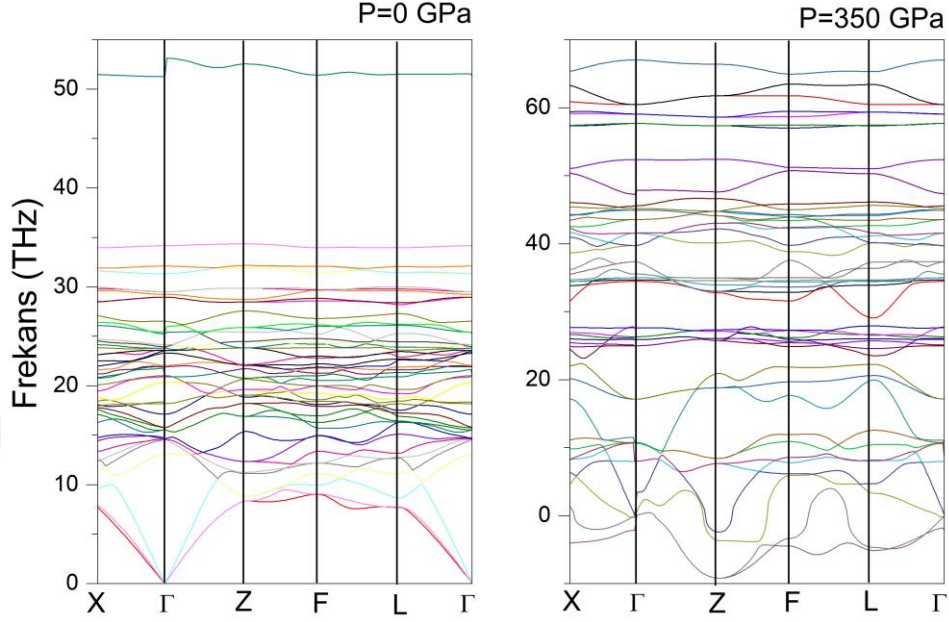
Şekil 4.33. $B_{12}P_2$ bileşiğinin fonon dispersiyon eğrisi ($P=0$ GPa ve $P=350$ GPa)

$B_{12}As_2$ bileşiğinin fonon dağılım eğrileri Şekil 3.34'de gösterilmiştir. Γ noktasında üç akustik kipi, Z noktasının kenarda sırasıyla 5,606 THz ve 4,711 THz frekansları olan bir TA (iki katlı) kip ve bir LA (tek katlı) kipi olarak ayrılır. Fan ve ark. (2011) bu kiplerden TA'yı 4,826 THz, LA ise 5,756 olarak belirlemişlerdir. Bu sonuçlar bizim sonuçlardan bir miktar farklıdır. Şekil 4.34'den görüleceği üzere $P=0$ GPa'da Brillouin bölgesinin tüm yönlerinde fonon kip frekansları pozitifdir, bu da bileşiğin dinamik olarak kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.34. $B_{12}As_2$ bileşiğinin fonon dispersiyon eğrisi ($P=0$ GPa ve $P=350$ GPa)

Fonon dağılım eğrileri, $B_{12}C_3$ bileşiğinin dinamik kararlılığını analiz etmek için incelenmiştir (şekil 4.35). Tüm Brillouin bölgesi boyunca, ortam basıncında (0 GPa) hiçbir yumuşak kip frekans gözlemlenmemiştir. Bu durum da $B_{12}C_3$ bileşiğinin dinamik kararlılığını doğrulamaktadır. Fonon örgü titreşim dalgalarını iki kısma ayıran çok önemli bant boşlukları vardır. Yüksek frekans bir örgü titreşim dalgası ve düşük frekans titreşen diğer kısmı. Titreşim analizi, maksimum fonon titreşim frekansının C–C–C üçlü-atomik zincirinin eksenel gerilme titreşiminden kaynaklanan LO/TO yarılmasından dolayı Γ noktasının solunda 51,256 THz, sağında 53,137 THz'dir. Liu ve ark., yaptıkları çalışmada bu C–C–C zincirinin oluşturduğu titreşim frekansının Γ noktasındaki değerini 51,625 THz (Lui ve ark., 2020) olarak bulmuşlardır.

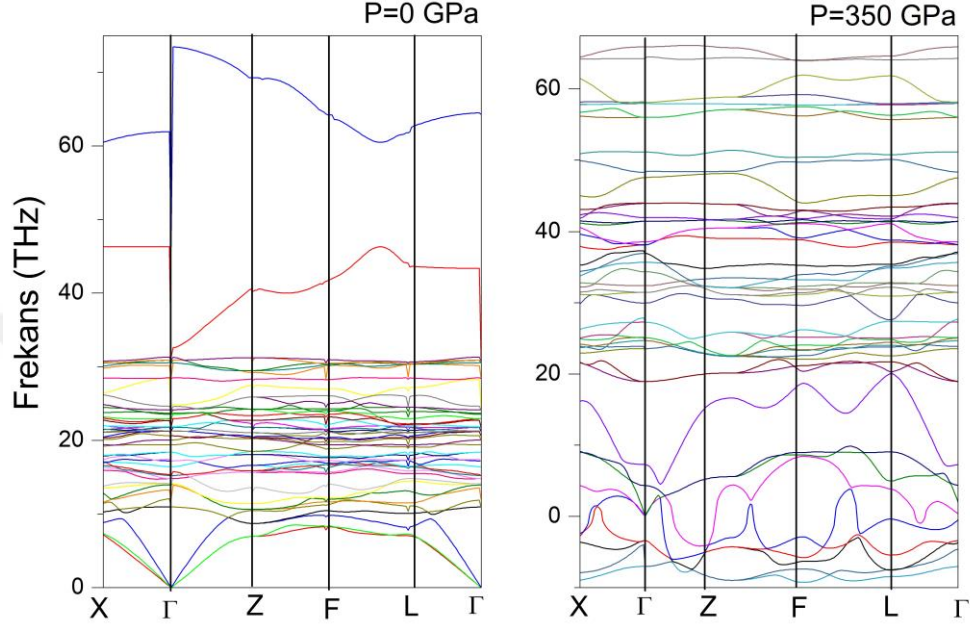


Şekil 4.35. $B_{12}C_3$ bileşiğinin fonon dispersiyon eğrisi ($P=0$ GPa ve $P=350$ GPa)

Wang D. Y., ve ark., (2014), tarafından ab initio hesaplamaları ile yürütülen teorik çalışmalarda B-C sistemine ait mümkün yapıdaki bor karbürlerin (BC_4 , BC ve B_4C) $P=0$ GPa'da fonon dispersiyon eğrileri hesaplanmıştır. Rombohedral yapıdaki B_4C yapısının Brillouin bölgelerinde negatif fonon frekansına raslanmamıştır. Bu da B_4C yapısının dinamik kararlılığa sahip olduğunun bir ifadesidir. Wang D. Y. ve ark. (2014) tarafından yürütülen söz konusu çalışmada ayrıca bor karbür yapılarının 50 GPa'da fonon dispersiyon eğrileri de hesaplanmıştır.

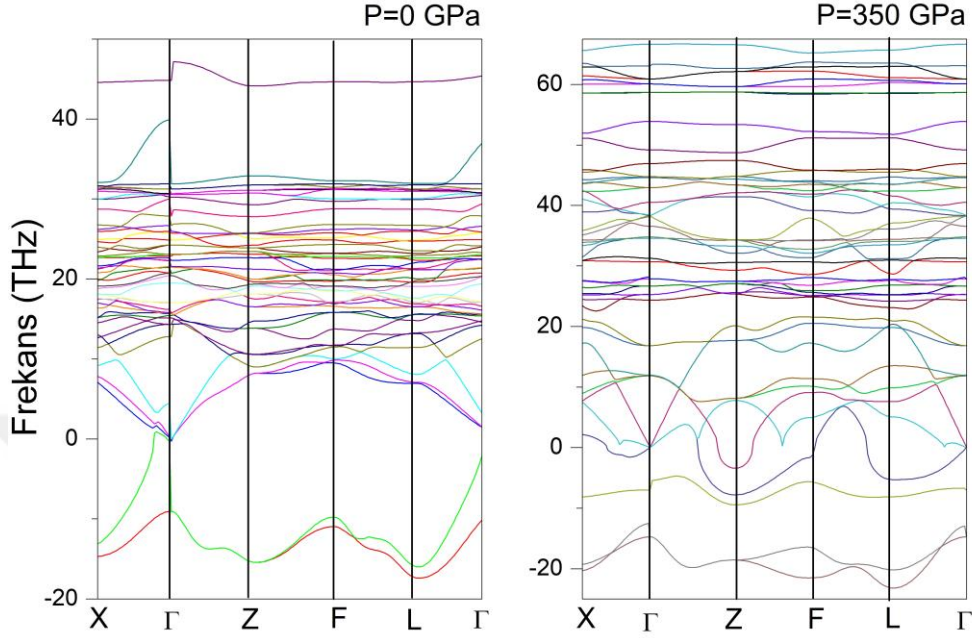
$B_{13}C_2$ 'nin titreşim davranışını anlamak için DFTP yöntemini kullanarak ilgili bileşiğin örgü dinamiğinin titreşim eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.36). Sert bir katı malzeme olan $B_{13}C_2$, sert bağlarını gösteren yüksek fonon enerjisine (73,5 THz'e kadar) sahiptir. Yüksek frekanstaki bu kip A_{2u} kipidir. Bu kipin Γ noktasının değeri 46,312 THz, Γ noktasının sağında ve solunda ise sırasıyla 73,48 THz ve

61,913 THz'dir. Bu farklı değerler Γ noktasındaki LO/TO yarılmalardan dolayıdır.



Şekil 4.36. $B_{13}C_2$ bileşiğinin fonon dispersiyon eğrisi ($P=0$ GPa ve $P=350$ GPa)

$B_{13}N_2$ bileşiğinin fonon dispersiyon eğrisinden (Şekil 4.37) görüldüğü gibi iki optik dal Brillouin bölgesinin her yerinde negatif değerler almaktadır. Bu durum bu bileşiğin dinamik olarak ortam basıncında kararsız olduğunu gösterir. Yüksek frekanslarda ise A_{2u} kipi bulunmaktadır. Bu kipi Γ noktasının değeri 44,827 THz ve Γ noktasının sağında ise 47,173 THz'dir. Ektarawong ve ark., (2017), tarafından yürütülen çalışmada üç farklı bor bileşiği (B_6N , $B_{13}N_2$ ve $B_{38}N_6$) temel ilke yaklaşımı ile termodinamik kararlılığı incelenmiştir. Bu Çalışma kapsamında $B_{12}(NBN)$ ile temsil edilen $B_{13}N_2$ yapısı için negatif fonon frekansları gözlenmiştir. Bu sonuç bizim sonuçlarla uyumludur.



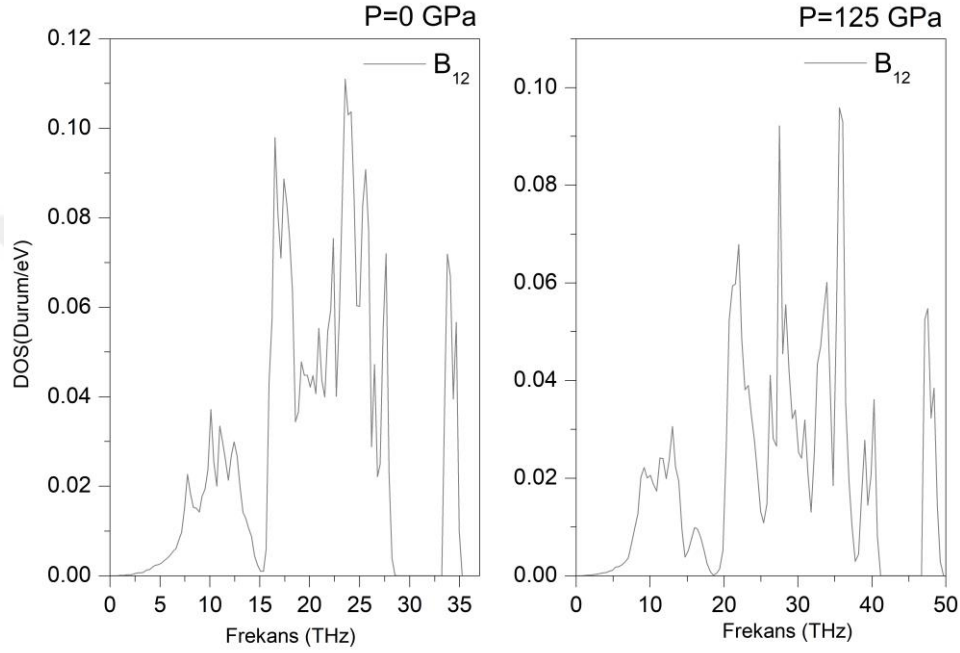
Şekil 4.37. $B_{13}N_2$ bileşiğinin fonon dispersiyon eğrisi ($P=0$ GPa ve $P=350$ GPa)

4.7.2. Fonon Durum Yoğunluğu

B_{12} tabanlı bileşiklerin $P = 0$ GPa'da fonon durum yoğunlukları (DOS) elde edilmiş olup, Şekil 4.38-4.44'de gösterilmiştir. $P = 350$ GPa basınç değerlerinde bileşikler negatif fonon frekansı vermelerinden dolayı fonon DOS'ları hesaplanmamıştır. Bu tez çalışması kapsamında $P=0$ GPa'da B_{12} tabanlı bileşikler için hesaplanan fonon dispersiyon dağılımlarında yüksek frekanslı optik dallar tespit edilmiştir. $P=0$ GPa'da fonon dispersiyon eğrisinden dallar arasında yozlaşmanın gözlemlendiği bölgelerde (Şekil 4.38-4.44) keskin pikler gözlenmektedir.

Şekil 4.38'den görüleceği üzere $\alpha-B_{12}$ bileşiğinin tek tür atomdan oluştuğu için DOS B atomlarından oluşmaktadır. 28-33 THz aralığında optik dallar arasındaki boşluk DOS'dan açıkça görülmektedir. $\alpha-B_{12}$ yapısı için fonon DOS'un $P=0$ GPa'da genliği $0,10 \text{ THz}^{-1}$ mertebesinde, bu değer $P=125$ GPa için daha düşüktür. En yüksek pik değerinin $P=0$ GPa'da yaklaşık 24 THz'de, $P=125$ GPa'da ise yaklaşık 35 THz'de oluştuğu görülmektedir. Ouyang (2012) tarafından $\alpha-B_{12}$,

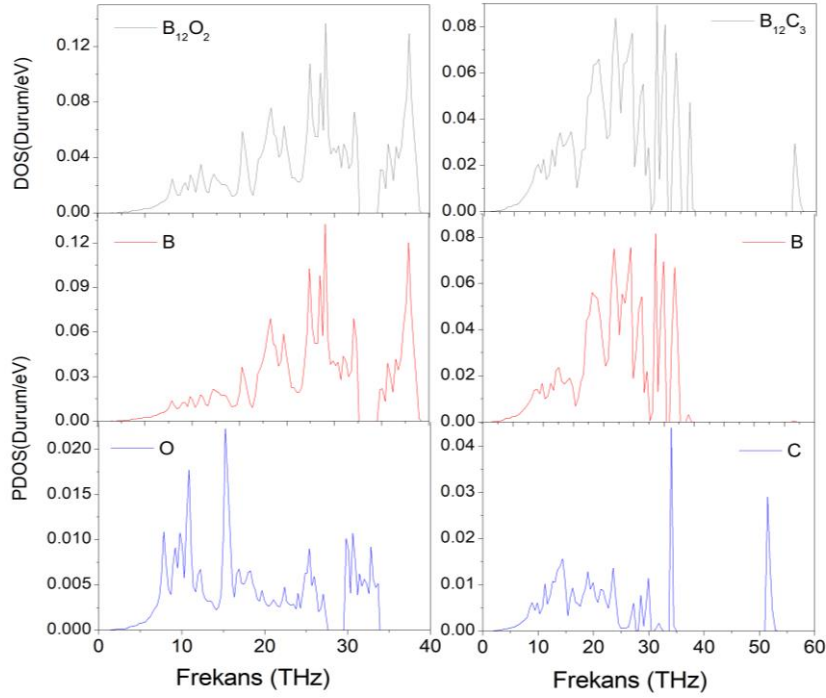
$B_{12}O_2$ ve $B_{12}C_3$ kristallerinin fonon spektralleri ve durum yoğunlukları kapsamında yürütülen çalışmada her üç yapı için DOS göz önüne alındığında yaklaşık 800 cm^{-1} ($23,983\text{ THz}$) bölgesinde en yüksek pik değerinin tespit edildiği bildirilmiştir.



Şekil 4.38. $\alpha-B_{12}$ bileşiğinin fonon durum yoğunluğu ($P=0\text{ GPa}$ ve $P=125\text{ GPa}$)

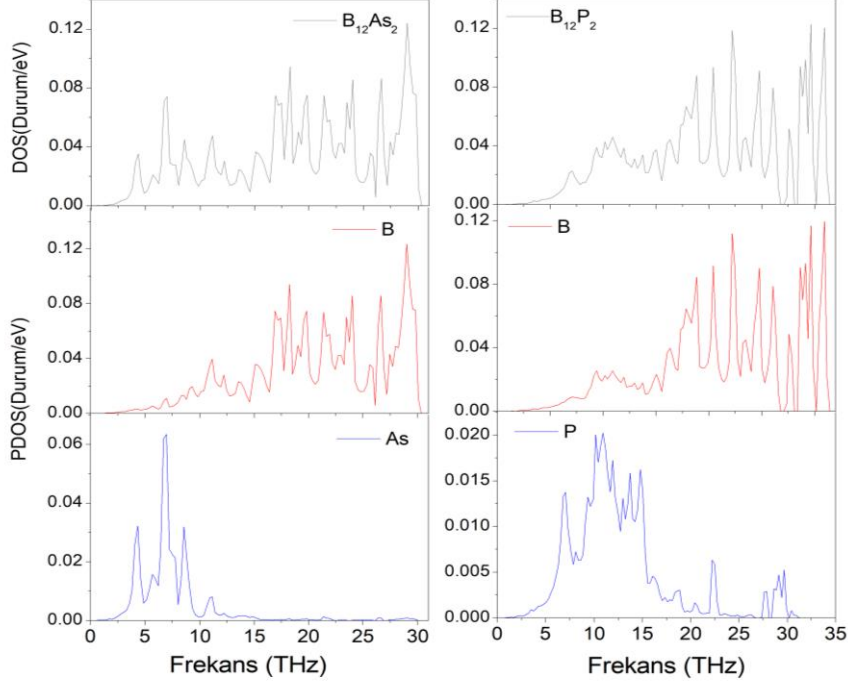
Şekil 4.39'dan görüldüğü üzere 5-35 THz aralığında $B_{12}O_2$ yapısı için DOS'a en büyük katkı B atomlarından, bir miktarda O atomlarından gelmektedir. Yaklaşık 27,5 THz - 29,5 THz bölgesindeki optik dallar arasındaki boşluk, fonon DOS'undan açıkça görülmektedir. $B_{12}O_2$ kristalinin DOS'undan en yüksek pik değerinin yaklaşık 25 THz bölgesinde olduğu gözlenmiştir. Ayrıca düşük frekans aralığında O ve B atomlarının birlikte fonon durum yoğunluğuna katkı sunmaktadırlar. 29-34 THz bölgesinde ise B atomlarının fonon dağılımı baskındır. Wang ve ark., (2011) tarafından GGA yaklaşımı altında temel ilke hesaplamaları ile yürütülen çalışmada $B_{12}O_2$ kristalinde $< 13,49\text{ THz}$ (450 cm^{-1}), $13,490\text{ THz}$

düşük frekans bölgesinde O atomlarının katkısının baskın olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca $300\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ ($8,993\text{ THz}\text{-}13,49\text{ THz}$) bölgesinde O atomlarının baskın olduğu ($>14,989\text{ THz}$, 500 cm^{-1}) frekans bölgesinde ise B atomlarının baskın olduğunu bildirilen deneysel sonuçlarla bizim sonuçlarımız paralellik göstermektedir. B_{12}C_3 bileşiği için $5\text{-}35\text{ THz}$ aralığında DOS'a katkı hem B atomlarından hem de C atomlarından gelmekle birlikte söz konusu frekans bölgesinde B atomlarının katkısı C atomlarına nazaran daha baskındır. $51\text{-}53\text{ THz}$ bölgesinde fonon DOS'a katkı sadece C atomlarından gelmektedir. Fonon dispersiyon dağılımındaki $35\text{-}51\text{ THz}$ aralığında optik dallar arasındaki boşluk fonon DOS'dan açıkça görülmektedir. B_{12}C_3 yapısı için fonon DOS'un genliği yaklaşık $0,08\text{ THz}^{-1}$ mertebesinde olup, yaklaşık 30 THz değerinde gözlenmiştir



Şekil 4.39. B_{12}O_2 ve B_{12}C_3 bileşiklerinin fonon durum yoğunluğu

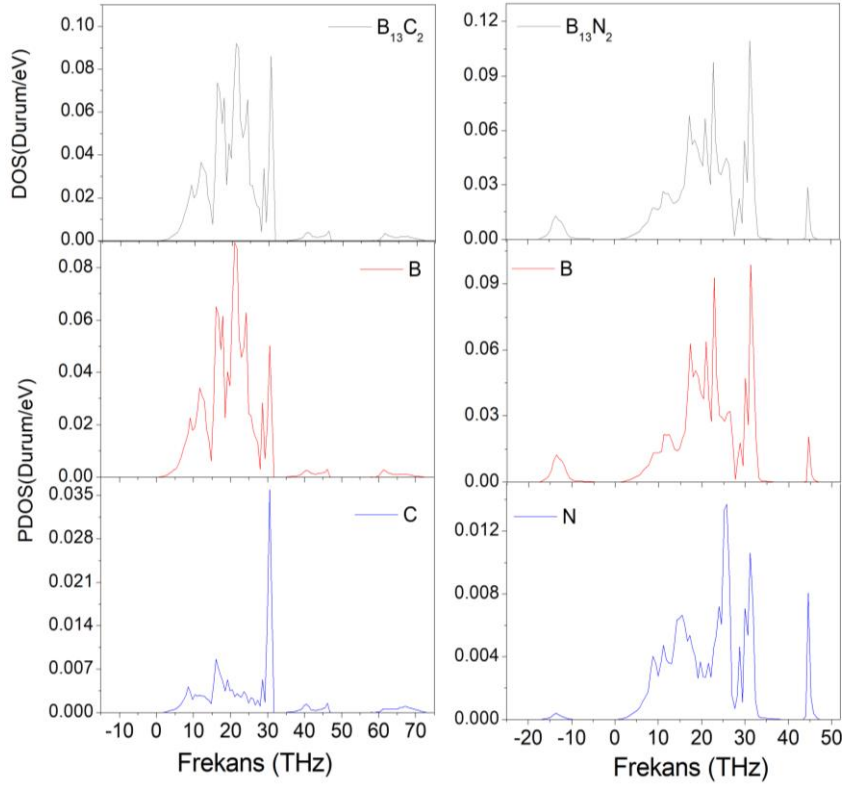
Şekil 4.40'dan görüldüğü üzere $B_{12}As_2$ yapısı için B atomlarının fonon durumu özellikle 10-30 THz aralığında B-B bağları veya B-As bağları tarafından desteklenen titreşiminden dolayı baskındır. Buna karşın As atomlarının fonon durumu 2,5 -10 THz düşük frekans bölgesinde B'ye göre biraz daha baskındır. $B_{12}As_2$ yapısı için fonon DOS'un genliği $0,14 \text{ THz}^{-1}$ mertebesindedir. Yapının DOS'undan en yüksek pik değerinin yaklaşık 30 THz bölgesinde oluştuğu görülmektedir. Optik dallar ve optik dallarla akustik dallar arasında herhangi bir bant aralığı oluşmadığı DOS eğrilerinden görülmektedir. Fan ve ark. (2010) tarafından $B_{12}As_2$ kristalinin fonon durum yoğunluğuna katkısının düşük frekans bölgesinde hem B hem de As atomlarının katkısına karşın $> 11,991 \text{ THz}$ (400 cm^{-1}), $11,991 \text{ THz}$ yüksek frekans bölgesinde daha çok B-B bağının ya da B-As bağının katkısının baskın olduğu tespit edilmişlerdir. Bu sonuçlar bizim sonuçlarla uyumludur. $B_{12}P_2$ bileşiği için 15-30 THz aralığında en büyük katkı B atomlarından gelmektedir. P atomlarının fonon durum yoğunluğuna katkısı ise 5-15 THz frekans aralığındadır ve bir miktar B atomlarında katkı gelmektedir. $B_{12}P_2$ yapısı için fonon DOS'un genliği $0,11 \text{ THz}^{-1}$ mertebesindedir. $B_{12}P_2$ kristalinin DOS'undan görüleceği üzere keskin pikler dallar arasındaki yozlaşmanın şiddetli olduğu bölgeleri işaret eder. Literatürdeki (Slack ve Morgan, 2014 ve Reshetniak ve ark., 2017) sonuçlara göre de $B_{12}P_2$ yapısı için fonon durum yoğunluğuna P atomları düşük frekans aralığında katkı sağlarken, B atomlarının katkısı yüksek frekans bölgesinde baskındır. Bu sonuçlar bizim sonuçlarla uyumludur.



Şekil 4.40. $B_{12}As_2$ ve $B_{12}P_2$ bileşiğinin fonon durum yoğunluğu

Şekil 4.41'den görüldüğü üzere $B_{13}C_2$ bileşiği için 5-31 THz aralığında en büyük katkı B atomlarından ve bir miktar katkıda C atomlarından gelmektedir. C atomları, PDOS'undan görüleceği üzere 30 THz aralığında en büyük pik değerine sahiptir. $B_{13}C_2$ yapısı için fonon DOS'un genliği yaklaşık $0,09 \text{ THz}^{-1}$ mertebesinde. Fonon DOS eğrisinden görüleceği gibi 47,5-60 THz arasında optik dallar arasında büyük bir bant aralığı oluşmaktadır. Ouyang (2012), tarafından yürütülen çalışmada $\alpha-B_{12}$, $B_{12}O_2$, $B_{12}C_3$ kristallerinin fonon spektralleri ve fonon durum yoğunlukları hesaplanmıştır. Fonon durum yoğunluklarının her bir kristal için farklılık arz ettiği ve düşük frekans bölgesinde $< 14,989 \text{ THz}$ (500 cm^{-1}) $B_{12}C_3$ 'ün söz konusu diğer iki bileşikten daha fazla fonon kipinin olduğunu bildirilmiştir. $\alpha-B_{12}$, $B_{12}O_2$, $B_{12}C_3$ bileşiklerinin maksimum pikleri yaklaşık sırasıyla 23,5, 24,1 ve 21,1 THz olarak belirledik. Ouyang çalışmasında ise bu

üç bileşiğin tümü, 23,98 THz (800 cm^{-1}) civarında DOS'ta en büyük pikleri elde edilmiştir. Bu değerler, ikozahedral birim içindeki atomların titreşim kiplerine bağlanabilir (Ouyang, 2012). $B_{13}N_2$ bileşiğinin DOS ve PDOS'larından görüldüğü üzere negatif frekans bölgesinde B ve N atomlarının titreşim yapmaktadırlar. 5-50 THz aralığında B ve N atomları ortak titreşim yapmaktadır, fakat en büyük katkı B atomlarından gelmektedir. N atomları, PDOS'undan görüleceği üzere yaklaşık 25 THz dğerinde en büyük pik değerine sahiptir. $B_{13}N_2$ yapısı için fonon DOS'un genliği yaklaşık $0,09\text{ THz}^{-1}$ mertebesindedir. 35-42 THz aralığında optik kallar aranda bant boşluğu oluşmaktadır.



Şekil 4.41. $B_{13}C_2$ ve $B_{13}N_2$ Bileşiklerinin fonon durum yoğunluğu

4.8. B₁₂ Tabanlı Bileşiklerin Termodinamik Özellikleri

Malzemelerin termodinamik özelliklerin çalışılması, fonon durum yoğunluklarının hesaplanmasından geçer. Fonon DOS'larından termodinamik fonksiyonlar; Holmholtz serbest enerji $F(V,T)$, Gibbs serbest enerjisi $G(P,T)$ ve Entalpi $H(P,T)$ türetilir. B₁₂ tabanlı bileşiklerin termodinamik özellikleri, sabit hacimde harmonik yaklaşımı altında PHONON yazılım programı kullanılarak elde edilmiştir. P=0 GPa'da bütün bileşikler için 0-1000 K sıcaklık aralığında iç enerji, serbest enerji, ısı kapasitesi ve entropi hesaplanmıştır. Söz konusu hesaplamalar α -B₁₂ için P=125 GPa'da da hesaplanmıştır. B₁₃N₂ için hem P=0 GPa'da hem de P=350 GPa'da, diğer bileşikler için ise P=350 GPa'da fonon hesaplamalarında yumuşak kiplerin olmasından dolayı yapılarda kararsızlıklar gözlenmiştir. Bu nedenle spesifik basınçlarda sadece α -B₁₂ için 125 GPa'da termodinamik özellikler hesaplanmıştır. B₁₂ tabanlı bileşiklerin, birim hücre başına farklı sayıda atoma sahip olduğundan, termodinamik fonksiyon sonuçları birim hücre başına ifade edildiğinden, doğrudan birbirleriyle bir karşılaştırma yapmak zor olacaktır.

Şekil 4.42 - 4.48'de B₁₂ tabanlı bileşikler için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak sabit hacimde entropi (S), ısı kapasitesi (C), serbest enerji (G) ve iç enerji (U) gösterilmektedir. Bu bileşiklerin hesaplanan termodinamik fonksiyonları birbirine çok benzer. Şekil 4.42 - 4.48'de bileşiklerin entropisinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişimi gösterilmektedir. Bileşiklerin entropisinin sıcaklıkla değişimi benzer davranış sergilemektedir. Bileşiklerin entropisi düşük sıcaklıkta yavaş artarken, yaklaşık 200 K'den sonra sıcaklık artışıyla daha hızlı bir entropi artışı göstermektedirler.

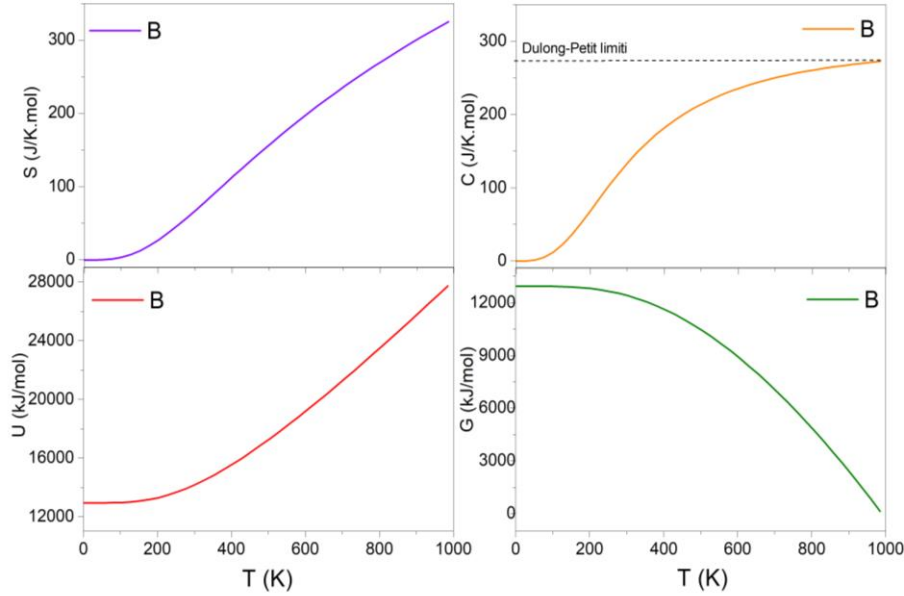
B₁₂ tabanlı bileşiklerin ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi birbirlerine çok benzemektedir. B₁₂ tabanlı bileşiklerinin sıcaklığına bağlı olarak, ısı kapasitesi Şekil 4.42 - 4.48'de gösterilmektedir. Sabit hacimdeki ısı kapasitesi, düşük sıcaklıklarda B₁₂ tabanlı bileşikleri için akustik kiplerden kaynaklanan karakteristik $\sim T^3$ (Debye modeli) formunu sergiler. Yüksek sıcaklıklarda, ısı kapasitesi bu bileşikler için klasik Dulong-Petit limitine ($C \sim 3nN_A k_B$) doğru eğilim gösterir.

Burada n , birim hücredeki atom sayısı, N_A , Avogadro sayısı ve k_B Boltzmann sabitidir. Grafiklerden görüleceği gibi B_{12} tabanlı bileşiklerin Dulong-Petit limiti: ~ 273 J/Kmol (α - B_{12}), ~ 253 J/Kmol (α - B_{12} :125 GPa), ~ 323 J/Kmol ($B_{12}As_2$), ~ 337 J/Kmol ($B_{12}C_3$) ve ~ 314 J/Kmol ($B_{12}O_2$), ~ 320 J/Kmol ($B_{12}P_2$) ve ~ 339 J/Kmol ($B_{13}C_2$)’dur. Bileşiklerin oda sıcaklığında hesaplanan ısı kapasitesi değerleri 135,19 J/Kmol (α - B_{12}), 89,82 J/Kmol (α - B_{12} :125 GPa), 179,08 J/Kmol ($B_{12}As_2$), 161,61 J/Kmol ($B_{12}C_3$) ve 148,42 J/Kmol ($B_{12}O_2$), 167,06 J/Kmol ($B_{12}P_2$) ve 173,72 J/Kmol ($B_{13}C_2$)’dır. B_{12} bileşiklerinin birim hücre başına ısı kapasitesi en yüksek $B_{12}As_2$ ve en düşük ise α - B_{12} bileşiğine aittir. α - B_{12} bileşiğinin ısı kapasitesi $P=125$ GPa basınçta azalmıştır. α - B_{12} kristali için ısı kapasitesine katkı yine yapının tek tür atomlardan oluşmasından dolayı tüm katkılar B atomlarından gelmektedir. Diğer kristaller için ısı kapasitesine yine en büyük katkı B atomlarından gelmektedir. Artan sıcaklıkla birlikte ısı kapasitenin de arttığı durum, tüm kristaller için geçerlidir. Fan ve ark. ABINIT kodu kullanarak $B_{12}As_2$ bileşiğinin ısı kapasitesi ve entropisinin sıcaklıkla değişimini hesaplamışlardır (Fan ve ark., 2011). Bizim sonuçlarımız Fan ve ark. sonuçlarıyla oldukça uyumludur.

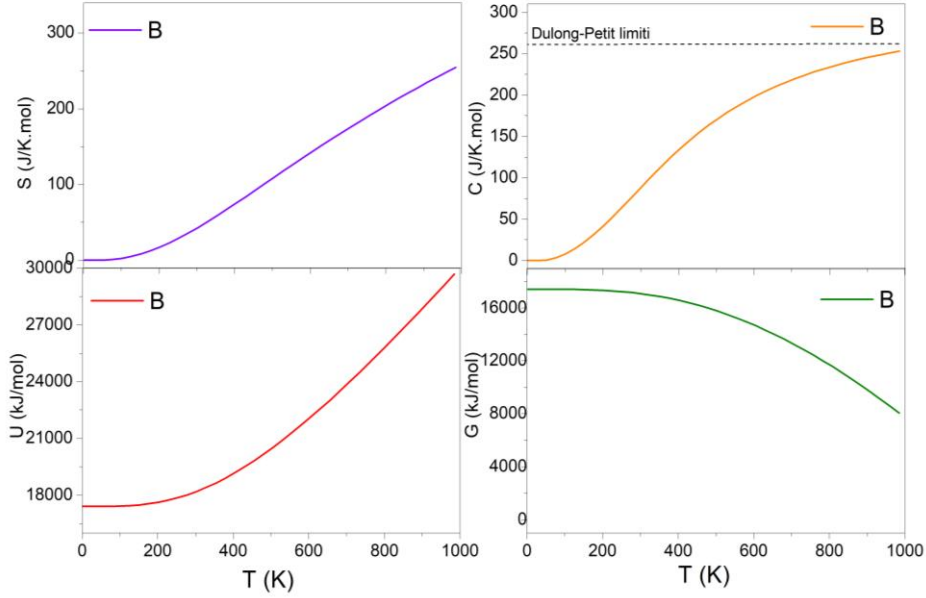
B_{12} tabanlı bileşiklerin ilgili şekillerden görüleceği üzere, bileşiklerin toplam iç enerjisi yaklaşık 200 K’dan sonra artan sıcaklıkla birlikte lineer bir artış göstermektedir. α - B_{12} bileşiği için iç enerjiye katkı, kristal tek tür atomdan oluştuğu için B atomlarının katkısı olarak nitelendirilir. Diğer kristallerin sıcaklığa bağlı iç enerji grafikleri incelendiğinde 0-1000 K aralığında en büyük katkının B atomlarından geldiği açıkça görülmektedir. Yaklaşık 0 K deki bileşiklerin iç enerjisi 12941,01 kJ/mol (α - B_{12}), 17409,23 kJ/mol (α - B_{12} :125 GPa), 13662,30 kJ/mol ($B_{12}As_2$), 16990,21 kJ/mol ($B_{12}C_3$) ve 15867,26 kJ/mol ($B_{12}O_2$), 14509,11 kJ/mol ($B_{12}P_2$) ve 16452,56 kJ/mol ($B_{13}C_2$)’dır. B_{12} bileşiklerinin birim hücre başına düşen iç enerji en yüksek $B_{12}C_3$ ve en düşük ise α - B_{12} bileşiğine aittir. α - B_{12} bileşiğinin iç enerjisi basınçla artmaktadır. Ouyang (2012) tarafından temel ilke hesaplamaları ile yürütülen çalışmada α - B_{12} kristalinin, yüksek sıcaklık ve basınçta daha yüksek $G(P,T)$ ’ye sahip olduğu bildirilmiştir. $B_{12}C_3$ kristali atom başına

nispeten daha düşük $G(P,T)$ 'ye sahiptir, ardından $B_{12}O_2$ takip eder, bu iki kristalin yüksek basınçlarda ve yüksek sıcaklıklarda daha yüksek kararlılığa sahip olması gerektiğini gösterir (Ouyang, 2012). Masago ve ark., benzer kompozisyondaki α - B_{12} ve β - B_{105} kristallerinin termodinamik kararlılığını incelemiştir. α - B_{12} kristalinin, β - B_{105} kristalinden daha kararlı olduğu ile birlikte bu durumun ek atomlar ya da atom zincirleri ile ilişkili olabileceği savunulmuştur. Shang ve ark., tarafından da $T=1388$ K altında α - B_{12} kristalinin, β - B_{105} kristalinden daha kararlı olduğu bildirilmiştir.

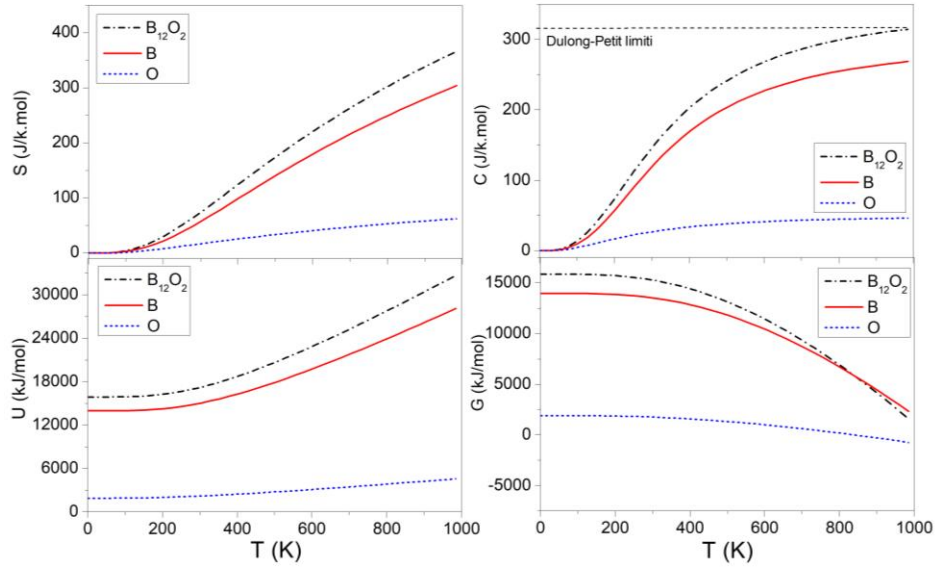
Bileşiklerin serbest enerjileri, iç enerjilerinin aksine sıcaklık arttıkça serbest enerjisinin azaldığı görülmektedir. Yaklaşık 0 K de bileşiklerin serbest enerjileri iç enerjilerine eşittir. Bileşiklerin entropisi ve serbest enerjileri 0 K de sıfır değer almaktadırlar ve termodinamiğin üçüncü yasası ile tam bir uyum içindedirler.



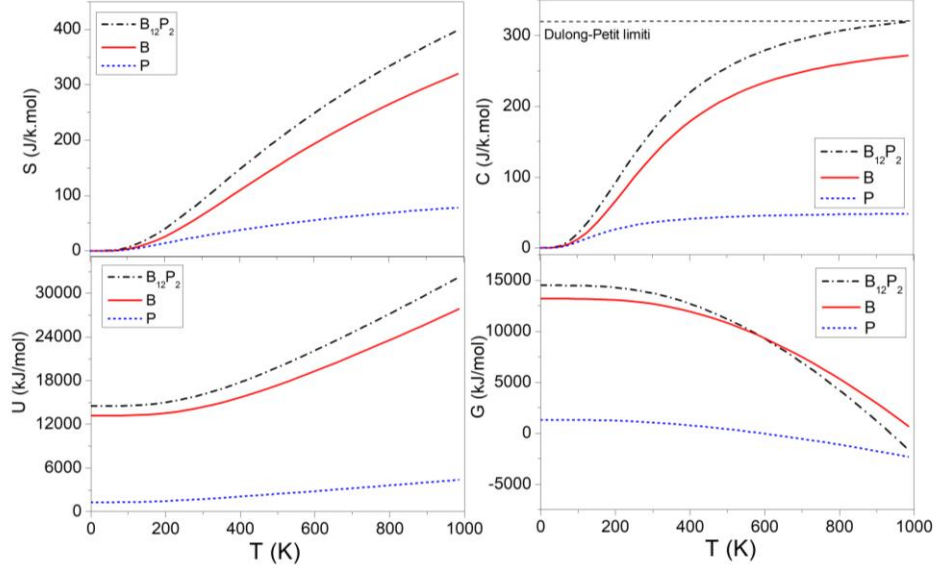
Şekil 4.42. α - B_{12} bileşiğinin entropi, ısı kapasitesi, serbest enerji ve iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi ($P=0$ GPa)



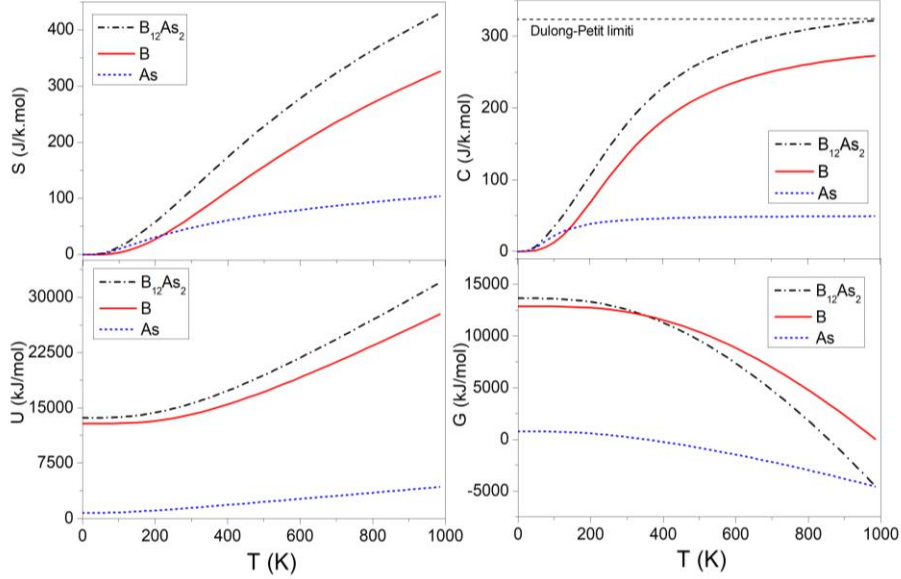
Şekil 4.43. α -B₁₂ bileşiğinin entropi, ısı kapasitesi, serbest enerji ve iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi (P=125 GPa)



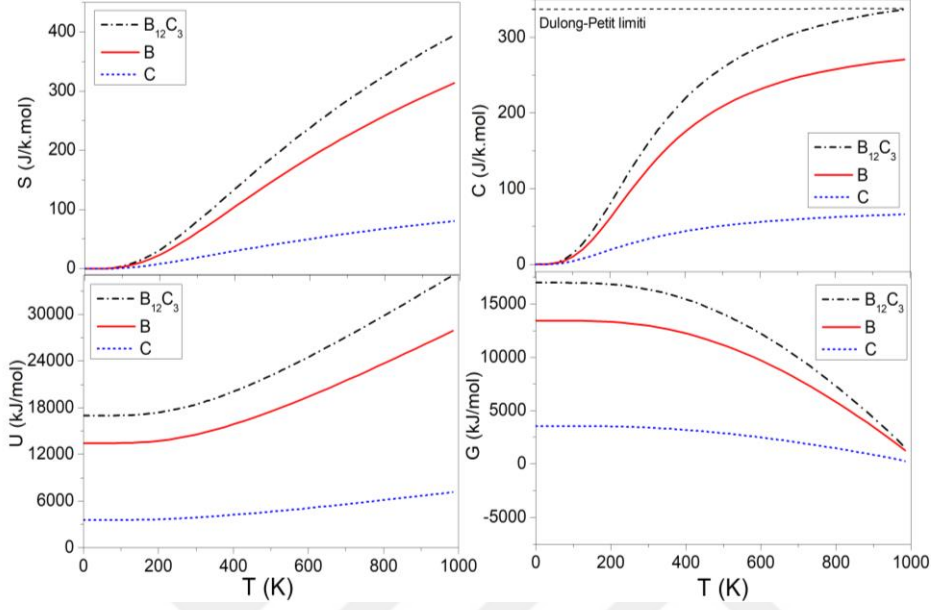
Şekil 4.44. B₁₂O₂ bileşiğinin entropi, ısı kapasitesi, serbest enerji ve iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi



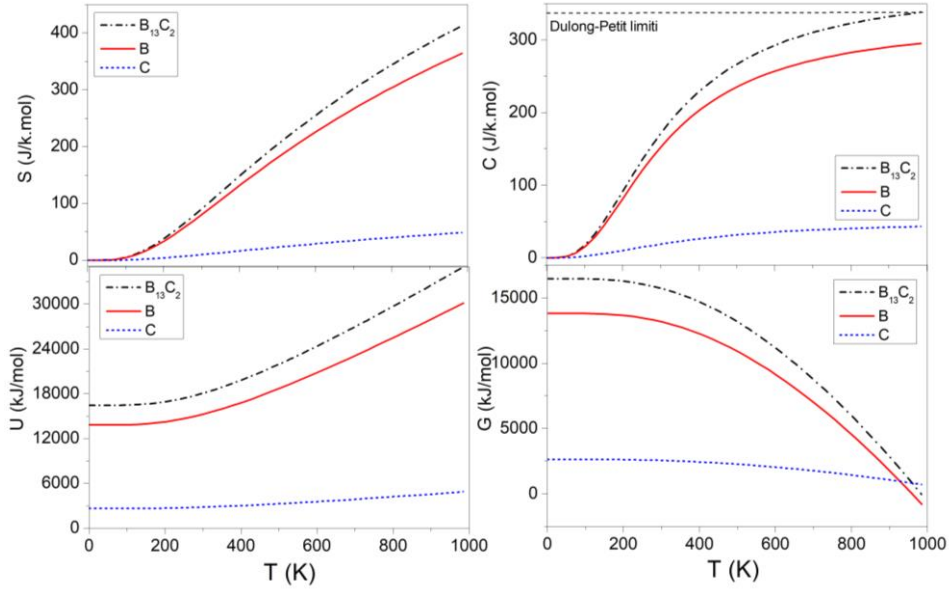
Şekil 4.45. $B_{12}P_2$ bileşiğinin entropi, ısı kapasitesi, serbest enerji ve iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.46. $B_{12}As_2$ bileşiğinin entropi, ısı kapasitesi, serbest enerji ve iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.47. $B_{12}C_3$ bileşiğinin entropi, ısı kapasitesi, serbest enerji ve iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.48. $B_{13}C_2$ bileşiğinin entropi, ısı kapasitesi, serbest enerji ve iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi

Ektarawong A., ve ark. (2017), temel ilke hesaplamaları ile B_6N , $B_{13}N_2$ ve $B_{38}N_6$ olmak üzere üç farklı kompozisyonun termodinamik kararlılığını incelemiştir. Söz konusu çalışmada sadece $B_{38}N_6$ kristalinin $P=0$ GPa ile $P=7,5$ GPa arasında termodinamik kararlılığa (sıcaklığa bağlı) sahip olduğu gözlenmiş ve literatürdeki deneysel çalışmalar ile iyi bir uyumluluk sergilediği bildirilmiştir Ektarawong ve ark. (2017), B-As-P sistemleri için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak termodinamik kararlılığını temel ilke hesaplamaları ile çalışmışlardır. B-As sisteminde sadece ikosahedral $B_{12}As_2$ kristalinin kararlı olduğu, B-P sisteminde ise hem zinc-blend hem de ikosahedral $B_{12}P_2$ kristalinin kararlı olduğu rapor edilmiştir (Ektarawong A. ve ark., 2017).

4.9. B_{12} Tabanlı Bileşiklerin Optik Özellikleri

4.9.1. Kompleks Dielektrik Fonksiyonu

Rombohedral yapıdaki B_{12} tabanlı kristallerin kompleks dielektrik fonksiyonlarının gerçel (ϵ_1) ve sanal (ϵ_2) kısımları kristal eksenler boyunca hesaplanmıştır. Rombohedral yapıdaki kristaller için dielektrik fonksiyonunun $xx=yy$ ve zz olmak üzere 2 bağımsız değişkeni vardır. ϵ_1 ve ϵ_2 fonksiyonları kullanılarak, bileşiklerin kırılma indisi $n(\omega)$, soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$, sönüm katsayısı $k(\omega)$, optik iletkenlik $\sigma(\omega)$, yansıtma katsayısı $R(\omega)$, enerji kayıp fonksiyonu $L(\omega)$ gibi optik özellikler BSE, IPA ve mBSE olmak üzere üç farklı yöntemle hesaplanmıştır.

mBSE yöntemi BSE'den farklı olarak yasak bant aralığı için kayma uygulanmıştır [$\Delta E_g = E_g(GW) - E_g(PE)$]. Uygulanan kaymada bileşiklerin elektronik bant hesaplamalarında elde edilen en küçük direk bant aralıkları baz alınmıştır. Çizelge 4.45'de uygulanan kayma miktarları verilmiştir.

Çizelge 4.45. mBSE yönteminde yasak enerji aralığına uygulanan kaymalar

Bileşik	Kayma Miktarı, ΔE_g (eV)
α -B ₁₂	0,440 ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)
B ₁₂ O ₂	1,095 ($Z \rightarrow Z$)
B ₁₂ P ₂	0,894 ($A \rightarrow A$)
B ₁₂ As ₂	0,949 ($Z \rightarrow Z$)
B ₁₂ C ₃	1,190 ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)
B ₁₃ C ₂	Metalik davranış
B ₁₃ N ₂	Metalik davranış

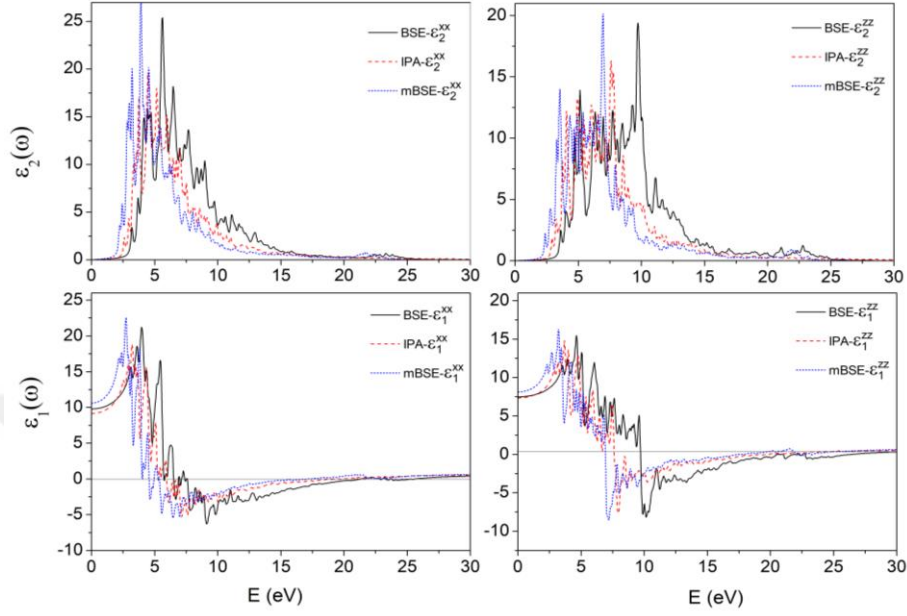
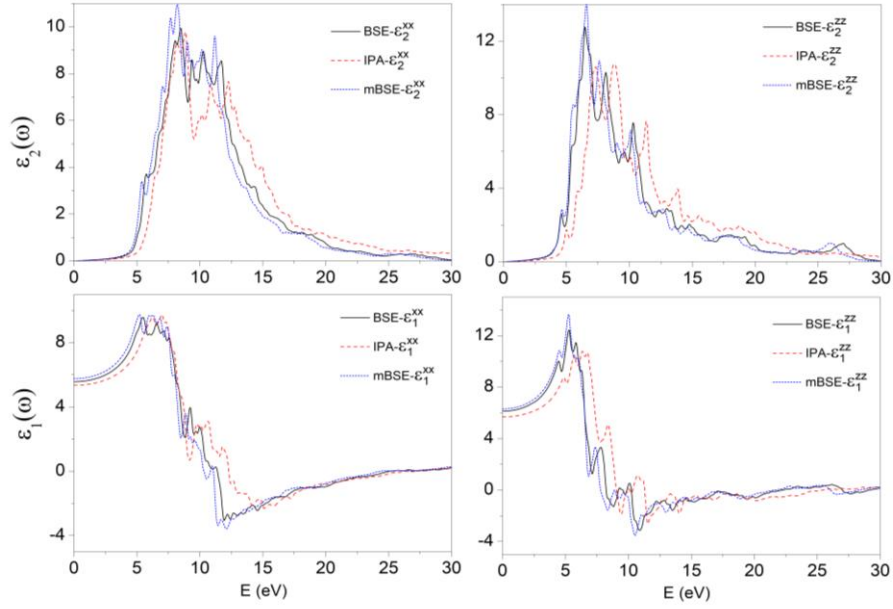
Malzemenin elektromanyetik dalgalara verdiği tepki olarak ifade edilen dielektrik fonksiyonu P=0 GPa’da IPA, BSE ve mBSE’de incelenen B₁₂ tabanlı kristaller için Şekil 4.49 - 4.55’de verilmiştir.

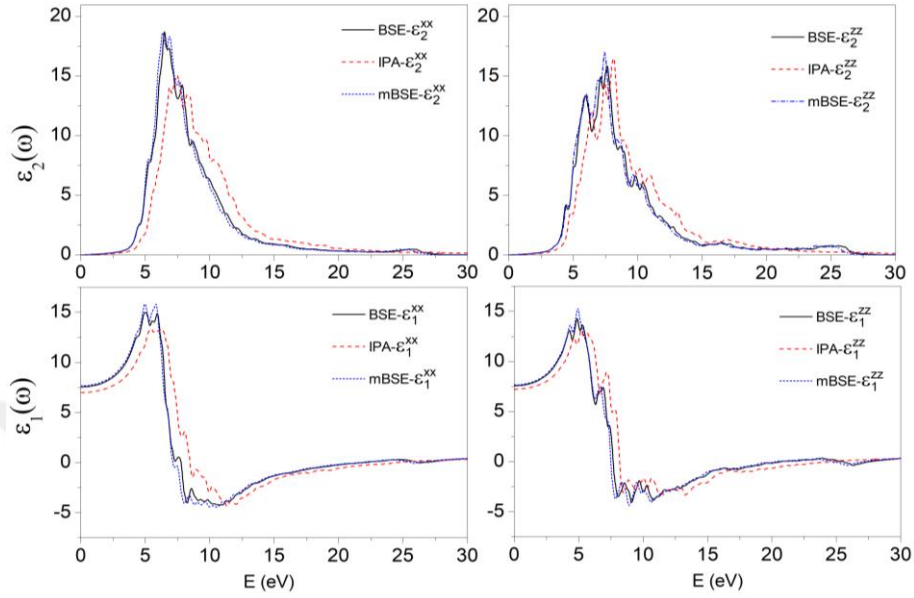
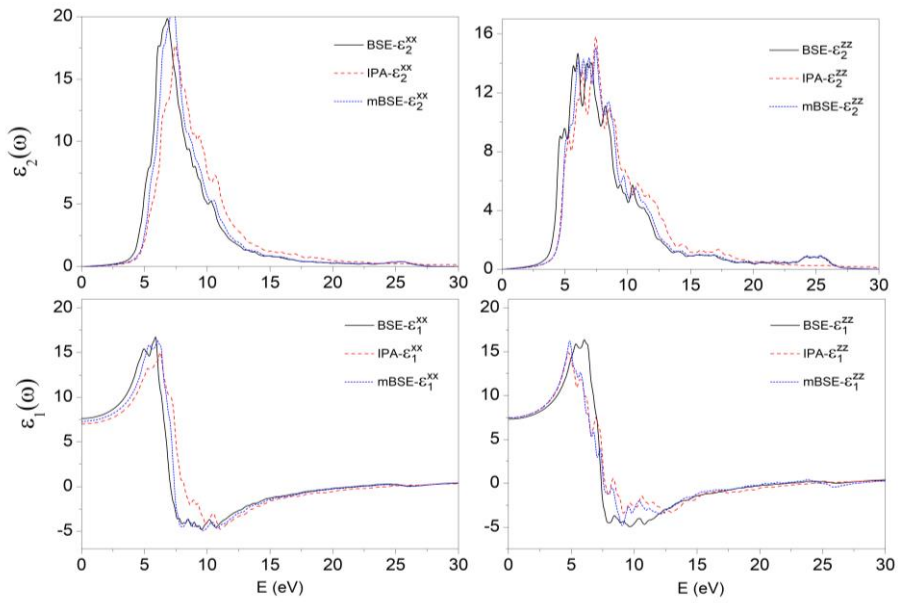
İncelenen bileşikler özelinde dielektrik fonksiyon dağılımları IPA, BSE ve mBSE olmak üzere üç farklı yaklaşım için de benzer/farklı karakterizasyon sergilemektedir. Frekansa bağlı dielektrik tensörün sanal kısmı, bir malzemenin absorpsiyon spektrumunu temsil eder. Aynı zamanda, dielektrik fonksiyonun sanal kısmı bileşiklerin enerji bant yapısı ile ilişkilidir. Diğer bir ifade ile DOS, sanal dielektrik sabitiyle ilişkili bir fonksiyondur. $\epsilon_2(\omega)$ ’nin eğrisinde görülen baskın pikler, DOS eğrisindeki durum yoğunluğunun yüksek olduğu enerji değerlerini göstermektedir. Bileşiklerin $\epsilon_2(\omega)$ grafiklerinden görüldüğü üzere 0,0 ile yaklaşık 1,8 eV enerji aralığında (α -B₁₂), 0-2,5 eV (B₁₂As₂), 0-1 eV (B₁₂C₃), 0-2 eV (B₁₂O₂) ve 0-2,5 eV (B₁₂P₂) şeffaftır. Wang L. (2013) tarafından hesaplanan α -rombohedral B₁₂ $\epsilon_2(\omega)$ ’nin soğurma eşik değeri 2,93 eV, Terauchi M. ve ark. (1997) tarafından deneysel verilerden elde edilen 2,4 eV’den oldukça yüksektir. Araştırmacıların yorumlarına göre Terauchi M. ve ark. (1997) tarafından yürütülen çalışma EELS üzerine α -rombohedral B₁₂ için tek deneysel rapordur. Wang L. (2013) tarafından $\epsilon_2(\omega)$ ‘nin hesaplanan ilk baskın pik noktası 4,56 eV iken deneysel veriye göre bu değer 3,72 eV’dir. Bakalova S. ve ark., tarafından B₁₂As₂ yapısının optik tepki

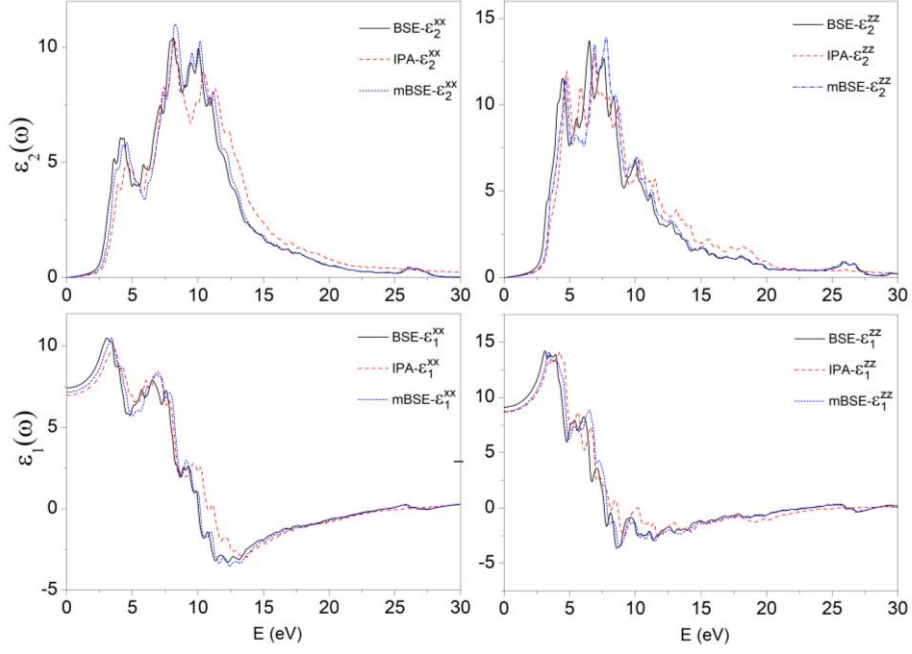
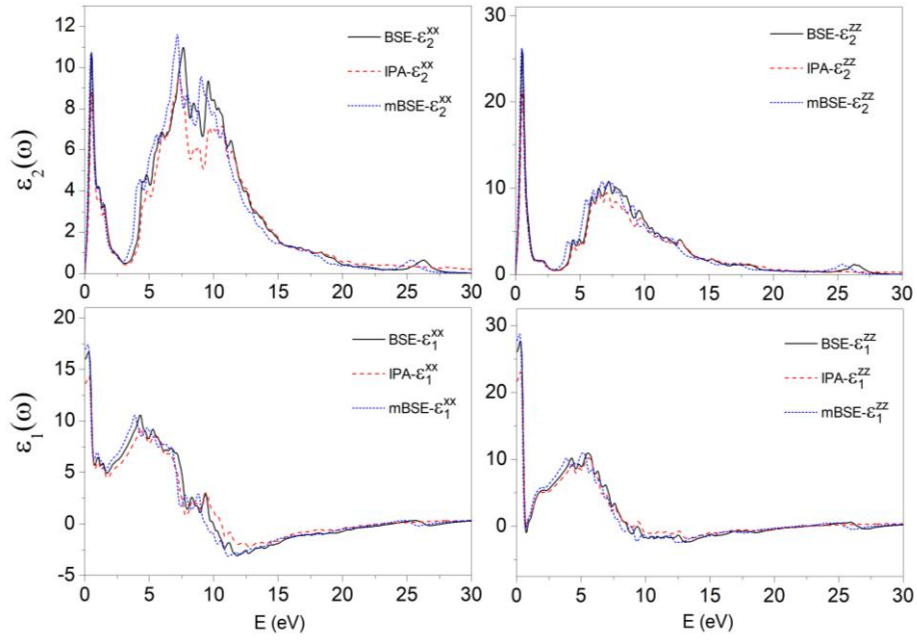
fonksiyonu spektroskopik elipsometri ve temel ilke metodu ile hem deneysel hem de teorik olarak çalışılmıştır. 1,24 eV ile 9,8 eV arasındaki spektral bölgede $B_{12}As_2$ 'nin dielektrik tepki fonksiyonu üzerine çalışma yürütülmüştür (Bakalova S., ve ark., 2010). Bu sonuçlar bizim sonuçlarla uyumludur. Bileşiklerde 1,8-10 eV (α - B_{12}), 2-15 eV ($B_{12}O_2$), 2,5-20 eV ($B_{12}P_2$), 2-12 eV ($B_{12}As_2$) ve 1-12 eV ($B_{12}C_3$) arasındaki pikler E_F 'nin altındaki valans bandından E_F 'nin üzerindeki iletim bandına olan bantlar arası optik geçişlere karşılık gelmektedir. $B_{13}C_2$ ve $B_{13}N_2$ bileşikleri ise metalik davranış sergilemekte olup, 0-2,5 eV ve 2,5-15'e E_F 'nin altındaki bandlardan E_F 'nin üstündeki bantlara optik geçişler olmaktadır.

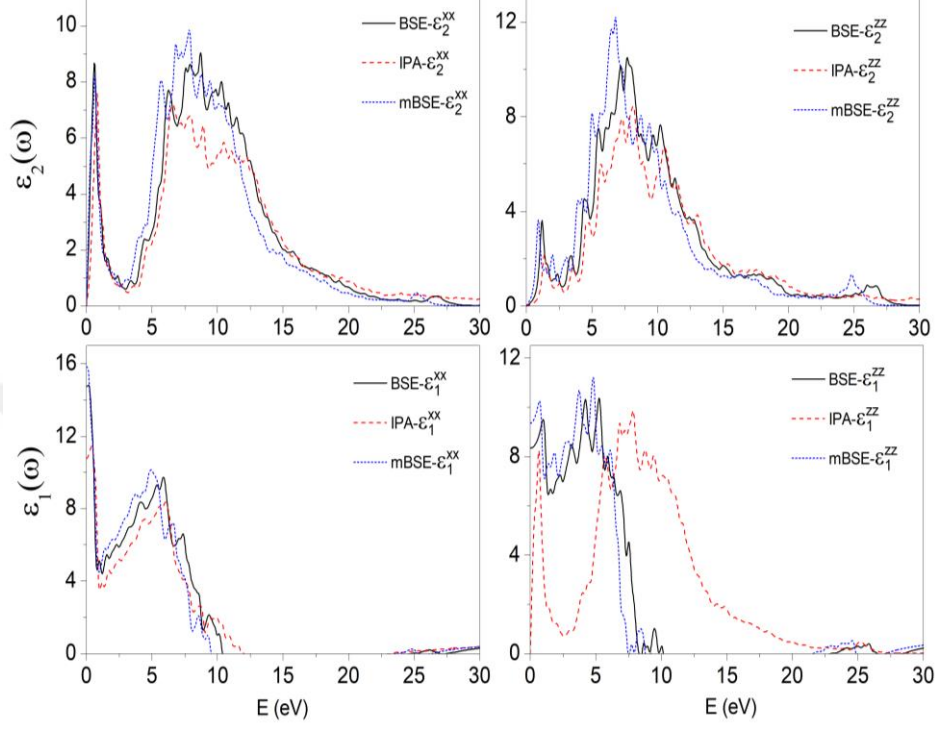
Wang L., tarafından α -rombohedral B_{12} , $B_{12}O_2$ ve $B_{12}C_3$ kristallerinin atomik orbitallerin (OLCAO) metodu ab initio ortagonalleştirilmiş lineer kombinasyonu kullanılarak elektronik ve optik özellikleri incelenmiştir. Her üç krital için de valans ve iletim bölgesindeki kompleks pik yapılarını yansıtan, 8 eV değerinde çoklu keskin soğurma pikleri gözlenmiştir. İncelenen her üç kristal için $\epsilon_2(\omega)$ 'de birçok pik yapısı gözlenmiştir. Bununla birlikte bu üç kristaldeki ana soğurma pik bölgelerinin ağırlık merkezleri 6,6 eV ile 7,1 eV aralığında yer almaktadır. Söz konusu elde edilen sonuçların Li D., ve ark. (1992), Li D., ve Ching W. (1995), Li D., ve Ching W. Y. (1996) tarafından elde edilen sonuçlar ile oldukça yakın olduğu da bu kapsamda belirtilmiştir (Wang L., 2013).

Bileşikler, $\epsilon_1(\omega) > 0$ durumunda dielektrik ve $\epsilon_1(\omega) < 0$ ise metalik davranış gösterir. $\epsilon_1(\omega) = 0$ olduğu noktalarda yansımaların azaldığı noktalardır. Ayrıca, $\epsilon_1(0)$, statik dielektrik sabitinin elektronik kısmının sıfır frekanstaki limit değeri olan bir büyüklüktür. $\epsilon_1(0)$, örgü dinamik titreşim frekansının üstündeki bir frekansta kırılma indisi ölçümleriyle ilişkilidir. Düşük enerji limitine karşılık gelen hesaplanmış dielektrik sabitleri $\epsilon_1(0)$ Çizelge 4.45'de listelenmiştir ve Li -Ching ve Wang (2013) teorik sonuçlarıyla kıyaslanmıştır. Wang (2013) sonuçlarında dielektrik bileşenlerinin ortalaması alınmıştır. Bizim sonuçlar Li-Ching'in sonuçlarından bir miktar büyüktür. $B_{12}As_2$ için statik dielektrik değeri Bakalova ve ark (2010) sonuçlarıyla uyumludur.

Şekil 4.49. α -B₁₂ bileşiğinin kompleks dielektrik fonksiyonlarıŞekil 4.50. B₁₂O₂ bileşiğinin kompleks dielektrik fonksiyonları

Şekil 4.51. $B_{12}P_2$ bileşiğinin kompleks dielektrik fonksiyonlarıŞekil 4.52. $B_{12}As_2$ bileşiğinin kompleks dielektrik fonksiyonları

Şekil 4.53. $B_{12}C_3$ bileşiğinin kompleks dielektrik fonksiyonlarıŞekil 4.54. $B_{13}C_2$ bileşiğinin kompleks dielektrik fonksiyonları

Şekil 4.55. B₁₃N₂ bileşiğinin kompleks dielektrik fonksiyonları

Çizelge 4.46’da dielektrik fonksiyonunun IPA, BSE ve mBSE’de gerçel kısımlarının (ϵ_1) bağımsız değişkenleri için $\omega \rightarrow 0$ limit durumunda $\epsilon(0)$ statik değerleri verilmiştir.

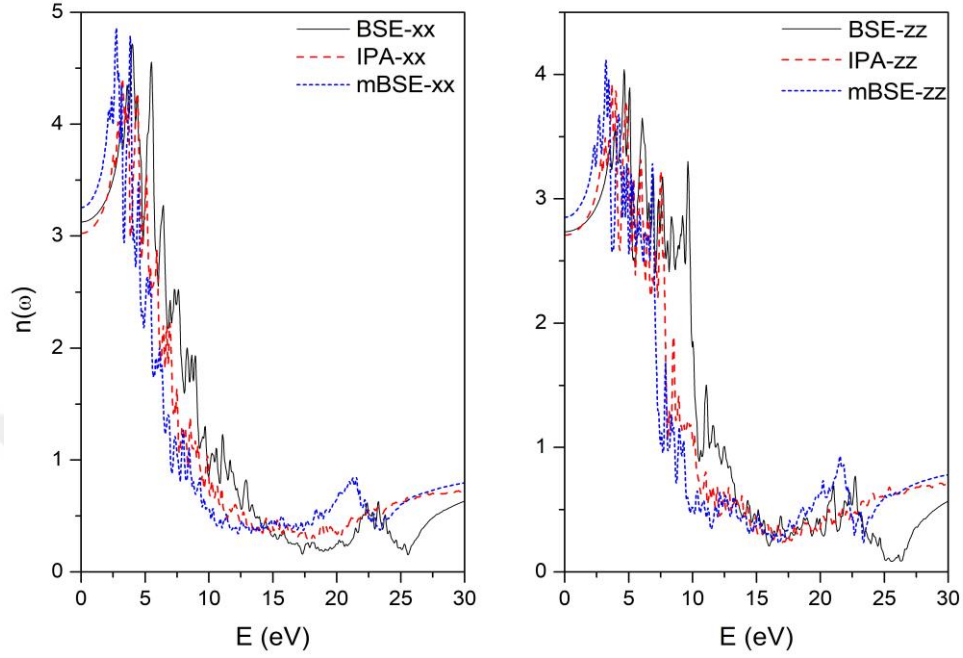
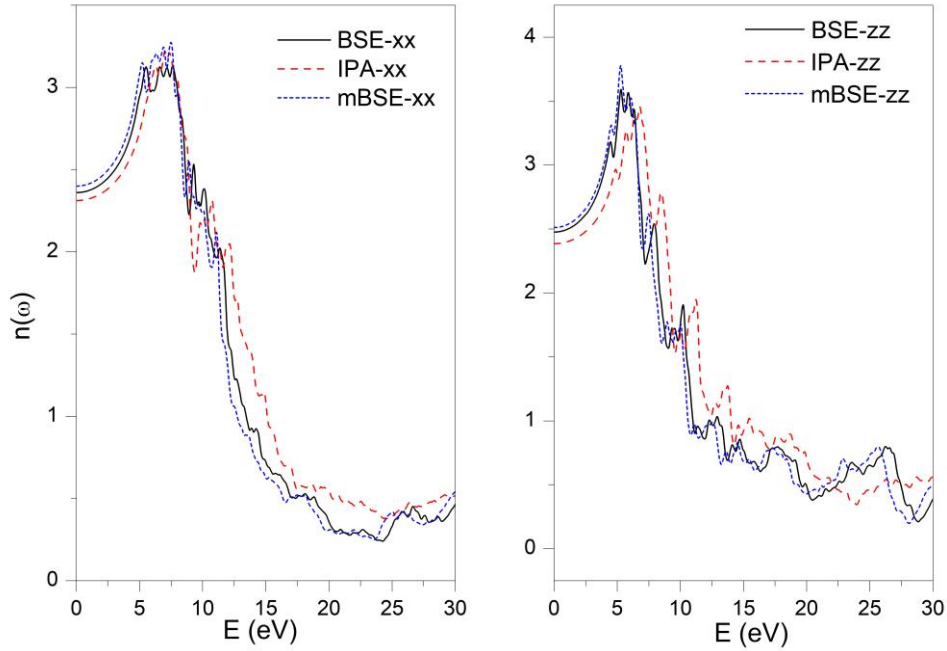
Çizelge 4.46. B₁₂ tabanlı bileşiklerin hesaplanan statik dielektrik sabiti

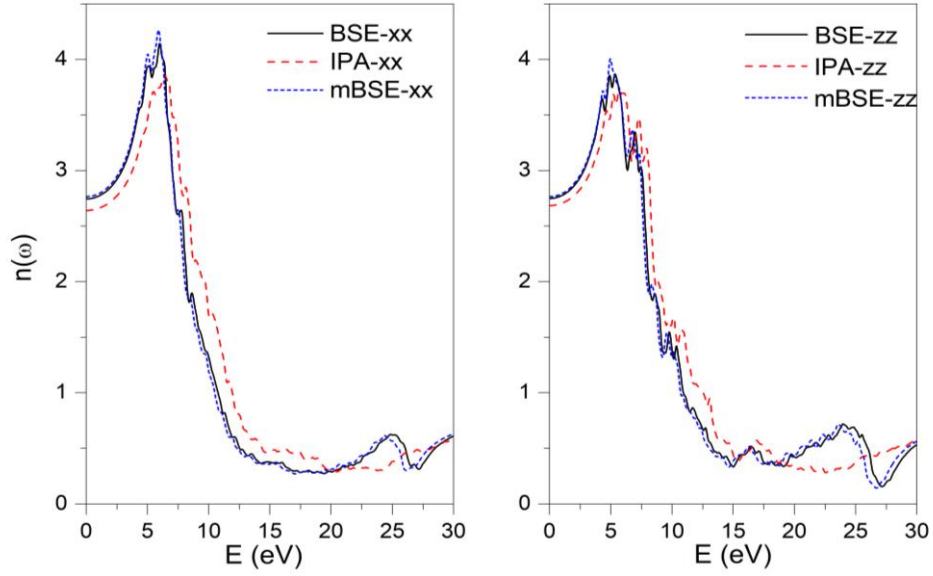
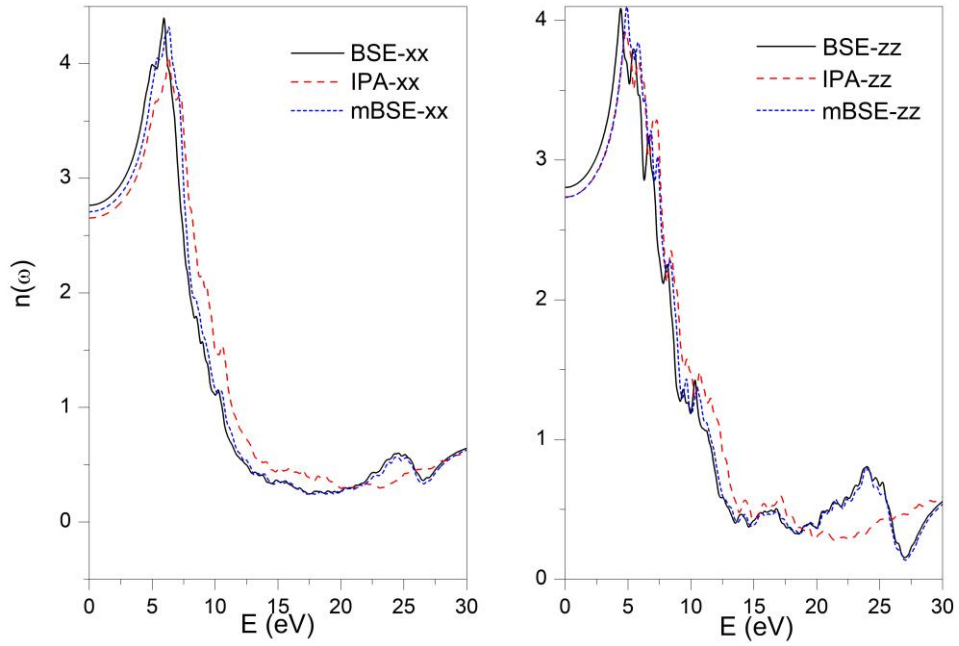
	IPA		BSE		mBSE		Ref.
	ϵ_1^{xx}	ϵ_1^{zz}	ϵ_1^{xx}	ϵ_1^{zz}	ϵ_1^{xx}	ϵ_1^{zz}	
a-B₁₂	9,146	7,329	9,777	7,478	10,604	8,133	2,40 ¹ , 7,7 ² , 2,60 ⁴
B₁₂O₂	5,343	5,687	5,571	6,129	5,757	6,306	3,40 ¹ , 7,50 ³ (x), 7,49 ³ (z), 2,21 ⁴
B₁₂P₂	6,975	7,207	7,531	7,554	7,646	7,642	5,49 ¹
B₁₂As₂	7,036	7,481	7,639	7,861	7,329	7,471	6,59 ¹ , 7,84 ⁵ (x), 9,02 ⁵ (z)
B₁₂C₃	6,986	8,676	7,432	9,131	7,183	8,737	6,35 ¹ , 2,56 ⁴
B₁₃C₂	13,650	21,681	16,024	26,085	16,984	27,761	
B₁₃N₂	10,777	6,642	14,730	8,340	15,850	9,350	

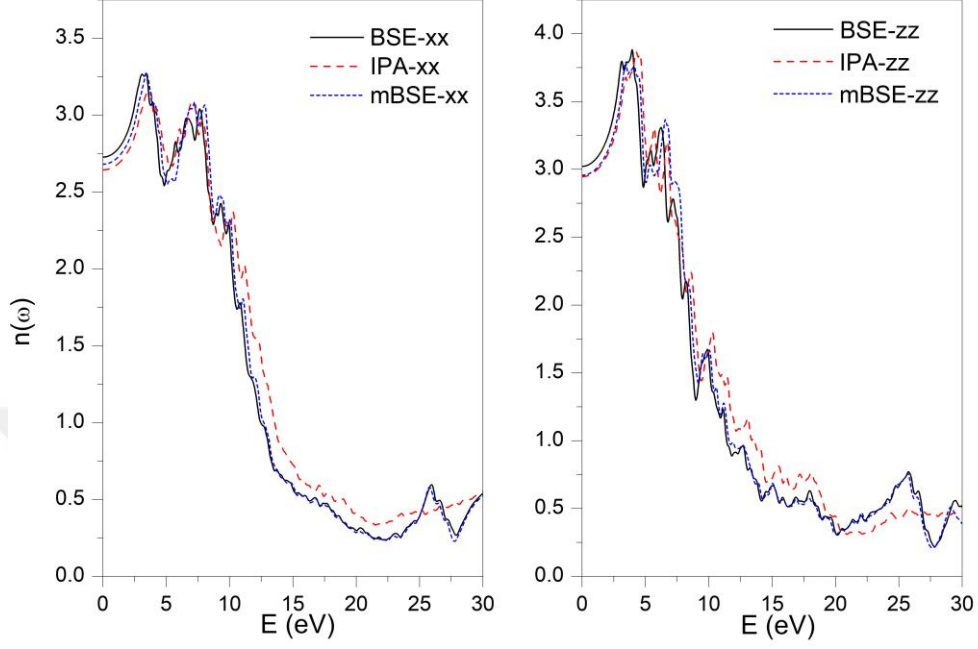
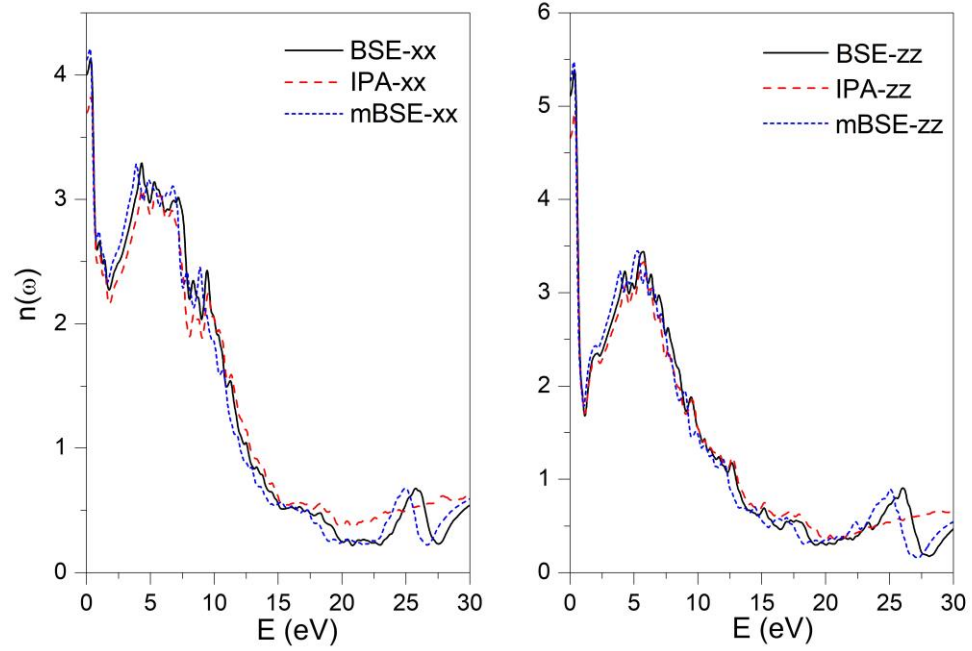
¹(Li ve Ching, 1996), ²(Li ve ark., 1992), ³(Reshetniak ve ark., 2018), ⁴(Wang, 2013),
⁵(Bakalova ve ark., 2010)

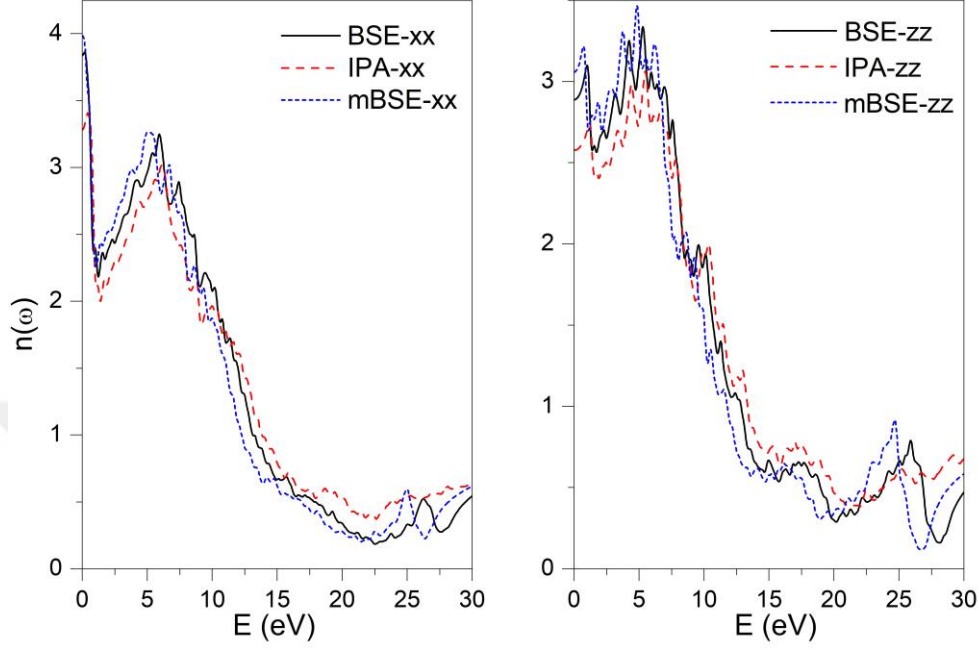
4.9.2. Kırılma İndisi

Bir optik ortamın kırılma indisi, ışının o ortamdan yayılmasını tanımlayan boyutsuz bir niceliktir. Kırılma indisi ışığın bir cisimden ne kadar hızlı geçtiğini belirler. Şekil 4.56 ve Şekil 4.62 arasında B₁₂ tabanlı bileşiklerin enerjiye bağlı kırılma indisinin $n(\omega)$ değişimi verilmiştir. Rombohedral yapıdaki bileşikler IPA, BSE ve mBSE yaklaşımıyla yapılan hesaplamalarda benzer davranışları sergilemektedirler. Bir malzemenin kırılma indisi enerjiye bağlı olarak artıyorsa normal dispersiyon, tersi durumda da anormal dispersiyona sahip olduğu söylenir. Kırılma indisi, incelenen bütün bileşikler için yaklaşık 5 eV’da maksimum değere ulaşmaktadır. Bileşikler, 0-5 eV aralığında normal dispersiyon, sonra ise anormal dispersiyon sergilemektedirler. Kırılma indisi grafikleri, düşük foton enerjisinde artan bir eğilim ve yüksek foton enerjisinde azalan bir eğilim göstermiştir. Kırılma indisinin değerindeki bu azalma, malzemenin optik dağılım (dispersiyon) davranışından kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.56. α -B₁₂ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı kırılma indisiŞekil 4.57. B₁₂O₂ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı kırılma indisi

Şekil 4.58. $B_{12}P_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı kırılma indisiŞekil 4.59. $B_{12}As_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı kırılma indisi

Şekil 4.60. $B_{12}C_3$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı kırılma indisiŞekil 4.61. $B_{13}C_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı kırılma indisi



Şekil 4.62. $B_{13}N_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı kırılma indisi

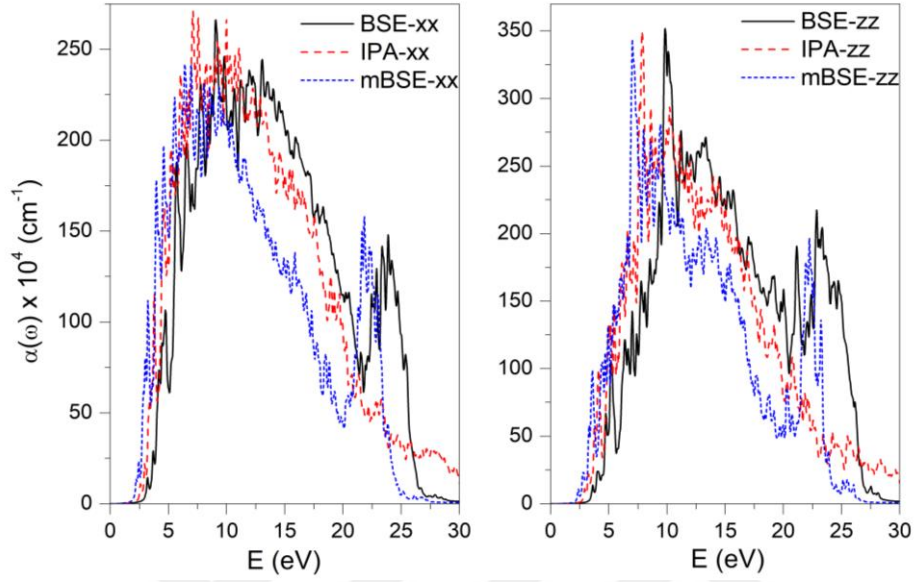
Çizelge 4.47’de B_{12} tabanlı bileşiklerin sıfır frekansta hesaplanan kırılma indislerinin ($n(0)$) değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.47. B_{12} tabanlı bileşiklerin kırılma indisi $n(0)$ değerleri

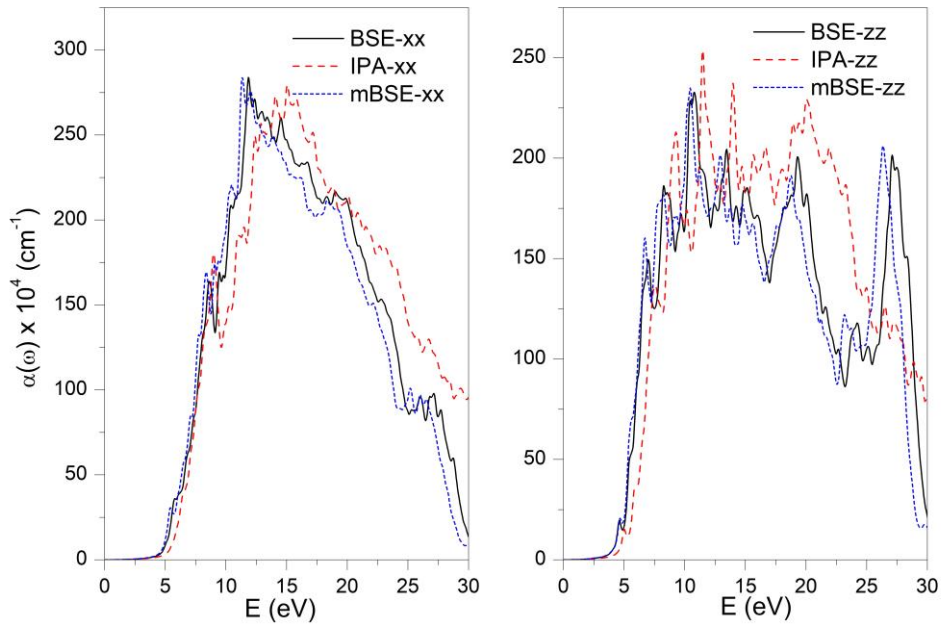
	IPA		BSE		mBSE	
	xx	zz	xx	zz	xx	zz
$\alpha-B_{12}$	3,024	2,707	3,126	2,734	3,256	2,851
$B_{12}O_2$	2,311	2,384	2,360	2,475	2,399	2,511
$B_{12}P_2$	2,641	2,684	2,744	2,748	2,765	2,764
$B_{12}As_2$	2,652	2,735	2,763	2,803	2,707	2,733
$B_{12}C_3$	2,643	2,945	2,726	3,021	2,680	2,955
$B_{13}C_2$	3,694	4,656	4,003	5,107	4,121	5,268
$B_{13}N_2$	3,282	2,577	3,838	2,888	3,981	3,057

4.9.3. Soğurma Katsayısı

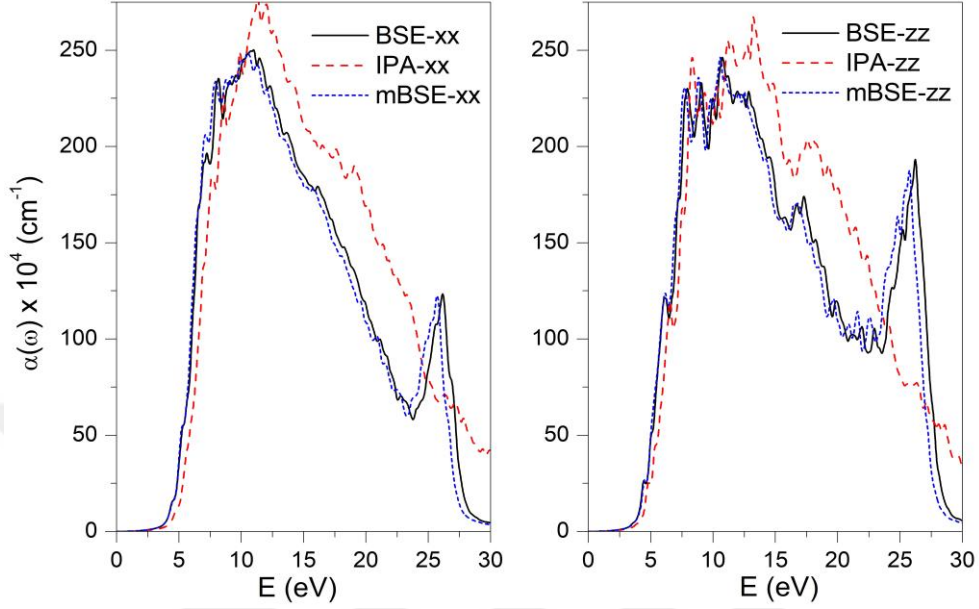
Soğurma katsayısı, optik özellik analizi için önemli bir parametredir. Herhangi bir malzemeden geçerken elektromanyetik radyasyonun yoğunluğunun bir ölçüsünü gösterir. Işık herhangi bir malzemeye nüfuz ettikçe yoğunluğu azalır, soğurma katsayısı, belirli bir enerji ışınının soğurulmadan önce malzemeye ne kadar mesafeye girebileceğinin ölçüsünü verir. Soğurma eğrisindeki tepeler ve çukurlar, enerji bantlarındaki durumlar arasındaki olası optik geçişlerle ilgilidir. Şekil 4.63-4.69'da 0-30 eV enerji aralığında B_{12} tabanlı bileşiklerin enerjiye bağlı soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$ verilmiştir. Optik bant aralığının altında soğurma ihmal edilebilir. Soğurma spektrumundaki en dik artış, optik bant aralığını tanımlar. Hesaplama modeline göre enerji soğurma kenarı (enerji eşik değeri) bileşiklerde değişmektedir. α - B_{12} bileşiğinin soğurma kenarı hesaplama modeline göre yaklaşık 2-2,5 eV aralığına düşmektedir. Benzer şekilde soğurma kenar enerjileri $B_{12}O_2$, $B_{12}P_2$, $B_{12}As_2$ yaklaşık 2,5 eV ve $B_{12}C_3$ için ise yaklaşık 2 eV'dir. $B_{12}O_2$, $B_{12}P_2$, $B_{12}As_2$ ve $B_{12}C_3$ bileşikleri bu soğurma kenarlarından 30 eV kadar olan bölge soğurma bölgeleridir. En şiddetli soğurmayı ise yaklaşık 8-20 eV arasında görülmektedir. $B_{13}C_2$ ve $B_{13}N_2$ bileşiklerinin metalik davranış sergilediği Şekil 4.68-4.69'da açıkça görülmektedir. Bu iki bileşiğin üzerine gelen ışığı soğurmaları için soğurma kenarları sıfıra yakındır. $B_{13}C_2$ ve $B_{13}N_2$ bileşikleri 0-30 eV arasındaki bölgede soğuma yapmakta olup, en şiddetli soğurmayı 10-20 eV bölgesinde yapmaktadır.



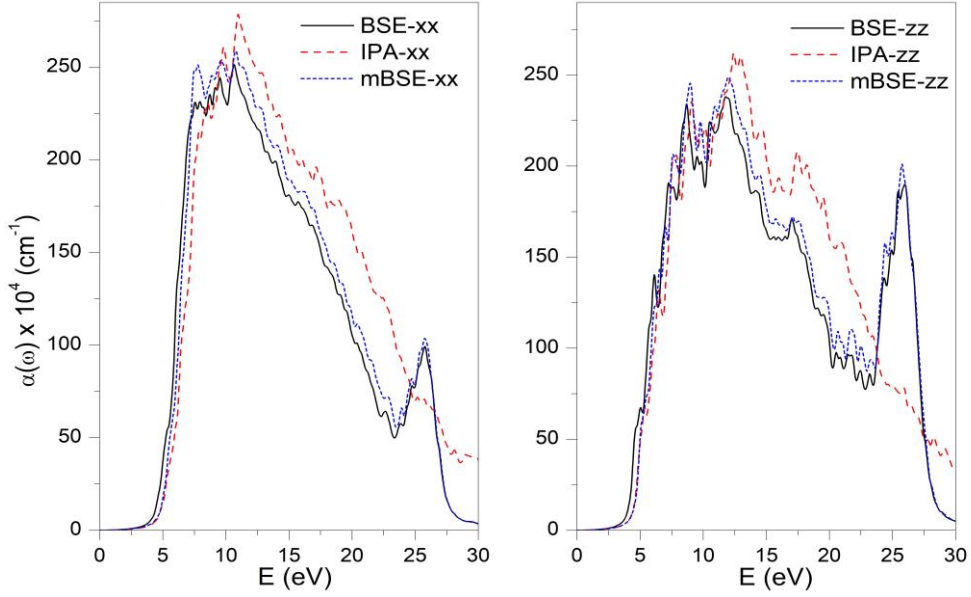
Şekil 4.63. α -B₁₂ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı soğurma katsayısı



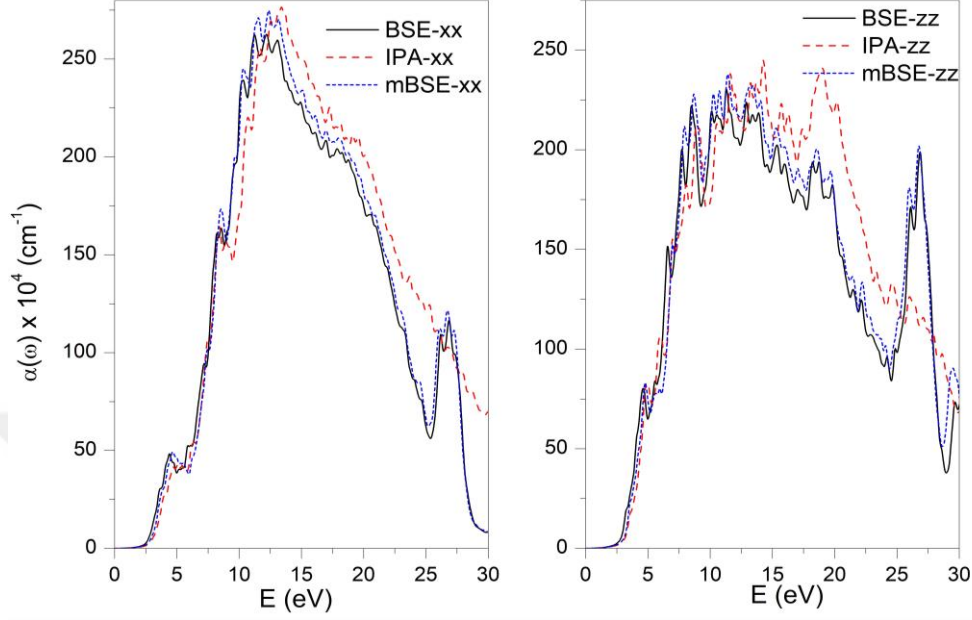
Şekil 4.64. B₁₂O₂ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı soğurma katsayısı



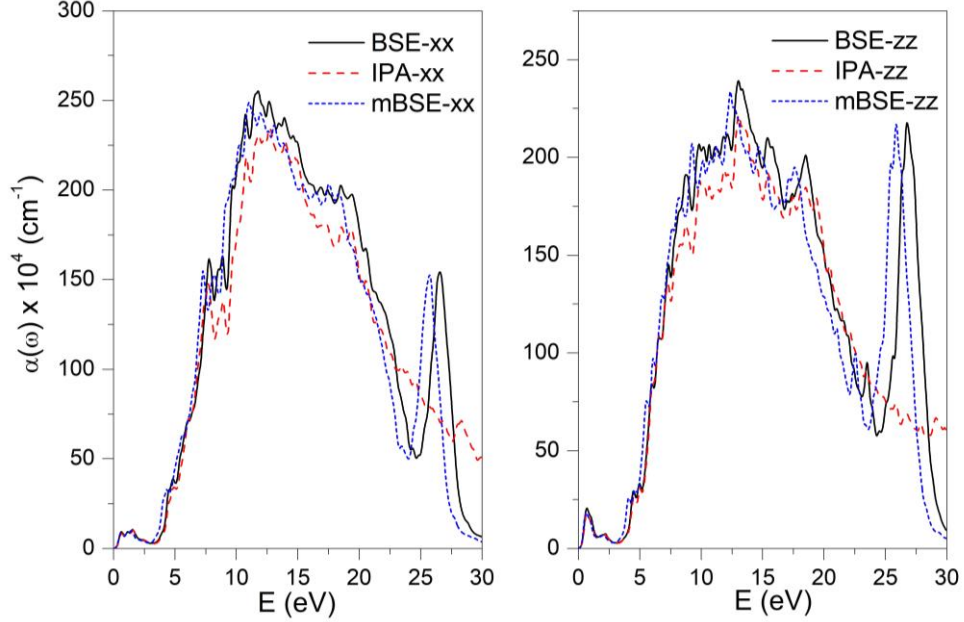
Şekil 4.65. $B_{12}P_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı soğurma katsayısı



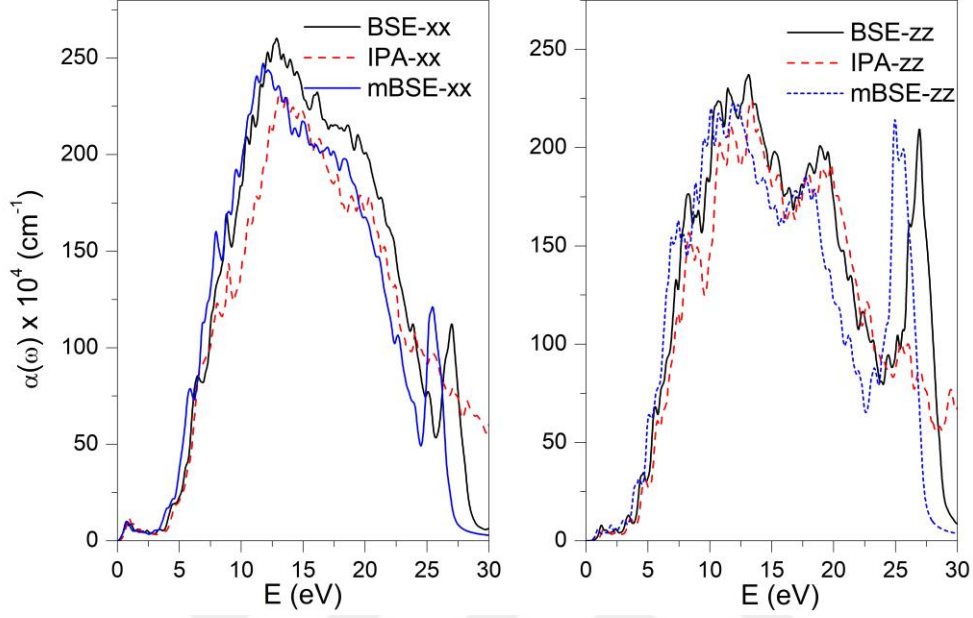
Şekil 4.66. $B_{12}As_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı soğurma katsayısı



Şekil 4.67. $B_{12}C_3$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı soğurma katsayısı



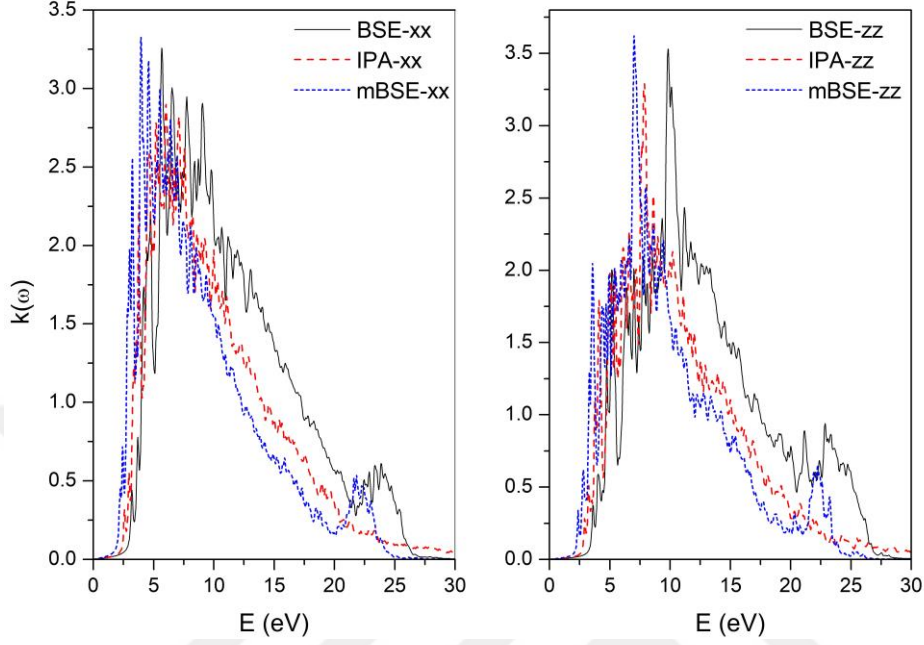
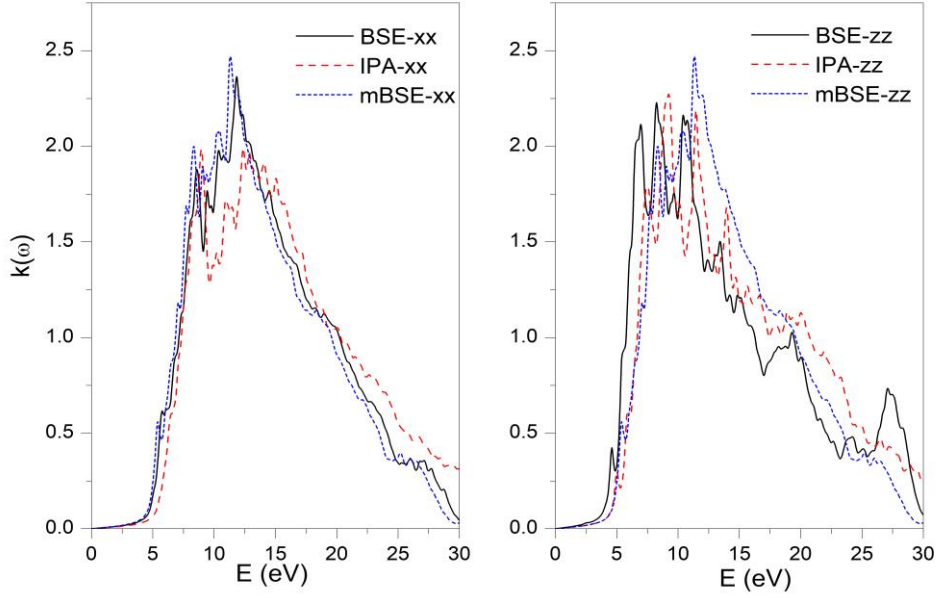
Şekil 4.68. $B_{13}C_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı soğurma katsayısı

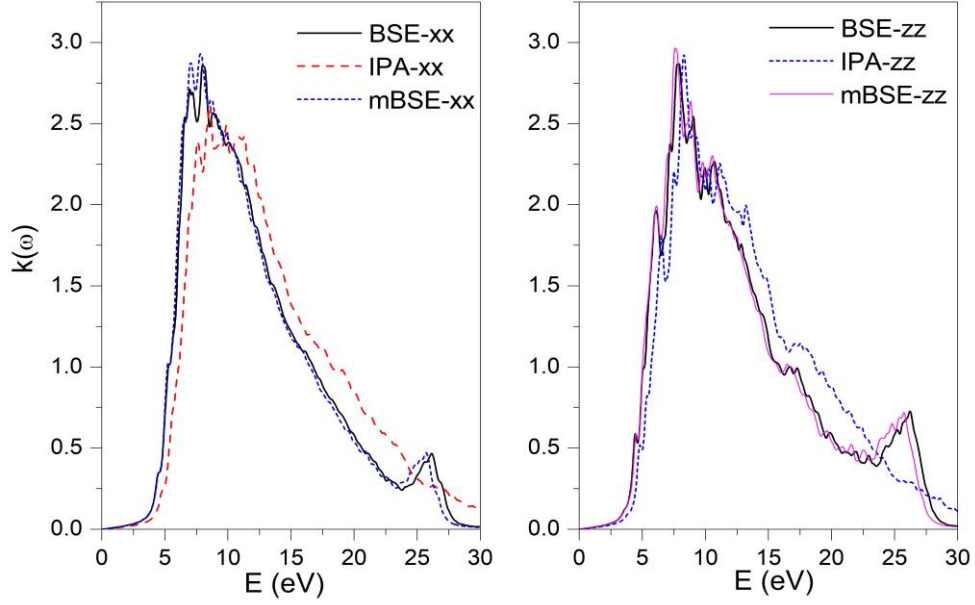


Şekil 4.69. $B_{13}N_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı soğurma katsayısı

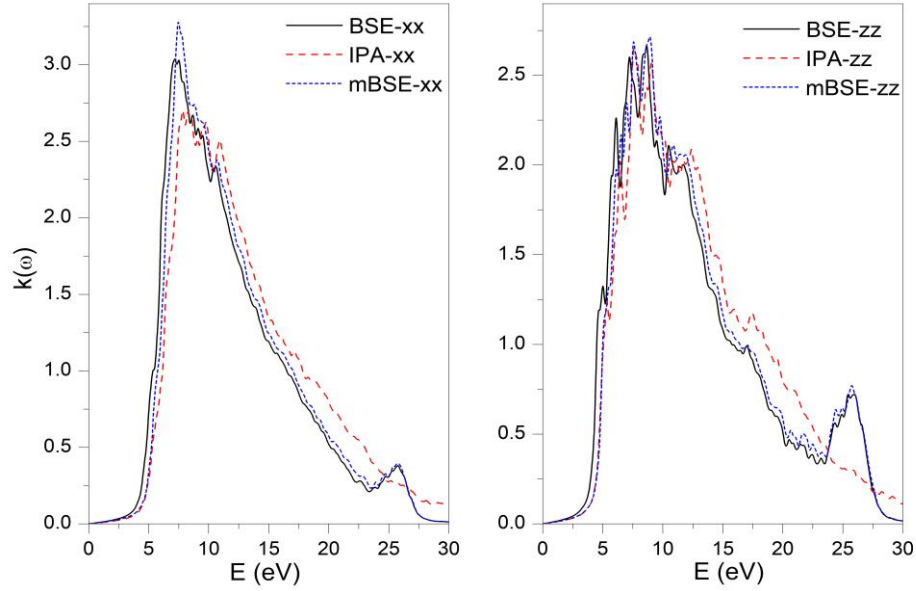
4.9.4. Sönüm Katsayısı

Sönme katsayısı, ortamda geçerken kaybolan ışın parçasının bir ölçüsüdür. Işın kaybı, ortamın birim mesafesi başına saçılma ve soğurmanın bir sonucudur. Sönüm katsayısının $k(\omega)$ spektrumunun çizgi şekli, $k(\omega)$ 'nin soğurma özelliğinden dolayı soğurma spektrumu $\alpha(\omega)$ ile homojen bir yapıya sahiptir. Şekil 4.70 ve Şekil 4.76 arasında B_{12} tabanlı bileşiklerin enerjiye bağlı sönüm katsayısı $k(\omega)$ verilmiştir. Şekillerden görüleceği üzere yaklaşık 5 eV ile 20 eV arasında bir çok pik yapısı gözlenmiştir. α - B_{12} kristali için pik noktası yaklaşık 5 eV ile 10 eV civarında gözlenirken, diğer bileşikler için pik değeri 10 eV- 15 eV aralığında elde edilmiştir. Bu pikler güçlü soğurmayı işaret eder.

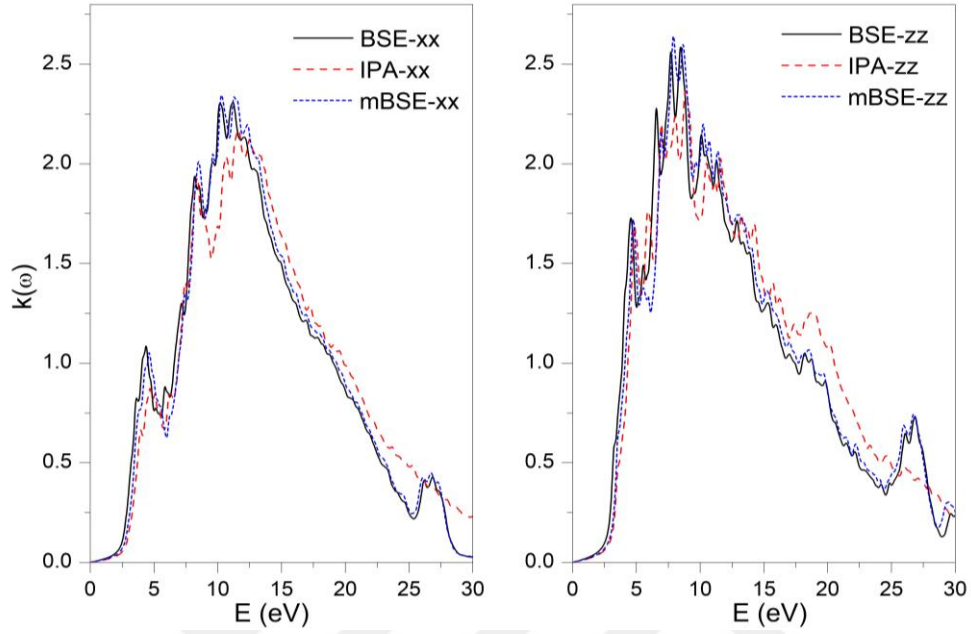
Şekil 4.70. α -B₁₂ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı sönüm katsayısıŞekil 4.71. B₁₂O₂ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı sönüm katsayısı



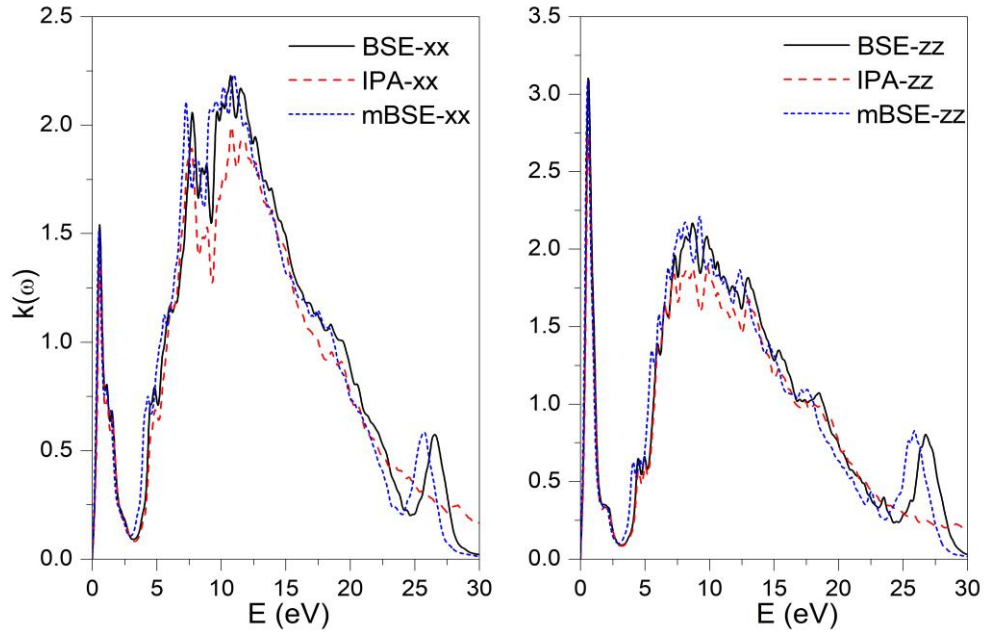
Şekil 4.72. $B_{12}P_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı sönüm katsayısı



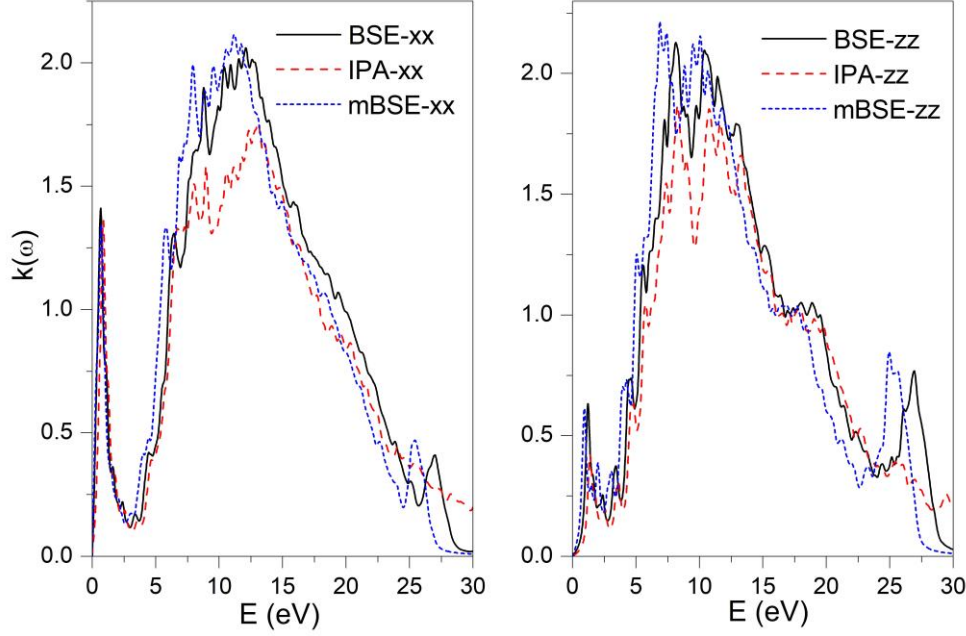
Şekil 4.73. $B_{12}As_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı sönüm katsayısı



Şekil 4.74. $B_{12}C_3$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı sönüm katsayısı



Şekil 4.75. $B_{13}C_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı sönüm katsayısı

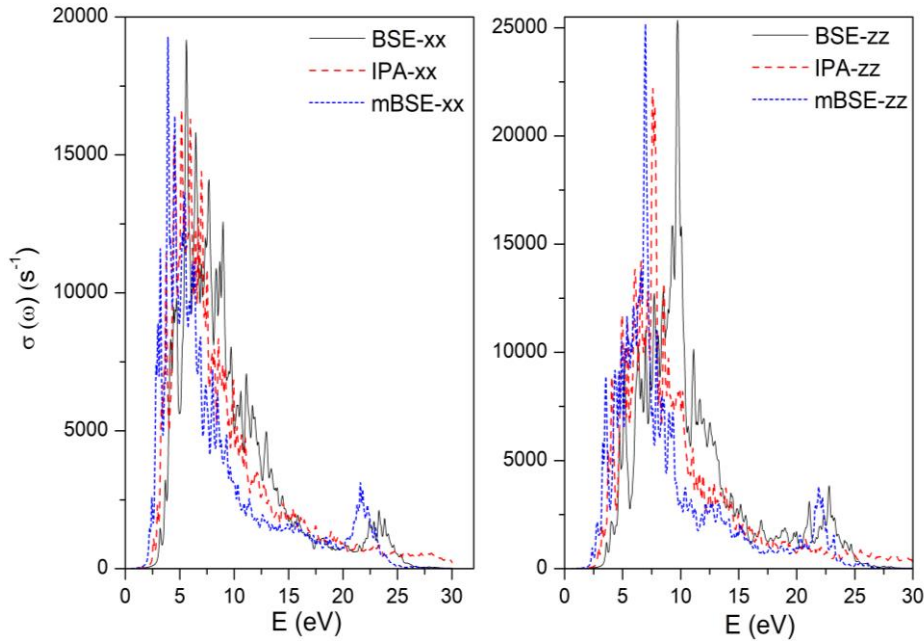


Şekil 4.76. $B_{13}N_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı sönüm katsayısı

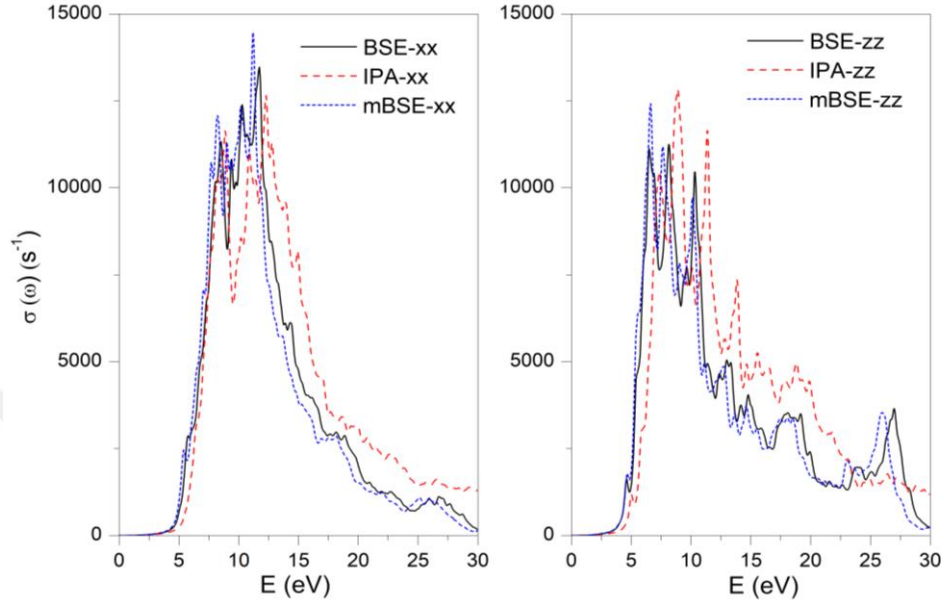
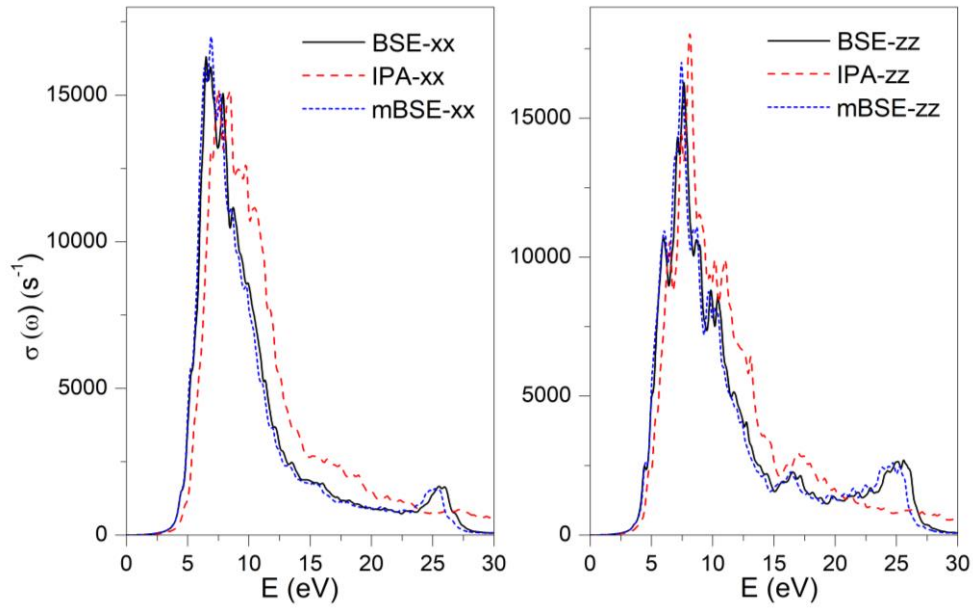
4.9.5. Optik İletkenlik

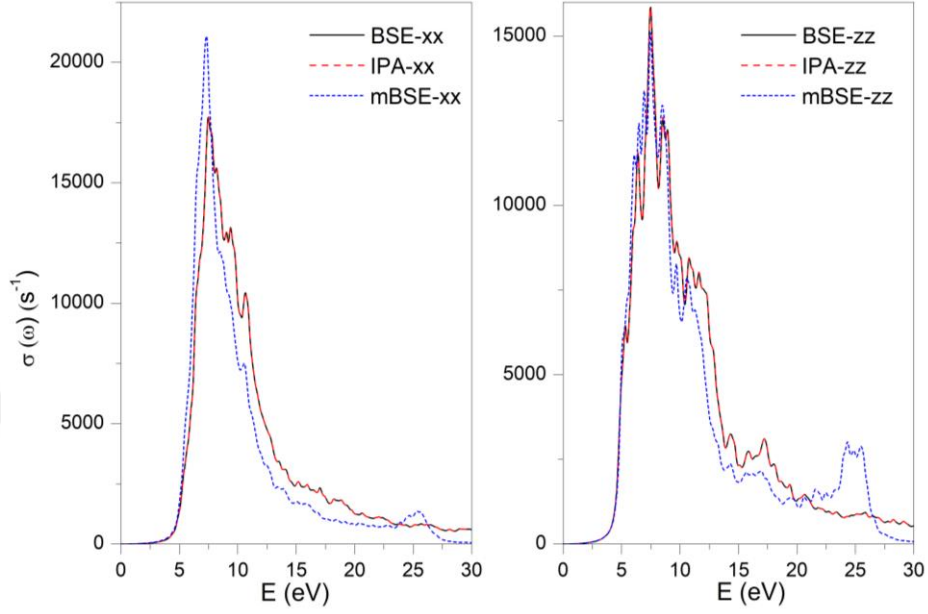
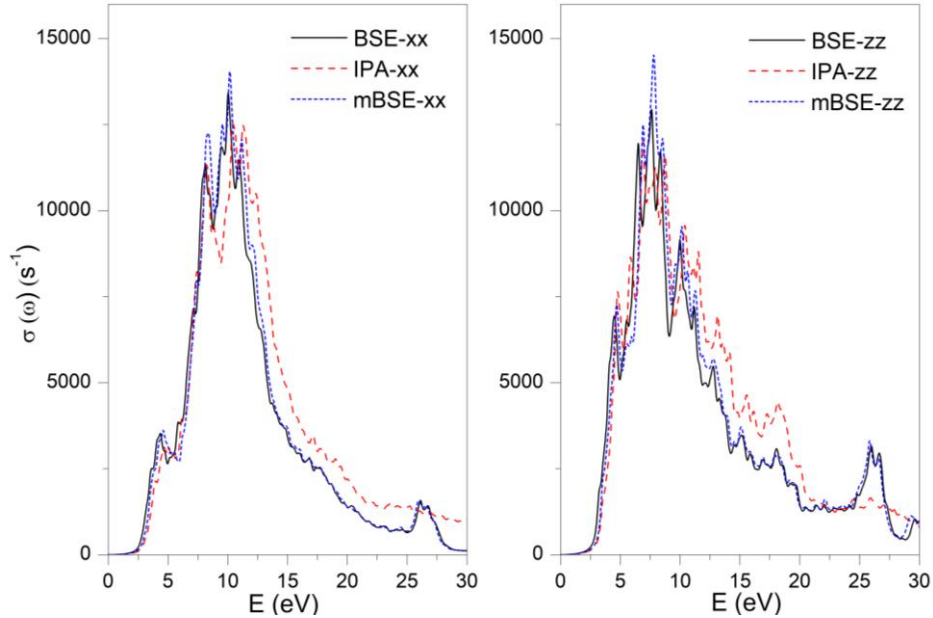
Yasak enerji bant aralığından daha büyük enerjisi olan bir foton bir kristal içinde soğurulursa, bağlı elektron-hol çifti oluşur. Bu çiftler kristal içinde serbestçe hareket ederler. Bu bağlı elektron çiftlerinin hareketi optik iletkenliğin varlığına neden olur. Optik dedektörlerin tasarımında optik iletkenlik kullanılır. Elektronik yük nütürlüğü nedeniyle bunlar elektrik iletkenliğine katkıda bulunmazlar. Yalıtkanlar veya yarıiletkenler için elektriksel iletkenlik ihmal edilebilir ancak optik iletkenlik, optik bant aralığından sonra her zaman sonludur. Şekil 4.77 ve Şekil 4.83 arasında B_{12} tabanlı bileşiklerin enerjiye bağlı optik iletkenlik $\sigma(\omega)$ eğrileri verilmiştir. Optik iletkenlik α - B_{12} , $B_{12}O_2$, $B_{12}P_2$, $B_{12}As_2$ ve $B_{12}C_3$ bileşikleri için hem σ_{xx} hem de σ_{zz} spektrumlarında yaklaşık 1-2,5 eV'de başlar, bu da bu bileşiklerin yarıiletken olduğunu doğrular. $B_{13}C_2$ ve $B_{13}N_2$ bileşikleri için optik iletkenlik spektrumu yaklaşık 0 eV'dan başladıkları için metalik davranış sergilerler. En yüksek optik tepe noktası, yaklaşık 5 eV değerinde gözlenmekte ve

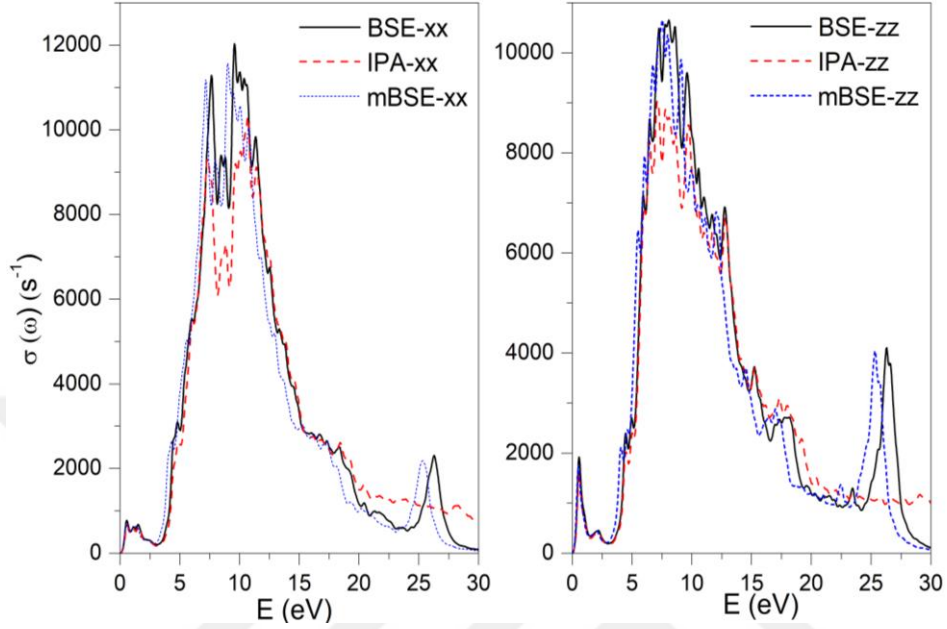
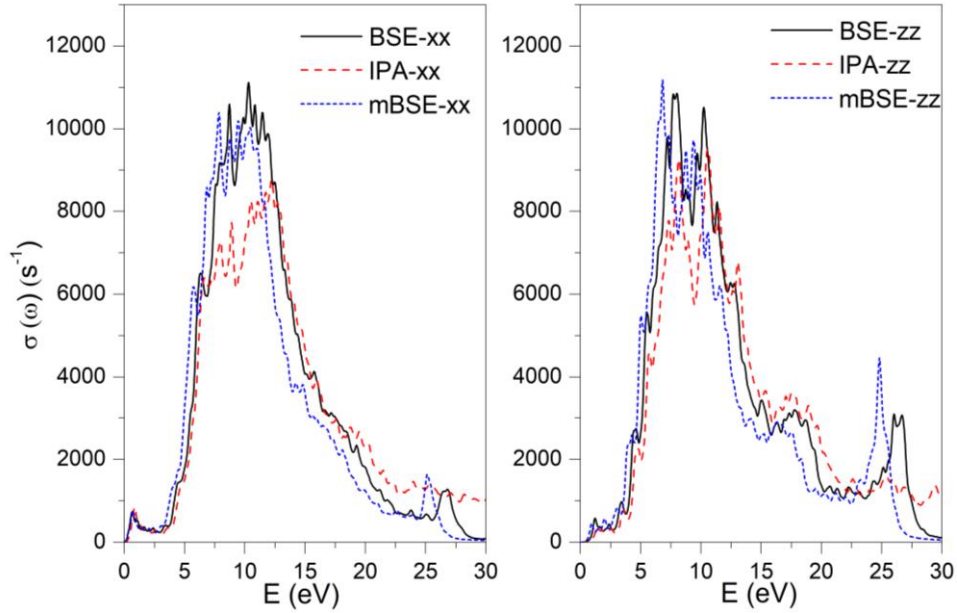
sonra $\sigma(\omega)$ eğrisinde azalış gözlenmektedir. σ_{xx} ve σ_{zz} 'nin değişim, soğurma katsayısı ve kırılma indisi ile benzer bir eğilim izler. α -B₁₂ kristali için 2,5 eV ile 7,5 eV arasında farklı pik yapılar gözlenmiştir. Diğer bileşikler için $\sigma(\omega)$ pik noktası bileşiklerin yaklaşık 10 eV civarında olmakla birlikte pik yapı dağılımları 5 eV ile 15 eV arasında yoğun olarak gözlenmiştir. Tüm kristaller için söz konusu pik yapıların gözleendiği enerji değerlerinden sonra $\sigma(\omega)$ eğrisi kademeli azalış eğilimi göstermiştir. Li ve ark., (1992) tarafından yürütülen çalışmada rombohedral B₁₂ için bantlar arası optik iletkenlik $\sigma(\omega)$, 40 eV foton enerjisine kadar hesaplanmıştır. Soğurma eşiği 2,18 eV olarak hesaplanmıştır. Bu da Γ noktasında 2,17 eV direkt band aralığına denk gelmektedir. Soğurma, yaklaşık direkt band eşiğinde hızla artmıştır. B₁₂O₂ bileşiği üzerine yapılan optik iletkenlik hesaplamasında 9,39, 10,24, 12,44, 14,33 ve 15,55 eV eşik enerji değerlerinde birkaç yapı gösterdiği rapor edilmiş ve 20 eV değerine sonra optik iletkenlik eğrisinin kademeli olarak azaldığını bildirilmiştir (Li ve Ching, 1996). Bizim B₁₂O₂ bileşiğinin $\sigma(\omega)$ eğrisi yaklaşık 18 eV sonra azalma eğilimi göstermektedir.



Şekil 4.77. α -B₁₂ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı optik iletkenlik

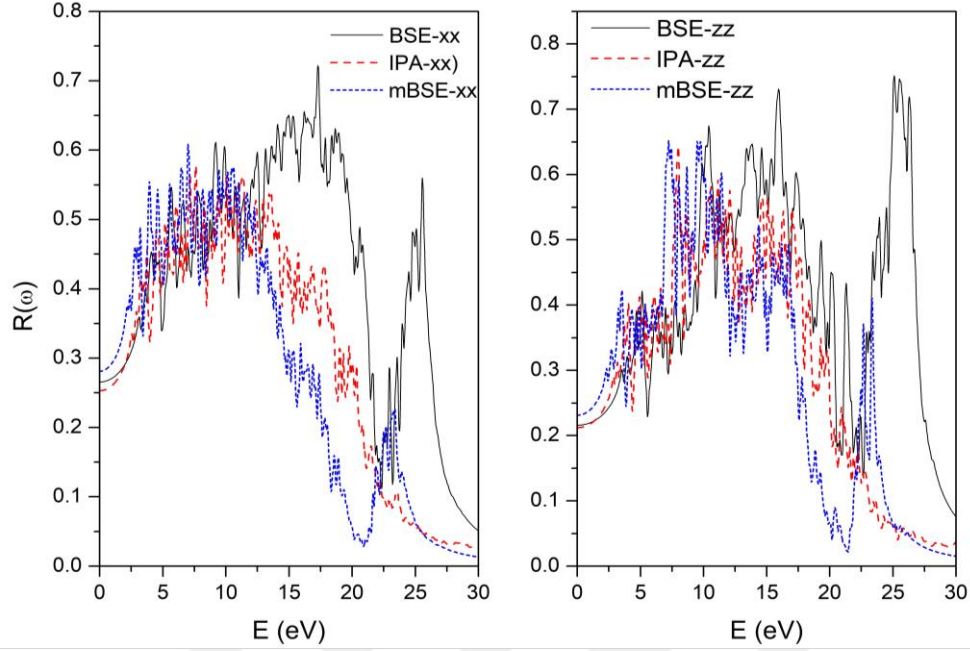
Şekil 4.78. $B_{12}O_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı optik iletkenlikŞekil 4.79. $B_{12}P_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı optik iletkenlik

Şekil 4.80. $B_{12}As_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı optik iletkenlikŞekil 4.81. $B_{12}C_3$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı optik iletkenlik

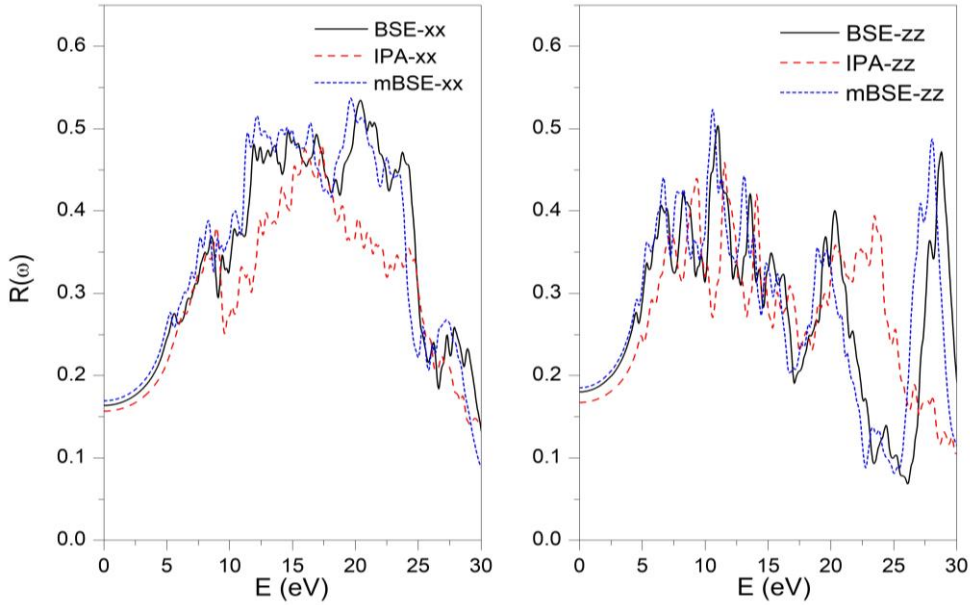
Şekil 4.82. $B_{13}C_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı optik iletkenlikŞekil 4.83. $B_{13}N_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı optik iletkenlik

4.9.6. Yansıtma Katsayısı

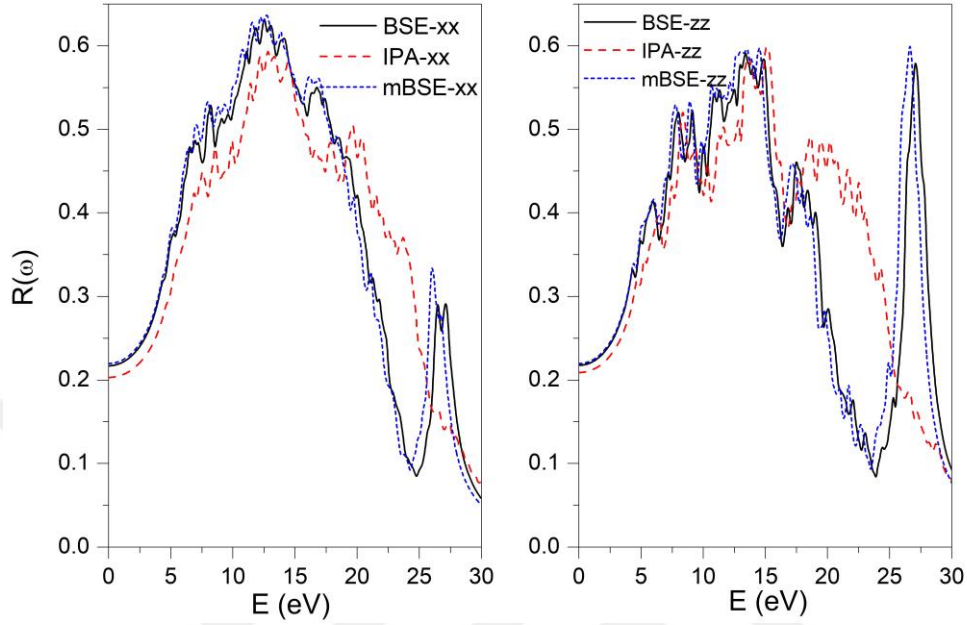
Malzemelerin optik özellikleri hakkında daha fazla bilgi sahibi olmak için yansıtma, malzemeden yansıyan ışık miktarını belirten önemli bir niceliktir. Şekil 4.84-4.90 arasında B_{12} tabanlı bileşiklerin enerjiye bağlı yansıtma katsayısı $R(\omega)$ verilmiştir. Sıfır frekans limitleri için yansıtma katsayısı $\alpha-B_{12}$ için x ve z bileşenleri için sırasıyla (BSE: %26,5 / 21,6, IPA: %25,3 / 21,2, mBSE: % 28,1 / 23,1) değerine sahiptir. Benzer şekilde diğer bileşiklerin x ve z bileşenleri için sırasıyla: $B_{12}O_2$ - BSE: %16,3 / 18,0, IPA: %15,6 / 16,7, mBSE: % 19,9 / 18,5; $B_{12}P_2$ - BSE: %21,7 / 21,7, IPA: %20,3 / 20,9, mBSE: % 21,9 / 21,9; $B_{12}As_2$ - BSE: %21,9 / 22,4, IPA: %20,4 / 21,5, mBSE: % 21,2 / 21,5; $B_{12}C_3$ - BSE: %21,4 / 25,2, IPA: %20,3 / 24,3, mBSE: % 20,8 / 24,4; $B_{13}C_2$ - BSE: %36,0 / 45,2, IPA: %32,9 / 41,7, mBSE: % 37,1 / 46,3; $B_{13}N_2$ - BSE: %34,4 / 23,5, IPA: %28,4 / 19,4, mBSE: % 35,8 / 25,7) değerine sahiptir. $B_{13}C_2$ bileşiği sıfır foton enerjisinde tüm bileşikler arasında en yüksek yansıtıcılığa sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bütün bileşikler kızılötesi ve görünür spektrum aralığında %16'dan daha fazla yansıtma yaptıklarından dolayı bu bileşikler yansıtma artırıcı kaplamalar olarak kullanılabilir. $\alpha-B_{12}$ için $R(\omega)$, artan foton enerjisiyle artar ve yaklaşık 10 eV'lik foton enerjisi için x ve z bileşenleri sırasıyla yaklaşık % 55 / 65'lik bir maksimum değere ulaşır. Benzer şekilde, BSE hesabında yaklaşık 17,5 eV'lik foton enerjisi için x ve z bileşenleri sırasıyla yaklaşık % 70 / 72'lik bir maksimum değere ulaşırlar. $\alpha-B_{12}$ kristalinde BSE yaklaşımına ait bant karakterizasyonu diğer iki yaklaşımdan daha farklı bir karakterizasyon sergilemiştir. Yansıtma katsayısının en yüksek değeri $B_{12}O_2$ bileşiği için yaklaşık x-bileşeni 20 eV (%52), z-bileşeni 12 eV (%52)'dir. Reshetniak ve ark. yaptığı çalışmada ise $B_{12}O_2$ için en yüksek yansıtıcılığın 11,8 eV olduğunu bulmuşlardır. Bu sonuç bizim hesapladığımız z-bileşeniyle uyumludur. $B_{12}P_2$, $B_{12}As_2$ ve $B_{12}C_3$ bileşiklerinin maksimum yansıtma değerleri ise yaklaşık 14 eV sırasıyla %62, %65 ve %55 olmaktadır. $B_{13}C_2$ bileşiği için 20 eV (%55), $B_{13}N_2$ bileşiğinin x-bileşeni için yaklaşık 24 eV (%58) ve z-bileşeni için ise 27,5 eV (%60) civarındadır.



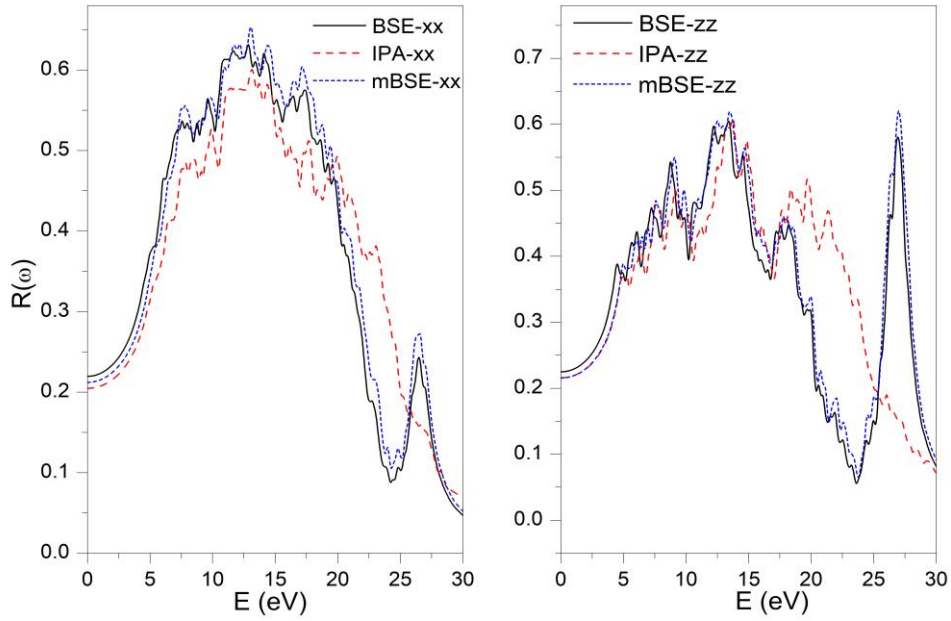
Şekil 4.84. α -B₁₂ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı yansıtma katsayısı



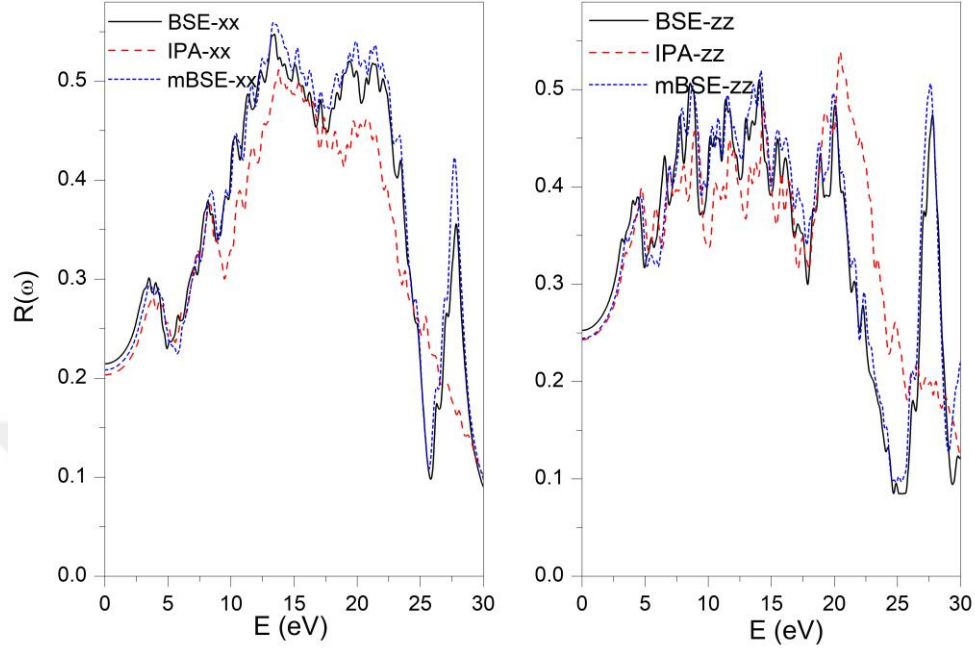
Şekil 4.85. B₁₂O₂ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı yansıtma katsayısı



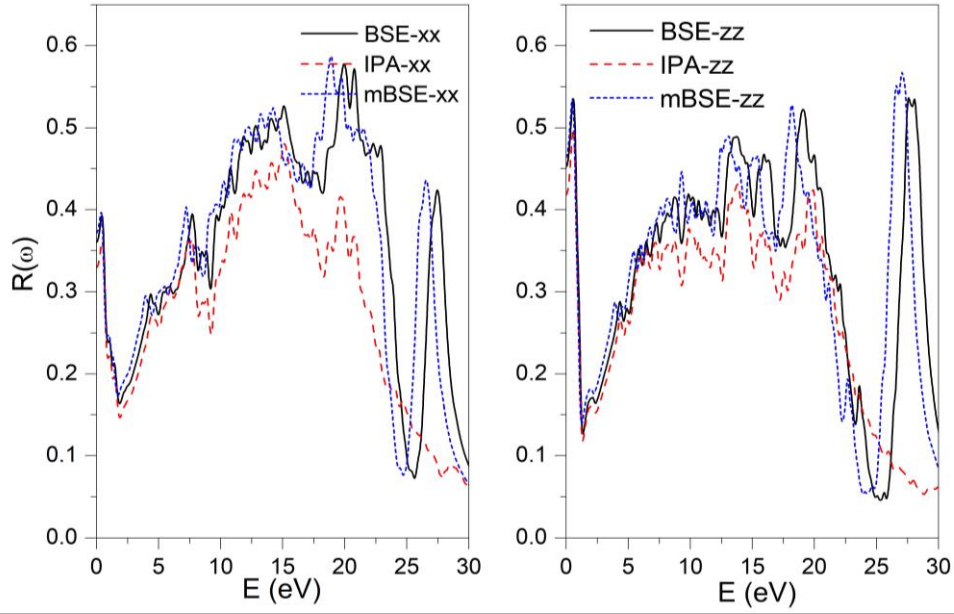
Şekil 4.86. $B_{12}P_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı yansıtma katsayısı



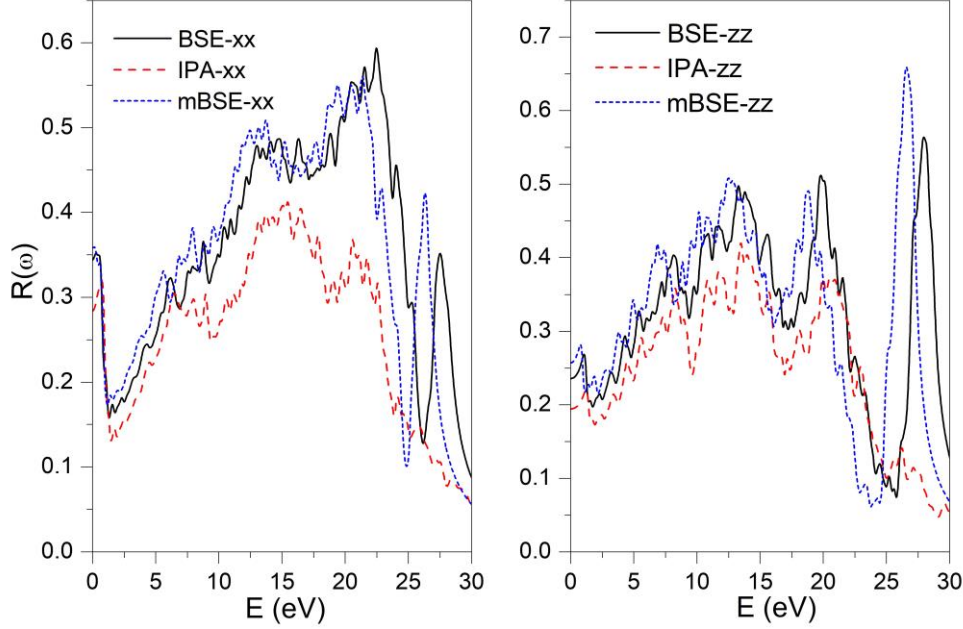
Şekil 4.87. $B_{12}As_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı yansıtma katsayısı



Şekil 4.88. $B_{12}C_3$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı yansıtma katsayısı.



Şekil 4.89. $B_{13}C_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı yansıtma katsayısı



Şekil 4.90. $B_{13}N_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için enerjiye bağlı yansıtma katsayısı

4.9.7. Enerji Kayıp Fonksiyonu

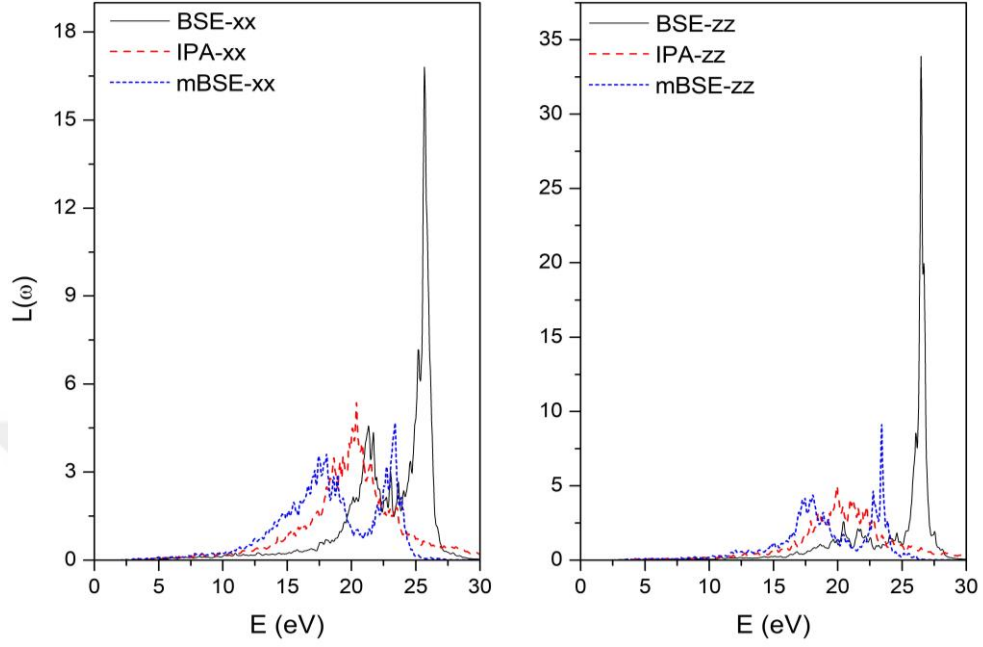
$L(\omega)$, bir malzemede hızlı hareket eden bir elektronun enerji kaybını tanımlayan önemli bir faktördür. Şekil 4.91-4.97'de B_{12} tabanlı kristallerinin enerjiye bağlı kayıp fonksiyonu $L(\omega)$ verilmiştir. $L(\omega)$ spektrumundaki tepe noktaları, plazmon rezonansı ile ilişkili özelliği temsil eder ve karşılık gelen frekans (enerji), plazmon frekansı (enerjisi) olarak adlandırılır; $\epsilon_1 > 0$ durumunda malzeme dielektrik davranış sergilerken, $\epsilon_1 < 0$ ise malzeme metalik davranış gösterir. Başka bir deyişle, $L(\omega)$ spektrumundaki piklerin konumları, bir malzemenin metalik özelliğinden dielektrik özelliğine geçiş noktasını da gösterir. Optik bant aralığının altında bileşiklerde herhangi bir kayıp gözlemlenmemiştir. Kayıp, valans ve iletim bandı arasında bir optik geçişin olduğu yerde ortaya çıkar, artmaya devam eder, maksimuma ulaşır ve sonra düşer. $L(\omega)$ spektrumunun tepe noktaları, yansıtma spektrumundaki azalma kenarlarına karşılık gelir. $L(\omega)$

spektrumunun en yüksek zirvesi, plazmon frekansını ve bunların rezonansını karakterize eder. En yüksek tepe noktası genellikle $\epsilon_1(\omega)$ 'nin sıfıra eğilimli olduğu yerde görülür ve $\epsilon_2(\omega)$ birden küçüktür. 0 eV ile 30 eV aralığındaki $L(\omega)$ spektrumundan elde edilen plazmon enerjileri Çizelge 4.48'de verilmiştir. Bileşiklerin plazmon enerjilerinin büyüklüğü hesaplama yöntemine bağlı olarak BSE > mBSE > IPA şeklinde oluşmuştur. Li ve Ching, ilk prensipler metoduyla bazı B_{12} tabanlı bileşikler için hesapladığı $L(\omega)$ değerleri çizelgede gösterilmiştir. Bizim $L(\omega)$ değerleri Li ve Ching değerlerinden küçüktür. Reshetniak ve ark yapıtları teorik (DFT, GW) ve deneysel (elektron-enerji-kayıp-spektroskopisi) çalışmada $B_{12}O_2$ bileşiğinin plazmon enerjisini 22,7 eV ve 22,6 eV olarak bulmuşlardır. Bu değerler bizim sonuçlarımızdan küçüktür.

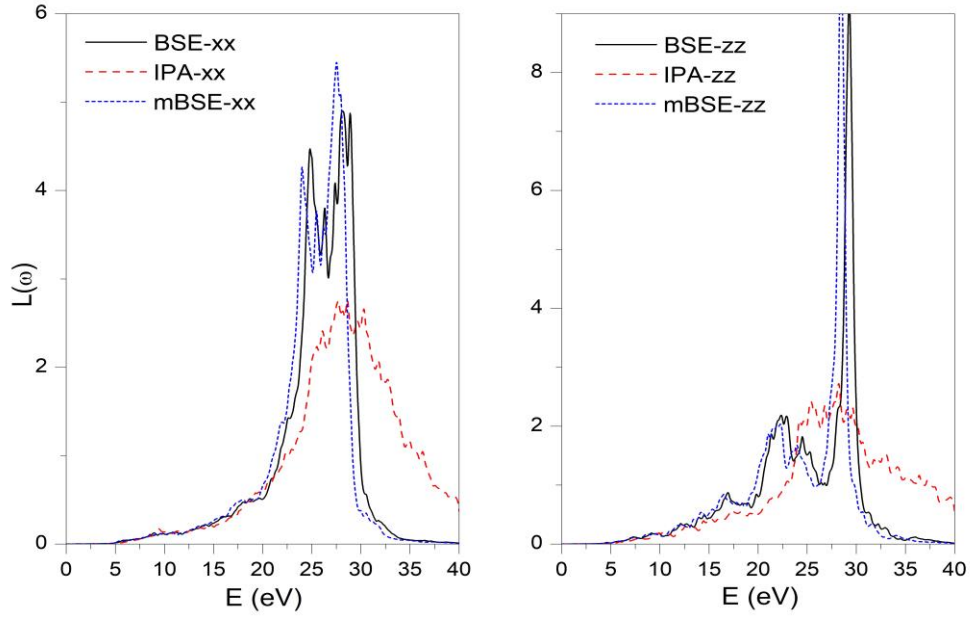
Çizelge 4.48. B_{12} tabanlı bileşiklerin plazmon enerjileri (eV)

	IPA		BSE		mBSE		Ref.
	L_{xx}	L_{zz}	L_{xx}	L_{zz}	L_{xx}	L_{zz}	L
$\alpha-B_{12}$	23,543	23,453	25,675	26,486	23,393	23,423	30,3 ¹
$B_{12}O_2$	27,667	28,228	28,908	29,269	27,547	28,428	26,9 ¹ , 22,7 ² , 22,6 ²
$B_{12}P_2$	24,744	24,704	27,187	27,827	26,746	27,347	31,7 ¹
$B_{12}As_2$	24,664	27,427	26,586	27,427	26,626	27,667	33,7 ¹
$B_{12}C_3$	27,307	28,148	27,988	28,308	27,907	28,148	32,7 ¹
$B_{13}C_2$	24,824	23,663	27,787	28,548	23,063	22,782	30,2 ¹
$B_{13}N_2$	22,902	23,263	27,747	28,588	26,506	27,147	

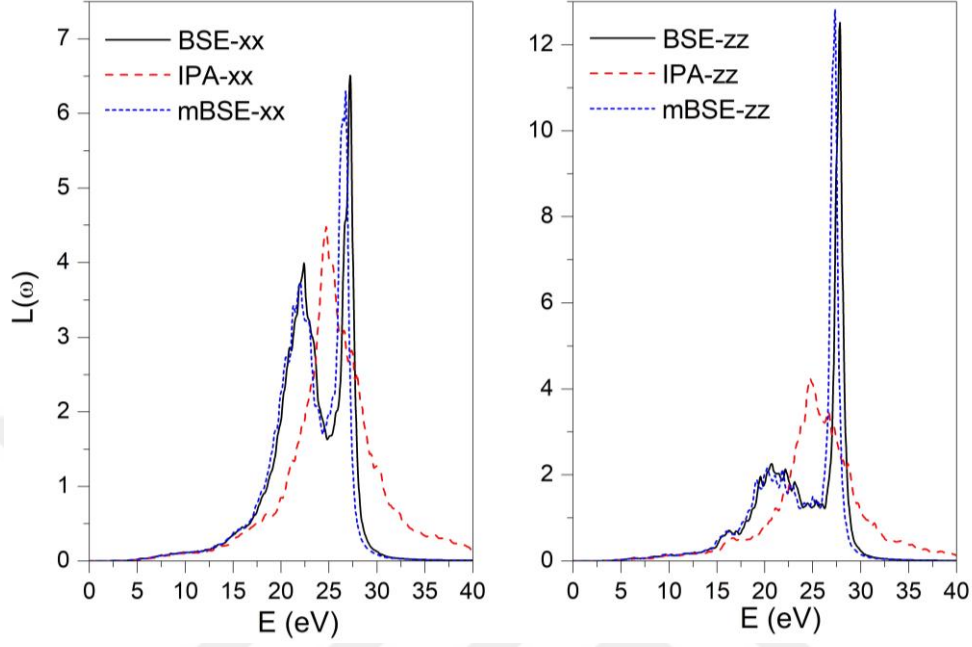
¹(Li ve Ching, 1996), ²(Reshetniak ve ark., 2018)



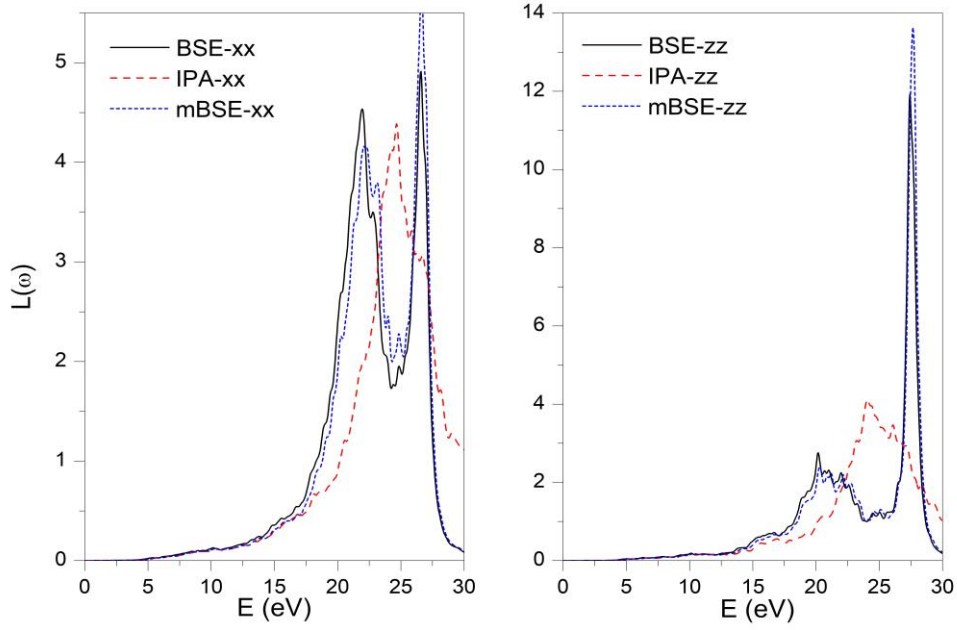
Şekil 4.91. α -B₁₂ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için fotonun enerjisinin bir fonksiyonu olarak enerji kayıp fonksiyonu



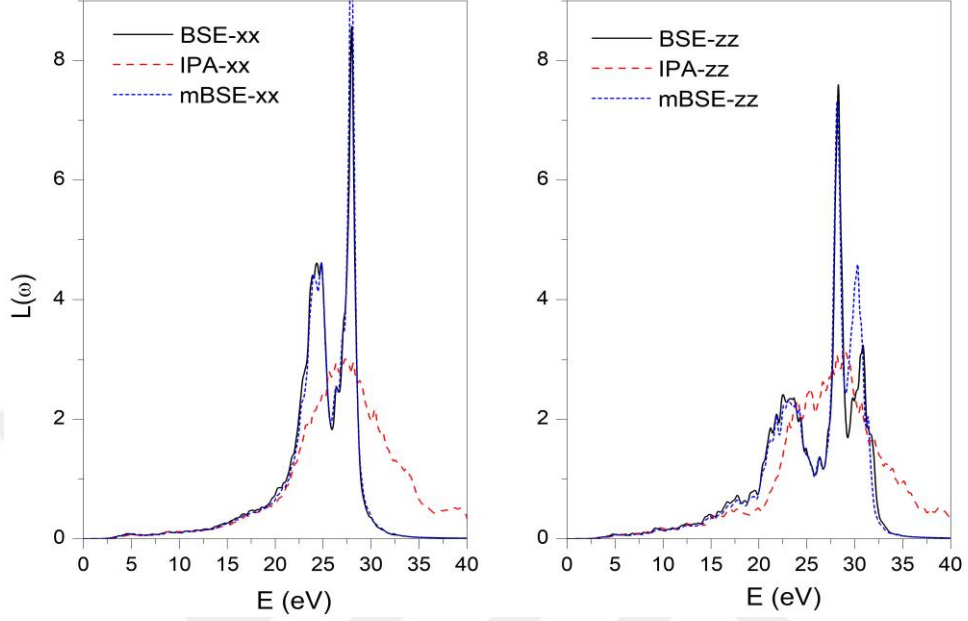
Şekil 4.92. B₁₂O₂ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için fotonun enerjisinin bir fonksiyonu olarak enerji kayıp fonksiyonu



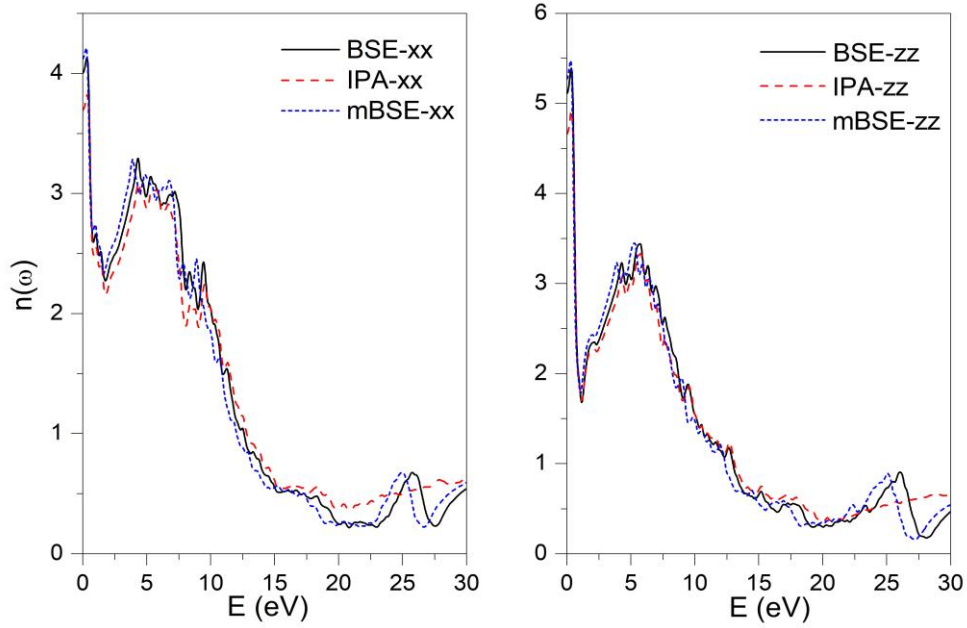
Şekil 4.93. $B_{12}P_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için fotonun enerjisinin bir fonksiyonu olarak enerji kayıp fonksiyonu



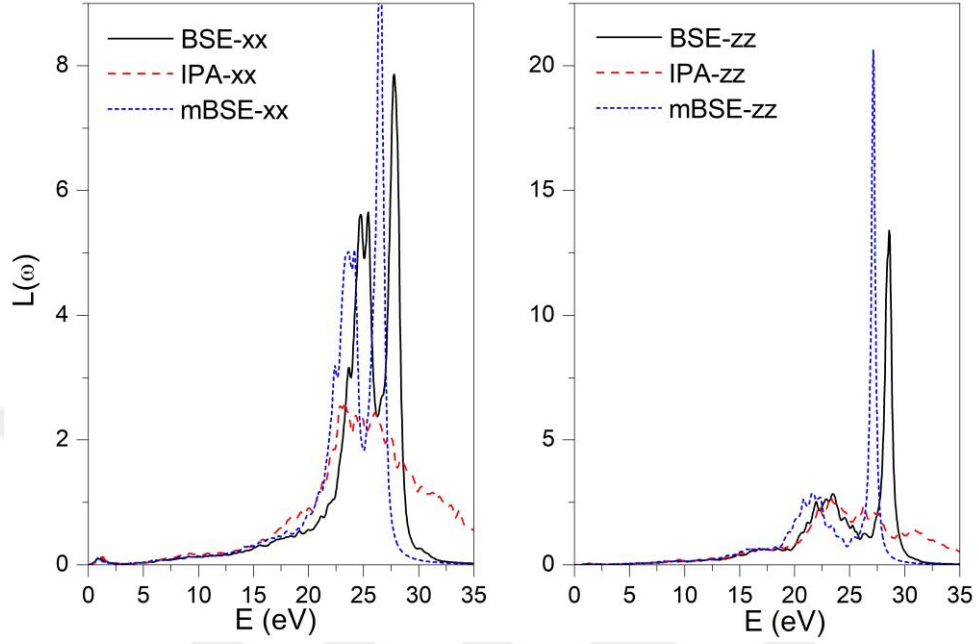
Şekil 4.94. $B_{12}As_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için fotonun enerjisinin bir fonksiyonu olarak enerji kayıp fonksiyonu



Şekil 4.95. $B_{12}C_3$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için fotonun enerjisinin bir fonksiyonu olarak enerji kayıp fonksiyonu



Şekil 4.96. $B_{13}C_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için fotonun enerjisinin bir fonksiyonu olarak enerji kayıp fonksiyonu



Şekil 4.97. $B_{13}N_2$ bileşiğinin IPA, BSE ve mBSE için fotonun enerjisinin bir fonksiyonu olarak enerji kayıp fonksiyonu



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında ab initio metodu ile rombohedral yapıdaki α -B₁₂, B₁₂O₂, B₁₂P₂, B₁₂As₂, B₁₂C₃, B₁₃C₂ ve B₁₃N₂ bor zengini bileşiklerin VASP ve PHONON yazılım programları kullanılarak P=0 GPa ile P=350 GPa arasında yapısal, elektronik bant yapısı, DOS, PDOS, optik, mekanik özellikler, örgü titreşimi ve termodinamik özellikleri araştırılmıştır. Hesaplamada GGA-PW91 ve GGA-PE fonksiyoneli kullanılmıştır. Elde edilen teorik sonuçlar, mevcut deneysel ve teorik sonuçlar ile karşılaştırılmış ve genel anlamda bir uyumluluk elde edilmiştir. Bu çalışma ile;

- B₁₂ tabanlı bileşiklerin P=0 GPa'da hesaplanan örgü sabitleri, atomik konumları, rombohedral açıları ve birim hücre hacimleri literatürdeki teorik ve deneysel değerler ile çok iyi bir uyumluluk sergilemiştir. P=0 GPa ile P=350 GPa arasında artan basınç altında örgü sabitleri, rombohedral açıları ve birim hücre hacimlerinin gelişimi incelenmiştir. Söz konusu basınç aralığında basınca dayalı bir amorfizasyon diğer bir ifade ile basınca dayalı bir faz dönüşümü gözlenmemiştir. İncelenen bileşiklerin, hesaplanan basınç aralığında yapısal kararlılığa sahip olduğu ile birlikte uygulanan basınca bağlı olarak örgü parametreleri değerlerinin ve birim hücre hacimlerinin değerlerinin azaldığı, buna karşın rombohedral açıların arttığı elde edilmiştir.
- B₁₂ tabanlı bileşiklerin hacim-enerji değerleri Murnaghan durum denkleminde fit edilerek, bileşiklerin denge durumundaki toplam enerji, hacim, hacim modülü ve hacim modülünün türevi belirlenmiştir.
- Tüm bileşikler için bazı ikozahedral iç ve dış bağlar, zincir atomları arasındaki bağ uzunluğu basınç altında hesaplanmıştır. İkazohedraldaki iç ve dış bağlar, zincir atomlarının bağları her bir bileşik için farklılık

gösterdiği ve uygulanan basınç altında küçük varyasyonlarla değiştiği elde edilmiştir. Artan basınç altında bağ uzunlukları tüm bileşikler için azalmıştır.

- B_{12} tabanlı bileşiklerin Born etkin yük tensörleri eşdeğer olmayan konumları işgal eden Wyckoff konumundaki B ve diğer arayer atomları (O, P, As, C ve N) için hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçlarına göre B, O, As, C ve N atomlarının değerlik yüklerinin, Born etkin yük değerlerinden farklı olduğu ve anizotropik davranış sergilediği görülmüştür. $B_{12}As_2$, $B_{12}C_3$, $B_{13}C_2$ ve $B_{13}N_2$ bileşiklerinin ilk defa Born etkin yükleri tarafımızdan hesaplanmıştır.
- Elektronik yapı, $P=0$ GPa $P=350$ GPa arasında artan basınç altında GGA-PW91 fonksiyoneli ile sadece ortam basıncında ise kuazi-parçacık GW-PE fonksiyonel (WANNIER90) ile hesaplanmıştır. $\alpha-B_{12}$, $B_{12}O_2$, $B_{12}P_2$, $B_{12}As_2$, $B_{12}C_3$ bileşikleri ortam basıncında yarıiletken özellik sergilerken, $B_{13}C_2$ ve $B_{13}N_2$ kristalleri ortam basıncında metalik özellik göstermiştir.
- PW91 hesaplamalarında $\alpha-B_{12}$ bileşiği için 125 GPa'da valans bant ve iletkenlik bantların iç içe geçtiği metalik durum elde edilmiştir. Basınç altındaki GGA-PW91 hesaplamalarında $\alpha-B_{12}$ dolaylı bant aralığı Z- Γ noktasında, $B_{12}C_3$ (Γ -A)-A noktasında değişmeden kalmaktadır. Buna karşın, $B_{12}P_2$ ortam basıncında Z-A noktasında dolaylı bant aralığına sahipken, basınçla birlikte önce (Γ -A)-A dolaylı, sonra A-A direk bant aralığına sahip olmaktadır. $B_{12}P_2$ bileşiği 350 GPa da metalik davranış sergilemektedir. Benzer şekilde $B_{12}As_2$ Z-Z noktasında direk bant aralığına sahipken, artan basınçla birlikte Γ -A noktasında dolaylı bant aralığına, sonra A-A noktasında direk bant aralığı ve 350 GPa ise Z-Z noktasında direk bant aralığı oluşur. Artan basınçla $\alpha-B_{12}$, $B_{12}P_2$, $B_{12}As_2$ ve $B_{12}C_3$ bileşiklerinin E_g değerleri azalmıştır.

- Diğer bileşiklerin aksine, GGA-PW91 hesaplamalarında $B_{12}O_2$ bileşiğinin yasak enerji bant aralığı uygulanan basınç altında artmıştır. Doğal ortam basıncında Z-Z noktasında direk bant aralığına sahipken, artan basınçla birlikte E_g hızla artmakta ve 75-350 GPa basınç aralığında D-Z noktasında dolaylı bant aralığına sahip olmaktadır.
- Bileşiklerin DOS grafiklerinde valans bandın üst kısmında B-*p* durumları baskınlığı dikkat çekmekle birlikte E_F altındaki valans bandında α - B_{12} bileşiğinin B-*s* ve B-*p* durumları arasında, diğer bileşiklerde ise B-*p*, B-*s* ve X-*p* (X= O, P, As ve C) durumları arasında hibritleşmeler gözlenmiş olup atomlar arasındaki bağ kovalent'dir.
- Zor-zorlama ilişkisinden bileşiklerin elastik sabitleri hesaplanmıştır. Bileşiklerin genel olarak tüm elastik sabitleri basınç altında artış eğilimi göstermektedirler. α - B_{12} , $B_{12}C_3$ ve $B_{13}N_2$ bileşikleri kristalin *c* ekseninde *ab*-düzlemine göre daha sert olmakta ($C_{11} < C_{33}$), fakat şaşırtıcı bir şekilde $B_{12}O_2$, $B_{12}C_3$, $B_{12}P_2$ ve $B_{12}As_2$ bileşiklerinde $C_{11} > C_{33}$ olmaktadır.
- α - B_{12} , $B_{12}O_2$, $B_{12}P_2$, $B_{12}As_2$, $B_{12}C_3$, $B_{13}C_2$ ve $B_{13}N_2$ kristallerinin P=0 GPa'da mekanik kararlılığa sahipken, $B_{12}C_3$, $B_{13}C_2$ ve $B_{13}N_2$ kristallerinin bazı basınç değerleri altında negatif elastik katsayılarından dolayı mekanik kararlılığa sahip olamadığı tespit edilmiştir.
- B_{12} tabanlı bileşiklerin elastik sabitlerinden yararlanarak hacim, Young ve kayma modülü hesaplanmıştır. Bileşiklerin ortam basıncındaki B_H/G_H oranının bu bileşiklerin kırılğan bir yapıya sahip olduklarını, artan basınçla birlikte sünek özellik gösterdikleri belirlenmiştir. Poisson oranı, α - B_{12} , $B_{12}O_2$, $B_{12}P_2$, $B_{12}As_2$, $B_{12}C_3$ bileşiklerinin kovalent, $B_{13}C_2$ ve $B_{13}N_2$ bileşiklerinin ise iyonik karakterizasyon sergilediklerini göstermiştir.
- Bileşiklerin Debye sıcaklığı basınç altında hesaplanmıştır. Bu malzemeler sert malzeme olduğu için bileşiklerin iyi bir ısı iletkenliği göstermek için yüksek bir Debye sıcaklık değerine sahip olduğu görülmüştür.

- Hesaplanan elastik sabitler, hacim ve kayma modüllerinden yararlanılarak söz konusu bileşikler için anizotropi faktörleri ve Vickers (Hv) sertliği $P=0-350$ GPa arasında hesaplanmıştır.
- Anizotropik hesaplamalar, söz konusu bileşiklerin tüm basınç değerleri için $\{0\ 0\ 1\}$ kayma düzlemi yönünde izotropik olduğunu gösterirken, $\{1\ 0\ 0\}$ kayma düzlemi yönünde farklı anizotropi dereceleri elde edilmiştir. $P=0$ GPa'da en yüksek anizotropi derecesine sahip $B_{13}N_2$ bileşiği iken en düşük anizotropi derecesine sahip $B_{12}As_2$ bileşiğidir.
- Tüm bileşikler için Hv değeri artan basınç ile azalırken, $P=0$ GPa'da Vickers (Hv) sıralaması $B_{12}P_2 > \alpha-B_{12} > B_{12}O_2 > B_{12}As_2 > B_{12}C_3 > B_{13}C_2 > B_{13}N_2$ şeklinde elde edilmiştir.
- VASP-PHONON yazılım uyumluluğunu kullanarak bileşiklerin fonon dağılım eğrileri, fonon DOS ve fonon PDOS'ları incelenmiştir. Birinci Brillouin bölgesinin yüksek simetri noktaları boyunca hesaplanan fonon dağılım eğrilerinden tüm k noktaları boyunca $B_{13}N_2$ için hem $P=0$ GPa'da hem de $P=350$ GPa'da, diğer bileşikler için ise $P=350$ GPa'da fonon hesaplamalarında yumuşak kiplerden dolayı bileşikler söz konusu basınç değerlerinde dinamik olarak kararsızlığı gözlenmiştir.
- Fonon DOS ve PDOS grafikleri incelendiğinde tüm bileşikler için B atomlarının daha baskın olmakla birlikte arayer atomlarının (As, C, O, N, P) düşük frekanslardaki katkısının daha fazla olduğu görülmüştür.
- Bileşiklerin ortam basıncında örgü titreşimlerinin iç enerjisi, ısı kapasitesi, serbest enerji ve entropisi $0-1000$ K aralığında sıcaklık bağımlılığı incelenmiştir.
- Bileşiklerin toplam iç enerjisi ve entropisi yaklaşık 200 K'dan sonra artan sıcaklıkla birlikte lineer bir artış göstermiştir. Serbest enerji değişimi incelediğinde ise iç enerjinin aksine sıcaklık arttıkça tüm kristaller için serbest enerjisi azalmıştır.

- Bileşiklerin sabit hacimdeki ısı kapasitesi, düşük sıcaklıklarda akustik kiplerden kaynaklanan karakteristik $\sim T^3$ formunu sergilemekle birlikte, yüksek sıcaklıklar klasik Dulong-Petit limitine doğru doyuma ulaşmaktadır.
- Optik özellikler BSE, IPA ve mBSE olmak üzere üç farklı yöntemle hesaplanmıştır. Rombohedral yapıdaki B_{12} tabanlı bileşiklerin dielektrik fonksiyonunun gerçel (ϵ_1) ve sanal (ϵ_2) kısımları hesaplanarak, bileşiklerin optik sabitleri olarak kırılma indisi, soğurma katsayısı, sönüm katsayısı, optik iletkenlik, yansıtma katsayısı, enerji kayıp fonksiyonu belirlenmiştir.
- Bileşiklerin soğurma eğrilerinden enerji soğurma kenarlarının bileşiklerin yasak bant aralığıyla belli oranda uyumludurlar. Bileşiklerin sıfır frekans limitinde yansıtma katsayıları % 16 üzerindedir. Bu da bu bileşiklerin özellikle kızılötesi ve görünür bölgede iyi bir yansıtıcı olduğunu göstermektedir. Detaylı olarak bileşiklerin plazmon enerjileri de belirlenmiştir.
- Elde edilen tüm hesaplama sonuçları, literatürdeki mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla kıyaslanmıştır.

Sonuç olarak, B_{12} tabanlı bor zengini bileşiklerin kristal yapılarının fiziksel özellikleri şaşırtacak şekilde farklılık göstermektedir. Bu çalışma, B_{12} tabanlı bor zengini bileşiklerle ilgilenen araştırmacı ve teknolojik uygulayıcılar için yeni bilgiler, bulgular, yorumlar ve tartışmalar içermektedir. B_{12} tabanlı bor zengini bileşiklerin sahip olduğu fiziksel özellikler bilim insanlarını şaşırtmaya devam edecektir.

B_{12} tabanlı bor zengini malzemeler, birçok elektronik ve optik uygulamalarda kullanılan veya kullanılabilecek özelliklere sahip yarıiletken malzemelerdir. Bu bileşiklerin yasak enerji aralığını deneysel değerlere daha yakın hesaplayacak yeni yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Çünkü bileşiklerin yasak enerji aralığının basınçla değişimi, bu bileşiklerin olağan dışı elektronik özellikler

sağlamasına neden olmakla birlikte yeni nesil elektronik cihazlar ve fotokataliz uygulamaları için potansiyel aday malzemelerdir. Bu çalışmada kullandığımız yöntemleri göz önüne alırsak (fonon ve termodinamik hesaplar hariç), sonuçların iyileştirilmesi birim hücre yerine süper hücrelerin oluşturulmasıyla belli oranda sağlanabilir. Fakat hesaplamalarda süper hücre (çok fazla sayıda atom kullanma) kullanımı için işlemci ve RAM kapasitesi yüksek süper bilgisayarlara ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu tez çalışmasına konu olan bazı B₁₂ tabanlı bor zengini bileşikler üzerine yapılan araştırmalar aşağıdaki bilimsel toplantıda sunulmuştur:

- The First Principles Investigation of Structural and Mechanical Properties of Alpha-Rhombohedral Boron (α -B₁₂) under Pressure 33rd, International Physics Congress, 2017, Bodrum/Türkiye

Makale:

- DFT-based study of structural parameters, bond lengths and electronic structures of some B₁₂-based compounds under pressure başlıklı SCI kapsamındaki makale yazım aşamasındadır.

KAYNAKLAR

- Ahmet, R., Aleem, F., Hashemifar, S. J., Akbarzadeh, H. 2007. "First Principles Study of Structural and Electronic Properties of Different Phases of Boron Nitride". *Physica B* 400:297-306.
- Alonso, J. A., Cordero, N. A. 1996. *Nonlocal Weighted Density Approximation to Exchange, Correlation and Kinetic Energy in Density Functional Theory* Theoretical and Computational Chemistry 239-240.
- An, Q., Goddard, W.A., Cheng, T. 2014. "Atomistic Explanation of Shear-Induced Amorphous Band Formation in Boron Carbide". *Physical Review Letters* 113 (9):095501-5.
- An, Q., Goddard, W., A. 2015. "Boron Suboxide and Boron Subphosphide Crystals: Hard Ceramics That Shear Without Brittle Failure". *Chemistry of Material* 27 (8): 2855-2860.
- An, Q., Goddard, W. A. 2017. "Ductility in Crystalline Boron Subphosphide ($B_{12}P_2$) for Large Strain Indentation". *The Journal of Physical Chemistry* 121 (30):16644-16649.
- Anderson, O. L. 1963. "A Simplified Method for Calculating the Debye Temperature from Elastic Constants". *Journal Physics Chemistry Solids* 24:909- 917.
- Armstrong, D. V., Bollnd, J., Perkins, P. G. 1984. "The Electronic Structure of α - B_{12} , $B_{12}P_2$ and $B_{12}As_2$ ". *Theoretica Chimica Acta* 64: 501-504.
- Aritan, S., 2006. Bulk Modulus. *Wiley Encyclopedia of Biomedical Engineering* 668-675.
- Arifoğlu, E. K. M. CrX (X=N,P,As,Sb) Bileşiklerinin Ab Initio Metod Kullanılarak Elastik, Elektronik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, 2010, Yüksek Lisans Tezi
- Aryasetiawan, F., Gunnarsson, O. 1997. "The GW Method". *Reports on Progress in Physics* 61(3): 237-312.

- Aryal, S., Rulis, P., Ching, W. Y. 2011. "Mechanism for Amorphization of Boron Carbide B_4C under Uniaxial Compression". *Physical Review B* 84 (18):184112-12.
- Aydin, S., Simsek, M. 2011. "First Principles Calculations of Elemental Crystalline Boron Phases Under High Pressure: Orthorhombic B_{28} and Tetragonal B_{48} ". *Journal of Alloys and Compounds* 509:5219-5229.
- Awasthi, A. P., Subhash, G. 2019. "High Pressure Deformation and Amorphization in Boron Carbide". *Journal of Applied Physics* 125: 215901-14.
- Awasthi, A. P., Subhash, G. 2020. "Deformation Behaviour and Amorphization in Icosahedral Boron-Rich Ceramics". *Progress in Materials Science* 112:100664-68.
- Bakalova, S., Gong, Y., Cobet, C., Esser, N., Zhang, Y., Edgar, J. H., Dudley M., Kuball, M. 2010. "Energy Band Structure and Optical Response Function of Icosahedral $B_{12}As_2$: A spectroscopic Ellipsometry and First-Principles Computational Study". *Physical Review B* 81 (7): 075114-10.
- Balakrishnarajan, M. M., Pancharatna, P. D., Hoffmann, R. 2007. "Structure and Bonding in Boron Carbide: The Invincibility of Imperfections". *New Journal of Chemistry* 31 (4): 473-485.
- Banarjee, S. A., Elliott, R. S., James, R. D. 2015. "A Spectral Scheme for Kohn-Sham Density Functional Theory of Clusters". *Journal of Computational Physics* 287:226-253.
- Baroni, S., Giannozzi, P., Testa, A. 1987. "Green's-Function Approach to Linear Response in Solids" *Physics Review Letters* 58 (18): 1861-1864.
- BCCAMPUS. Elasticity: Stress and Strain. Erişim tarihi 22.10.2019. Erişim adresi, <https://opentextbc.ca/physicstestbook2/chapter/elasticity-stress-and-strain/>.

- Beckel, C. L., Lu, N., Abbott, B., Yousaf, M. 1998. "Lattice Vibrations of the Icosahedral Solid Boron Arsenide, $B_{12}As_2$ ". *Inorganica Chimica Acta* 286: 198-209.
- Bernholc, J. 1999. "Computational Material Science: The Era of Applied Quantum Mechanics". *Physics Today* 52 (9): 30-35.
- Blokhintsev, D.I. 2012. *Quantum Mechanics* D. Reidel Publishing.
- Blöchl, P. E. 1994. "Projector Augmented-Wave Method". *Physical Review B* 50: 17953-17979.
- Broglia, R. A., Colo, G., Onida, G., Roman, H. E. 2004. "Phonons: Harmonic Approximation". *Solid State Physics of Finite Systems*: 105-130.
- Bullett, D. W. 1982. "Structure and Bonding in Crystalline Boron and $B_{12}C_3$ ". *Journal of Physics C: Solid State Physics* 15(3): 415-426.
- Bylander, D. M., Kleinman, L., Seonbok, L. 1990. "Self-Consistent Calculations of the Energy Bands and Bonding Properties of $B_{12}C_3$ ". *Physical Review B Condensed Matter* 42 (2): 1394-1403.
- Cacelli, I. 2015. The Hartree-Fock Method. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Holland: Elsevier.
- Caretti, I., Jimenez, I. "Composition and Bonding Structure of Boron Nitride $B_{1-x}N_x$ Thin Films Grown by Ion-Beam Assisted Evaporation". *Chemical Physics Letters* 511: 235-240.
- Carter, C. B., Norton, M. G. 2007. "Ceramic Materials: Science and Engineering". *Springer Science & Business Media*.
- Cerdeira, F. 1998. "Optical Properties". *Semiconductors and Semimetals* 56: 225-292.
- Chen, Y-H., Chao, S. D. 2017. "Solving Many-Body Schrödinger Equations with Kinetic Energy Partition Method". *Annals of Physics*, 388: 54-68.
- Cherednichenko K., Boron chalcogenides under extreme conditions. Doktora tezi, 2017.

- Cherednichenko, K. A., Godec, Y. L., Solozhenko, V. L. 2018. "Equation of State of Boron Subarsenide $B_{12}As_2$ to 47 GPa". *High Pressure Research* 38 (3): 224-231.
- Cherednichenko, K. A., Solozhenko, V. L. "Thermal Expansion of α -Boron and Some Boron-Rich Pnictides". *Solid State Communications*: 303-304.
- Chuvashova, I. 2017. "High pressure synthesis and investigations of properties of boron allotropes and boron carbide". Doktora Tezi.
- Chuvashova, I., Bykova, E., Bykov, M., Svitlyk, V., Dubrovinsky, L., Dubrovinskaia, N. 2017. "Structural Stability and Mechanism of Compression of Stoichiometric $B_{13}C_2$ up to 68 GPa". *Scientific Reports*, 7 (1): 1-29.
- Chuvashova, I., Bykova, E., Bykov, M., Svitlyk, V., Gasharova, B., Mathis, Y-V., Caracas, R., Dubrovinsky, L., Dubrovinskaia, N. 2017. "High Pressure behaviour of α -boron studied on single crystals by X-ray diffraction, Raman and IR spectroscopy". *Journal of Solid State Chemistry* 245: 50-60.
- Clark, H. K., Hoard, J. L. 1943. "The Crystal of Boron Carbide". *Journal of the American Chemical Society* 65: 2115-2119.
- Dahlqvist, M., Material Design from First Principles: Stability and Magnetism of Nanolaminates, 2014, Tez.
- Decker, B. F., Kasper, J. S. 1959. "The crystal Structure of a Simple Rhombohedral Form of Boron". *Acta Crystallographica*: 503-506.
- Dekura, H., Shirai, K., Yanase, A. 2010. "Metallicity of Boron Carbides at High Pressure". *Journal of Physics: Conference Series* 215: 012117-6
- Domnich, V. 2011. "Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress". *Journal American Ceramic Society* 94: 3605-3628.
- Domnich, V., Gogotsi, Y., Trenary, M., Tanak, T. 2002. "Nanoindentation and Raman Spectroscopy Studies of Boron Carbide Single Crystals". *Applied Physics Letters* 81: 3783-3785.

- Domnich, V., Gogotsi, Y., Trenary, M. 2000. "Identification of Pressure-induced Phase Transformations Using Nanoindentation". *MRS Online Proceedings Library* 649 (1): 891-896.
- Dong, H., Oganov, A. R., Brazhkin, V. V., Wang, Q., Zhang, J., Esfahani, M. M. D., Zhou, X-F., Wu, F., Zhu, Q. 2018. "Boron Oxides Under Pressure: Prediction of the Hardest Oxides". *Physical Review B* 98 (17): 174109-6.
- Dowling, N. E. 2012. "Mechanical Behavior of Materials". *Engineering Methods for Deformation, Fracture, and Fatigue*: 40-42.
- Ektarawong, Simak, S. I., Alling, B. 2017. "First Principles Prediction of Stabilities and Instabilities of Compounds and Alloys in the Ternary B-As-P System. *Physical Review B* 96: 024202-11.
- Ektarawong, A., Simak, S. I., Alling, B. 2017. "Thermodynamic Stability and Properties of Boron Subnitrides From First Principles". *Physical Review B* 95 (6): 064206-12.
- Ektarawong, A., Simak, S. I., Hultman, L., Birch, J., Tasnadi, F., Wang, F., Alling, B. 2016. "Effects of Configurational Disorder on the Elastic Properties of Icosahedral Boron-Rich Alloys Based on B_6O , $B_{13}C_2$, and B_4C , and Their Mixing Thermodynamics". *The Journal of Chemical Physics* 144 (3): 143503-8.
- Ektarawong, A., Simak, S. I., Hultman, L., Birch, J., Alling, B. 2015. "Configurational Order-Disorder Induced Metal-Nonmetal Transition in $B_{13}C_2$ Studied with First-Principles Supercell-Special Quasirandom Structure Method". *Physical Review B* 92: 014202-12.
- Emin, D. 1987. "Icosahedral Boron-Rich Solids". *American Institute of Physics* 40: 55-62.
- Emin, D. 2004. "Bonding and Doping of Simple Icosahedral-Boride Semiconductors". *Journal of Solid State Chemistry* 177: 1619-1623.
- Enyashin, A. N., Ivanovskii, A. L. 2011. "Structural, Elastic and Electronic Properties of Icosahedral Boron Subcarbides ($B_{12}C_3$, $B_{13}C_2$) Subnitride

- $B_{12}N_2$, and $B_{12}O_2$ from Data of SCC- DFTB Calculations”. *Physics of the Solid State* 53: 1569-1574.
- Etourneau, J., Matar, S. F. 2021. “rh.- B_{12} as Host of Interstitial Atoms: Review of a Large Family with Illustrative Study of $B_{12}\{CN_2\}$ from First-Principles” *Progress in Solid State Chemistry* 61: 100296-13.
- Fan, Z., Wang, B., Xu, X., Cao, X., Wang Y. 2011. “First-Principles Calculation of Vibrational Properties of $B_{12}As_2$ Crystal”. *Physica Status Solidi B* 248 (5): 1242-1247.
- Faroughi, S., Shaat, M. 2018. “Poisson’s Ratio Effects on the Mechanics of Auxetic Nanobeams”. *European Journal of Mechanics / A Solids* 70: 8-14.
- Freyss, M. 2015. *Density Functional Theory*. NEA-NSC-R.
- Fujii, T., Mori, Y., Hyodo, H., Kimura, K. 2010. “X-Ray Diffraction Study of B_4C Under High Pressure”. *Journal of Physics: Conference Series* 215: 012011-4.
- Gao, Y., Zhou, M., Wang, H., Ji, C., Whiteley, C. E., Edgar, J-H., Liu, H., Ma, Y. 2017. “The High-Pressure Compressibility of $B_{12}P_2$ ”. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 102: 21-26.
- Gao, F., Qin, X., Wang, L., He, Y., Sun, G., Hou, L., Wang W. 2005. “Prediction of New Superhard Boron-Rich Compounds”, *Journal Physical Chemistry. B* 109: 14892-14895.
- Ghosez, Ph., Michenaud, J-P., Gonze, X. 2008. “Dynamical Atomic Charges: The Case of ABO_3 Compounds”. *Physical Review B* 58 (10): 6224-6240.
- Gieske, J. H., Aselage, T. L., Emin, D. 1991. “Elastic Properties of Boron Carbides”. *AIP Conference Proceedings* 231: 376-379.
- Gonze, X., Lee, C. 1997. “Dynamical Matrices, Born Effective Charges, Dielectric Permittivity Tensors, and Interatomic Force Constants from Density-Functional Perturbation Theory”. *Physical Review B* 55 (16): 10355-10368.
- Gonze, X., Amadon, B., Anglade, P-M., Beuken, J-M., Bottin, F., Boulanger, P., Bruneval, F., Caliste, D., Caracas, R., Cote, M., Deutsch, T., Genovese, L.,

- Ghoses, Ph., Giantomassi, M., Goedecker, S., Hamann, D. R., Hermet, P., Jollet, F., Jomard, G., Leroux, S., Mancini, M., Mazevet, S., Oliveria, M. J. T., Onida, G., Pouillon, Y., Rangel, T., Rignanes, G. M., Sangalli, D., Shaltaf, R., Torrent, M., Verstraete, M. J., Zerah, G., Zwanziger, J. W. 2009. "ABINIT: First-Principles Approach to Material and Nanosystem Properties". *Computer Physics Communications* 180: 2582-2615.
- Gonze, X., Jollet, F., Araujo, F. A., Adams, D., Amadon, B., Applencourt, T., Audouze, C., Beuken, J. M., Bieder, J., Bockhanchuk, A., Bousquet, E., Bruneval, F., Caliste, D., Cote, M., Dahm, F., Pieve, F. D., Delaveau, M., Gennaro, M. D., Dorado, B., Espejo, C., Geneste, G., Genovese, L., Gerossier, A., Giantomassi, M., Gillet, Y., Hamann, D. R., He, L., Jomard, G., Janssen, L., Roux, S. L., Levitt, A., Lherbier, A., Liu, F., Lukacevic, I., Rignanes, G. M., Romero, A. H., Rousseau, B., Rubel, O., Shukri, A. A., Stankovski, M., Torrent, M., Setten, M. J. V., Troeye, B. V., Verstraete, M. J., Waroquiers, D., Wiktor, J., Xu, B., Zhou, A., Zwanziger, J. W. 2016. "Recent Developments in the ABINIT Software Package". *Computer Physics Communications* 205: 106-131.
- Gou, H., Zhang, J., Gao, F. 2008. "First Principles Calculations of Boron- Rich Compounds of $B_{13}N_2$ and $B_{12}C_2X$ ($X=Si, Ge$)". *Journal of hysics: Condensed Matter* 20 (50): 505211.
- Guo, X., He, J., Liu, Z., Tian, Y. 2006. "Bond Ionicities and Hardness of $B_{13}C_2$ -like Structured ByX Crystals ($X=C,N,O,P, As$)". *Physical Review B* 73 (10): 104115-7.
- Hafner, J. 2008. "Ab Initio Simulations of Materials Using VASP: Density Functional Theory and Beyond". *Journal of Computational Chemistry* 29 (13): 2044-2078.
- Hasnip, P. J. 2009. Bandstructures and Density of States. *DFT Spectroscopy Workshop*

- Hayami, W., Otani, S. 2009. "First Principles Study of the Electronic Structure of α -Rhombohedral Boron Codoped with Lithium and Oxygen". *Journal of Solid State Chemistry* 182 (7): 1856-1860.
- Hayami, W., Otani, S. 2010. "First-Principles Study of the Crystal and Electronic Structures of α -Tetragonal Boron". *Journal of Solid State Chemistry* 183: 1521-1528.
- He, C., Zhong, J. 2013. "Structures, Stability, Mechanical and Electronic Properties of α -Boron and Its Twined Brother α^* -Boron". *AIP Advances* 3(4): 042138.
- He, D., Zhao, Y., Daemen, L., Qian, J., Shen, T. D. 2002. "Boron Suboxide: As Hard as Cubic Boron Nitride". *Applied Physics Letters* 81: 643-645.
- Healy, D., Timms, N. E., Pearce, M. A. 2020. "The Variation and Visualiton of Elastic Anisotropy in Rock-forming Minerals". *Solid Earth* 11: 259-286.
- Higashi, I., Kobayashi, M., Bernhard, J. 1991. "Crystal Structure of B_6O ". *AIP Conference Proceedings* 231: 201-204.
- Horn, F. H. 1959. "Some Electrical and Optical Properties of Simple Rhombohedral Boron". *Journal Applied Physics* 30: 1611-1612.
- Hubert, H., Garvie, A. J., Buseck, P. R., Petuskey, W. T., McMillian, P. F. 1997. "High-Pressure, High-Temperature Syntheses in the B-C-N-O System". *Journal of Solid State Chemistry* 133(2): 356-364.
- Hushur, A., Manghnani, M. H., Werheit, H., Dera, P., Williams, Q. 2016. "High Pressure Phase Transition Makes $B_{4.3}C$ Boron Carbide A Wide-Gap Semiconductor". *Journal of Physics: Condensed Matter* 28 (4): 045403-12.
- Hybertsen, M. S., Louie, S. G. 1986. "Electron Correlation in Semiconductors and Insulators: Band Gaps and Quasiparticle Energies". *Physical Review B* 34 (8): 5390-5413.
- Jamal, M., Asadabadi, S. J., Ahmad, I., Rahnamaye Aliabad, H. A. 2014. "Elastic Constants of Cubic Crystals". *Computational Materials Science* 95: 592-599.

- Jay, A., Vast, N., Sjakste, J., Duparc, O., H. 2014. "Carbon-Rich Icosahedral Boron Carbide Designed From First Principles". *Applied Physics Letters* 105: 031914-4.
- Jones, R. O., Gunnarsson, O. 1989. "The Density Functional Formalism, Its Applications and Prospects". *Reviews of Modern Physics* 61 (3): 689-746.
- Kim, E., Chen, C. 2004. "Calculation of Bulk Modulus for Highly Anisotropic Materials". *Physics Letter A* 326: 442-448.
- Kim, H. W., Koh, Y-G., Kim, H-E. 2000. "Reaction Sintering and Mechanical Properties of B₄C with addition of ZrO₂". *Journal of Materials Research*, 15(11): 2431-2436.
- Krastev, R. K. 2010. "Measuring of Heat Capacity". *International Journal of Heat and Mass Transfer* 53(19-20): 3847-3854.
- Kresse, G., Furthmüller, J., 1996. "Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane -Wave Basis Set". *Computational Materials Science* 6(1): 15-50.
- Kresse, G., Furthmüller, J. 1996. "Efficient Iterative Schemes for Ab-Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set". *Physical Review B* 54: 11169-11186.
- Kresse, G., Joubert, D. 1999. "From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method". *Physical Review B* 59: 1758-1775.
- Kurakevych, O. O., Solozhenko, V. L. 2007. "Rhombohedral Boron Subnitride B₁₃N₂, by X-Ray Powder Diffraction". *Acta Crystallographica Section C* 63: 80-82.
- Kurakevych, O. O., Solozhenko, V. L. 2009. "300-K Equation of State of Rhombohedral Boron Subnitride, B₁₃N₂". *Solid State Communications* 149: 2169-2171.
- Kobayashi, M., Higashi, I. 1993. "Structure of B₆O Boron-Suboxide By Rietveld Refinement". *Journal of Material Science* 28: 2129- 2134.

- Koç, H., Mamedov, A. M., Ozbay, E. 2013. "Structural, Elastic and Electronic Properties of Topological Insulators: Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 ". *Joint IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectric and Workshop on Piezoresponse Force Microscopy (ISAF/PFM)*: 41-44.
- Kolos, M., Karlicky, F. 2019. "Accurate Many-Body Calculation of Electronic and Optical Band Gap of Bulk Hexagonal Boron Nitride". *Physical Chemistry Chemical Physics* 21(7): 1-7.
- Kong, L. T. 2011. "Phonon Dispersion Measured Directly From Molecular Dynamics Simulations". *Computer Physics Communications* 182: 2201-2207.
- Korotaev, P., Pokatashkin, P., Yanilkin, A. 2015. "Structural Phase Transitions in Boron Carbide under Stress". *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 24(1): 015004-11.
- Kovziridze, Z. D., Mestvirishvili, Z., Tabatadze, G., Nizharadze, N. S., Mshvildadze, M., Nikoleishvili, E. 2013. "Improvement of Boron Carbide Mechanical Properties in B_4C - TiB_2 and B_4C - ZrB_2 Systems". *Journal of Electronics Cooling and Thermal Control* 3: 43-48.
- Larson, A. C., 1986. "Comments Concerning the Crystal Structure B_4C ". *American Institute Physics* 140: 109-113.
- Lazzari, R., Vast N., Besson J. M., Baroni S., Corso A. D.. 1999. "Atomic Structure and Vibrational Properties of Icosahedral B_4C Boron Carbide". *Physical Reviews Letter* 83(16): 3230-3233.
- Lee, S., Bylander, D. M., Kleinman L. 1990. "Bands and Bonds of B_{12} ". *Physical Review B* 42(2): 1316-1320.
- Lee, S., Bylander, D. M., Kleinman, L. 1992. "Elastic Moduli of B_{12} and Its Compounds". *Physical Review B Condensed Matter* 45(7): 3245-3247.
- Li, D., Ching, W. Y. 1995. "Fundamental Studies on the Structures and Properties of Some B_{12} -Based Crystals". *Physical Review B* 52(24): 17073-17083.

- Li, D., Ching, W. Y. 1996. "Electronic Structures and Optical Properties of Low- and High-Pressure Phases of Crystalline B_2O_3 ". *Physical Review B Condensed Matter* 54(19): 13616-13622.
- Li, Dong, Xu, Y-N., Ching, W. Y. 1991. "Electronic Structures, Total Energies, and Optical Properties of α -rhombohedral B_{12} and α -tetragonal B_{50} Crystals". *Physical Review B* 45(11): 5895-5905.
- Li, D., Ching, W. Y. 1996. "Electronic Structure and Optical Properties of the $B_{12}O_2$ Crystal". *Physical Review B* 54(3): 1451-1454.
- Liu, M., Liu, Chao, Kumar, U. P., Chen, M. 2020. "Exploring Configurations and Properties of Boron Carbide by First Principles". *Materials Research Express* 7(1): 015904-10.
- Liu, P., Kim, B., Chen, X-Q., Sarma, D. D., Kresse, G., Franchini, C. 2018. "Relativistic GW+BSE Study of the Optical Properties of Ruddlesden-Popper Iridates". *Physical Review Materials* 2 (7): 075003-13.
- Lucarini V., Saarinen J.J., Pepiponen K., Vartiainen E., 2005. Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research. Springer Series in Optical Sciences. Springer Science and Business Media, Vol 110, 27-48.
- Luga, M., Steinle-Neumann G., Meinhardt J. 2007. "Ab-Initio Simulation of Elastic Constants for Some Ceramic Materials". *The European Physical Journal B* 58(2): 127-133.
- Lundström, T., Andreev, Y. G. 1996. "Superhard Boron-Rich Borides and Studies of the B-C-N System". *Material Science and Engineering A* 209(1-2): 16-22.
- Lowther, J. E., Thabo, L. 2008. "Systematic Trends in Boron Icosahedral Structured Materials". *Physica B* 40: 2760-2767.
- Masago, A., Shirai, K., Yoshida, H. K. 2006. "Crystal Stability of α and β Boron". *Physical Review B* 73(10): 104102-10.

- Matar, S. F., Solozhenko, V. L. 2021. "First-principles Studies of the Electronic and Magnetic Structures and Bonding Properties of Boron Subnitride $B_{13}N_2$ ". *Journal of Solid State Chemistry* 294: 121840-121847.
- Mavrin, B. N., Reshetnyak, V. V. 2017. "Dispersion and Density of States Phonons and Electrons in an α - B_{12} Crystal Determined from First Principles". *Optics and Spectroscopy* 123(1): 70-75.
- Momma, K., Izumi, F. 2011. "VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data". *Journal of Applied Crystallography* 44: 1272-1276.
- Monkhorst, H. J., Pack, J. D. 1976. "Special Points for Brillouin-Zone Integrations". *Physical Review B* 13: 5188-5192.
- Morosin, B., Mullendore, A. W., Emin, D., Slack, G. A. 1986. "Rhombohedral Crystal Structure of Compounds Containing Boron-Rich Icosahedra Boron-Rich Solids". *AIP Conference Proceedings*: 133-135
- Morosin, B., Aselage, T. L., Feigelson, R. S. 1987. "Crystal Structure Refinements of Rhombohedral Symmetry Materials Containing Boron-Rich Icosahedra". *MRS Proceedings* 97: 145-149.
- Morosin, B., Kwei, G. H., Lawson, A. C., Aselage, T. L., Emin, D. 1995. "Neutron Powder Diffraction Refinement of Boron Carbides Nature of Intericosahedral Chains" *Journal of Alloys and Compounds*. 226: 121-125.
- Morrison, J. C., 2015. Many-Electron Atoms. Modern Physics, Academic Press, 95-115.
- Morrison, J. C., Kobus, J. 2018. "Numerical Hartree-Fock and Many-Body Calculations for Diatomic Molecules". *Advances in Quantum Chemistry* 76: 103-116.
- Morrison, I., Bylander, D. M., Kleinman, L. 1992. "Bands and Bonds of $B_{12}As_2$ ". *Physical Review B Condensed Matter* 45(4): 1533-1537.

- Moshtaghioun, B. M., Garcia, D. G., Rodriguez A. D. 2015. "High Temperature Deformation of Fully-Dense Fine-Grained Boron Carbide Ceramics: Experimental Facts and Modeling". *Materials and Design* 88: 287-293.
- Mostofi, A. A., Yates, J. R., Lee, Y-S., Souza, I., Vander Bilt, D., Marzari, N. 2008. "Wannier90: A Tool for Obtaining Maximally-Localised Wannier Functions". *Computer Physics Communications* 178: 685-699.
- Mouhat, F., Coudert, F-X. 2014. "Necessary and Sufficient Elastic Stability Conditions in Various Crystal Systems". *Physical Review* 90: 224104-4.
- Mukhanov, V. A., Kurakevych, O. O., Solozhenko, V. L. 2008. "The Interrelation Between Hardness and Compressibility of Substances and Their Structure and Thermodynamic Properties". *Journal of Superhard Materials* 30(6): 368-378.
- Nelmes, R. J., Loveday, J. S., Wilson, R. M., Marshall, W. G., Besson, J. M., Klotz, S., Hamel, G., Aselage, T. L., Hull, S. 1995. "Observation of Inverted-Molecular Compression in Boron Carbide". *Physical Review Letters* 74(12): 2268-2271.
- Ivashchenko, V. I., ve Shevchenko, V. I., 2009. "First-principles Study of the Atomic and Electronic Structures of Crystalline and Amorphous B_4C ". *Physics Review B* 80: 235208-9.
- Oganov, A. R. 2010. "Boron Under Pressure: Phase Diagram and Novel High-Pressure Phase" *Boron Rich Solids*: 207-225.
- Ouyang, L. 2012. "Computational Studies of Physical Properties of Boron Carbide". *Technical Report*.
- Ovsyannikov, S. V., Polian, A., Munsch, P., Chervin, J-C., Marchand, G., Aselage, T. L. 2010. "Raman Spectroscopy of $B_{12}As_2$ and $B_{12}P_2$ up to 120 GPa: Evidence for Structural Distortion". *Physical Review B* 81: 140103-4.
- Özer, T. 2016. "SbXI (X=S, Se, Te) Bileşiklerinin Yapısal, Dinamik ve Termodinamik Özelliklerinin AB INITIO Yöntemiyle İncelenmesi, Doktora Tezi.

- Pavement Interactive. Poisson Ratio. Erişim tarihi 22.10.2018. Erişim adresi, <https://www.pavementinteractive.org/reference-desk/design/structural-design/poissons-ratio/>
- Page, Y. L. 2002. "Symmetry-General Least-Squares Extraction of Elastic Data for Strained Materials from Ab-Initio Calculations of Stress". *Physical Review B* 65: 104104-14.
- Parlinski, K. 2012. *PHONON Manual Version 5.12*.
- Parlinski, K., Li, Z. Q., Zawazone, Y. 2000. "Ab initio Calculations of Phonon in LiNbO₃". *Physics Review B* 61(1): 272-278.
- Petrak, D. R., Ruh, R., Atkins, G. R. 1974. "Mechanical Properties of Hot-pressed Boron Suboxide and Boron". *American Ceramic Society Bulletin* 53: 569.
- Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., Fiolhais, C. 1992. "Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation". *Physical Review B* 46(11): 6671-6687.
- Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. 1996. "Generalized Gradient Approximation Made Simple". *Physical Review Letters* 77(18): 3865-3868.
- Pillai, H. G., Madam, A. K., Chandra, A. K., Cheruvalath, V. M. 2019. "Semiconducting B₁₃C₂ System: Structure Search and DFT-Based Analysis". *Materials Researchs Express* 6(4): 046544-26.
- Pillai, H. G., Madam, A. K., Natarajan, S., Chandra, S., Cheruvalath, V. M. 2016. "Pressure-Induced Variation of Structural, Elastic, Vibrational, Electronic, Thermodynamic Properties and Hardness of Ruthenium Carbides". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 94: 547-58.
- Pokluda, J., Cerny, M., Sob, M., Umeno Y. 2015. "Ab Initio Calculations of Mechanical Properties: Methods and Applications". *Progress in Material Science* 73: 127-158.

- Polian, A., Chervin, J. C., Munsch, P., Gauthier, M. 2008. “ α -Boron at very High Pressure: Structural and Vibrational Properties”. *Journal of Physics: Conference Series* 121: 042017-4.
- Pugh, S. F. 1954. “Relations Between the Elastic Moduli and the Plastic Properties of Polycrystalline Pure Metals”. *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal Science* 45(367): 823-843.
- Quyang, L. 2012. “Computational Studies of Physical Properties of Boron Carbide”. *Tennessee State Univ., Nashville, TN (United States)*.
- Ranganathan, S. I., Ostoja - Starzewski, M. 2008. “Universal Elastic Anisotropy Index” *Physics Review Letters* 101: 055504-4.
- Ravindran, P., Fast, L., Korzhavyi, P. A., Johansson, B., Wills, J., Erikson, O. 1998. “Density Functional Theory for Calculation of Elastic Properties of Orthorhombic Crystals: Application to TiSi_2 ”. *Journal Applied Physics* 84: 4891-4904.
- Remediakis, I. N., Kaxiras, E. 1998. “Band Structure Calculations for Semiconductors within Generalized-Density Functional Theory”. *Physical Review B* 59(8): 5536-5543.
- Reshetniak, V. V., Mavrin, B. N., Edgar, J. H., Whiteley, C. E., Medvedev, V. V. 2017. “Phonon States of B_{12}P_2 Crystals: Ab Initio Calculation and Experiment” *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 110: 248-253.
- Reshetniak, V. V., Mavrin, B. N., Medvedev, V. V., Perezhogin, I. A., Kulnitskiy, B. A. 2018. “Optical Properties of B_{12}P_2 Crystals: Ab Initio Calculation and EELS”. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 116: 331-337.
- Reshetniak, V.V., Mavrin, B. N., Edgar, J. H., Whiteley, C. E., Medvedev V. V., 2017. “Phonon States of B_{12}P_2 Crystals: Ab Initio Calculation and Experiment”. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 110: 248-253.
- Riane, R., Matar, S.F., Hammerelaine, L. 2008. “Ab Initio Calculations of Electronic Band Structure and Charge Densities of Zinc Blende-type GaN,

- BN and Their Solid Solution $B_{0.5}Ga_{0.5}N$ ". *Zeitschrift Für Naturforschung B* 63(10): 1231-1237.
- Riefer, A., Weber, N., Mund, J., Yakovlev, D. R., Bayer, M., Schindlmayr, Meier C., Schmidt, W. G. 2017. "Zn-VI Quasiparticle Gaps and Optical Spectra from Many-Body Calculations". *Journal of Physics: Condensed Matter* 29 (21): 215702-9.
- Rizzo, H. F., Simmons, W. C., Bielstein, H. O., "The Existence and Formation of the Solid B_6O ". *Journal Electrochemical Society* 109(11): 1079-1082.
- Roth, R. S., Schneider, S. J. 1972. "Solid State Chemistry: Proceedings" *National Bureau of Standards*.
- Saal, J. E., Shang, S., Liu, Z-K. 2007. "The Structural Evolution of Boron Carbide via Ab-Initio Calculations". *Applied Physics Letters* 91(23): 231915-3.
- Samsonov, G. V., Kovenskaya, B. A. 1977. "The Nature of Chemical Bond in Borides". *Boron and Refractory Borides (Matkovich V. I., editor)*, Springer, Berlin, Heidelberg.
- Sander, T., Maggio, E., Kresse, G., 2015. "Beyond the Tamm-Dancoff Approximation for Extended Systems Using Exact Diagonalization". *Physical Review B* 92: 045209-14.
- Sasaki, A., Hirose, K., Goto, H. 2012. "Electron Electron Correlation Energy Calculations By Superposition of Nonorthogonal Slater Determinants". *Current Applied Physics* 12: 96-99.
- Schmechel, R., Werheit, H. 2000. "Structural Defects of Some Icosahedral Boron-Rich Solids and Their Correlation with the Electronic Properties". *Journal of Solid State Chemistry* 154(1): 61-67.
- Schneider, A., Roma, G., Crocombette, J-P., Motte, V., Gosset, D. 2017. "Stability and Kinetics of Helium Interstitials in Boron Carbide from First Principles". *Journal of Nuclear Materials* 496: 157-162.

- Scott, K. 2016. “Electrochemical Principles and Characterization of Bioelectrochemical Systems”. *Microbial Electrochemical and Fuel Cells Fundamentals and Applications*: 29-66.
- Segall, M. D., Lindan, P. J., Probert, M. J., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark, S. J., Payne, M. C. 2002. “First Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code”. *Journal of Physics: Condensed Matter* 14(11): 2717-2744.
- Sellier, J.M., D., I. 2014. “The Many-Body Wigner Monte Carlo Method for Time-Dependent Ab-Initio Quantum Simulations”. *Journal Of Computational Physics* 273: 589-597.
- Setten, M. J. V., Gremaud, R., Brocks, G., Dam, B., Kresse, G., Wijs, De Wijs, G. A. 2011. “Optical Response of the Sodium Alanate System: GW0-BSE Calculations and Thin Film Measurements”. *Physical Review B* 83: 035422-6.
- Sezer, A. O., Brand, J. I. 2001. “Chemical Vapor Deposition of Boron Carbide”. *Materials Science and Engineering B* 79(3): 191-202.
- Sherrill, C., D. 2000. “An Introduction to Hartree-Fock Molecular Orbital Theory.” *School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology*.
- Shimizu, K., Kaneshige, M., Hashimoto, Y., Nagatochi, T., Hyodo, H., Kimura K. 2010. “Superconductivity in α -Boron at Mbar Pressure”. *Physica C: Superconductivity and Its Applications* 470: 631-632.
- Shirai, K. 1997. “Elastic Properties and the Mechanical Stability of Icosahedral Boron Crystals”. *Physical Review B* 55(18): 12235-12245.
- Shirai, K. 2010. “Electronic Structures and Mechanical Properties of Boron and Boron-Rich Crystals”. *Journal of Superhard Materials* 32(3): 205-225.
- Shirai, K., Dekura, H., Mori, Y., Fujii, Y., Hyodo H., Kimura, K. 2011. “Structural Study of α -Rhombohedral Boron at High Pressures”. *Journal of the Physical Society of Japan* 80(8): 084601-13.

- Shirai, K., Dekura, H., Yanase A. 2009. "Electronic Structure and Electrical Resistivity of α -Boron under High Pressure". *Journal of the Physical Society of Japan* 78(8): 084714-10.
- Shirai, K., Gunnarsson, O. 1989. "The Density Functional Formalism, Its Applications and Prospects". *Review of Modern Physics* 61: 689-746.
- Shirai, K., Masago, A., Katayama-Yoshida, H. 2004. "High-Pressure Properties of Icosahedron-Based Solid Borons". *Physica Status Solidi B* 241: 3161-3167.
- Shirai, K., Sakuma, K., Uemura, N. 2014. "Theoretical Study of the Structure of Boron Carbide $B_{13}C_2$ ". *Physical Review B* 90: 064109-10.
- Sholl, D. S., Steckel, J. A. 2012, (S. Aydın, N. Körözlü editor). Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Nobel Akademik Yayıncılık: 10-11.
- Slack, G. A., McNelly, T. F., Taft, E. A. 1983. "Melt Growth and Properties of B_6P Crystals". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 44: 1009-1013.
- Siberchiot, B. 2009. "Ab Initio Equation of State α - and β -Boron: Possible Amorphization of β -Boron Under High Pressure". *Physical Review B Condensed Matter* 79(22): 224101-5.
- Sin'ko, G. V., Smirnov, N. A. 2002. "Ab Initio Calculations of Elastic Constants and Thermodynamic Properties of bcc, fcc, and hcp Al Crystals under Pressure". *Journal of Physics: Condensed Matter* 14(29): 6989-7005.
- Sipe, J. E., Ghahramani, E. 1992. "Nonlinear Optical Response of Semiconductors in the Independent-Particle Approximation". *Physical Review B* 48(16): 11705-11722.
- Slack, G. A., Morgan, K. E. 2014. "Some Crystallography, Chemistry, Physics and Thermodynamics of $B_{12}O_2$, $B_{12}P_2$, $B_{12}As_2$ and Related Alpha-Boron Type Crystals". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 75(9): 1054-1074.
- Solozhenko, V. L., Cherednichenko, K. A., Kurakevych, O. O. 2017. "Thermoelastic Equation of State of Boron Subphosphide $B_{12}P_2$ ". *Journal of Superhard Materials* 39(1): 71-74.

- Solozhenko, V. L., Gregoryanz, E. 2005. "Synthesis of Superhard Materials". *Materialstoday* 8(11): 44-51.
- Solozhenko, V. L., Kurakevych, O. O. 2008. "New Boron Subnitride $B_{13}N_2$: HP-HT Synthesis, Structure and Equaiton of State". *Journal of Physics: Conference Series* 121: 0622001-7.
- Solozhenko, V. L., Mukhanov, V. A., Sokolov, P. S., Le Godec, Y., Cherednichenko, K. A., Konopkova, Z. 2016. "Melting of $B_{12}P_2$ Subphospide Under Pressure". *High Pressure Research* 36(2): 91-96.
- Tang, K., Wang, T., Qi, W., Li, Y. 2017. "Debye Temperature for Binary Alloys and Its Relationship with Cohesive Energy". *Physica B: Condensed Matter* 53: 95-101.
- Taniguchi, T., Sato, T., Utsumi, W., Kikegawa, T., Shimomura, O. 1997. "Effect of Nonhydrostaticity on the Pressure Induced Phase Transformation of Rhombohedral Boron Nitride". *Applied Physics Letters* 70: 2392-2394.
- Taylor, D. E., McCauley, J. W., Wright, T. W. 2012. "The Effect of ,Stoichiometry on the Mechanical Properties of Icosahedral Boron Carbide Under Loading". *Journal of Physics: Condensed. Matter* 24 (50): 505402-11.
- Tian, Y., Xu B., Zhao Z. 2012. "Microscopic Theory of Hardness and Design of Novel Superhard Crystals". *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 33: 93-106.
- Tyuterev, V. G., Vast, N. 2006. "Murnaghan's Equation of State efor the Electronic Ground State Energy". *Computational Materials Science* 38(2): 350-353.
- Ulpe, A. C., Bredow, T. 2020. "GW-BSE Calculations of Electronic Band Gap and Optical Spectrum of $ZnFe_2O_4$: Effect of Cation Distribution and Spin Configuration". *A European Journal of Chemical Physics and Pyhsical Chemistry* 21(6): 546-551.

- Varshney, D., Joshi, G., Varshney, M., Shriya, S. 2010. "Pressure Induced Mechanical Properties of Boron Based Pnictides". *Solid State Sciences* 12 (5): 864-872.
- VASP: Vienna Ab Initio Simulation Package. Erişim tarihi 23.10.2018. Erişim adresi, www.vasp.at
- Vast, N., Baroni, S., Zerah, G., Besson, J. M., Polian, A., Grimsditch, M., Chervin, J. C., 1997. Lattice Dynamics of Icosahedral α - Boron under Pressure. *Physical Review Letters*, 78 (4), 693-696.
- Vast, N., Baroni, S., Zerah, G., Besson, J. M., Polian, A., Grimsditch, M., Chervin J. C. 1996. "Lattice Dynamics of α -Boron from Ab Initio Calculation and Raman Scattering under High Pressure". *Physica Status Solidi B* 198(1): 115-119.
- Vast, N., Sjaskte, J., Betranhandy, E. 2009. "Boron Carbides from First Principles". *Journal of Physics:Conference Series. IOP Publishing* 176(1): 012002.
- Wang, H., An, Q. 2019. "Band-Gap Engineering in High-Temperature Boron-Rich Icosahedral Compounds". *Journal Physics Chemistry C* 123: 12505-12513.
- Wang, B., Fan, Z., Zhou, Q., Xu, X., Feng, M., Cao, X., Wang, Y. 2011. First Principles Calculations of the Vibrational Properties of Icosahedral Solid Boron Oxygen $B_{12}O_2$ ". *Physica B* 406(2): 297- 303.
- Wang, D. Y., Yan, Q., Wang, B., Wang, Y. X., Yang, J., Yang, G. 2014. "Predicted Boron-Carbide Compounds: A First Principles Study". *The Journal of Chemical Physics* 140(22): 224704-8.
- Wang, L. 2013. Ab initio computational applications of electronic structure and spectroscopic properties of bulk crystalline materials, Doktora Tezi.
- Wang, W. H. 2012. "The Elastic Properties, Elastic Models and Elastic Perspectives of Metallic Glasses". *Progress in Material Science* 57(3): 487-656.

- Werheit, H. 1995. "Boron Rich-Solids: A Change for High-Efficiency High-Temperature Thermoelectric Energy Conversion". *Materials Science and Engineering B* 29: 228-232.
- Werheit, H. 2016. "Boron Carbide: Consistency of Components, Lattice Parameters, Fine Structure and Chemical Composition Makes the Complex Structure Reasonable". *Solid State Sciences* 60: 45-54.
- Werheit, H., Manghnani, M. H., Kuhlmann, U., Hushur, A., Shalamberidze, S. 2017. "Mode Grüneisen Parameters of Boron Carbide". *Solid State Sciences* 72: 80-93.
- Widom, M., Huhn, W. P. 2012. "Prediction of Orientational Phase Transition in Boron Carbide". *Solid State Sciences* 14(11-12): 1648-1652.
- Will, G., Kirfel A., Gupta, A. 1979. "Electron Density and Bonding $B_{13}C_2$ ". *Journal of the Less-Common Metals* 67(1): 19-29.
- William, D., Callister, Jr. 1940. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. New York: Wiley.
- Wu, J., Zhu, H., Hou, D., Ji, C., Whiteley, C. E., Edgar, J. H., Ma, Y. 2011. "High Pressure X-Ray Diffraction Study on Icosahedral Boron Arsenide ($B_{12}As_2$)". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72(2): 144-146.
- Xie, K. Y., Domnich, V., Farbaniec, L., Chen, B., Kuwelkar, K., Ma, L., McCauley, J. W., Haber, R. A., Ramesh, K. T., Chen, M., Hemker, K. J. 2017. "Microstructural Characterization of Boron-Rich Boron Carbide". *Acta Materialia* 136: 202-214.
- Yan, X. Q., Li, W. J., Goto, T., Chen, M. W. 2006. "Raman Spectroscopy of Pressure-Induced Amorphous Boron Carbide". *Applied Physics Letters* 88 (13): 131905-3.
- Yıldırım, A., Koç, H., Deligöz, E. 2012. "First Principles Study of the Structural, Elastic, Electronic, Optical, and Vibrational Properties of Intermetallic Pd_2Ga ". *Chinese Physics B* 21(3): 037101-8.

- Yu, L., Lu, S. K., Jiang, Y. L., Xiao, B., Tang, X., Ru, H. Q. 2011. "First Principles Calculation of Structural and Electronic Properties of Ti-doped $B_{13}C_2$ ". *Procedia Engineering* 12: 229-235.
- Zhang, S., Lu, W., Wang, C., Shen, Q., Zhang, L. 2012. "Synthesis and Characterization of $B_{13}C_2$ Boron Carbide Ceramic by Pulsed Electric Current Sintering". *Ceramics International* 38(2): 895- 900.
- Zhang, R. F., Lin, Z. J., Zhao, Y. S., Veprek, S. 2011. "Superhard Materials with Low Elastic Moduli: Three-Dimensional Covalent Bonding as the Origin of Superhardness in B_6O ". *Physical Review B Condensed Matter* 83(9): 092101-4.
- Zhao, J., Lu, J. P. 2002. "Pressure-Induced Metallization in Solid Boron". *Physical Review B Condensed Matter* 66(9): 092101-14.
- <http://www.computingmaterials.com> Erişim tarihi 22.10.2018.
- <http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm729/Phonons/intro.htm> Erişim tarihi 15.09.2018.

ÖZGEÇMİŞ

Merve ÖZCAN, Lise eğitimini Adana İsmail Safa Özler Almanca Anadolu Lisesi'nde tamamladı. Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünden 2008-2009 yılı Güz Yarı Yılı 'Onur Öğrencisi' olarak mezun oldu. 2009-2010 Eğitim-Öğretim yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik ABD'de Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği alanında yüksek lisans eğitimine başladı. 2012-2013 yılları arasında Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK)'nun, 'CMS (Compact Muon Solenoid) Deneyinde Dedektör Kurulumu, Yenilenmesi ve Fizik Çalışmaları' Projesinde Proje Araştırmacısı olarak İsviçre Avrupa Nükleer Araştırma Merkezi (CERN)'nde yüksek lisans tez çalışmasını Gömülü Elektronik Sistemlerin (Embedded Electronic Systems) Test ve Kalibrasyonu üzerine tamamladı. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik ABD'de Hesaplamalı Malzeme Fiziği alanında Doktora öğrenimine devam etmektedir. 2015 yılı itibari ile metal ve metal dışı farklı endüstrilerin Ar-Ge Merkezlerinde Ar-Ge ve Proje Mühendisi olarak; AB, TÜBİTAK, Sanayi Bakanlığı destekli projelerde; yürütücü ve araştırmacı olarak görev almıştır. 2019 yılı itibari ile de TÜBİTAK TEYDEB Hakemlik görevini üstlenmiştir.