



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE Cu_2S VE Cu_2Se
BİLEŞİKLERİNİN KRİSTAL YAPILARININ TAHMİNİ VE
ANALİZİ**

DOKTORA TEZİ

Mehtap AKGÜN

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK**

AKSARAY, 2025

Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 172334401 numaralı Doktora öğrencisi Mehtap AKGÜN tarafından hazırlanan “**HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE Cu_2S VE Cu_2Se BİLEŞİKLERİNİN KRİSTAL YAPILARININ TAHMİNİ VE ANALİZİ**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Fizik Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye: Prof. Dr. Engin DELİGÖZ

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye: Doç. Dr. Gökhan SÜRÜCÜ

Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye: Prof. Dr. Engin ATEŞER

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye: Prof. Dr. Yasemin ÇİFTÇİ

Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Tez Savunma Tarihi: 12/06/2025

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

.....

Prof. Dr. Fazliye KARABÖRK
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

DOĞRULUK BEYANI

Doktora tezi olarak sunduđum bu çalıřmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı dűşecek bir yol ve yardıma bařvurmaksızın yazdıđımı, yararlandıđım eserlerin kaynakçada gűsterilenlerden olduđuđunu, çalıřmamda kullandıđım verilerin orijinalliđini ve her tűrlű intihalden uzak olduđuđunu beyan ederim.

Enstitű tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tűm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Mehtap AKGűN

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimim ve tez sürecim boyunca desteğini her zaman hissettiren, bilgi ve tecrübelerini benimle sabırla paylaşan çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca her daim bilgi ve tecrübesini esirgemeyen, çalışmamın ilerlemesine önemli katkılar sağlayan değerli hocalarım Prof. Dr. Engin DELİGÖZ, Doç. Dr. Gökhan SÜRÜCÜ, Prof. Dr. Havva ÖZİŞİK, Prof. Dr. Yasemin ÖZTEKİN ÇİFTÇİ ve Prof. Dr. Engin ATEŞER'e teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemi sağlayan sevgili Aileme ve doktora çalışmalarım süresince her konuda destek vererek sabrını esirgemeyen sevgili eşime ve canım çocuklarıma sonsuz teşekkür ederim.

Bu araştırmada yer alan tüm nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir. Hesaplamaların bir kısmı ise Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Yüksek Başarımli Hesaplama Merkezinde (HPC) gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasının gerçekleşmesine 2020-040 numaralı proje ile destek sağlayan Aksaray Üniversitesi Bilimsel Araştırma projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Mehtap AKGÜN

AKSARAY, 2025

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. ELEKTRONİK YAPI TEORİSİ.....	6
2.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	6
2.2 Çok Cisim Problemi	6
2.3 Born-Oppenheimer Yaklaşımı	7
2.4 Hartree-Fock Yaklaşımı	8
2.5 Hohenberg-Kohn Teoremi	9
2.6 Kohn-Sham Eşitlikleri	12
2.7 Değiş-Tokuş ve Korelasyon Fonksiyoneli İçin Kullanılan Yaklaşımlar.....	15
2.7.1 Yerel yoğunluk yaklaşımı.....	16
2.7.2 Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı	17
2.8 Pseudopotansiyel Metodu ve Düzlem-Dalga Baz Setleri.....	18
2.8.1 Bloch teoremi.....	18
2.8.2 Brillouin bölgesinde özel k-noktaları	19
2.8.3 Düzlem dalga baz setleri.....	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	22
3.1 Kristal Yapı Tahmini.....	22
3.1.1 Evrimsel algoritma.....	23
3.1.2 USPEX algoritması.....	24
3.1.3 Alternatif KYT yaklaşımları.....	25
3.1.4 Kullanılan diğer yazılımlar	26
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	29
4.1 Hesaplama Detayları	29
4.1.1 Prototip yaklaşımı	29
4.1.2 USPEX yöntemi	31
4.2 Bakır Sülfür (Cu ₂ S)	33
4.1.2 Yapısal özellikler	34
4.1.3 Mekanik özellikler	41
4.1.4 Elektronik özellikler	47
4.1.5 Titreşimsel özellikler	59
4.1.6 Termodinamik özellikler	68
4.1.7 Termal özellikler.....	70
4.2 Bakır Selenür (Cu ₂ Se)	72
4.2.1 Hesaplama detayları.....	73
4.2.2 Yapısal özellikler	73
4.2.3 Mekanik özellikler	76
4.2.4 Elektronik özellikler	81
4.2.5 Titreşimsel özellikler	86
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	92
KAYNAKLAR	94
EKLER.....	106
EK A. Hesaplanan Diğer Elastik Sabitleri	106
EK B. Titreşim Modları ve Frekans Değerleri	110

ÖZGEÇMİŞ.....	120
----------------------	------------



DOKTORA TEZİ

HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE Cu_2S VE Cu_2Se BİLEŞİKLERİNİN KRİSTAL YAPILARININ TAHMİNİ VE ANALİZİ

Mehtap AKGÜN

**Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK

ÖZET

Bu tez çalışmasında, Cu_2S ve Cu_2Se bileşikleri için kristal yapı tahmini gerçekleştirilmiştir. Kararlı fazları araştırmak için USPEX evrimsel algoritması ve iyi bilinen prototip yapı arama yöntemi ile birleştirilmiş ilk prensip hesaplamaları kullanılmıştır. Teorik hesaplamalar Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA), Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parametrizasyonları ve Projektör Artırılmış Dalga (PAW) potansiyelleri kullanılarak VASP paket programı ile hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucu Cu_2S bileşiği için ilk kez ondört olası faz ve Cu_2Se bileşiği için dört olası faz tahmini yapılmıştır. Tüm kararlı bulunan fazlar için detaylı olarak elektronik, mekanik ve titreşimsel özellikler hesaplanmıştır. Ulaşılan bulgular mevcut deneysel ve teorik verilerle karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Cu_2S , Cu_2Se , USPEX, Kristal yapı tahmini, Mekanik özellikler.

Haziran, 2025; 121 sayfa

PhD. THESIS

**PREDICTION AND ANALYSIS OF CRYSTAL STRUCTURES OF Cu₂S AND
Cu₂Se COMPOUNDS USING COMPUTATIONAL METHODS**

Mehtap AKGÜN

**Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics**

Supervisor: Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK

ABSTRACT

This thesis study involved predicting the crystal structures of Cu₂S and Cu₂Se compounds. First-principles calculations, combined with the USPEX evolutionary algorithm and a well-known prototype structure search method, were employed to investigate stable phases. Theoretical calculations were performed using the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) program, employing the generalized gradient approximation (GGA), Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) parameterizations and projected augmented wave (PAW) potentials. The calculations predicted fourteen possible phases for the Cu₂S compound and four for the Cu₂Se compound for the first time. Detailed electronic, mechanical and vibrational properties were calculated for all stable phases. These findings were then compared with existing experimental and theoretical data.

Keywords: Cu₂S, Cu₂Se, USPEX, Crystal structure prediction, mechanical properties.

June, 2025; 121 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1.	USPEX yaklaşımı ile elde edilen yapıların Hacim-Enerji değerleri.	33
Şekil 4.2.	Z2-13 fazı için Young modülünün yönsel bağılılığı.....	45
Şekil 4.3.	Z2-13 fazı için doğrusal sıkıştırılabilirliğin yönsel bağılılığı.	45
Şekil 4.4.	Z2-13 fazı için Shear modülünün yönsel bağılılığı.	46
Şekil 4.5.	Z2-13 fazı için Poisson oranının yönsel bağılılığı.	46
Şekil 4.6.	Z4-1083 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.	49
Şekil 4.7.	Z2-13 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.	49
Şekil 4.8.	Z4-178 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.	50
Şekil 4.9.	Z4-537 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.	50
Şekil 4.10.	Z4-1220 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.	51
Şekil 4.11.	Z2-150 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.	51
Şekil 4.12.	Z4-255 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.	52
Şekil 4.13.	Z4-854 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu	52
Şekil 4.14.	C21 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.	53
Şekil 4.15.	SPG-33 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.	53
Şekil 4.16.	C37 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.	54
Şekil 4.17.	Keatite yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.	54
Şekil 4.18.	C24 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.	55
Şekil 4.19.	Z4-44 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.	55
Şekil 4.20.	Z4-1083 (D3) yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.	56
Şekil 4.21.	Z4-1083 (PS) yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.	57
Şekil 4.22.	Z4-1220 (D3) yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.	57
Şekil 4.23.	Z4-1220 (PS) yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.	58
Şekil 4.24.	Z4-1083 (D3) ve Z4-1220 (D3) yapılarının yük yoğunluğu grafikleri....	58
Şekil 4.25.	Z4-1083 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.	60
Şekil 4.26.	Z2-13 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.	60
Şekil 4.27.	Z4-178 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.	61
Şekil 4.28.	Z4-537 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.	61
Şekil 4.29.	Z4-1220 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.	62
Şekil 4.30.	Z2-150 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.	62
Şekil 4.31.	Z4-255 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.	63
Şekil 4.32.	Z4-854 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.	63
Şekil 4.33.	C21 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.	64
Şekil 4.34.	SPG-33 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.	64
Şekil 4.35.	C37 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.	65
Şekil 4.36.	Keatite yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.	65
Şekil 4.37.	C24 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.	66
Şekil 4.38.	Z4-44 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.	66
Şekil 4.39.	Z4-1083 yapısının Serbest Enerji, Entropi ve Isı kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişimleri.....	69
Şekil 4.40.	Z4-1083 yapısı için örgü termal iletkenliğin sıcaklık ile değişimi.	70
Şekil 4.41.	Z4-1083 yapısı için akustik fonon dallarının saçılma zamanının sıcaklıkla değişimi.	71
Şekil 4.42.	Z4-1083 yapısı için optik fonon dallarının saçılma zamanının sıcaklıkla değişimi.	72
Şekil 4.43.	Chi14 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.	81
Şekil 4.44.	Gulay 11 yapısına ait band grafiği ve durum yoğunluğu.	82
Şekil 4.45.	SPG-33 yapısına ait band grafiği ve durum yoğunluğu.	82

Şekil 4.46. Keatite yapısına ait band grafiği ve durum yoğunluğu.....	83
Şekil 4.47. C43 yapısına ait band grafiği ve durum yoğunluğu.....	83
Şekil 4.48. C24 yapısına ait band grafiği ve durum yoğunluğu.....	84
Şekil 4.49. C21 yapısına ait band grafiği ve durum yoğunluğu.....	84
Şekil 4.50. C19 yapısına ait band grafiği ve durum yoğunluğu.....	85
Şekil 4.51. C1 yapısına ait band grafiği ve durum yoğunluğu.	85
Şekil 4.52. C16 yapısına ait band grafiği ve durum yoğunluğu.....	86
Şekil 4.53. Chi14 yapısına ait fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.	87
Şekil 4.54. Gulay 11 yapısına ait fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.....	88
Şekil 4.55. SPG-33 yapısına ait fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.....	88
Şekil 4.56. Keatite yapısına ait fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.....	89
Şekil 4.57. C43 yapısına ait fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.....	89
Şekil 4.58. C21 yapısına ait fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.....	90
Şekil 4.59. C1 yapısına ait fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.....	90



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1.	Cu ₂ S bileşiğinin C-tipi olası yapıları, yapı tipi, uzay numarası ve grubu ve ilgili k-nokta setleri.	30
Çizelge 4.2.	Cu ₂ S bileşiğinin olası yapıları, yapı tipi, uzay numarası ve grubu ve ilgili k-nokta setleri.	32
Çizelge 4.3.	Hesaplanan örgü parametreleri (<i>a</i> , <i>b</i> ve <i>c</i> , Å), toplam enerji (<i>E</i> ₀ eV/f.u.), taban durum hacimleri (<i>V</i> ₀ Å ³ /f.u.), oluşum entalpisi (ΔH_f eV/f.u.) ve diğer literatür çalışmaları.	34
Çizelge 4.4.	Cu ₂ S bileşiğinin olası yapıları için kristal yapı, uzay numarası ve grubu, Wyckoff konumu (WP) ve atomik koordinatlar.	39
Çizelge 4.5.	Tüm olası kararlı fazlar için hesaplanan elastik sabitleri (<i>C</i> _{ij} , GPa).	41
Çizelge 4.6.	Hesaplanan Bulk modülü (<i>B</i> , GPa), Shear modülü (<i>G</i> , GPa), Young modülü (<i>E</i> , GPa), Poisson oranı (ν), <i>B/G</i> oranı ve <i>G/B</i> oranı.	42
Çizelge 4.7.	Cu ₂ S bileşiğinin hesaplanan yapılarına ait anizotropi faktörleri ve yüzdeleri (<i>A</i> ₁ , <i>A</i> ₂ , <i>A</i> ₃ , <i>A</i> _B ve <i>A</i> _G), Debye sıcaklığı Θ_D (K) ve enine, boyuna ve ortalama ses hızları (<i>V</i> _t , <i>V</i> _l , <i>V</i> _m , m/s).	44
Çizelge 4.8.	Cu ₂ S bileşiğinin hesaplanan fazlarının minimum termal iletkenliği (Clarke model, Cahill model ve Long model ($W K^{-1}m^{-1}$)), Yoğunluk (ρ , (g.cm ⁻³)) ve Hacimdeki atom sayısının yoğunluğu (<i>n</i>).	47
Çizelge 4.9.	Hesaplanan kararlı yapılar için elektronik band aralıkları <i>E</i> _g (eV), Geçiş noktaları, kullanılan yöntem, mevcut deneysel ve teorik çalışmalar.	48
Çizelge 4.10.	Titreşimsel hesaplamalar için kullanılan değerler ve atom sayıları.	59
Çizelge 4.11.	Cu ₂ S bileşiğinin Z4-1083 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.	68
Çizelge 4.12.	Hesaplanan kararlı yapılar için yapı tipleri, uzay numaraları, uzay grupları ve ilgili k-nokta setleri.	74
Çizelge 4.13.	Hesaplanan örgü parametreleri (<i>a</i> , <i>b</i> ve <i>c</i> , Å), toplam enerji (<i>E</i> ₀ eV/f.u.), taban durum hacimleri (<i>V</i> ₀ Å ³ /f.u.), Band aralığı (<i>E</i> _g (eV)) ve diğer literatür çalışmaları.	75
Çizelge 4.14.	Hesaplanan elastik sabitleri (<i>C</i> _{ij} , GPa).	77
Çizelge 4.15.	Cu ₂ Se bileşiğinin fazlarına ait hesaplanan Hacim modülü (<i>B</i> , GPa), kayma modülü (<i>G</i> , GPa), Poisson oranı (ν), Young modülü (<i>E</i> , GPa), <i>B/G</i> oranı ve <i>G/B</i> oranı.	78
Çizelge 4.16.	Hesaplanan kayma anizotropisi yüzdeleri (<i>A</i> ₁ , <i>A</i> ₂ , <i>A</i> ₃ , <i>A</i> _B ve <i>A</i> _G), kristaldeki uzunlamasına, enine ve ortalama (<i>V</i> _l , <i>V</i> _t , <i>V</i> _m , m/s) dalga hızları ve Debye sıcaklığı (Θ_D , K).	79
Çizelge 4.17.	Hesaplanan Minimum Termal iletkenlik (Clarke, Cahill ve Long modeli), yoğunluk (ρ , (g.cm ⁻³)) ve Hacimdeki atom sayısının yoğunluğu (<i>n</i>).	80
Çizelge 4.18.	Titreşimsel hesaplamalar için kullanılan değerler ve atom sayıları.	86
Çizelge A.4.1.	Hesaplanan diğer elastik sabitleri (<i>C</i> _{ij} , GPa).	107
Çizelge B.4.1.	Cu ₂ S bileşiğinin Z2-13 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.	110
Çizelge B.4.2.	Cu ₂ S bileşiğinin Z4-178 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.	110
Çizelge B.4.3.	Cu ₂ S bileşiğinin Z4-537 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.	111

Çizelge B.4.4. Cu ₂ S bileşiğinin Z4-1220 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.	111
Çizelge B.4.5. Cu ₂ S bileşiğinin Z2-150 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.	112
Çizelge B.4.6. Cu ₂ S bileşiğinin Z4-255 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.	113
Çizelge B.4.7. Cu ₂ S bileşiğinin Z4-854 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.	113
Çizelge B.4.8. Cu ₂ S bileşiğinin C21 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.	114
Çizelge B.4.9. Cu ₂ S bileşiğinin SPG-33 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.	116
Çizelge B.4.10. Cu ₂ S bileşiğinin C37 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.	116
Çizelge B.4.11. Cu ₂ S bileşiğinin Keatite fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.	117
Çizelge B.4.12. Cu ₂ S bileşiğinin C24 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.	118
Çizelge B.4.13. Cu ₂ S bileşiğinin Z4-44 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.	119

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

B	Bulk modülü
C_{ij}	Elastik sabitler
CALYPSO	Crystal Structure AnaLYsis by Particle Swarm Optimization
Cu	Bakır
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
DFPT	Yoğunluk Fonksiyoneli Pertürbasyon Teorisi
E	Young modülü
fu	Formula Unit
G	Shear modülü
GASP	Genetic Algorithm for Structure Prediction
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
H	Hamilton
KYT	Kristal Yapı Tahmini
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
PBE	Perdew Burke Enzerhof
PDOS	Kısmi Durum Yoğunluğu
PSO	Particle Swarm Optimization
S	Kükürt
Se	Selenyum
TE	Termoelektrik
USPEX	Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography
V	Hacim
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package
θ_D	Debye sıcaklığı
ρ	Yoğunluk
Ψ	Dalga fonksiyonu
ν	Poisson oranı

1. GİRİŞ

Günümüzde enerji taleplerini karşılamak için fosil yakıtların kullanılması küresel ısınma, hava kirliliği ve ekosistemin bozulması gibi ciddi çevresel sorunlara yol açmaktadır. Buna rağmen, küresel enerji tüketiminin %81'i hala fosil yakıtlara dayanmaktadır [1]. Artan dünya nüfusu ve gelişen yaşam standartları ile enerji talebi hızla artmaya devam etmektedir. Bu eğilim karbon emisyonlarını arttırmakta ve dünya çapında çevresel zorlukları yoğunlaştırmaktadır. Fosil yakıtların sürdürülebilir bir enerji kaynağı olmadığı yadsınamaz bir gerçektir [2]. Bu bağlamda, yenilenebilir enerji kaynakları, gelecekteki enerji ihtiyaçlarını karşılamak ve çevresel etkileri en aza indirmek için çok önemlidir. Termal enerji, bolluğu ve coğrafi veya zamansal kısıtlamalarla sınırlı olmaması nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarının en önde gelen türüdür [3]. Termoelektrik (TE) enerji dönüşüm teknolojisi, ısıyı doğrudan elektriğe dönüştürme kabiliyeti nedeniyle umut verici bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır. TE dönüşüm teknolojisi, atık ısıdan güç üretimi, elektronik cihazlar için termal yönetim ve soğutma, yenilenebilir enerji sistemleriyle entegrasyon ve hatta vücut ısısı yoluyla giyilebilir cihazlara güç sağlama gibi çeşitli uygulamalar sunmaktadır [4]. Ayrıca egzozlardan atık ısıyı geri kazanarak otomotiv yakıt verimliliğini artırabilir ve güvenilir güç üretimi için uzay araştırmalarında kullanılır [5]. Ayrıca TE teknolojisi, geleneksel güç kaynaklarının az olduğu askeri ve uzak bölgelerde değerli olduğunu kanıtlamaktadır [6]. Isıyı elektriğe dönüştürme ve sürdürülebilir enerji çözümleri sağlama kabiliyeti ile TE teknolojisi, çeşitli endüstrilerde önemli bir potansiyele sahiptir.

TE enerji dönüşüm teknolojisi, Seebeck etkisi yoluyla ısıyı verimli bir şekilde elektriğe dönüştürebilen malzemelere dayanır [7]. Bu malzemelerin önemi, sürdürülebilir enerji çözümleri sağlama, enerji verimliliğini artırma ve karbon emisyonlarını azaltma yeteneklerinde yatmaktadır. Bununla birlikte, mevcut TE malzemeleri genellikle düşük verimlilik ve yüksek maliyet gibi sınırlamalardan muzdariptir ve bu da yaygın olarak benimsenmelerini engellemektedir [8]. Bu nedenle, son çalışmalar çok sayıda yeni yüksek performanslı TE malzemesinin keşfedilmesine ve geleneksel TE malzemelerinin zT değerlerinde önemli iyileştirmeler yapılmasına yol açmıştır.

Bakır sülfür (Cu_2S) ve bakır selenür (Cu_2Se), yüksek sıcaklıklarda süperiyonik iletkenlikleri, yüksek zT değerleri ve düşük kafes termal iletkenlikleri nedeniyle yüksek verimlilik gerektiren enerji dönüşüm sistemleri ve teknolojileri için ilginç malzemelerdir [9-11].

Malzeme bilimi ve enerji depolama teknolojilerindeki son gelişmeler umut verici çözümler sunmaktadır. Elektron ve fonon taşıma özelliklerinin iyileştirilmesi ve yeni nesil yarı iletkenler ve gelişmiş termoelektrik malzemeler gibi verimliliği ve sürdürülebilirliği artırılmış yeni malzemelerin keşfi gibi malzeme bilimindeki ilerlemeler, artan küresel enerji taleplerini karşılamak için büyük bir potansiyel göstermiştir. Bu yenilikler, TE teknolojisini büyük ölçekli uygulamalar için daha uygulanabilir hale getirerek çeşitli endüstrilerde daha temiz enerji üretimine ve termal yönetim çözümlerine katkıda bulunabilir [12]. Yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanma ve dönüştürme yetenekleriyle bu malzemeler yalnızca önemli çevresel faydalar sağlamakla kalmaz, aynı zamanda enerji güvenliği için de yeni fırsatlar sunar. Bu tez çalışması, Cu_2S ve Cu_2Se katı kristal malzemelerin olası yapılarının tahminini ve analizini sunmayı amaçlamaktadır.

Bakır sülfürler (Cu_xS), iyon iletkenliği, p-tipi yarı iletkenlik, süperiletkenlik, termoelektrik ve fotoelektrik özellikler gibi birçok fiziksel özelliğe sahip bir bileşik ailesi olduğu için 1926'dan bu yana sayısız çalışmanın odağında olmuştur [13]. Literatürde Cu_2S bileşiğinin yapısal, elektronik, mekanik ve termodinamik özelliklerini belirlemeye yönelik birçok çalışma bulunmaktadır.

Bakır Sülfür (Cu_2S), bir formül biriminde iki bakır atomu ve bir kükürt atomundan oluşan basit bir bileşime sahiptir, ancak karmaşık bir malzemedir. Yapısal karmaşıklık, Bakır Sülfür çalışmalarında üstesinden gelinmesi gereken ana zorluklardan biridir. Şimdiye kadar elde edilen deneysel sonuçlar stokiometrik Cu_2S 'nin üç ana formda bulunduğunu göstermiştir: monoklinik faz (düşük kalkosit) 104°C 'nin altındaki sıcaklıklarda, hekzagonal faz (yüksek kalkosit) 104 ile 436°C arasında ve kübik faz 436°C veya daha yüksek sıcaklıklarda oluşur [14-16].

Literatürdeki çok sayıda çalışmaya göre, bu yapılardan en kararlı olanı düşük kalkosittir [17-20]. Wang ve arkadaşları yüksek kalkosit fazının kararlı bir katı çözelti fazı olmadığını göstermiştir. Bu fazda Cu alt örgüsünün sıvı fazda kaldığı, S alt örgüsünün ise katı fazda kaldığı tespit edilmiştir. Düşük kalkositten yüksek kalkosite faz geçişini bir alt kafes katı-sıvı geçişi olarak tanımlamışlardır [21].

Cu₂S, yüksek iyonik iletkenliği, güneş pillerindeki olası uygulamaları ve termoelektrik dönüştürücüler için iyi bir malzeme olması nedeniyle dikkat çekmiştir [22-27]. Xu ve arkadaşları ab initio hesaplamalarını kullanarak Cu_xS sisteminin kararlılığını ve elektronik yapısını incelemişlerdir. Cu₂S'nin düşük kalkosit yapısında daha kararlı olduğunu, ancak Cu boşluklarının oluşumuna dirençli olmadığını buldular [23]. Zimmer ve arkadaşları Cu₂S'nin (monoklinik α -kalkosit) yüksek basınca tepkisini tek kristal X-ışını kırınımı, elektriksel direnç ölçümleri ve optik absorpsiyon spektroskopisi gibi teknikler kullanarak araştırmıştır. Bulguları, α -kalkositin bant aralığının yaklaşık 3 GPa basınçta gerçekleşen bir faz geçişi ile yaklaşık 1,4 eV'ye ayarlanabildiğini göstermektedir [24]. Khatri ve arkadaşları, Cu_{1.98}S bileşiğini her ikisi de monoklinik fazda olan kalkosit ve akantit içinde incelemiş ve akantit yapısının daha elverişli olduğunu bulmuşlardır [28]. Nam ve arkadaşları, akantit benzeri yapı üzerine teorik bir model kullanarak düşük sıcaklık aralığında Cu₂S için hesaplamalar yapmışlardır. Akantit benzeri modelin ideal olarak uygun olduğunu ve Cu₂S'nin düşük sıcaklık fazı ile ilgili termoelektrik (TE) malzeme tasarımı amaçları için kullanılabileceğini göstermişlerdir [29].

Bakır sülfür (Cu₂S), çevre dostu olması, toksik olmaması, toprakta bol miktarda bulunması ve özellikle düşük κ l değeri gibi üstün özellikleri nedeniyle sürekli olarak uygun bir TE malzemesi olarak gösterilmektedir. Bununla birlikte, yüksek elektriksel direnci termoelektrik uygulamalarda ciddi bir sınırlamadır. Özellikle, çok sayıda araştırmacı, yüksek elektrik iletkenliğine sahip safsızlık elementleri ile katkılamanın Cu₂S'nin elektronik taşıma özelliklerini geliştirebileceğini göstermiştir [30].

Yao ve arkadaşları, Se katkısının Cu₂S'nin elektriksel özelliklerini iyileştirmek için yalnızca taşıyıcı konsantrasyonunu ayarlamakla kalmayıp, aynı zamanda termal iletkenliği azaltmak için alaşım deliklerinin kusurlarını da oluşturabileceğini

bulmuşlardır [31]. Yue ve arkadaşları, hidrotermal yöntemle hazırlanan ve SPS teknolojisi ile sinterlenen kayda değer bir zT değerine sahip Ag katkılı bir Cu_2S TE malzemesi bildirmiştir [32].

Bakır selenür (Cu_2Se) fotovoltaiik, yarı iletken, süperkapasitör ve termoelektrik malzemelerdeki potansiyel uygulamaları nedeniyle son yıllarda önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir [33-34]. Bu bileşiğin özellikleri, Cu atomlarının Se örgüsünde düzensiz bir şekilde yerleşmesi ve bakır eksikliklerinden kaynaklanan p-tip yarı iletken davranışı ile şekillenmektedir. Düşük termal iletkenlik ve yüksek ZT (termoelektrik değer) [35-38] gibi olağanüstü özellikleri, onu enerji verimliliğini artıran malzemeler için umut verici bir aday haline getirmektedir [39-40]. Özellikle, Cu_2Se tarafından yüksek sıcaklıklarda sergilenen süperiyonik iletkenlik ve düşük termal iletkenlik, termoelektrik araştırmalarında önemli potansiyelini göstermektedir. Cu_2Se , kristal yapısındaki sıcaklık değişimlerine bağlı olarak farklı fazlar arasında geçiş yapar [41-42]. Düşük sıcaklıklarda (LT), Cu_2Se düzensiz bir α fazı sergilerken, yüksek sıcaklıklarda Cu atomlarının düzensiz dağılımı nedeniyle bir β fazına geçiş yapar. Düşük sıcaklıktaki monoklinik fazın kristal yapısı nispeten karmaşıktır ve henüz tam olarak aydınlatılamamıştır [43-46]. Bununla birlikte, önemli sayıda çalışmada, yüksek sıcaklık (HT) fazı kübik olarak tanımlanmıştır [47]. Bu faz geçişleri, özellikle Cu_2Se 'nin yüksek sıcaklık fazlarında sahip olduğu "sıvı benzeri" davranış ile ilişkilidir ve termoyapı uygulamaları için büyük bir potansiyele sahiptir. Ayrıca, Cu_2Se 'nin 1,23 eV dolaylı bant aralığı, onu fotovoltaiik uygulamalar için uygun bir malzeme haline getirmektedir [48]. Bununla birlikte, Cu_2Se kristal yapısının karmaşıklığı ve stokiometrik değişkenliği araştırma çabalarını zorlaştırmaktadır.

Yukarıda bahsedilen çalışmalara rağmen, Cu_2Se kristalinin düşük ve oda sıcaklığındaki düzenli zemin durumunun tamamen aydınlatıldığı söylenemez. Bu boşluğu gidermek için, olası C-tipi (A_2B -tipi) yapılarda Cu_2Se kristallerinin kararlılığı üzerine çalışıldı.

Teorik ve deneysel çalışmalar büyük ölçüde Cu_2S ve Cu_2Se bileşiğinin yapısal, optik ve termodinamik özelliklerine odaklanmıştır. Bildiğimiz kadarıyla, bu kristaller üzerinde herhangi bir yapı tahmin çalışması bulunmamaktadır. Kristal yapı tahmin

yöntemleri, malzemelerin yapısal özelliklerini anlamak için alternatif bir yol sağlar. Özellikle USPEX gibi kodlar, yalnızca kararlı yapıları tahmin etmek için oldukça verimli bir araç sağlayan evrimsel algoritmalara dayanmaktadır [49-51]. Kod, keşfedilmemiş fazların varlığını kimyasal bileşimlerinden başarılı bir şekilde tahmin etme yeteneğine sahiptir. Yüksek basınç koşulları altında alışılmadık stokiyometrilere sahip ultra sertlik veya süper iletkenlik gibi yeni beklenmedik özelliklerin yakın zamanda keşfedilmesi, USPEX'in yüksek basınç kristalografisindeki önemli rolünü göstermektedir [52-54].

Amacımız hesaplanmak istenen bu ikili bileşiklerin kristal yapısının bilinen A_2B -tipi yapılarda sentezlenebilir olup-olmadığı, deneysel yapılarla karşılaştırılarak fiziksel özelliklerini belirlemektir. Bu tez çalışmasında, USPEX evrimsel algoritmaları ve bilinen prototipleri kullanarak Cu_2S bileşiğinin olası kristal yapılarını ve belirlenenlerin özelliklerinin tahmin edilmesi amaçlanmaktadır.

Tez çalışması aşağıdaki şekilde düzenlenmiştir: Bölüm 2'de, hesaplamamızın dayandığı metodoloji olan yoğunluk fonksiyonel teorisi adı verilen kuantum mekaniksel tabanlı hesaplamanın kısa bir özeti sunulmuştur. Bölüm 3'te materyal ve metod detaylı olarak sunulmuştur. Ayrıca Bölüm 3'te hesaplamalarda kullanılan programlar özetlenmiştir. Bölüm 4'te hesaplama yönteminin detayları sunulmuştur. Cu_2S ve Cu_2Se kristalleri için en düşük enerjili temel hal stokiyometri yapılarını nasıl belirlediğimizi açıkladık ve ardından yapısal, mekanik ve dinamiksel özellikleri detaylıca incelenmiştir. Bölüm 5'te sonuçlar ve yorumlardan oluşmaktadır.

2. ELEKTRONİK YAPI TEORİSİ

Kuantum Mekaniği, klasik mekanik ile açıklanamayan problemleri çözmek amacıyla 20. yüzyılın başında geliştirilmiştir. Bu tez çalışmasında, hesaplamaların teorik çerçevesi olarak kuantum mekaniğine dayalı bir yöntem olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisini kullanıldı.

2.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory- DFT), gelişen teknolojilerle birlikte, özellikle bilgisayarların hesaplama gücünün artmasıyla, fizik, kimya ve malzeme bilimlerinde önemli bir araç haline gelmiştir. DFT, analitik olarak çözümü mümkün olmayan çok elektronlu sistemlerin Schrödinger denklemlerini, elektron yoğunluğunu referans alarak yaklaşık bir şekilde çözmemize olanak tanır. Bu teorik çerçeve, atomlar, moleküller ve özellikle yoğunlaştırılmış fazlar gibi çok cisimli sistemlerin temel durumlarını ve elektronik yapılarını fonksiyonel bir yaklaşımla tanımlar.

2.2 Çok Cisim Problemi

Katıhal fiziği birçok yaklaşımın asıl amacı çekirdek ve elektronlardan oluşan çok cisimli bir sistemin zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözebilmektir. Birbirleri ile etkileşen çekirdek ve elektronlardan oluşan bir sistemin Hamiltonyeni en genel haliyle şöyle ifade edilebilir:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_i} \frac{\nabla_j^2}{M_j} + \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.1)$$

Şeklinde gösterilir. Burada, elektronlar küçük harfli indislerle, çekirdekler ise büyük harfli indislerle gösterilir. Eşitlik 2.2’de m_e elektron kütlelerini, M_I çekirdek kütlelerini, $Z_{i,j}$ atom sayısını, $\vec{r}_i$ ve $\vec{r}_j$ elektronların konum vektörünü ve $\vec{R}_i$ ve $\vec{R}_j$ çekirdeklerin konum vektörünü simgelemektedir. İlk terim elektronların kinetik enerjisini, 2. terim çekirdeklerin kinetik enerjisini 3. terim elektron-elektron Coulomb etkileşmesini, 4.

terim çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb çekim etkileşimini ve son terimde çekirdek-çekirdek arasındaki Coulomb etkileşmesini göstermektedir.

Yukarıda tanımlanan sistem zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüyle belirlenir:

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

Burada $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\})$ çok cisimli bir sistemin dalga fonksiyonu ve E terimi de sistemin enerjisidir. Problemin çözümünün oldukça zor olmasından ötürü çözüm için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yaklaşımlardan en başta geleni, elektron ve çekirdeklerin hareketlerinin ayrı ayrı incelenmesi esasına dayanan Born-Oppenheimer yaklaşımıdır.

2.3 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Birden fazla elektrona sahip büyük sistemlerin Schrödinger denklemini doğrudan çözmek oldukça karmaşıktır. Bu nedenle çeşitli yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Born-Oppenheimer yaklaşımı, özellikle çok elektronlu sistemler için kullanılan yöntemlerden biridir [55]. Bu yaklaşım 1927 yılında Born-Oppenheimer tarafından ortaya konan ve çok elektronlu sistemlerin Schrödinger denkleminin çözümünü kolaylaştıran bir yöntemdir. Çekirdeklerin kütlelerinin elektronlardan çok daha büyük olması ($M_{\text{çekirdek}} \gg m_e$), onların hareketinin elektronlara kıyasla oldukça yavaş gerçekleşmesine neden olur. Bu yaklaşıma göre, çekirdekler sabit kabul edilerek sistem yalnızca elektronların hareketi açısından ele alınır. Böylece, çekirdeklerin kinetik enerjisi ve aralarındaki Coulomb etkileşimleri sabit kabul edilerek denklemler sadeleştirilir. Sonuç olarak, sistemin Hamiltonyen ifadesi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$H_e = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i \sum_j^{N_i} \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.3)$$

Elektronlar, çekirdeklerin oluşturduğu dış potansiyel içinde hareket eder ve toplam enerji, yalnızca elektronların enerjisine karşılık gelir. Ancak elektron ve çekirdeğin hareketleri birbirinden bağımsız olmadığında Born-Oppenheimer yaklaşımı geçerliliğini yitirir ve alternatif yaklaşımlar gereklidir. Bu bağlamda, Hartree-Fock yöntemi, Born-Oppenheimer yaklaşımının sınırlamalarını aşmak için yaygın olarak kullanılan bir başka yaklaşımdır. Yaklaşımın avantajı ele alınırsa varyasyonel oluşu, tek elektron dalga fonksiyonunu içeren Slater determinantı kullanışı, toplam enerjiyi minimize eden dalga fonksiyonunu kullanışı düşünülebilir. Ancak Hartree-Fock yaklaşımı elektronlar arasındaki ilişkiyi göz önünde bulundurmaz.

2.4 Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree yaklaşımı, elektronlar arasındaki etkileşimleri belirli bir ortalama potansiyel çerçevesinde ele almasına rağmen, Pauli dışarlama ilkesini doğrudan dikkate almaz. Bu nedenle, özellikle çok elektronlu sistemlerde yetersiz kalmakta ve yalnızca tek elektronlu atomlar için daha etkin bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Hartree yöntemindeki elektronik dalga fonksiyonunun Pauli ilkesini ihlal etmesi, 1930 yılında Fock tarafından geliştirilen Hartree-Fock yaklaşımıyla giderilmiş ve yöntemin çok elektronlu sistemlere uygulanabilirliği artırılmıştır [56]. Pauli dışarlama ilkesine göre, sistemdeki iki elektronun yer değiştirmesi altında,

$$\psi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = -\psi(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (2.4)$$

anti simetrik olmalıdır. Bu eşitliğin daha sade bir formda ifade edilebilmesi için Slater determinantı [57]

$$D(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.5)$$

şeklinde tanımlanır. Eşitlik 2.5'te $\Psi_i(\vec{r}_j)$ tek elektron dalga fonksiyonudur. Her bir satır, bir elektronun farklı orbitallerde bulunma olasılığını temsil ederken, her bir sütun ise belirli bir orbitale ait farklı elektronların bulunma olasılıklarını gösterir. Dalga fonksiyonunun anti simetriği, determinantın satırlarının yer değiştirilmesiyle

determinantın işaretinin değişmesine yol açar. Ayrıca, determinant içerisinde aynı iki sütunun bulunması, determinantın sıfır olmasına neden olur. Bu durum, Pauli dışlama ilkesinin bir yansımasıdır.

Bu metodun avantajı tek elektron dalga fonksiyonunu içeren bir Slater determinant kullanması, değişken olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonunu kullanmasıdır. Dezavantajı ise elektronlar arasındaki korelasyon etkileri göz ardı edilir. Bu durum, elektronlar arasındaki potansiyel enerjinin gerçek değerden daha yüksek olmasına yol açar. Bu nedenle, Hartree-Fock enerjisi, gerçek toplam enerjinin üzerinde bir üst sınır olarak kabul edilir. Bu bağlamda, korelasyon enerjisi, gerçek toplam enerji ile Hartree-Fock enerjisi arasındaki fark olarak tanımlanır [58].

2.5 Hohenberg-Kohn Teoremi

Pierre Hohenberg ve Walter Kohn, 1964 yılında yaptıkları çalışmalarında, $n(r)$ elektron yoğunluğunu temel değişken olarak kabul eden Thomas-Fermi modelini değerlendirirken, yoğunluk fonksiyonel teorisinin temelini atan iki önemli teoremi ortaya koymuşlardır [59]. Bu iki temel teorem, çok elektronlu sistemlerin kuantum mekaniksel hesaplamalarında köklü bir değişim yaratmıştır. Hohenberg-Kohn teoremlerinden ilki, bir sistemin $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyeli altında etkileşim gösterdiği durumda, dış potansiyel yerine temel değişken olarak $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun kullanılabileceğini ortaya koyar. Başka bir deyişle, uygun bir sabit eklenmesiyle $\rho(\vec{r})$ ifadesinden $V_{ext}(\vec{r})$ potansiyeli elde edilebilir; dolayısıyla, dış potansiyel doğrudan elektron yoğunluğuyla belirlenebilir.

İkinci Hohenberg-Kohn teoremi, enerji varyasyon prensibini temel alır. Bu teorem, elektron yoğunluğuna bağlı olarak tanımlanan enerji fonksiyoneli ($E(\rho)$) aracılığıyla, bir sistemin temel durum enerjisi ile buna karşılık gelen elektron yoğunluğunun belirlenebileceğini ortaya koyar.

İncelenecek herhangi bir sistemin Hamiltoniyeni, uzaydaki çekirdeğin konumu (R_j), çekirdeğin yükü (Z_j) ve elektron sayısı (N_e) ile tanımlanır. M çekirdek ve N

elektrondan oluşan bir sistem için atomik birimler ($\hbar=m_e=e=1$) cinsinden Hamiltoniyen ifadesi;

$$H = H_{el} + H_{çek} \quad (2.6)$$

olarak yazılır. Burada

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.7)$$

$$H_{çek} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^M \frac{1}{M_j} \nabla_j^2 - \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{j>k}^{N_e} \frac{Z_j Z_k}{R_{jk}} \quad (2.8)$$

Şeklindedir. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre çekirdek elektronlar ile karşılaştırıldığında çok yavaş hareket ettiği için çekirdekler hareketsiz olarak düşünülebilirdi. Born-Oppenheimer yaklaşımı dikkate alınarak çekirdekler hareketsiz olarak kabul edilirse yani kinetik enerjileri sıfır olarak alınırsa ve çekirdek-çekirdek etkileşimlerinden kaynaklı potansiyel enerjisi birer sabit olarak düşünülürse; Denklem 2.6'de verilen Hamiltoniyen ifadesi elektronik hamiltoniyene (H_{el}) indirgenir. Böylelikle sistemin çözümü sadece elektronik dalga fonksiyonuna bağlı olur. Bundan dolayı bu durum öz değer problemi haline dönüşür.

$$H_{el} \psi_{el} = E_{el} \psi_{el} \quad (2.9)$$

Bu yaklaşımlar uygulandıktan sonra sistemin toplam enerjisi,

$$E_{tot} = E_{el} + E_{çek} \quad (2.10)$$

şeklindedir. Burada $E_{çek}$ bir sabit olarak düşünülür. Hamiltonyen ile ilişkilendirilmiş üç tane önemli özellik vardır.

1. Elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ sistemde bulunan parçacıkların toplam sayısına normalize edilir.

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = N \quad (2.11)$$

2. İyon merkezlerinde $\rho(\vec{r})$ maksimumdur.

3. $\rho(\vec{r})$; çekirdek yükü ($\vec{R}_j$ ve çekirdek yükleri (Z_j) hakkında bilgi içerir.

$$\left. \frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} \bar{\rho}(\vec{r}_j) \right|_{\vec{r}_j=0} = -2Z_j \bar{\rho}(0) \quad (2.12)$$

Burada $\vec{r}_j$, j. iyon korundan radyal uzaklığı belirtmektedir. $\bar{\rho}(\vec{r}_j)$ j. iyon çevresindeki yük yoğunluğunun küresel ortalamasıdır. Elektron yük yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ tüm sistemin özelliklerini belirlemek için kullanılabilir. Temel durumda $\rho(\vec{r})$ ifadesi;

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = \langle \psi | \psi_{el}^*(\vec{r}) \psi_{el}(\vec{r}) | \psi \rangle \quad (2.13)$$

olarak ifade edilir.

Dış potansiyel V_{ext} ve Coulomb etkileşimi altında bulunan, taban durumu dejenere olmayan bir elektron gazı sistemi göz önüne alındığında, bu sistemin Hamiltonyeni şu şekilde ifade edilir:

$$H = T + V_{ext} + V_{ee} \quad (2.14)$$

Burada V_{ext} dış potansiyel, T kinetik enerji ifadesi ve V_{ee} elektron-elektron arası etkileşim potansiyelidir. Bu eşitlikler aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$T = \frac{1}{2} \int \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.15)$$

$$V_{ext} = \int V_{ext}(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.16)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{d\vec{r} d\vec{r}'}{\vec{r} - \vec{r}'} \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}') \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}') \psi(\vec{r}) \quad (2.17)$$

ψ_e ifadesi;

$$\rho(\vec{r}) \equiv \langle \psi_e | \psi_e \rangle \quad (2.18)$$

denklemleri ile verilir. Bu denklemlerde tanımlanan yoğunluk ise dış potansiyele V_{ext} bağlıdır. Bu durumda kinetik enerji ve etkileşim enerjileri $\rho(\vec{r})$ 'nin fonksiyonelleridir. Bu fonksiyonel;

$$F[\rho(\vec{r})] \equiv \langle \psi_e | T + V_{ee} | \psi_e \rangle \quad (2.19)$$

denklemleri ifade edilir. $F[\rho(\vec{r})]$, dış potansiyelin formundan ve parçacık sayısından bağımsız şekilde tanımlanan evrensel bir fonksiyoneldir. Bu ifade, verilen bir dış potansiyel V_{ext} yardımıyla sistemin toplam enerji fonksiyonelinin oluşturulmasında kullanılır. Bu fonksiyonel aşağıdaki denklem ile verilir.

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.20)$$

Bu denklemden yararlanarak toplam enerjiyi ve taban durum yoğunluğunu belirlemek mümkündür.

2.6 Kohn-Sham Eşitlikleri

Yoğunluk fonksiyonel teorisinin (DFT) uygulamalarında çoğunlukla, Hohenberg-Kohn teoremlerine dayanan Kohn-Sham denklemleri temel alınır. 1965 yılında Kohn ve Sham [60], çok elektronlu sistemlerde değişim ve korelasyon etkilerini de hesaba katan, kendi adlarıyla anılan bir etkin tek-parçacık potansiyeli tanımlamışlardır. Bu potansiyele Kohn-Sham tek parçacık potansiyeli adı verilir. Bu yaklaşımla, gerçek ve etkileşen elektron sistemi, kuramsal olarak etkileşmeyen bir sistemle temsil edilir

ve elektronların bu etkin potansiyel içerisinde hareket ettiği varsayılır. Bu bağlamda, birbirleriyle etkileşim içinde olmayan parçacıklar için kullanılan Hamiltonyen ifadesi

$$H_s = T + V_{ext} = \sum_i \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{dış}(r_i) \right) \quad (2.21)$$

şeklindedir. Denklem 2.21’de yer alan dalga fonksiyonu

$$\psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \dots, \psi(\vec{r}_N) \quad (2.22)$$

şeklindedir. Fermiyonik dalga fonksiyonlarının simetrik olmayan doğası göz önüne alındığında, çok parçacıklı sistemler için geçerli sonuçlar Slater determinantı kullanılarak elde edilir. Bu durumda elektron yoğunluğu,

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.23)$$

şeklinde ifade edilir. Burada N en düşük enerji seviyesi üzerinden toplamdır. Kohn-Sham denklemlerini elde etmek için,

$$T_s[n] = \langle \psi_s | T | \psi_s \rangle \quad (2.24)$$

yazılabilir. Buradaki $T_s[n]$, etkileşimli parçacıklar göz önüne alınmaksızın tanımlanan sistemin kinetik enerjisini temsil eder ve bu fonksiyon, sistemin toplam enerjisinin hesaplanmasında kullanılabilir. Bu durumda enerji,

$$E[n] = T_s[n] \quad (2.25)$$

şeklindedir. Bu eşitliği Euler denklemini kullanarak yazdığımız zaman,

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + V_{dış}(\vec{r}) = \mu \quad (2.26)$$

eşitliği elde edilir. Burada μ maddenin elektro kimyasal potansiyelini ifade eder. Bu denklem taban durum yoğunluğunu elde etmek için kullanırsa tüm taban durum özellikleri hesaplanabilir. Yukarıda ifade edilen sistemde Schrödinger denklemi,

$$H = T + U + V_{dış} \quad (2.27)$$

$$E = E[n] = T_s[n] + V[n] \quad (2.28)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $V[n]$ zamana bağlı bilinmeyen bir fonksiyon, $T_s[n]$ ise etkileşmeyen sistem için kinetik enerjidir. Notasyon kullanıldığında,

$$V_{etkin}(r) = \frac{\delta V[n]}{\delta n(r)} \quad (2.29)$$

Şeklinde ifade edilir. Yukarıdaki Euler denklemi,

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + V_{etkin}(\vec{r}) = \mu \quad (2.30)$$

şeklinde gösterilebilir. Eşitlik 2.28 ve 2.29 karşılaştırılabilir ve Eşitlik 2.30'un sonuçları

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.31)$$

Burada $\psi_i(\vec{r})$ 'nin diferansiyel denklemi sağlaması gerekir. Bu durumda

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{etk}(\vec{r}_i) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.32)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem 2.29, 2.30 ve 2.31 eşitlikleri Kohn-Sham eşitlikleri olarak adlandırılır. Bu eşitlikler ile taban durumunda bulunan, etkileşen çok cisim sistemi için taban durum yoğunluğu bulunabilir. V_{etkin} etkin potansiyel Değiş-tokuş ve korelasyon enerji E_{XC} cinsinden,

$$V_{etkin}(\vec{r}) = e\phi(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n[r]} \quad (2.33)$$

şeklindedir. Burada E_{xc}

$$E_{xc}[n] = E[n] - T_s[n] - V_{dış}[n] - H[n] \quad (2.34)$$

şeklinde ifade edilir. Burada sadece $V_{dış}[n]$ bilinmez. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini çözmek için birçok yaklaşım bulunmaktadır. Bunların başında LDA ve GGA gelmektedir.

2.7 Değiş-Tokuş ve Korelasyon Fonksiyoneli İçin Kullanılan Yaklaşımlar

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, pratikte kullanılabilir ve yaklaşık fonksiyonellerin başarısı sayesinde günümüzde yaygın bir şekilde tercih edilen bir yöntemdir. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin karşılaştığı en büyük zorluklardan biri, değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonellerinin matematiksel doğasının tam olarak anlaşılamamış olmasıdır.

Kohn-Sham yaklaşımında yoğunluğa bağlı olarak tanımlanan $E_{xc}[n]$ enerjisi oldukça önemli bir rol oynamaktadır. Kohn-Sham yaklaşımının diğer yöntemlere göre iki ana avantajı bulunmaktadır. Birincisi, bu yaklaşımın, etkileşimde bulunan çok elektronlu bir sistemin denklemini, bağımsız parçacık modellerine kıyasla çok daha kolay çözmesine olanak sağlamasıdır. İkincisi ise belki de daha önemli olan bir özellik olup, bağımsız parçacık kinetik enerjisi ile uzun Hartree terimlerini ayırarak, geri kalan değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli $E_{xc}[n]$ uygun bir şekilde ve neredeyse yerel bir fonksiyonel olarak yakınsayabilmesidir. $E_{xc}[n]$ fonksiyonelinin tam hali son derece karmaşık olmakla birlikte, hesaplama esas olarak daha basit yaklaşımlar kullanılarak yapılmaktadır. Bu durum, yapılan hesaplamaların doğruluğunun, seçilen değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonellerine büyük ölçüde bağlı olduğu anlamına gelmektedir. Literatürde, değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyonelleri için çeşitli yaklaşım yöntemleri önerilmiştir [61, 62]. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı ve Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı, basit ve yaygın olarak kullanılan yaklaşımlardan ikisidir.

2.7.1 Yerel yoğunluk yaklaşımı

Değiş tokuş ve korelasyon etkilerinin tanımlanmasında kullanılan en eski ve en basit yöntemlerden biri, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation – LDA) olarak bilinir [63]. Bu yaklaşım, sabit yoğunluğa sahip ideal bir elektron gazı için elde edilen kuramsal sonuçları temel alarak değiş-tokuş-korelasyon fonksiyoneli oluşturur. LDA'ya göre, katı ya da moleküler bir sistemdeki her noktada belirli bir elektron yoğunluğu olduğu varsayılır ve bu noktadaki bir elektronun, çevresinde benzer yoğunluğa sahip elektronlarla aynı türden çok cisimli etkileşimlere maruz kaldığı kabul edilir. Tüm hacim elemanları üzerinden alınan bu yerel katkıların integrali, toplam değiş tokuş-korelasyon enerjisini verir. LDA'da değiş tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int d^3r n(r) e_{XC}^{unif}(n(r)) \quad (2.35)$$

Eşitliği ile ifade edilir. Burada uzaysal olarak sabit bir n yoğunluğuna sahip elektron gazındaki parçacık başına değiş tokuş enerjisi e_{XC}^{unif} ile ifade edilir. Uzaysal olarak yavaşça değişen elektron yoğunluklarına sahip sistemler için, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation - LDA) genellikle iyi bir yaklaşık çözüm sunar. Bu koşul, birçok fiziksel sistem için oldukça tatmin edici sonuçlar üretmesine rağmen, elektronik sistemlerle tam bir uyum içerisinde değildir. Bunun temel nedeni, her bir hacim elemanının yerel elektron yoğunluğuna bağlı olarak aynı katkıyı sağlamamasıdır. LDA, özellikle elektron yoğunluğunun homojen olduğu metaller ve yarı metaller gibi sistemlerde başarılı sonuçlar vermektedir. Ancak iyonik kristaller, geçiş metalleri, yüzeyler ve ara yüzeyler gibi yoğunluğun uzaysal olarak önemli değişiklikler gösterdiği homojen olmayan sistemlerde yeterli doğrulukta sonuçlar sağlayamamaktadır. Bu yaklaşım çerçevesinde korelasyon enerjisinin hesaplanmasında ise en yaygın kullanılan yöntemlerden biri Ceperley ve Alder tarafından geliştirilen parametrisasyon yaklaşımıdır [64].

2.7.2 Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı

Bu yöntemde, sistemin homojen olmayan bir elektron gazı içerdiği varsayılmaktadır. Bu nedenle, $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğu her noktada sabit değildir ve değişim-korelasyon enerjisi E_{XC} yalnızca yoğunluğa değil, aynı zamanda yoğunluğun uzaydaki gradyanına da bağlıdır. Başka bir ifadeyle, yerel yoğunluğun uzaydaki değişim oranı, yani gradyanı dikkate alınarak sistemin homojensizliği daha doğru bir şekilde modellenir. Bu amaçla geliştirilen Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation – GGA), yerel yoğunluğun uzaysal türevini kullanarak yoğunluk değişiminin etkisini azaltır ve daha gerçekçi bir enerji fonksiyoneli elde edilmesini sağlar. Şu ana dek yapılan GGA tabanlı hesaplamalarda, teorik olarak elde edilen örgü parametresi genellikle deneysel ölçümlerden daha büyük çıkmaktadır. GGA, Kohn ve Sham'ın ilk teorik çerçevesinden yola çıkılarak, Herman ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. GGA'nın en basit hali aşağıdaki denklemle tanımlanabilir:

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int f(\rho(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|) d\vec{r} \quad (2.36)$$

VASP'ta yoğun olarak kullanılan GGA fonksiyonelleri; PW91[65, 66], PBE [67], PBEsol [68], RPBE [69] ve AM05 [70]'dir. PW91 fonksiyoneli, homojen elektron gazı ve değiş-tokuş-korelasyon deliklerinin özelliklerini modellemek amacıyla Kuantum Monte Carlo (QMC) verilerinden yararlanılarak geliştirilmiştir. PBE fonksiyoneli ise değiş-tokuş-korelasyon enerjisinin daha eksiksiz özelliklerini içerecek şekilde tasarlanarak fonksiyonelin performansını artırmıştır. Bu fonksiyonelin hafifçe modifiye edilmiş bir versiyonu olan RPBE, özellikle bağlanma ve adsorpsiyon (soğurma) enerjilerinin daha gerçekçi tahmin edilmesi için oluşturulmuştur. Armiento ve Mattson ise yüzey etkilerini dikkate alan bir GGA fonksiyonu olan AM05'i geliştirmişlerdir. Perdew ve çalışma arkadaşları tarafından önerilen PBE temel fonksiyoneliinden türetilen PBEsol, katıların denge özelliklerinin tahmininde daha başarılı sonuçlar vermektedir. AM05 ile PBEsol fonksiyonlarının performanslarının birbirine oldukça yakın olduğu kabul edilmektedir. GGA tabanlı hesaplamalarda, katılar ve moleküller için elde edilen bağ uzunlukları genellikle deneysel değerlerden biraz daha büyük çıkmaktadır. Ayrıca, DFT'nin temel durum seviyesini esas alması

sebebiyle, LDA ve GGA fonksiyonları kullanılarak yapılan hesaplamalarda yarıiletkenlerin ve yalıtkanların bant aralıkları gerçek değerlerinden daha düşük bulunur.

2.8 Pseudopotansiyel Metodu ve Düzlem-Dalga Baz Setleri

2.8.1 Bloch teoremi

İdeal bir kristalde iyonların periyodik bir düzeni var olduğundan, bir elektronun bulunduğu iyonik $V(r)$ potansiyeli şu özelliğe sahiptir:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.37)$$

Burada $\vec{R}$, herhangi bir kristal örgüsüne ait vektörü temsil eder. Bu temel özellik üzerine kurulu Bloch teoremi, periyodik potansiyel altında tanımlanan tek elektron Hamiltonyeninin öz fonksiyonlarının, bir düzlem dalga bileşeni ile kristal örgüsünün periyodik özelliklerini taşıyan bir fonksiyonun çarpımı şeklinde ifade edilebileceğini belirtir [71,72]:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = U_{n\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.38)$$

Burada tüm $\vec{R}$, örgü sabitleri için,

$$U_{n\vec{k}}(\vec{r}) = U_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.39)$$

Şartı sağlanır. Eşitlik 2.39'da; n band indisi, $\vec{k}$ birinci Brillouin bölgesi ile sınırlanan sürekli dalga vektörüdür. Denklem 2.39 şartı Denk. 2.38'de yazılırsa,

$$U_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad (2.40)$$

elde edilir.

2.8.2 Brillouin bölgesinde özel k-noktaları

Kristallerde birçok hesaplama, dalga vektörüne bağlı periyodik fonksiyonların Brillouin bölgesi üzerinde integrallerinin alınmasını gerektirir. Bu süreç oldukça karmaşıktır çünkü fonksiyonun her bir $\vec{k}$ noktasındaki değerinin bilinmesi zorunludur. Gerçek kristallerde elektron sayısının neredeyse sonsuz olması nedeniyle, $\vec{k}$ noktalarının sayısı da sonsuza yaklaşır. Ancak, elektronik dalga fonksiyonlarının değerleri birbirine yakın $\vec{k}$ noktalarında büyük oranda benzerlik gösterdiğinden, çok sayıda noktayı incelemek yerine sadece birkaç seçilmiş $\vec{k}$ noktasında integral almak yeterli kabul edilir. Bu nedenle, tüm Brillouin bölgesi üzerinde integral yerine, belirlenmiş az sayıda $\vec{k}$ noktası kullanılarak integral hesaplanabilir. Bu amaçla, Brillouin bölgesinde özel $\vec{k}$ noktaları setleri oluşturmak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

2.8.3 Düzlem dalga baz setleri

Bloch teoremine dayanarak elektronik dalga fonksiyonu her $\vec{k}$ noktasında bir kesikli düzlem dalga setine göre açılabilir:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.41)$$

Eşitlik 2.41'den anlaşılacağı üzere, elektronik dalga fonksiyonunun açılımı için sonsuz sayıda düzlem dalga setine ihtiyaç vardır. Ancak hesaplamalarda bu sonsuz düzlem dalga setine bir sınırlama getirilir. Bu sete sadece kinetik enerjileri belirli bir kesme enerjisinden küçük düzlem dalgalar dahil edilir:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |(\vec{k} + \vec{G})|^2 \leq E_{cut} \quad (2.42)$$

Düzlem dalgalarının bu şekilde sınırlandırılması toplam enerji hesaplarında belirli bir hata oluşturabilir. Ancak, kesme enerjisi artırıldıkça, bu hata azalır. Bu durumda ortaya çıkan soru, kesme enerjisinin ne kadar yükseltilebileceğidir. Toplam enerji değeri yakınsamaya ulaştığında, kesme enerjisini daha fazla artırmanın bir faydası kalmaz.

Bu noktadaki kesme enerjisi değeri, en uygun seçim olarak kabul edilir. Düzlem dalga baz setlerinin kullanımı sırasında karşılaşılan bir diğer problem ise, baz durumlarının sayısının kesme enerjisine bağlı olarak süreksiz değişimler göstermesidir. Bu süreksizlikler, farklı $\vec{k}$ noktaları için farklı kesme enerjilerinde ortaya çıkar. Ancak, daha yoğun $\vec{k}$ noktası setleri kullanmak, bu problemi önemli ölçüde azaltabilir [73].

2.8.4 Psedopotansiyeller

Psedopotansiyel yaklaşımına göre iyon korları hareketsiz kabul edilir. Bu durum, katıların veya moleküllerin özelliklerinin, “iyon korları kimyasal bağlanma içermez ve yapısal değişimlerin bir sonucu olarak değişmezler” yaklaşımıyla hesaplandığını ifade eder. Pseudopotansiyeller, Norm-conserving [74] ve ultrasoft [75] pseudopotansiyel yaklaşımları kullanılarak üretilir. Norm-conserving pseudopotansiyellerin üretiminde atomik referans durumundan faydalanılır. Bu da seçilen bir kor yarıçapının dışında pseudo ve tüm- elektron valans öz durumlarının aynı enerji ve genliğe sahip olmasını gerektirir. Seçilen kesilim yarıçapı arttıkça, pseudopotansiyellerin yumuşaklığı artar. Yumuşak pseudopotansiyeller daha hızlı yakınsamalarına rağmen hassaslıkları ve farklı ortamlara uygulanabilirlikleri azalır. Norm-conserving pseudopotansiyellerde kesilim yarıçapı dışında her bir pseudo dalga fonksiyonunun normu, tüm elektron dalga fonksiyonları ile uyumlu olur. Norm-conserving pseudo-potansiyel üretiminde kullanılan düğümsüz pseudo dalga fonksiyonları, seçilen bir referans enerjisi ve kesilim yarıçapında, tam ve pseudo dalga fonksiyonlarının enerjiye göre normal ve logaritmik türevlerinin uyumluluğunu garanti eder. Ultrasoft pseudopotansiyelde ise, logaritmik türevler, valans elektronlarının tüm öz-değerlerini kapsayan aralıkta iki veya daha fazla referans enerjisine denkleştirilerek norm-conservation kısıtları hafifletilir. Ultrasoft pseudopotansiyeller ilk sütun elementleri ile d- ve f elektronlarını içeren sistemleri hesaplamaya elverişlidir. Pseudopotansiyel kalitesi, sonuçların deneyle uyumluluğu ile değil, tüm-elektron hesaplama sonuçlarını ne kadar iyi ürettiği ile ölçülür. Pseudopotansiyel hesaplamalarının belirli bir dezavantajı, valans ve kor elektronları arasındaki değiş tokuş etkileşiminin lineer olmamasıdır. Lineer olmayan kor düzeltmeleri tüm sistemler için gereklidir. Bu da valans ve kor elektron yoğunlukları arasındaki örtüşmenin (overlap) tamamen ihmal

edilmemesiyle aşılr. Bu eksiklik, izdüşümsel birleştirilmiş dalga (projector-augmented wave) yöntemi [76] ile giderilebilir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

Yeni malzemelerin hesaplamalı yöntemlerle keşfedilmesi sürecinde karşılaşılan temel zorluklardan biri, sistemin en kararlı kristal yapısını belirlemektir. Bu bölümde, kararlı yapıların tespitinde ve kararlılık durumlarının değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemler özetlenmektedir.

3.1 Kristal Yapı Tahmini

Kristaller, üç boyutlu uzayda periyodik olarak tekrar eden atom dizilimlerine sahip katı yapılardır ve bu düzenlemeler, bağ türleri, bağ uzunlukları ve açıları gibi yapısal özelliklerin yanı sıra, malzemenin fiziksel ve kimyasal davranışlarını da belirlediğinden, malzeme bilimi açısından büyük önem taşımaktadır. Bir kristal yapının çözülmesi, yapıdaki tüm atomların uzaydaki kesin konumlarının belirlenmesini, yani motif adı verilen temel yapı taşının ve bu motifin üç temel vektör aracılığıyla uzayda nasıl tekrarlandığının tanımlanmasını içerir. Bu vektörlerin uzunlukları ve aralarındaki açılar, kristalin tekrar eden en küçük hacmi olan birim hücreyi oluşturur. Ancak bazı durumlarda, özellikle yeni malzeme adaylarında ya da deneysel erişimin zor olduğu koşullarda, kristal yapının deneysel yöntemlerle belirlenmesi mümkün olamayabilir. Bu noktada devreye giren kristal yapı tahmini (KYT) yöntemleri, belirli bir kimyasal bileşim için en kararlı yani en düşük enerjili atomik düzenlemeyi deneysel veri olmadan öngörmeyi amaçlayan teorik ve hesaplamalı yaklaşımlar olarak önemli bir alternatif sunmaktadır. Her kimyasal bileşim için çok sayıda, hatta sonsuz sayıda olası konfigürasyon bulunması ve genellikle yapı hakkında sınırlı bilgiye sahip olunması nedeniyle KYT, hesaplamalı malzeme biliminin en karmaşık ve zorlu problemlerinden biridir. KYT'nin temel hedefi, bilinmeyen kristal yapıları ortaya çıkarmak ve istenen özelliklere sahip yeni malzemeler tasarlamaktır. Bu doğrultuda geliştirilen simüle tavlama, evrimsel algoritmalar, parçacık sürüsü optimizasyonu, minima atlama, havza atlama, rastgele örnekleme ve makine öğrenimi gibi çeşitli küresel optimizasyon yöntemleri, KYT alanında başarıyla uygulanmaktadır [77-83]. Gelişen algoritmik yaklaşımlar ve artan hesaplama gücü sayesinde, özellikle kuantum mekaniksel hesaplamalarla desteklenen KYT yöntemleri, yapıların sadece geometrilerini değil, aynı zamanda fiziksel

özelliklerini de öngörerek deneysel sentez süreçlerine yön verebilmektedir. Elde edilen kristal yapıların metrik simetrileri, kübik, hekzagonal, tetragonal, ortorombik, monoklinik, triklinik ve rombohedral olmak üzere yedi farklı kristal sistemine sınıflandırılarak yapının doğasına dair önemli ipuçları sunar. KYT yöntemleri genellikle herhangi bir deneysel veriye ihtiyaç duymadan çalışacak şekilde tasarlanmıştır ve tahmin edilen yapıların güvenilirliğini değerlendirmek amacıyla deneysel doğrulama yalnızca son aşamada gereklidir. Bu kapsamda geliştirilen ve günümüzde KYT alanında yaygın olarak kullanılan başlıca yazılımlar arasında USPEX [52-54], CALYPSO [84] ve XtalOpt [85] gibi araçlar yer almakta ve kristal yapı tahminine yönelik teorik çalışmalarda etkin biçimde kullanılmaktadır.

3.1.1 Evrimsel algoritma

Evrimsel algoritmalar (Evolutionary Algorithms, EA), Darwin'in doğal evrim teorisinden esinlenerek geliştirilmiş, optimizasyon problemlerini çözmede etkili hesaplamalı yöntemlerdir ve özellikle malzeme biliminde, kristal yapı tahmini gibi karmaşık problemler için sıklıkla kullanılmaktadır. EA'lar, küçük yapısal değişimlerin ardışık nesiller boyunca birikmesiyle sistemin daha uygun (düşük enerjili) çözümlere ulaşmasını sağlar. Bu algoritmaların en bilinen alt sınıfı olan genetik algoritmalar (Genetic Algorithms, GA), başlangıçta rastgele oluşturulmuş bireylerden (yani olası kristal yapılar) oluşan bir popülasyon ile işe başlar. Her bireyin uygunluğu, genellikle sistemin serbest enerjisi, entalpisi gibi termodinamik büyüklüklere göre değerlendirilir. Daha uygun bireyler seçilerek yeni nesiller oluşturulur; bu süreçte mutasyon, rekombinasyon (çaprazlama) ve kalıtım gibi varyasyon operatörleri kullanılır. Döngü, popülasyon istenen uygunluk seviyesine erişene kadar sürdürülür. Evrimsel algoritmaların en büyük avantajlarından biri, kimyasal bileşim dışında herhangi bir ön bilgiye ihtiyaç duymaksızın, geniş konfigürasyon uzayında etkili bir arama gerçekleştirebilmeleridir. Ayrıca, paralelleştirmeye oldukça uygun olmaları sayesinde yüksek performanslı hesaplama sistemleriyle uyum içinde çalışabilirler. EA'lar genellikle ikili biçimde kodlansa da üçlü veya daha yüksek kodlama yapıları da kullanılabilir. İlk EA tabanlı kristal yapı tahmini uygulaması 1995 yılında Bush ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş, ancak Li_3RuO_4 sistemi için sınırlı başarı elde edilmiştir [86]. Takip eden yıllarda geliştirilen yeni gösterim şemaları ve daha güçlü

varyasyon operatörleri sayesinde, EA yöntemleri kristal yapı tahmininde önemli ilerlemeler kaydetmiştir. Bu bağlamda geliştirilen USPEX, CALYPSO ve XtalOpt gibi yazılımlar, özellikle 2006 yılında Oganov ve arkadaşlarının USPEX algoritmasını tanıtmasıyla birlikte, KYT alanında yaygın ve başarılı uygulamalara örnek teşkil etmektedir. Evrimsel simülasyonların en ayırt edici özelliği, yapıların adım adım optimize edilmesini sağlayarak en iyi yapıları bulmaları ve herhangi bir özel stratejiye ihtiyaç duymaksızın, kendi kendini geliştirebilen arama süreçleri sunmalarıdır.

3.1.2 USPEX algoritması

USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography) Oganov laboratuvarı tarafından 2004 yılında geliştirilmiş bir yöntemdir [52-54]. USPEX kodu, A.R. Oganov'un grubu (Artem R. Oganov, Colin W. Glass, Andriy Lyakhov, Qiang Zhu) tarafından evrimsel algoritma prensiplerine dayalı olarak geliştirilen, kristal yapı tahminine yönelik güçlü ve yaygın kullanılan bir yazılımdır. USPEX, yalnızca kararlı değil, aynı zamanda metastabil yapıların da başarıyla tahmin edilmesine olanak tanır. USPEX algoritmasında, yapılar atomik koordinatlar ve kafes parametrelerinin gerçek sayılarla temsil edildiği sayısal formatlar ile ifade edilir. Yapıların uygunlukları genellikle DFT tabanlı toplam enerji hesaplamalarıyla değerlendirilir. USPEX algoritması; VASP, SIESTA, GULP, LAMMPS gibi çok sayıda ilk ilke (ab initio) ve klasik hesaplama kodlarıyla entegre çalışabilmektedir.

USPEX algoritması genellikle şu adımlarla çalışır:

- **Başlangıç popülasyonu:** Kullanıcının tanımladığı atom sayısı, basınç/sıcaklık koşulları ve diğer fiziksel kısıtlamalara uygun olarak rastgele yapılar oluşturulur.
- **Uygunluk değerlendirmesi:** Her yapının enerjisi hesaplanarak uygunluk değeri atanır.
- **Yeni yapı üretimi:** Kalıtım, mutasyon, permütasyon gibi operatörler kullanılarak yeni yapılar elde edilir.
- **Yeni nesil oluşturma:** En uygun yapılardan oluşan yeni bir popülasyon oluşturulur.
- **Döngü:** Durdurma kriteri sağlanana kadar süreç tekrarlanır.

USPEX'te kullanılan başlıca varyasyon operatörleri şunlardır:

- **Kalıtım:** İki ebeveyn yapının birim hücreleri, seçilen bir düzlem boyunca kesilerek birleştirilir. Yeni yapı, ebeveynlerden alınan özelliklerin birleşimiyle oluşur.
- **Kafes Mutasyonu:** Atom konumları sabit tutularak, kafes vektörlerine Gauss dağılımlı küçük bozulmalar uygulanır.
- **Permütasyon:** Rastgele seçilen atom çiftlerinin kimyasal türleri yer değiştirilerek yeni yapılar oluşturulur.
- **Rotasyonel Mutasyon:** Moleküler kristallerde, seçilen moleküller belirli açılarla döndürülerek yeni konfigürasyonlar elde edilir.
- **Yumuşak Mutasyon:** Atomlar, sistemin en yumuşak normal modları boyunca yer değiştirir; bu işlem, sistemin potansiyel enerji yüzeyinde daha kararlı bölgelere yönelmesini sağlar.

USPEX algoritmasının en önemli avantajı, minimum ön bilgi gerektirmesi ve kendini geliştiren bir yapı tahmin süreci sunmasıdır. Bu özellikleri sayesinde USPEX, özellikle yüksek basınç fazları, manyetik sistemler, moleküler kristaller ve çok bileşenli alaşımlar gibi zorlu sistemlerde dahi güvenilir sonuçlar elde edilmesini mümkün kılmaktadır.

3.1.3 Alternatif KYT yaklaşımları

USPEX dışında, farklı küresel optimizasyon stratejilerine dayanan çeşitli algoritmalar da kristal yapı tahmini (KYT) alanında başarıyla kullanılmaktadır. Bu algoritmalarından biri olan CALYPSO (Crystal structure AnaLYsis by Particle Swarm Optimization), parçacık sürü optimizasyonu (PSO) temelli bir yöntemdir ve doğadaki kuş ya da balık sürülerinin toplu hareketlerinden esinlenilerek geliştirilmiştir. PSO algoritması [87], yapılandırma uzayında çoklu çözümler üzerinden paralel arama yaparak, özellikle yüksek basınç altında yeni yapıların keşfi için oldukça etkili bir yaklaşım sunar. İlk olarak 2006 yılında KYT alanında kullanılmaya başlanan bu yöntem, 2009 yılında CALYPSO yazılımı olarak beta sürümde yayımlanmış ve o tarihten bu yana Wang, Lv, Zhu ve Ma'dan oluşan CALYPSO ekibi tarafından geliştirilmeye devam

etmektedir. CALYPSO'nun başarısı, birkaç temel teknik üzerine kuruludur: yapısal evrim için PSO algoritmasının kullanımı, arama uzayının daraltılması için simetri kısıtlamaları, benzer yapıların elenmesi için yapısal karakterizasyon teknikleri ve her nesilde kısmen rastgele yapılar üreterek çeşitliliğin artırılması gibi stratejilerle desteklenmiştir. CALYPSO, yalnızca kimyasal bileşimi bilinen sistemler için kararlı ve metastabil yapıların tahminini gerçekleştirebilir; ayrıca sabit hücre parametreleri, sabit moleküller ya da sabit uzay grupları altında da çalışabilir. Yazılım; VASP, CASTEP, Quantum ESPRESSO, GULP, SIESTA ve CP2K gibi çok sayıda hesaplama paketiyle arayüz oluşturabilmekte ve akademik kullanım için ücretsiz sunulmaktadır. Ancak, karmaşık sistemlerdeki yapı tahminleri söz konusu olduğunda bazı sınırlamalar barındırabilmektedir [88].

CALYPSO'nun yanı sıra, XtalOpt, GASP gibi alternatif algoritmalar da KYT alanına çeşitli katkılar sunmaktadır. Özellikle esnek moleküller veya çok bileşenli iyonik sistemler gibi daha karmaşık yapıların tahmini için, özel olarak tasarlanmış algoritmalar ve operatörler geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

3.1.4 Kullanılan diğer yazılımlar

Bu tezde kullanılan teorik hesaplama araçları, iki temel başlık altında incelenmektedir: (i) Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) tabanlı hesaplama yazılımları ve (ii) işlem sonrası analiz araçları. DFT'nin geliştirilmesiyle birlikte, kuantum kimyası ve katıhal fiziği gibi disiplinlerde teorik modellemeleri gerçekleştirmek amacıyla pek çok yazılım ortaya çıkmıştır. Bu yazılımlar genellikle kullandıkları baz setlerine göre sınıflandırılırsa, kullandıkları pseudo-potansiyel türleri ve sundukları özel işlevler açısından da farklılık gösterebilir. Geliştirilen bu yazılımların çoğu, GNU Genel Kamu Lisansı kapsamında ücretsiz erişime sunulurken; bazıları ticari lisanslarla dağıtılmakta, bazıları ise yalnızca akademik kullanıma yönelik kısıtlı erişim imkânı tanımaktadır.

Bu tez kapsamında yapılan DFT tabanlı hesaplamalarda, başlıca kullanılan yazılım Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)'tır [89-91] VASP, atom ölçeğinde malzeme modelleme, elektronik yapı belirleme ve kuantum moleküler dinamik

simülasyonları gibi hesaplamalar yapabilen, ilk ilkelere dayalı (ab initio) bir yazılımdır. Düzlem dalga baz seti kullanarak Kohn–Sham denklemlerini çözen bu yazılım; GW yaklaşımı, çok cisim pertürbasyon teorisi, spin-yörünge etkileşimleri, hibrit fonksiyonel uygulamaları ve zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT) gibi ileri düzey hesaplama seçeneklerini de desteklemektedir.

DFT hesaplamaları sonrasında tüm fiziksel büyüklükler doğrudan elde edilemeyebilir. Bu nedenle, işlem sonrası yazılımlar devreye girerek DFT çıktılarından yola çıkarak çeşitli fiziksel özelliklerin hesaplanmasını sağlar. Bu bağlamda kullanılan yazılımlardan biri olan PHONOPY [92-93], harmonik ve yarı-harmonik (quasi-harmonic) yaklaşımlar çerçevesinde fononlarla ilişkili birçok özelliğin belirlenmesine olanak tanıyan açık kaynak kodlu bir araçtır. PHONOPY ile fonon dispersiyon eğrileri, ısı özellikler, Grüneisen parametreleri ve fonon grup hızları gibi veriler hesaplanabilmektedir. Bu yazılım, VASP başta olmak üzere farklı DFT programlarıyla da uyumlu çalışmaktadır. VASP aracılığıyla fonon modları ve frekansları, hem sonlu yer değiştirme yöntemi [94, 95] hem de yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi (DFPT) [96, 97] ile elde edilebilmektedir. Bu tezde, DFPT yöntemiyle elde edilen veriler PHONOPY kullanılarak analiz edilmiş ve fonon tabanlı özellikler hesaplanmıştır.

Bununla birlikte, bazı yapılar üzerinde yapılan fonon hesaplamalarında PHONOPY her zaman yeterli doğrulukta sonuçlar verememektedir. Özellikle Brillouin bölgesinin merkezi olan Gamma noktası civarında negatif frekansların görülmesi gibi durumlarda, Hiphive (High-order force constants for the masses) [98] yazılımı kullanılmıştır. Hiphive, yüksek mertebeden kuvvet sabitlerini hesaplayarak bu tür sorunların giderilmesine yardımcı olan bir işlem sonrası araçtır.

Tez kapsamında kullanılan bir diğer işlem sonrası yazılım ise Ab Initio Conductivities (AICON) [99, 100] programıdır. AICON, DFT çıktıları yardımıyla örgü termal iletkenlik hesaplamalarını modifiye edilmiş Debye-Callaway modeli [101] ile, elektronik taşıma özelliklerini ise Boltzmann taşıma teorisi çerçevesinde gerçekleştirmektedir. Bu hesaplamalar için fonon dispersiyonları ve Grüneisen parametreleri gibi verilere ihtiyaç duyulmaktadır.

Ayrıca bu tezde, hesaplamaların desteklenmesi ve çıktıların işlenmesi amacıyla Python tabanlı açık kaynak kütüphaneler, çeşitli otomasyon araçları ve yardımcı analiz yazılımlarından da faydalanılmıştır. Bu tür yazılımlar sürekli olarak geliştirilmeye devam etmekte ve teorik malzeme bilimi alanında yaygın biçimde kullanılmaktadır.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Tez çalışmasında kristal yapı tahmini ile incelenen Cu_2S ve Cu_2Se bileşikleri için elde edilen bulgular bu bölümde verildi. Öncelikle çalışmalarda kullanılan metodoloji sistematigi Bölüm 4.1’de verildi. Devamında hesaplamalar sonucu elde edilen araştırma bulguları Bölüm 4.2. ve Bölüm 4.3’te Cu_2S ve Cu_2Se için ayrı ayrı detaylı sunuldu.

4.1 Hesaplama Detayları

Bu tez çalışmasında Cu_2S bileşiğinin kristal yapı tahminine yönelik iki farklı yaklaşım kullanıldı. İlk yaklaşım, nispeten basit olan bilinen C-tipi (A_2B -tipi) prototip yapılarda malzemenin incelenmesidir. Bu yaklaşımın detayları Bölüm 4.1.1’de verildi. İkinci yaklaşımda ise, USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography) yöntemi kullanılarak kristal yapı tahmini gerçekleştirildi. Bu yaklaşımın detayları ise Bölüm 4.1.2’de detaylı anlatıldı.

Her iki yaklaşım ile Cu_2S bileşiğinin yapısal, mekaniksel ve dinamiksel özellikleri ab initio yöntemler (ilk ilkeler yöntemi) ile incelendi. Enerjik açıdan daha elverişli yapılar için geometrik optimizasyon, mekanik ve titreşimsel kararlılık hesaplamaları VASP kodu ile gerçekleştirildi. Tüm hesaplamaları yaparken Yoğunluk Fonksiyoneli teorisine (DFT) dayanan Genelleştirilmiş Gradyant yaklaşımı (GGA) temel alındı. Değişim korelasyon enerjisinde Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [67] parametrizasyonu ve elektron-iyon etkileşimlerinde Projektör Artırılmış Dalga (PAW) potansiyelleri kullanılarak gerçekleştirildi. Düzlem dalgaların enerji kesilimi 520 eV olarak ayarlanırken, enerji yakınsaması için tolerans 10^{-5} eV’den az olacak şekilde ayarlandı. İlk indirgenemez Brillouin bölgesinde k-noktası örnekleme Monkhurst-Pack yöntemi [102] veya gamma merkezli [103] k-noktaları kullanılarak gerçekleştirildi. Yapılar için $0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ters uzay aralığına sahip k-grid setleri kullanıldı.

4.1.1 Prototip yaklaşımı

Cu_2S bileşiğinin C-tipi yapısını incelemek için gerekli girdi parametreleri NAVY [104] prototip veri tabanından elde edildi. Bunlara ek incelenen malzeme ile direkt

ilgili olduklarından literatürden elde edilen iki yapıda (SPG-33, Keatite) da inceleme yapıldı [13,105]. Bu yaklaşımda malzemenin ele alındığı yapı sayısı 40'tır. Bu yapılar için kullanılan parametreler ve k-nokta setleri Çizelge 4.1'de listelendi.

Çizelge 4.1. Cu₂S bileşiğinin C-tipi olası yapıları, yapı tipi, uzay numarası ve grubu ve ilgili k-nokta setleri.

Yapı	Yapı tipi	Uzay Numarası/ grubu	k-nokta seti	k-nokta algoritma*
C21	Ortorombik	61/Pbca	13x9x6	M
SPG-33	Ortorombik	33/Pna2 ₁	11x11x11	M
C43	Monoklinik	14/P2 ₁ /c	9x11x9	M
C37	Ortorombik	62/Pnma	9x13x9	M
Keatite	Tetragonal	96/P4 ₃ 2 ₁ 2	13x13x6	G
C24	Ortorombik	36/Cmc2 ₁	17x17x9	M
C25	Monoklinik	62/Pnma	6x15x13	M
C34	Monoklinik	12/C2/m	11x11x8	M
C19	Trigonal	166/R-3m	13x13x13	G
C1	Kübik	225/Fm-3m	13x13x13	G
C18	Ortorombik	58/Pnnm	9x9x13	G
C35	Ortorombik	58/Pnnm	8x8x11	M
C46	Ortorombik	28/Pma2	5x6x9	M
C5	Tetragonal	141/I4 ₁ /amd	13x13x19	G
C38	Tetragonal	129/P4/nmm	11x11x11	G
C22	Trigonal	150/P321	8x8x13	G
C44	Ortorombik	43/Fdd2	9x9x9	G
C54	Ortorombik	70/Fddd	13x13x13	G
C10	Ortorombik	63/Cmcm	11x11x6	G
C7	Hekzagonal	194/P6 ₃ /mmc	15x15x4	G
C3	Kübik	224/Pn-3m	11x11x11	G
Ce	Ortorombik	41/Aea2	6x6x6	M
C22r	Hekzagonal	189/P-62m	8x8x11	G
C8	Hekzagonal	180/P6 ₂ 22	11x11x11	G
C42	Ortorombik	72/Cmc2 ₁	17x17x9	M
C16	Tetragonal	140/I4/mcm	13x13x13	G

Çizelge 4.2 (devam). Cu₂S bileşiğinin C-tipi olası yapıları, yapı tipi, uzay numarası ve grubu ve ilgili k-nokta setleri.

Yapı	Yapı tipi	Uzay Numarası/ grubu	k-nokta seti	k-nokta algoritma*
Ch	Hekzagonal	191/P6/mmm	11x11x6	G
C11b	Tetragonal	139/I4/mmm	13x13x13	G
C40	Hekzagonal	180/P6 ₂ 22	11x11x8	G
C36	Hekzagonal	194/P6 ₃ /mmc	13x13x6	G
C14	Hekzagonal	194/P6 ₃ /mmc	9x9x4	G
Ca	Hekzagonal	180/P6 ₂ 22	11x11x6	G
C15b	Kübik	227/Fd-3m	13x13x13	G
C15	Kübik	227/Fd-3m	13x13x13	G
C32	Hekzagonal	191/P6/mmm	15x15x13	G
C4	Tetragonal	136/P4 ₂ /mnm	9x9x13	G
C6	Hekzagonal	164/P ₃ m1	9x9x13	G
C9	Kübik	227/Fd-3m	9x9x9	G
C49	Ortorombik	63/Cmcm	11x4x11	M
*G:Gama merkezli, M:Monkhorst-Pack yaklaşımı				

4.1.2 USPEX yöntemi

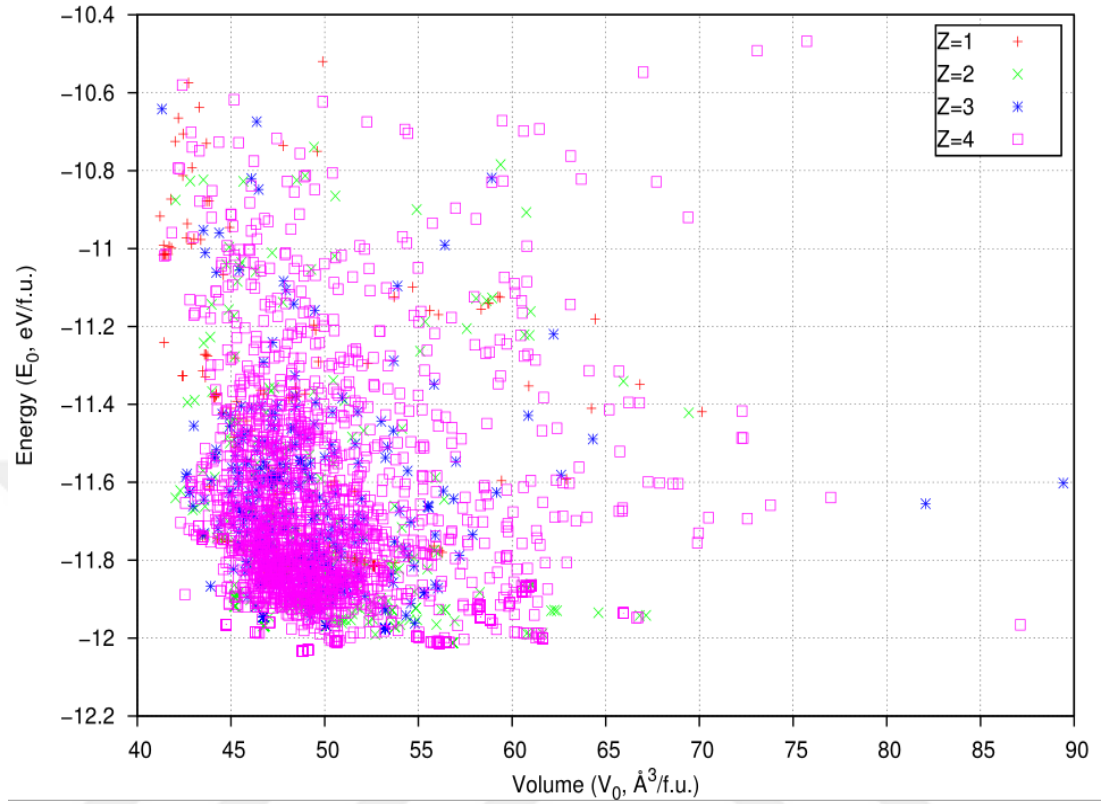
Olası yeni kararlı yapıları bulmak için, daha önceki birçok çalışmada başarıyla kullanılmış olan USPEX'te uygulanan evrimsel kristal yapı tahmin yöntemi kullanıldı. Yapı tahmin hesaplamaları, birim hücreinde 3, 6, 9 ve 12 atom bulunan sistemler için 0 GPa'da gerçekleştirildi (Hücre başına formül sayısı Z=1-4 aralığında ele alındı). Evrimsel algoritmanın rastgele ürettiği her nesil, sistem boyutuna bağlı olarak 30 yapıdan oluşmuştur. İlk nesil (99 yapı) ve sonraki tüm nesillerin yapılarının %50'si rastgele üretilmiş ve her yapı 2-230 uzay grubundan birinde oluşturulmuştur. Yöntem tarafından önerilen tüm yapılar beş adımda optimize edildi; geometrik yapı minimizasyonu ve entalpi hesaplamaları, PAW [76] pseudopotansiyel yöntemi ile genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) düzeyinde VASP kodu kullanılarak yapıldı.

Cu₂S bileşiminin olası kristal yapıları için, yapı tipi, uzay numarası ve grubu ve kullanılan k-nokta setleri Çizelge 4.2’de listelendi.

Çizelge 4.3. Cu₂S bileşiminin olası yapıları, yapı tipi, uzay numarası ve grubu ve ilgili k-nokta setleri.

Yapı	Yapı tipi	Uzay numarası/ grubu	k-nokta seti	k-nokta algoritma*
Z4-1083	Ortorombik	29/Pca2 ₁	9x11x11	M
Z4-657	Monoklinik	7/Pc	11x9x11	G
Z2-13	Tetragonal	90/ P4 ₂ 2	13x13x13	G
Z4-178	Tetragonal	130/P4/ncc	15x15x9	G
Z4-364	Ortorombik	18/P2 ₁ 2 ₁ 2	13x13x15	G
Z4-537	Ortorombik	63/Cmcm	15x15x8	G
Z4-59	Ortorombik	63/Cmcm	13x13x13	M
Z4-400	Tetragonal	129/P4/nmm	13x13x13	G
Z2-150	Monoklinik	4/ P2 ₁	13x11x11	M
Z4-255	Tetragonal	113/P-42 ₁ m	9x9x15	G
Z4-188	Monoklinik	14/P2 ₁ /c	9x9x11	M
Z4-1468	Monoklinik	14/ P2 ₁ /c	9x9x11	M
Z2-30	Monoklinik	5/P1	11x11x9	M
Z4-44	Tetragonal	131/ P4 ₂ /mmc	21x21x4	M
Z3-193	Monoklinik	193/ Pm	15x15x6	M
Z3-71	Ortorombik	38/ P1	13x13x13	M
Z4-228	Monoklinik	10/ P2/m	15x15x8	M
Z1-4	Ortorombik	44/ P1	17x19x21	M
Z3-115	Hekzagonal	145/ P3 ₂	11x11x13	M
Z4-720	Tetragonal	84/ P4 ₂ /m	9x9x11	G
Z4-754	Tetragonal	132/ P4 ₂ /mmc	9x9x11	G
Z3-46	Kübik	225/ Fm-3m	17x17x17	G
Z4-854	Tetragonal	136/ P4 ₂ /mnm	11x11x17	G
Z4-899	Ortorombik	41/ Aea2	6x13x13	M
Z4-1220	Ortorombik	57/ Pbcm	13x9x9	M
Z4-1783	Monoklinik	9/ Cc	9x9x11	M
*G:Gama merkezli, M:Monkhorst-Pack yaklaşımı				

USPEX yaklaşımı sonucunda, 3000'den fazla yapı arasından Cu_2S bileşiği için 26 olası kararlı yapı belirlendi ve bu durum Şekil 4.1'de gösterildi.



Şekil 4.1. USPEX yaklaşımı ile elde edilen yapıların Hacim-Enerji değerleri.

4.2 Bakır Sülfür (Cu_2S)

Literatürde Cu_2S bileşiğinin yapısal, elektronik, mekanik ve termodinamik özelliklerini belirlemeye yönelik birçok çalışma bulunmaktadır. Cu_2S bileşiği için birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen halen güncel bir araştırma alanı olmaya devam etmektedir. Teorik ve deneysel çalışmalar büyük ölçüde Cu_2S bileşiğinin yapısal, optik ve termodinamik özelliklerine odaklanmıştır. Bildiğimiz kadarıyla, Cu_2S kristali üzerinde herhangi bir yapı tahmin çalışması bulunmamaktadır.

Bu çalışmada amacımız hesaplanmak istenen bu ikili bileşiğin kristal yapısının bilinen A_2B -tipi ve kristal yapı tahmini algoritmaları sonucu elde edilen yapılarda sentezlenebilir olup-olmadığı, deneysel yapılarla karşılaştırılarak fiziksel özelliklerini belirlemektir. Bunun için USPEX evrimsel algoritmaları ve bilinen prototipleri

kullanarak Cu₂S bileşiğinin olası kristal yapılarını ve özelliklerinin tahmin edilmesi amaçlanmaktadır.

4.1.2 Yapısal özellikler

Hesaplamalarda göz önüne alınan 40 adet A₂B-tipi ve 26 adet USPEX tarafından tespit edilen toplam 66 olası fazın her biri, hassas geometrik optimizasyona tabi tutuldu ve temel durum yapı parametreleri belirlendi. Bu yapılar belirlenirken C-tipi yapılarda tamamı göz önüne alınırken, USPEX tarafında önerilen yapılarda oluşum enerjisi ve mekanik kararlılık temel alınarak eleme yapıldı. Her iki yöntemle elde edilen yapısal parametreler literatürde var olan verilerle beraber Çizelge 4.3.'te listelendi.

Çizelge 4.4. Hesaplanan örgü parametreleri (a , b ve c , Å), toplam enerji (E_0 eV/f.u.), taban durum hacimleri (V_0 Å³/f.u.), oluşum entalpisi (ΔH_f eV/f.u.) ve diğer literatür çalışmaları.

Yapı	E_0 (eV/f.u.)	V_0 (Å ³ /f.u.)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	ΔH_f (eV/f.u.)	Kaynaklar
Z4-657	-12.03561	48.83	5.792	6.510	5.180	-0.4582	Bu çalışma
Z4-1083	-12.03541	48.82	6.510	5.791	5.180	-0.4580	Bu çalışma
Z2-13	-12.03137	58.05	5.032	5.032	4.585	-0.4540	Bu çalışma
Z4-178	-12.03005	58.46	5.033	5.033	9.233	-0.4527	Bu çalışma
Z4-364	-12.03006	57.55	5.033	5.033	4.543	-0.4527	Bu çalışma
Z4-1468	-12.02914	58.03	5.032	5.032	9.165	-0.4518	Bu çalışma
Z4-537	-12.01040	50.69	3.968	6.996	7.304	-0.4330	Bu çalışma
Z4-1220	-12.01015	50.69	3.966	6.997	7.305	-0.4328	Bu çalışma
Z4-754	-12.00248	54.91	6.498	6.498	5.203	-0.4251	Bu çalışma
Z4-720	-12.00242	54.90	6.497	6.497	5.203	-0.4250	Bu çalışma
Z4-400	-12.00220	61.82	5.196	5.196	4.580	-0.4248	Bu çalışma
Z2-150	-11.99438	51.88	5.173	4.038	5.092	-0.4170	Bu çalışma
Z4-255	-11.98919	47.14	7.094	7.094	3.746	-0.4118	Bu çalışma
Z4-854	-11.98890	47.15	7.096	7.096	3.745	-0.4115	Bu çalışma
Z4-188	-11.98388	50.51	5.989	6.359	5.318	-0.4065	Bu çalışma
Z4-899	-11.98234	48.78	5.052	6.604	11.698	-0.4050	Bu çalışma
C21	-11.98225	50.85	5.187	6.886	11.386	-0.4049	Bu çalışma
SPG-33	-11.98005	46.29	5.212	5.647	6.291	-0.4027	Bu çalışma
	-	44.625	5.385	5.702	5.811		Deneysel ^[13]

Çizelge 4.5 (devam). Hesaplanan örgü parametreleri (a , b ve c , Å), toplam enerji (E_0 eV/f.u.), taban durum hacimleri (V_0 Å³/f.u.), oluşum entalpisi (ΔH_f eV/f.u.) ve diğer literatür çalışmaları.

Yapı	E_0 (eV/f.u.)	V_0 (Å ³ /f.u.)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	ΔH_f (eV/f.u.)	Kaynaklar
C43	-11.97065	49.087	5.086	5.948	6.496	-0.3933	Bu çalışma
C37	-11.97016	46.892	7.107	4.033	6.544	-0.3928	Bu çalışma
Keatite	-11.96526	44.97	4.099	4.099	10.705	-0.3879	Bu çalışma
	-	45.16	4.003	4.003	11.267		Deneysel ^[13]
	-	45	3.996	3.996	11.280		Deneysel ^[105]
Z2-30	-11.96416	46.96	5.423	6.702	5.334	-0.3868	Bu çalışma
Z4-1783	-11.96214	51.42	5.820	4.071	4.485	-0.3848	Bu çalışma
Z3-193	-11.94476	49.98	3.780	3.832	10.351	-0.3674	Bu çalışma
Z3-71	-11.93554	46.73	3.739	19.682	3.809	-0.3582	Bu çalışma
C24	-11.92124	47.23	3.722	7.381	6.877	-0.3439	Bu çalışma
Z4-228	-11.91367	58.56	3.882	4.004	7.540	-0.3363	Bu çalışma
C25	-11.88865	45.60	3.953	4.220	10.936	-0.3113	Bu çalışma
C3	-11.86303	61.03	4.961	4.961	4.961	-0.2857	Bu çalışma
Z1-4	-11.85930	47.12	3.704	4.153	6.125	-0.2819	Bu çalışma
Z3-115	-11.82895	49.27	6.465	5.599	4.082	-0.2516	Bu çalışma
Z4-59	-11.74693	43.43	5.432	5.898	5.422	-0.1696	Bu çalışma
C34	-11.74485	43.46	6.828	3.947	3.943	-0.1674	Bu çalışma
Z3-46	-11.74186	43.46	5.581	5.581	5.581	-0.1645	Bu çalışma
C19	-11.74006	43.42	3.940	3.940	9.688	-0.1627	Bu çalışma
C1	-11.73957	43.43	5.581	5.581	5.581	-0.1622	Bu çalışma
			5.579	5.579	5.579		Teorik ^[106]
			5.570	5.570	5.570		Deneysel ^[107]
			5.725	5.725	5.725		Deneysel ^[108]
C5	-11.73427	56.74	4.045	4.045	13.845	-0.1569	Bu çalışma
C18	-11.73055	43.38	3.955	5.584	3.929	-0.1532	Bu çalışma
C35	-11.72180	43.21	3.939	5.595	3.943	-0.1532	Bu çalışma
C46	-11.71698	44.82	3.699	9.392	10.321	-0.1396	Bu çalışma
C9	-11.66905	120.93	9.890	9.890	9.890	-0.0917	Bu çalışma
C10	-11.66818	120.91	6.998	6.060	11.405	-0.0908	Bu çalışma
C8	-11.63281	102.92	7.243	7.243	6.796	-0.0554	Bu çalışma
C54	-11.63064	46.05	4.187	7.264	12.115	-0.0533	Bu çalışma
C38	-11.61914	41.58	3.807	3.807	5.738	-0.0418	Bu çalışma

Çizelge 4.6 (devam). Hesaplanan örgü parametreleri (a , b ve c , Å), toplam enerji (E_0 eV/f.u.), taban durum hacimleri (V_0 Å³/f.u.), oluşum entalpisi (ΔH_f eV/f.u.) ve diğer literatür çalışmaları.

Yapı	E_0 (eV/f.u.)	V_0 (Å ³ /f.u.)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	ΔH_f (eV/f.u.)	Kaynaklar
C22	-11.61301	42.62	6.159	6.159	3.892	-0.0356	Bu çalışma
C44	-11.60696	48.09	5.738	10.436	19.274	-0.0299	Bu çalışma
C4	-11.59814	49.07	5.058	5.058	3.837	-0.0208	Bu çalışma
C7	-11.56092	45.69	3.860	3.860	7.080	0.0164	Bu çalışma
			3.890	3.890	6.880		Deneysel ^[109]
			3.959	3.959	6.784		Deneysel ^[110]
Ce	-11.51133	43.56	5.229	12.749	5.228	0.0660	Bu çalışma
C22r	-11.48698	41.37	6.283	6.283	3.631	0.0904	Bu çalışma
C49	-11.44746	40.56	3.581	12.296	3.368	0.1299	Bu çalışma
C42	-11.39035	42.75	5.068	5.068	6.672	0.1870	Bu çalışma
C16	-11.37142	42.67	5.068	5.068	6.647	0.2059	Bu çalışma
C33	-11.36680	49.56	3.998	3.998	10.741	0.2106	Bu çalışma
C _h	-11.26968	58.27	4.081	4.081	8.080	0.3077	Bu çalışma
C11 _b	-11.26829	40.84	3.394	3.394	7.091	0.3090	Bu çalışma
C6	-11.26417	43.64	3.765	3.765	3.555	0.3132	Bu çalışma
C40	-11.24986	40.87	4.312	4.312	7.614	0.3275	Bu çalışma
C36	-11.17578	52.50	6.638	6.638	11.006	0.4016	Bu çalışma
C14	-11.03231	53.40	5.451	5.451	8.300	0.5451	Bu çalışma
C _a	-11.01165	44.09	4.690	4.690	13.888	0.5657	Bu çalışma
Z4-44	-10.96368	41.85	2.688	2.688	11.581	0.6137	Bu çalışma
C15 _b	-10.23382	42.09	6.957	6.957	6.957	1.3435	Bu çalışma
C15	-10.23170	42.10	6.957	6.957	6.957	1.3457	Bu çalışma
C32	-10.22648	43.31	4.053	4.053	3.059	1.3509	Bu çalışma

Oluşum enerjisi (entalpisi), bir malzemenin kararlılığını belirlemek için kullanılabilir [111]. Cu₂S kimyasal formülüne sahip katı bir bileşiğin veya alaşımın oluşum enerjisi aşağıdaki ifadeyle hesaplanır [112]:

$$\Delta H_f = E_{(Cu_2S)} - (2E_{Cu} + E_S) \quad (4.1)$$

Burada, E_{Cu_2S} birim hücrenin toplam enerjisi E_{Cu} ve E_S ise sırasıyla Cu ve S atomlarının taban durum kristal yapılarındaki enerjileridir. Oluşum enerjilerinin negatif çıkması, yapıların sentezlenebilir olduğunu gösterir.

Termodinamik kararlılık açısından bakıldığında, oluşum enerjisi (ΔH_f) negatif olan yapılar termodinamik olarak kararlı veya metastabil kabul edilir. Bu bağlamda, ΔH_f değeri en düşük olan yapılar arasında Z4-657 (-0.4582 eV/f.u.) ve Z4-1083 (-0.4580 eV/f.u.) öne çıkmaktadır. Bu yapılar aynı zamanda en düşük toplam enerjiye (E_0) sahip olup, bu da onları çalışmada tespit edilen en kararlı fazlar haline getirmektedir. Her iki yapı da oldukça benzer kristal parametrelere sahip olup, yalnızca a ve b eksenlerinin yer değiştirmiş olduğu gözlemlenmektedir. Bu durum, bu iki yapının izomerik yapılar olduğunu ve çok benzer enerji manzaralarına sahip olduklarını göstermektedir.

Buna karşın, pozitif ΔH_f değerine sahip yapılar (örneğin C7, Ce, C22r, C49, C42) termodinamik olarak kararsız olup, yalnızca belirli koşullar altında oluşabilecek metastabil fazlar olarak değerlendirilmelidir. Bu tür fazlar yüksek sıcaklıkta veya basınçta geçici olarak oluşabilir, ancak ortam koşullarında kendiliğinden daha kararlı fazlara dönüşme eğilimindedir.

Literatürde deneysel çalışması mevcut olan SPG-33, Keatite, C1 ve C7 yapılarının da literatür ile uyumlu sonuçlar verdiği görüldü. USPEX ile hesaplanan olası yapılar literatürde deneysel çalışmaları mevcut olmadığı için kıyaslanamadı.

Teorik olarak tahmin edilen bazı yapıların (örneğin Z2-13, Z4-178, Z4-364) deneysel olarak bilinen fazlardan daha kararlı olduğu görüldü. Bu durum, mevcut deneysel fazların dışında daha kararlı yeni fazların var olabileceğini ve sentezlenebilirliklerinin araştırılması gerektiğini ortaya koymaktadır. Özellikle düşük ΔH_f değerine sahip yeni yapılar, malzeme mühendisliği açısından yeni uygulamalara yön verebilir. Kararlı olarak belirlenen yapıların tamamı bu tez çalışması kapsamında tespit edildiğinden önem arz etmektedir. Üretilen veriler bundan sonra yapılacak sentez çalışmalarında öngörü niteliğindedir.

Cu_2S bileşiğinin hesaplanan olası fazlarının termodinamiksel kararlılık, mekanik kararlılık ve titreşimsel kararlılık şartlarını sağlayan 14 yapı bulunmaktadır. Bu kısım

sonrasında kararlı olan bu 14 yapının hesaplama detayları verilecektir. Kararlı yapılar için kristal yapı, uzay grubu ve numarası ile Wyckoff konumu ve atomik koordinatlar literatürdeki karşılıklarıyla beraber listelenerek Çizelge 4.4'te verilmiştir.



Çizelge 4.7. Cu₂S bileşiğinin olası yapıları için kristal yapı, uzay numarası ve grubu, Wyckoff konumu (WP) ve atomik koordinatlar.

Yapı	Z	Bravais	Uzay numarası/grubu	Atom	Wyckoff konumu		Atomik Koordinatlar	
Z4-1083	4	Orthorhombic	29/ Pca2 ₁	Cu-1 Cu-2 S	4a 4a 4a	x, y, z x, y, z x, y, z	0.3069 0.8418 0.4264 0.0388 0.5222 0.5533 0.4803 0.1967 0.2736	
Z2-13	2	Tetragonal	90/ P4 ₂ 2	Cu S	4f 2c	x, x, ½ 0, ½, z	x, x, ½ 0, ½, 0.2236	
Z4-178	4	Tetragonal	130 P4/ncc	Cu S	8f 4c	x, -x, ¼ ½, 0, z	0.1940, -x, ¼ ½, 0, 0.1116	
Z4-537	4	Orthorhombic	63/ Cmcm	Cu-1 Cu-2 S	4a 4c 4c	0, 0, 0 0, y, ¼ 0, y, ¼	0, 0, 0 0, 0.4990, ¼ 0, 0.8290, ¼	
Z4-1220	4	Orthorhombic	57/ Pbcm	Cu-1 Cu-2 S	4b 4c 4c	0, ½ 0 0, y, ¼ 0, y, ¼	0, ½, 0 0, 0.4990, ¼ 0, 0.8290, ¼	
Z2-150	2	Monoclinic	4/ P2 ₁	Cu-1 Cu-2 S	2a 2a 2a	x, y, z x, y, z x, y, z	0.3858, 0.3953, 0.5065 0.6142, 0.8953, 0.4935 0.8010, 0.2521, 0.3065	
Z4-255	4	Tetragonal	113/ P-4 ₂ 1m	Cu S	8f 4e	x, y, z x, x+½, z	0.0327, 0.1967, 0.2497 0.2845, 0.7845, 0.2504	
Z4-854	4	Tetragonal	136/ P4 ₂ /mm	Cu S	8i 4g	x, y, 0 x, -x, 0	0.1965, 0.4671, 0 0.2159, -0.2159, 0	

Çizelge 4.8 (devam). Cu₂S bileşiğinin olası yapıları için kristal yapı, uzay numarası ve grubu, Wyckoff konumu (WP) ve atomik koordinatlar.

Yapı	Z	Bravais	Uzay numarası/grubu	Atom	Wyckoff konumu		Atomik Koordinatlar	
C21	8	Orthorhombic	61/ Pbca	Cu-1 Cu-2 S	8c 8c 8c	x, y, z x, y, z x, y, z	0.0955, 0.1413, 0.3021 0.2391, 0.2477, 0.0117 0.4604, 0.3294, 0.3530	
SPG-33	4	Orthorhombic	33/ Pna2 ₁	Cu-1 Cu-2 S	4a 4a 4a	x, y, z x, y, z x, y, z	0.1455, 0.1941, 0.5001 0.4961, 0.0650, 0.1580 0.3156, 0.5320, 0.3948	0.0997, 0.2040, 0.0433 -0.0576, 0.6324, 0.1076 0.2884, 0.5299, -0.0980
C37	4	Orthorhombic	62/ Pnma	Cu-1 Cu-2 S	4c 4c 4c	x, ¼, z x, ¼, z x, ¼, z	0.2838, ¼, 0.7741 0.4677, ¼, 0.1385 0.2761, ¼, 0.4174	
Keatite	4	Tetragonal	96/ P4 ₃ 2 ₁ 2	Cu S	8b 4a	x, y, z x, x, 0	0.4193, 0.0817, 0.4185 0.0751, 0.0751, 0	0.3590, -0.0068, 0.1637 0.008, 0.008, 0
C24	4	Orthorhombic	36/ Cmc2 ₁	Cu-1 Cu-2 S	4a 4a 4a	0, y, z 0, y, z 0, y, z	0, 0.0388, 0.9425 0, 0.9612, 0.4425 0, 0.3444, 0.9343	
Z4-44	2	Tetragonal	131 /P4 ₂ /mmc	Cu S	4i 2b	0, ½, z ½, ½, 0	0, ½, 0.1755 ½, ½, 0	

4.1.3 Mekanik özellikler

Elastik sabitler (C_{ij}) kararlılığın belirlenmesinde ve mekanik özelliklerin anlaşılmasında önemlidir. Bu amaçla, Cu_2S kristalinin elastik sabitleri tahmin edilen tüm olası fazlar için zor-zorlanma (Hooke Yasası) yöntemi [113-115] ile hesaplandı. Kararlı yapılar için hesaplanan elastik sabitleri Çizelge 4.5'te verildi.

Çizelge 4.9. Tüm olası kararlı fazlar için hesaplanan elastik sabitleri (C_{ij} , GPa).

Yapı	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{15}	C_{22}	C_{23}	C_{25}	C_{33}	C_{35}	C_{44}	C_{46}	C_{55}	C_{66}
Z4-1083	46.4	37.2	24.0		99.9	59.2		90.5		46.6		23.3	21.7
Z2-13	74.4	11.9	3.6					6.9		3.7			44.6
Z4-178	76.2	14.1	4.9					7.0		3.5			44.0
Z4-537	117.2	54.5	29.5		102.7	22.7		52.5		19.8		21.9	11.4
Z4-1220	118.0	53.6	28.5		101.2	21.4		52.0		11.4		19.8	22.0
Z2-150	69.2	25.4	24.3	8.6	68.4	24.4	18.4	49.4	7.9	14.5	8.5	53.3	22.8
Z4-255	82.8	1.9	51.6					148.3		27.4			14.6
Z4-854	83.9	3.1	53.1					149.8		27.5			14.7
C21	64.5	16.6	42.5		65.2	44.2		80.8		12.7		13.9	41.4
SPG-33	90.9	68.1	19.5		90.8	27.9		40.6		24.6		16.9	56.8
C37	144.5	63.6	12.5		145.3	44.3		66.2		15.6		8.4	19.6
Keatite	139.6	82.4	75.1					113.7		37.8			23.1
C24	138.2	62.1	43.9		114.3	26.2		70.9		17.0		16.6	34.0
Z4-44	133.7	59.3	88.6					193.4		33.4			8.7

Bu çalışmada, farklı kristal yapılarına ait elastik sabitleri (C_{ij}) incelendi ve toplam 26 adet yapının Born kararlılık şartlarını [116] sağladığı görüldü. Diğer elastik sabitleri EK A'da verildi.

Kristal sistemlerde C_{11} , C_{22} ve C_{33} değerleri x -, y -, ve z -doğrultularında sıkıştırılmaya karşı direncin bir ölçüsüdür [117]. x -ekseni boyunca mukavemeti en yüksek faz C37, y -ekseni boyunca ise C37 fazı, z -ekseni içinse en yüksek olan Z4-44 fazı olarak görülmektedir. C_{44} değerinin düşük olması malzemede kovalent bağın neredeyse olmadığını ve çoğu fazın düşük bir sertlik değerine sahip olduğunu gösterir [118, 119]. C_{44} değerine bakıldığında en yüksek değer Z4-1083 fazında gözlenmektedir.

Ek olarak, hesaplanan elastik sabitler bir kristalin bazı mekanik özelliklerini ve davranışını tahmin etmek için kullanılabilir. Elastik modüller (yığın B, kesme G ve Young modülü Y), Pugh oranı (G/B ve G/B) ve Poisson oranı (ν) dahil olmak üzere bazı temel mekanik özellikler, Cu_2S bileşiği için öngörülen olası fazlardan mekaniksel olarak kararlı olan fazlar için Voigt, Reuss ve Hill yaklaşımları [120-122] kullanılarak hesaplandı ve Çizelge 4.6’da verildi.

Çizelge 4.10. Hesaplanan Bulk modülü (B , GPa), Shear modülü (G , GPa), Young modülü (E , GPa), Poisson oranı (ν), B/G oranı ve G/B oranı.

Yapı	B	G	B/G	G/B	E	ν
Z4-1083	46.882	23.815	1.969	0.507	61.100	0.283
Z2-13	14.152	12.813	1.105	0.905	29.528	0.152
Z4-178	14.988	12.547	1.195	0.837	29.429	0.173
Z4-537	48.808	20.274	2.407	0.415	53.425	0.318
Z4-1220	54.230	20.569	2.636	0.379	54.781	0.332
Z2-150	35.589	21.860	1.628	0.614	54.434	0.245
Z4-255	49.808	25.568	1.948	0.513	65.496	0.281
Z4-854	46.243	25.481	1.815	0.551	64.582	0.267
C21	43.440	18.314	2.372	0.422	48.172	0.315
SPG33	43.067	22.698	1.897	0.527	57.920	0.276
C37	58.490	20.626	2.836	0.352	55.370	0.342
Keatite	94.483	29.721	3.179	0.314	80.700	0.358
C24	60.418	24.659	2.450	0.408	65.119	0.320
Z4-44	99.853	25.847	3.863	0.258	71.381	0.381

Bulk modülü hidrostatik basınca karşı direnci ifade eder. Hidrostatik basınca karşı en yüksek direnç Z4-44 fazında ardından Keatite fazında görülmektedir.

Shear modülü ne kadar yüksek ise atomlar arası bağ da o kadar güçlüdür. Hesaplama sonuçlarında shear modülleri oldukça düşük çıkmıştır. Fazlar içerisinde en yüksek shear modülü Keatite fazında görülmesine rağmen tüm fazlarda birbirine yakın

sonuçlar çıkmıştır. Hesaplanan yığın modülü (B) ve kayma modülü (G) değerlerinden Cu_2S bileşiğinin genel olarak yumuşak bir karaktere sahip olduğu görülmektedir.

Malzemenin sertliğini anlamamızda Young modülü önemli bir parametredir. En yüksek değeri Keatite fazında almıştır. Gerilmeler sonucu deformasyona direnci diğer fazlara göre daha yüksek olması beklenir. Fazlar içinde en rijit malzeme sırasıyla Keatite ardından Z4-44 şeklindedir.

Bir malzeme, kırılma gerçekleşene kadar çok az veya hiç plastik deformasyon göstermiyorsa, bu malzeme gevrek olarak tanımlanır. Malzemenin üzerine uygulanan çekme gerilmesi altında, kırılma noktasına kadar oluşabilen plastik deformasyona ise süneklik denir. Süneklik, genellikle malzemenin uzama miktarı veya kesit alanındaki daralma ile ifade edilir. Pugh'un kriterlerine göre [123], bir malzeme, yığın modülünün kayma modülüne oranı (B/G) 1,75'ten büyükse sünek olarak sınıflandırılabilir. Bu oran 1.75'ten düşükse, malzeme gevrek olarak kabul edilir. Cu_2S kristali çoğu yapılarda sünek karakter sergilemektedir.

G/B oranı 1,1 civarında ise kovalent bağlı bileşik, G/B oranı 0,6 civarında ise iyonik bağlı bileşik olduğu ifade edilir [123]. Çalışılan tüm fazlar için Cu_2S bileşiğinin bir kısmı iyonik özellik gösterirken bir kısmı kovalent özellik göstermektedir. Ayrıca iyonik karakter sergileyen fazların Poisson oranı değerlerinin $\approx 0,25$ civarında olması iyonik karakter özelliğini destekler niteliktedir. Poisson oranı, katı malzemelerin bağlanma doğası hakkında değerli bilgiler sağlar [124]. Genel olarak, Poisson oranı kovalent malzemeler için 0.1 ve iyonik malzemeler için 0.25 dir. Çalışılan yapılarda iyonik özellik gösteren fazların Poisson oranı değerlerinin $\approx 0,25$ civarında olduğu, kovalent özellik gösteren fazların Poisson oranı değerlerinin $\approx 0,1$ olduğu görülmektedir.

Cu_2S bileşiğinin mekanik olarak kararlı olan yapılarının elastik sabitleri kullanılarak hesaplanan anizotropi faktörleri ve yüzdeleri (A_1 , A_2 , A_3 , A_B ve A_G), Debye sıcaklığı (Θ_D (K)) ve enine, boyuna ve ortalama ses hızları (V_l , V_t , V_m , m/s) Çizelge 4.7'de verildi.

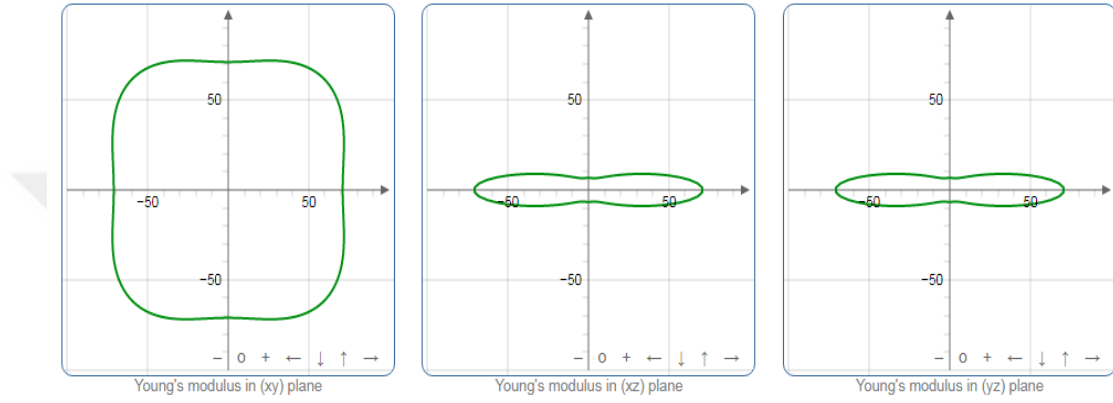
Çizelge 4.11. Cu₂S bileşiğinin hesaplanan yapılarına ait anizotropi faktörleri ve yüzdeleri (A_1 , A_2 , A_3 , A_B ve A_G), Debye sıcaklığı Θ_D (K) ve enine, boyuna ve ortalama ses hızları (V_t , V_l , V_m , m/s).

Yapı	A_1	A_2	A_3	A_B	A_G	$\Theta_D(K)$	V_l (m/s)	V_t (m/s)	V_m (m/s)
Z4-1083	2.097	1.294	1.207	13.217	9.531	274.7	3811	2097	2338
Z2-13	2.404	2.404	0.118	52.445	51.932	241.5	2906	2001	2178
Z4-178	1.966	1.966	1.373	14.812	12.632	325.4	4799	2639	2941
Z4-537	0.412	0.721	0.793	10.613	6.897	255.7	3809	1968	2204
Z4-1220	0.702	0.702	0.748	7.148	2.657	274.0	4061	2111	2362
Z2-150	1.303	1.303	0.662	1.371	2.193	248.9	3500	1941	2162
Z4-255	0.460	0.460	0.677	16.929	10.776	267.9	3783	2018	2254
Z4-854	0.862	0.862	0.363	19.266	9.277	281.9	3783	2132	2372
C21	0.922	2.875	0.526	6.697	13.287	243.4	3612	1877	2100
SPG-33	1.064	0.894	4.993	16.987	18.036	265.0	3579	1990	2216
C37	0.336	0.273	0.482	13.376	18.524	255.9	3914	1917	2153
Keatite	1.466	1.466	0.808	0.870	2.321	305.7	4778	2250	2532
C24	0.560	0.500	1.060	8.136	6.593	278.9	4079	2097	2348
Z4-44	0.232	0.232	0.898	3.910	22.619	252.2	4488	1801	2040

İzotropik kayma anizotropi faktörleri, kristal yüzeylerinde atomlar arasındaki bağlanmanın anizotropik karakterini ölçmek için kullanılır. İzotropik bir kristalde, bu faktörler birbirine eşit olup 1 değerindedir ($A_1=A_2=A_3=1$) [125-128]. Bu değerlerin 1'den sapması, kayma anizotropisinin varlığını ve derecesini gösterir. Eğer madde elastik olarak izotrop ise, Zener anizotropi faktörünün değeri tam olarak 1 olur; aksi durumda bu değer 1'den farklıdır. Ayrıca, A_B ve A_G ile ifade edilen değerler, bu anizotropi faktörlerindeki yüzde sapmaları temsil eder. Çizelge 4.7'de verilen değerlerden en düşük anizotropi Z4-44 ve C37 yapılarında görülmektedir. Cu₂S bileşiğinin tüm yapıları anizotropik karakter sergilemektedir.

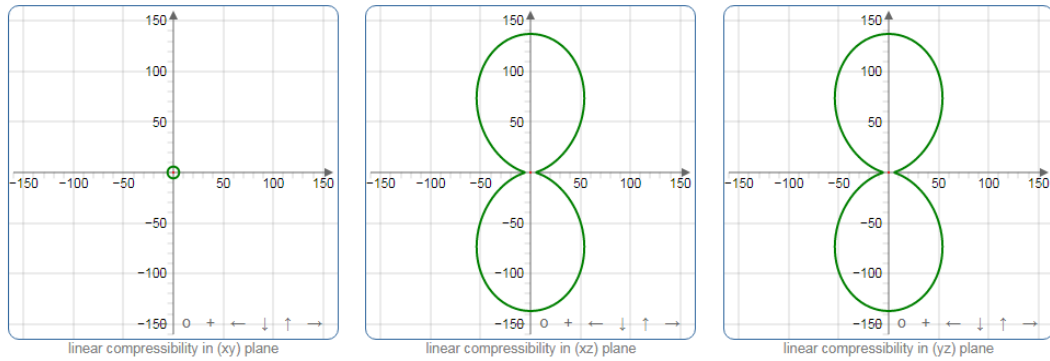
En düşük Debye sıcaklık değeri Z2-13 yapısına aittir. Genellikle Debye sıcaklığı yumuşak malzemeler için küçük, sert malzemeler için yüksektir. Dolayısıyla bu malzemeler genel olarak yumuşaktır denilebilir. Bulk modülü ve Young modülü

hesaplamaları da bu sonucu destekler niteliktedir. En yüksek Debye sıcaklığı Z4-178 yapısına aittir ve diğer yapılara göre serttir denilebilir. Hesaplanan elastik sabitleri kullanılarak mekanik özelliklerin malzeme içerisinde yönelime bağlı nasıl değiştiğini tahmin etmek mümkündür. Young modülü, lineer sıkıştırılabilirlik, Shear modülü ve Poisson oranını görselleştirmek ve yön bağımlılığını hesaplamak için ELATE kodu [129] kullanıldı. Kristalografik yönler (2D olarak) sadece Cu_2S (Z2-13 fazı) bileşiği için aşağıda verildi.



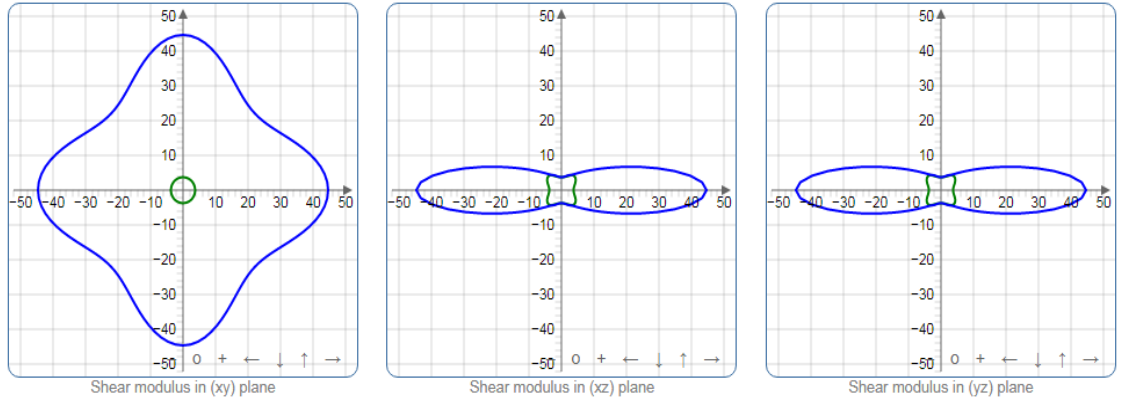
Şekil 4.2. Z2-13 fazı için Young modülünün yönsel bağılılığı.

Bu fiziksel özelliklerin grafiklerinde, anizotropi derecesi küresel şekilden sapma ile gösterilir. Young modülü tüm düzlemlerde anizotropik karakter sergilemektedir.



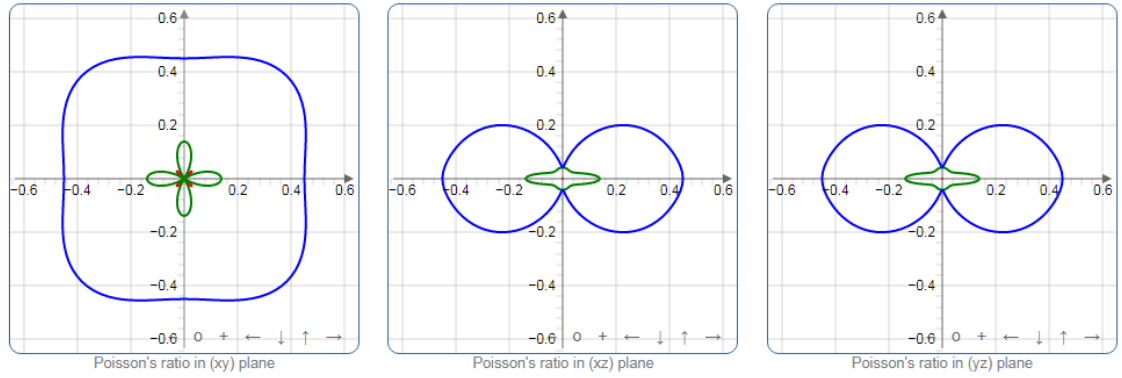
Şekil 4.3. Z2-13 fazı için doğrusal sıkıştırılabilirliğin yönsel bağılılığı.

Doğrusal sıkıştırılabilirlik tüm düzlemlerde anizotropik karakter sergilemektedir.



Şekil 4.4. Z2-13 fazı için Shear modülünün yönsel bağılılığı.

Shear modülü tüm düzlemlerde anizotropik karakter sergilemektedir.



Şekil 4.5. Z2-13 fazı için Poisson oranının yönsel bağılılığı.

Poisson oranı da tüm düzlemlerde anizotropik karakter sergilemektedir. Bir katının minimum termal iletkenliği, ısıyı transfer etme kabiliyetini gösteren önemli bir parametredir. Bu yüzden, bu parametre malzemenin termal bariyer kaplama uygulamaları için uygun olup olmadığının belirlenmesine yardımcı olur. Bir malzemenin ısı iletkenliğinin alt sınırı ($\lambda_{\min}$) Clarke'ın modeli [130], Cahill'in modeli [131-132] ve Long modeli [133] olmak üzere üç farklı teorik model kullanılarak hesaplanabilir: Bu yöntemlere göre, Cu_2S bileşiğinin ısı iletkenliğinin hesaplanan alt

sınırları, yoğunluk ve birim hacimdeki atom sayısının yoğunluğu ile Çizelge 4.8’de verildi.

Çizelge 4.12. Cu₂S bileşiğinin hesaplanan fazlarının minimum termal iletkenliği (Clarke model, Cahill model ve Long model (W K⁻¹m⁻¹)), Yoğunluk (ρ, (g.cm⁻³)) ve Hacimdeki atom sayısının yoğunluğu (n).

Yapı	ClarkeModel (WK ⁻¹ m ⁻¹)	CahillModel (WK ⁻¹ m ⁻¹)	LongModel (WK ⁻¹ m ⁻¹)	P (g.cm ⁻³)	n
Z4-1083	0.628	0.694	0.493	5.413	6.100
Z2-13	0.423	0.461	-	4.552	5.100
Z4-178	0.423	0.459	-	4.520	5.100
Z4-537	0.583	0.655	0.452	5.213	5.900
Z4-1220	0.590	0.670	0.455	5.213	5.900
Z2-150	0.602	0.658	0.482	5.093	5.700
Z4-255	0.653	0.722	-	5.606	6.300
Z4-854	0.648	0.713	-	5.604	6.300
C21	0.554	0.621	0.430	5.197	5.900
SPG33	0.616	0.679	0.485	5.708	6.400
C37	0.601	0.688	0.461	5.606	6.300
Keatite	0.732	0.850	-	5.876	6.600
C24	0.651	0.733	0.504	5.595	6.300
Z4-44	0.696	0.831	-	6.314	7.100

Düşük termal iletkenliği nedeniyle (Long modeli için 0,3-0,5 W K⁻¹m⁻¹ arasında) Cu₂S bileşiği, özellikle termoelektrik uygulamalar için gelecekteki araştırmalara öncülük edebilir.

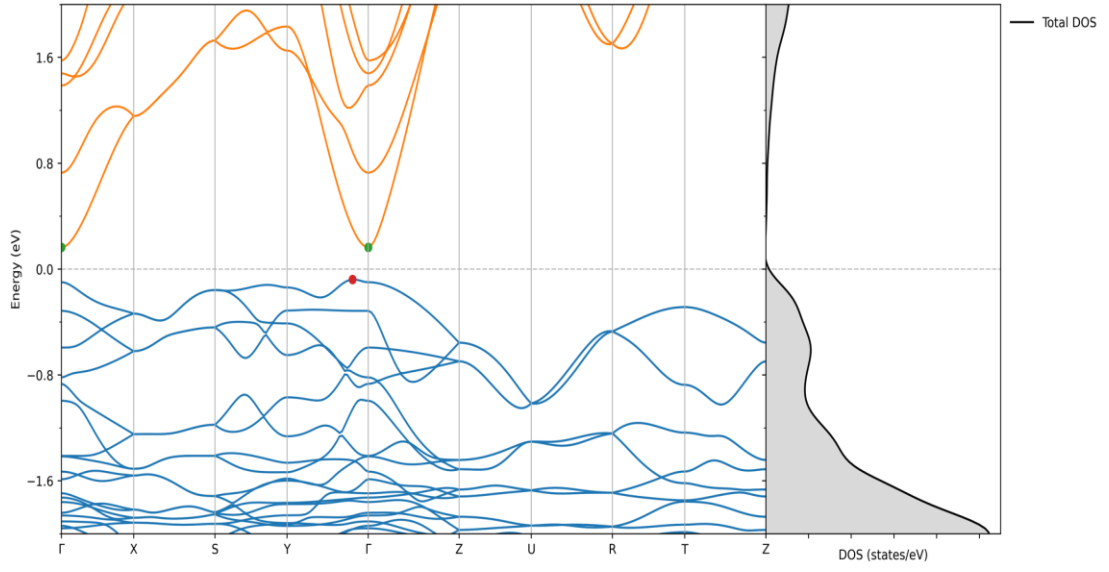
4.1.4 Elektronik özellikler

Cu₂S bileşiklerinin olası kararlı fazlarının elektronik yapılarının anlaşılabilmesi amacıyla elektronik band yapıları ile durum yoğunlukları (DOS), hesaplanan örgü sabitleri kullanılarak ve Fermi seviyeleri sıfır olarak alınarak yüksek simetri noktaları boyunca çizdirilmiştir. 1.Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca çizdirilen elektronik band grafikleri ve durum yoğunluğu eğrilerinde gözlenen elektronik band aralıkları (E_g (eV)) Çizelge 4.9’da detaylı olarak verilmiştir.

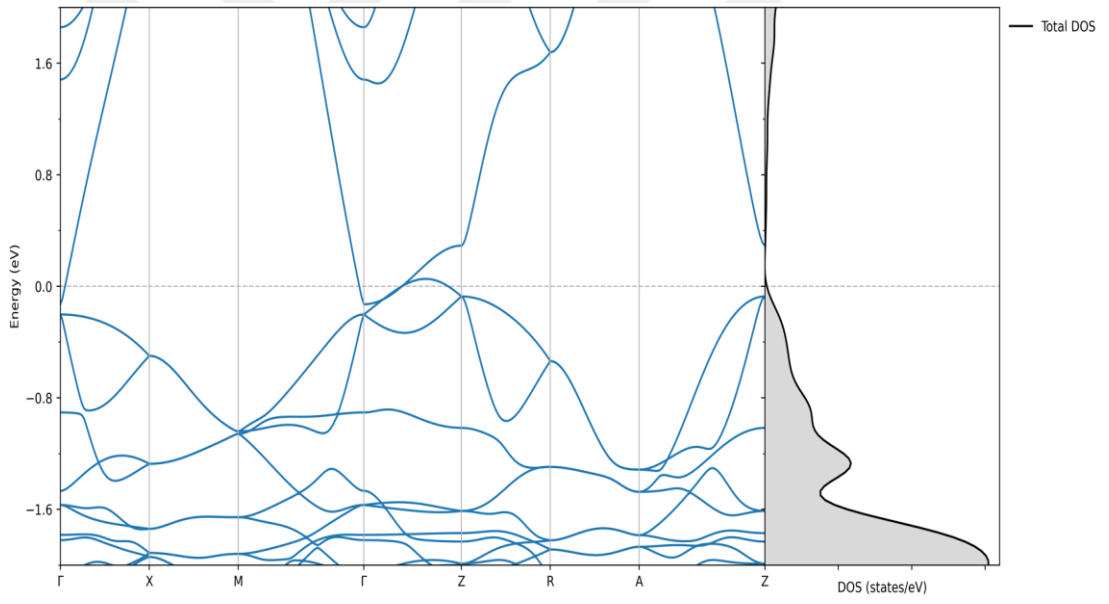
Çizelge 4.13. Hesaplanan kararlı yapılar için elektronik band aralıkları E_g (eV), Geçiş noktaları, kullanılan yöntem, mevcut deneysel ve teorik çalışmalar.

Yapı	E_g (eV)	Geçişler	Yöntem	Kaynaklar
Z4-1083	I – 0.243	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	PBE	Bu çalışma
	I – 0.264	$\Gamma \rightarrow \Gamma$		
	I – 0.024	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	D3(BJ)	Bu çalışma
	I – 0.191	$\Gamma \rightarrow \Gamma$		
	Metalik		PBEsol	Bu çalışma
Z2-13	Metalik		PBE	Bu çalışma
Z4-178	Metalik		PBE	Bu çalışma
Z4-537	Metalik		PBE	Bu çalışma
Z4-1220	I – 0.140	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	PBE	Bu çalışma
	I – 0.610	$\Gamma \rightarrow \Gamma$		
	I – 0.260	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	D3(BJ)	Bu çalışma
	Metalik		PBEsol	Bu çalışma
Z2-150	I – 0.175	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	PBE	Bu çalışma
Z4-255	Metalik		PBE	Bu çalışma
Z4-854	Metalik		PBE	Bu çalışma
C21	D – 0.204	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	PBE	Bu çalışma
SPG-33	I – 0.590	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	PBE	Bu çalışma
C37	I – 0.105	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	PBE	Bu çalışma
Keatite	I – 0.486	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	PBE	Bu çalışma
C24	I – 0.016	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	PBE	Bu çalışma
Z4-44	Metalik		PBE	Bu çalışma

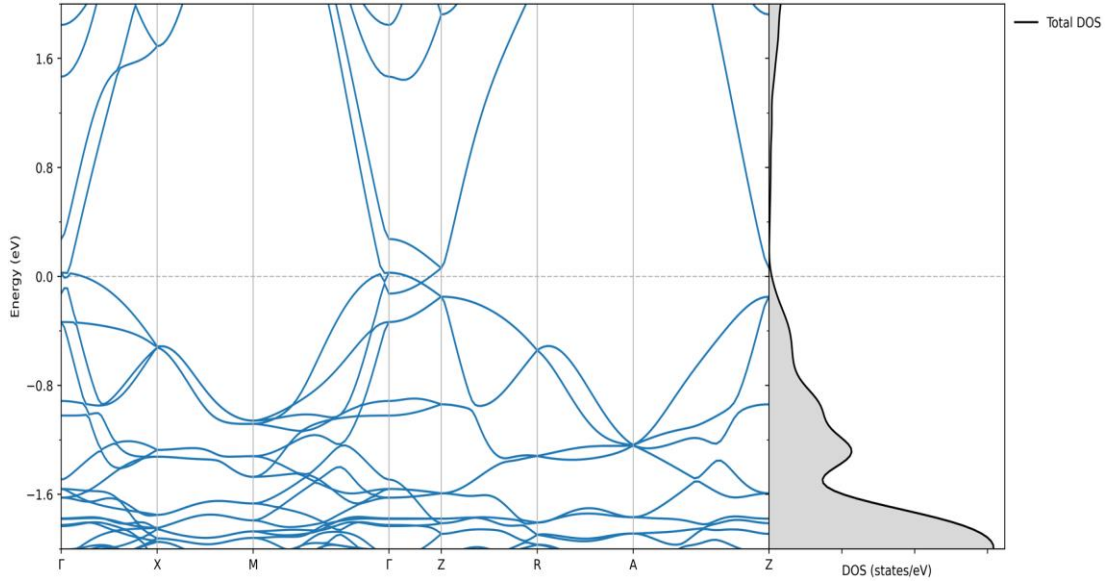
1.Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca çizdirilen elektronik band grafikleri ve durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.6- Şekil 4.23'te verilmiştir.



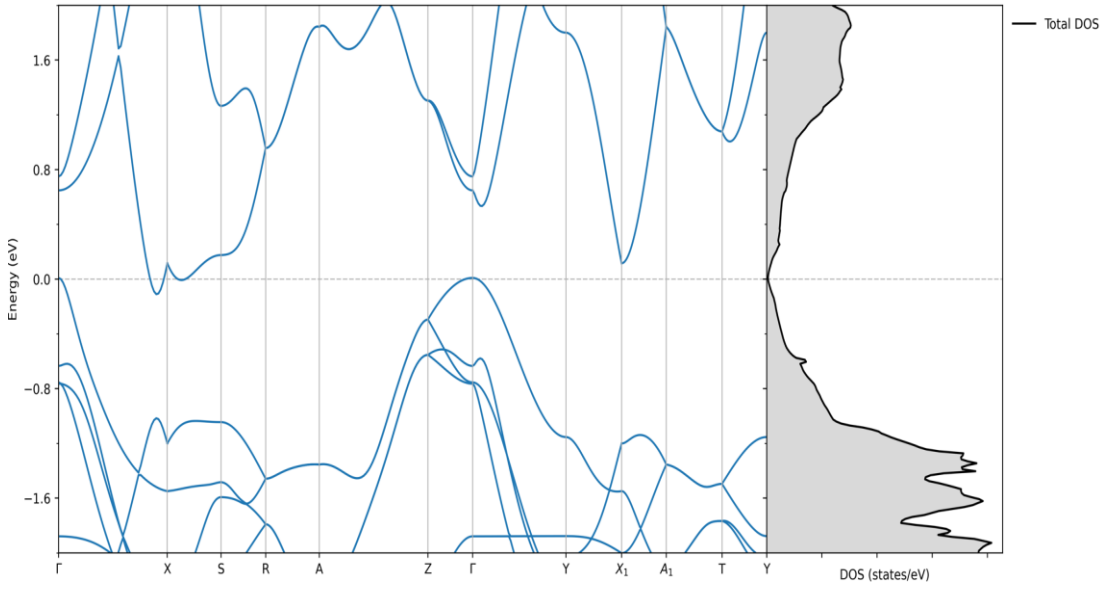
Şekil 4.6. Z4-1083 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.



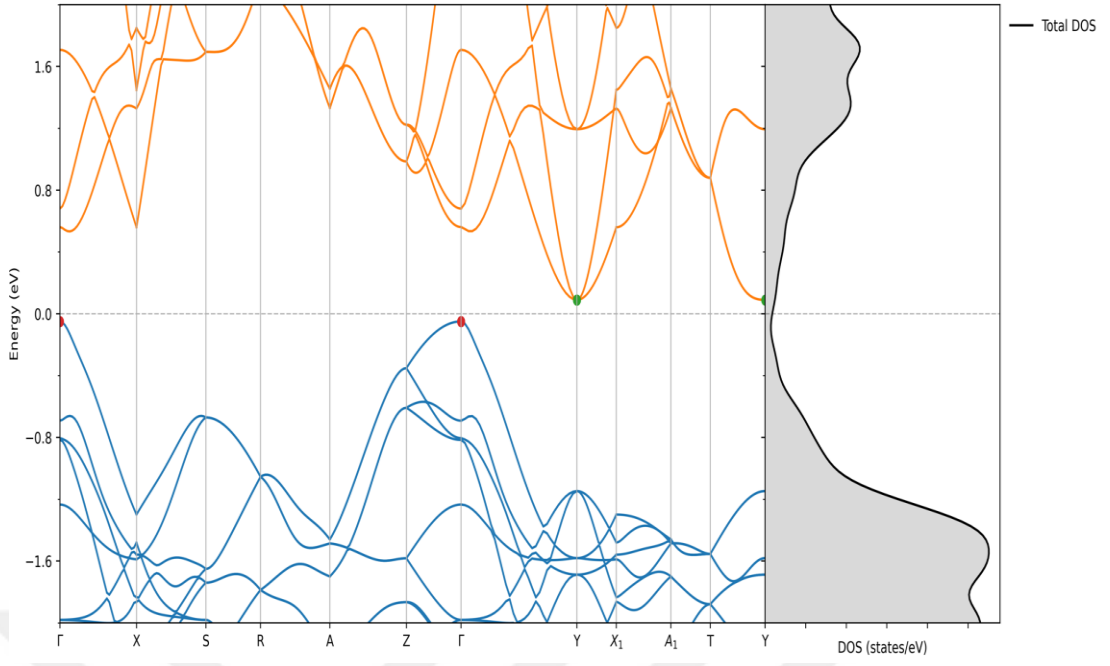
Şekil 4.7. Z2-13 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.



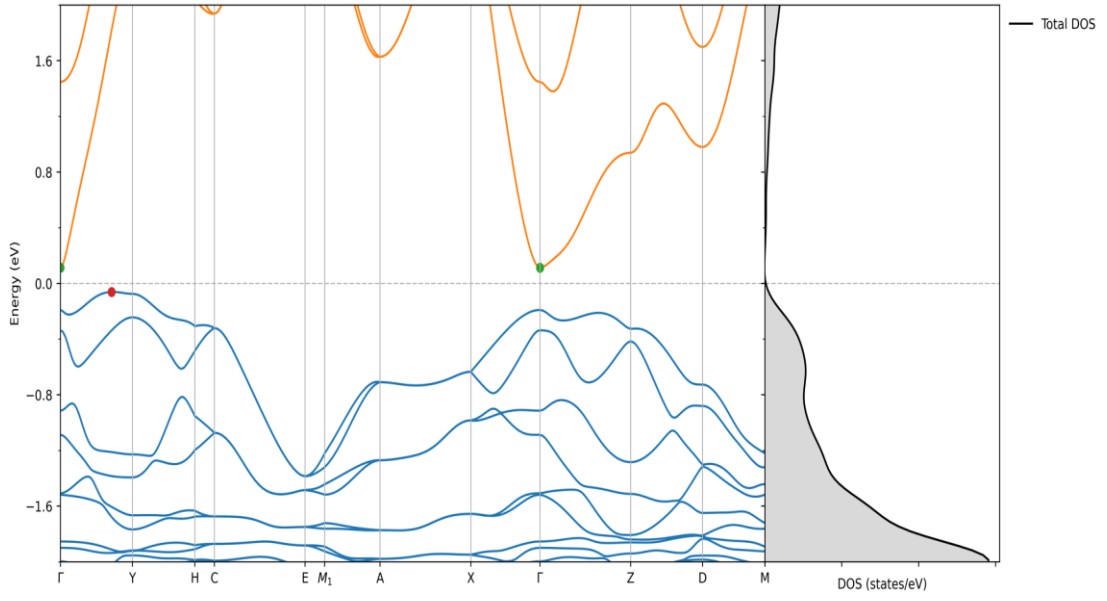
Şekil 4.8. Z4-178 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.



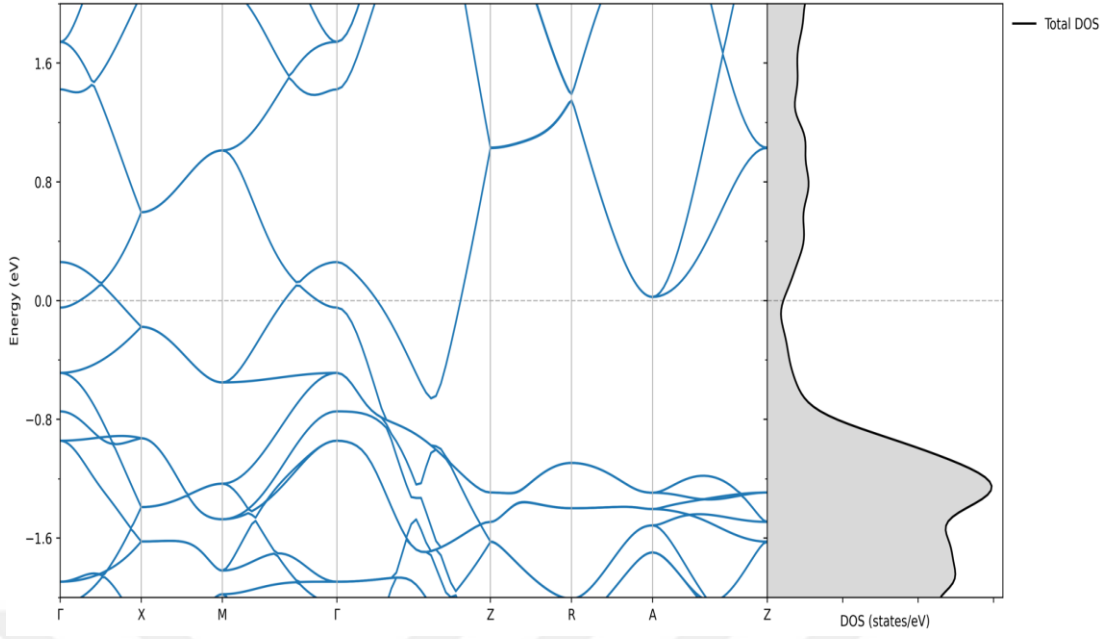
Şekil 4.9. Z4-537 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.



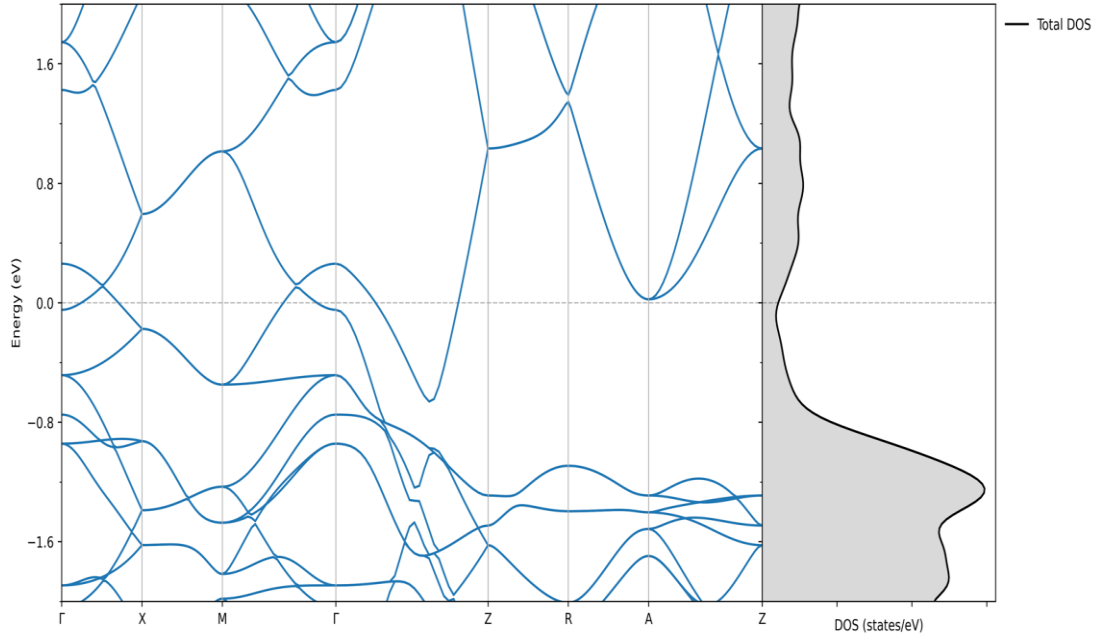
Şekil 4.10. Z4-1220 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.



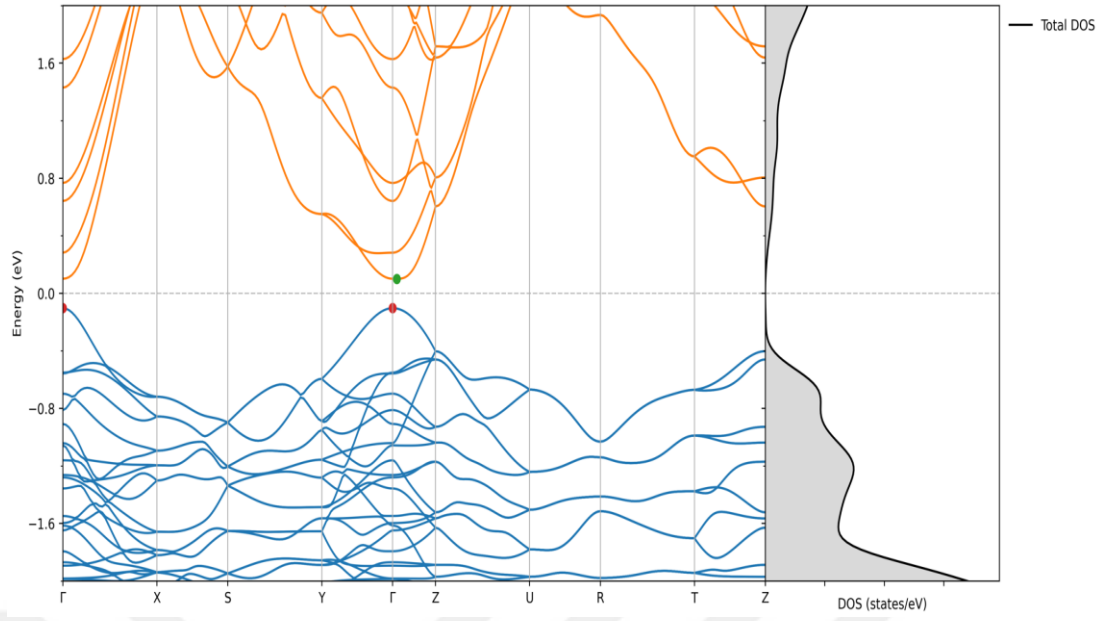
Şekil 4.11. Z2-150 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.



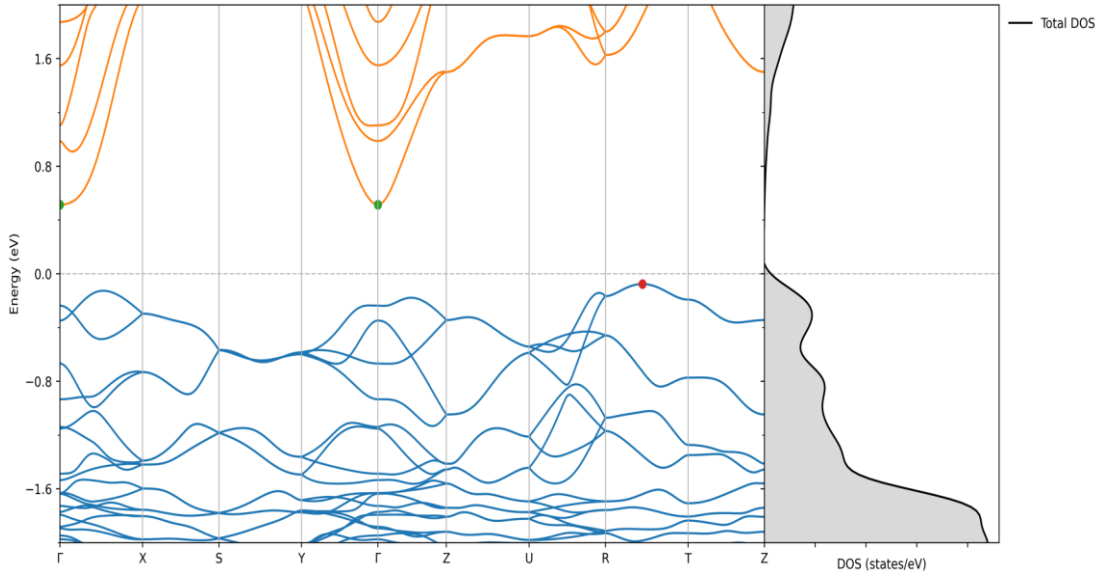
Şekil 4.12. Z4-255 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.



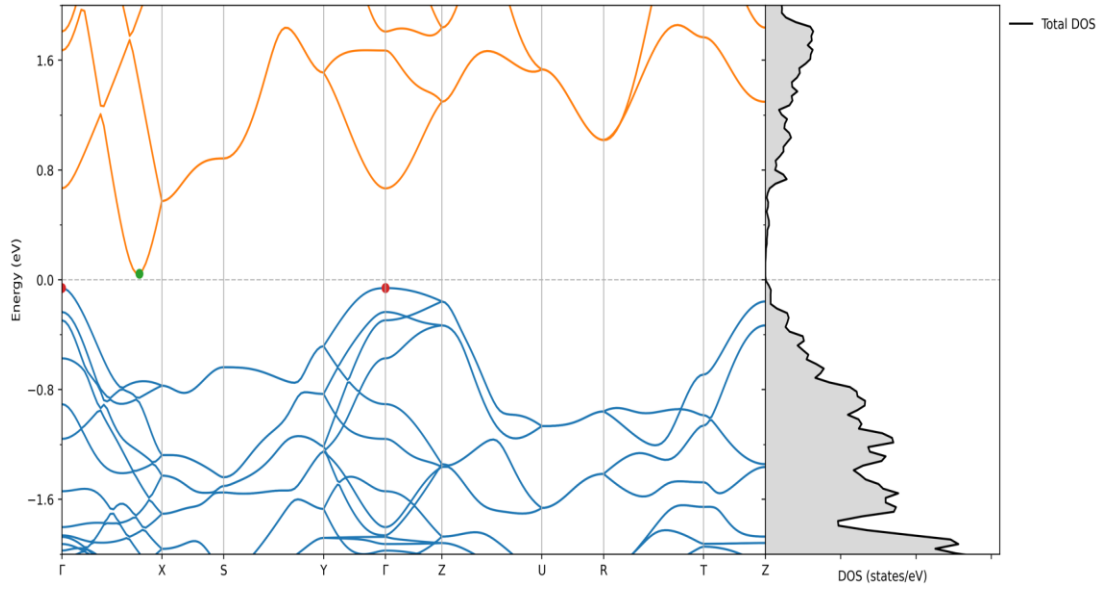
Şekil 4.13. Z4-854 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.



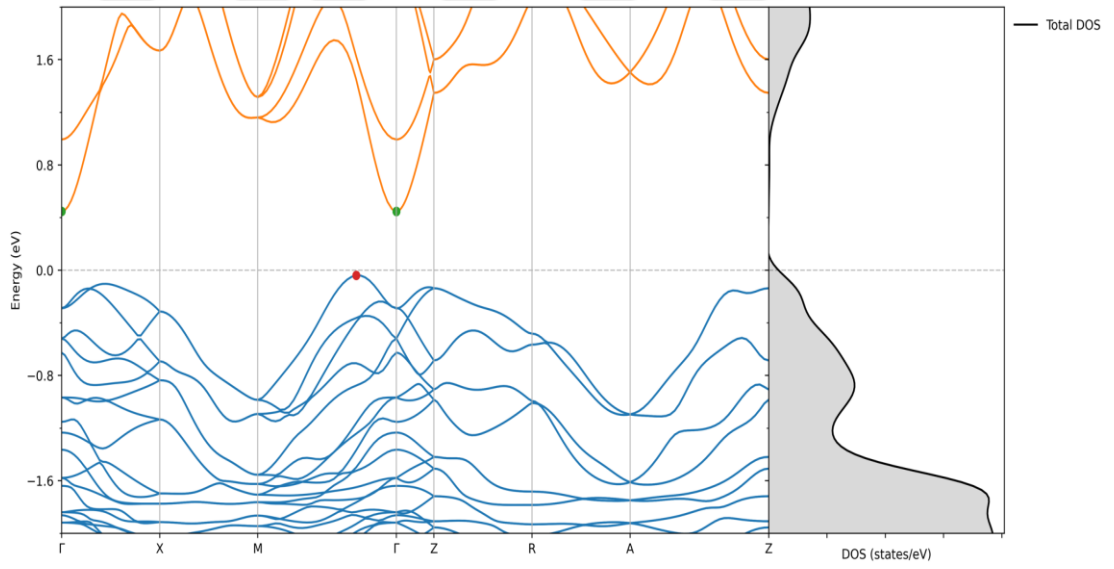
Şekil 4.14. C21 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.



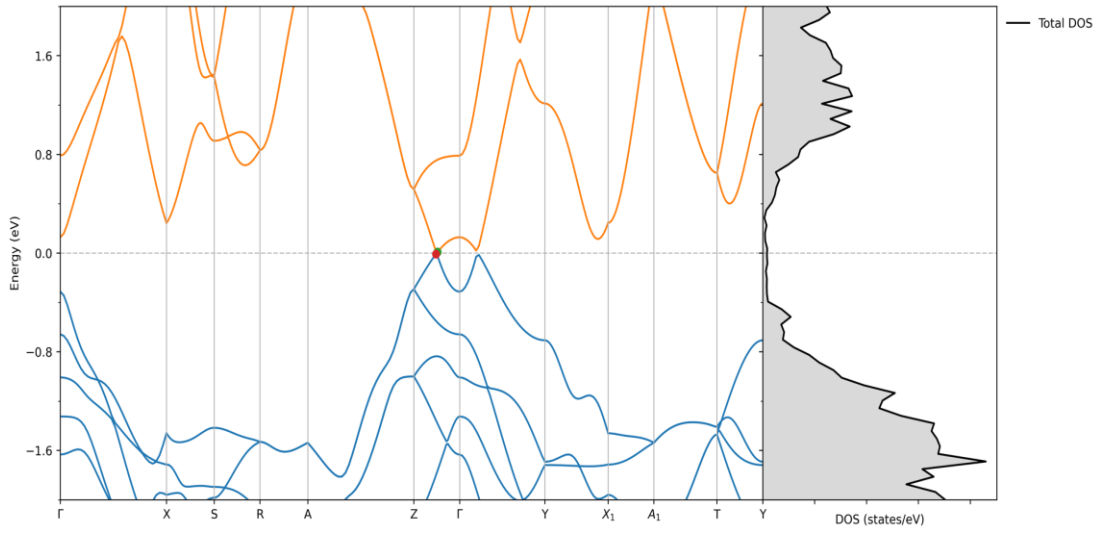
Şekil 4.15. SPG-33 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.



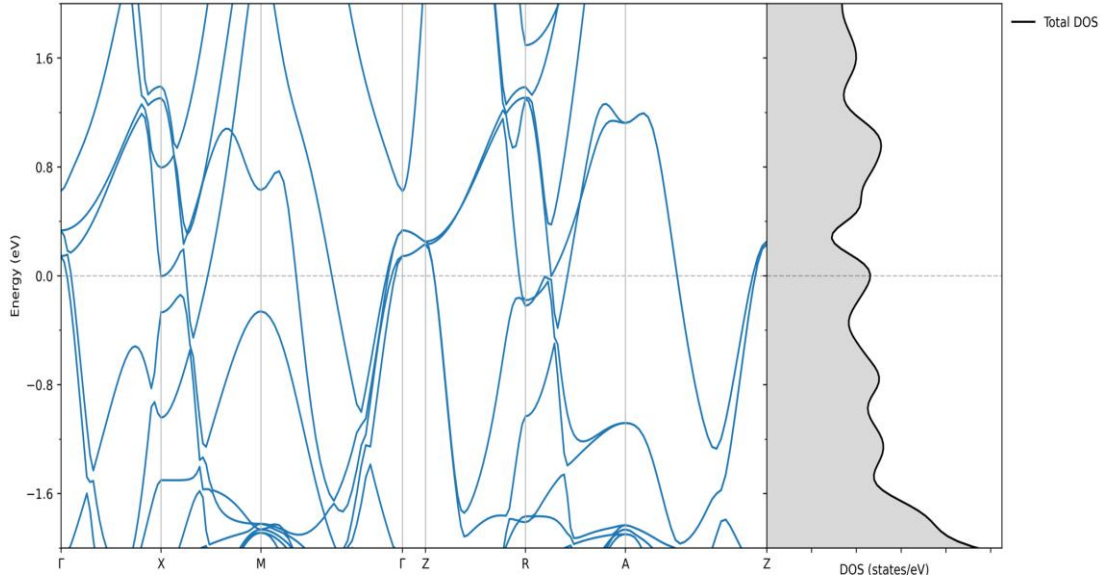
Şekil 4.16. C37 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.



Şekil 4.17. Keatite yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.



Şekil 4.18. C24 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.

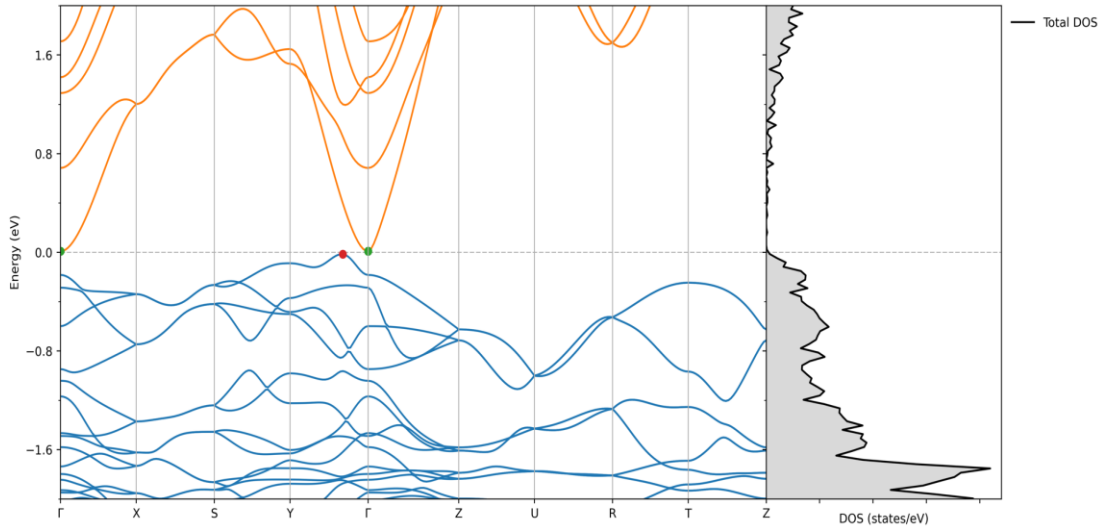


Şekil 4.19. Z4-44 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.

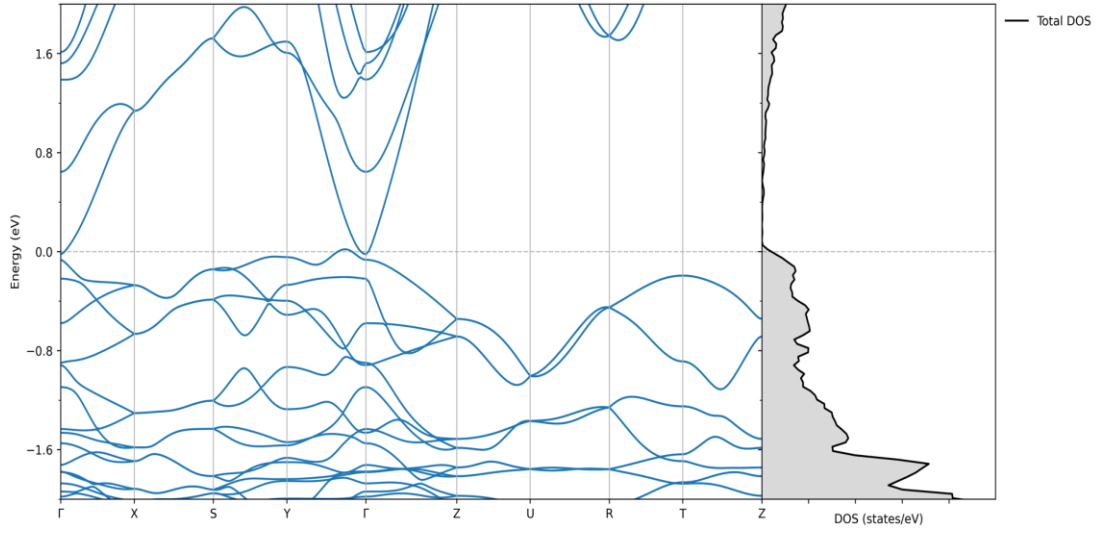
Cu_2S bileşiğinin kararlı bulunan 5 adet C-tipi yapısına ait 1. Brillouin bölgesi yüksek simetri noktaları boyunca elde edilen elektronik band grafiklerinde tamamının dolaylı band aralığına sahip yarıiletken karakter sergilediği görüldü. USPEX hesaplamaları sonucu elde edilen yapılara ait 1. Brillouin bölgesi yüksek simetri noktaları boyunca elektronik band grafiklerinden Z4-1083, Z4-1220 ve Z2-150 yapılarının dolaylı band aralığına sahip yarıiletken karakter sergilediği diğerlerinin ise metalik karakter sergilediği görüldü. Bir malzemenin direkt(doğrudan) veya indirekt(dolaylı) band

aralığına sahip olması malzemenin optik özelliklerini belirler ve bu optoelektronik uygulamalar için kullanılıp kullanılmayacağı için en büyük kriterlerden biridir. Bu çalışmadaki malzemelerden doğrudan band aralığına sahip olan yapılar optoelektronik uygulamalarda kullanılabilir.

Yarı iletken karakter sergileyen Z4-1083 ve Z4-1220 yapıları için D3 (BJ) [134] ve PBESol [68] fonksiyonelleri kullanılarak hesaplamalar gerçekleştirildi. Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca elektronik band grafikleri çizilerek aşağıda Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de verildi. Z4-1083 (D3) yapısının dolaylı 0,024 eV bant aralığı ile yarı iletken özellikler sergilediği, Z4-1083 (PS) yapısının ise metalik olduğu bulunmuştur. Standart PBE yaklaşımında, dolaylı ve doğrudan bant boşlukları arasında önemli bir fark gözlenmezken, D3(BJ) sonuçlarında fark daha belirgindir.

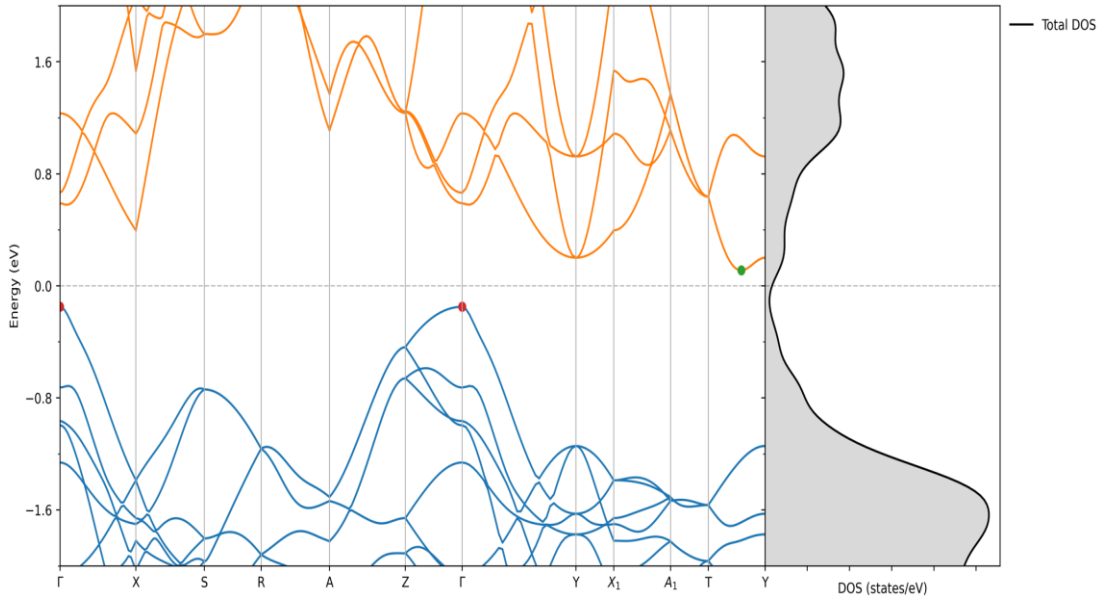


Şekil 4.20. Z4-1083 (D3) yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.

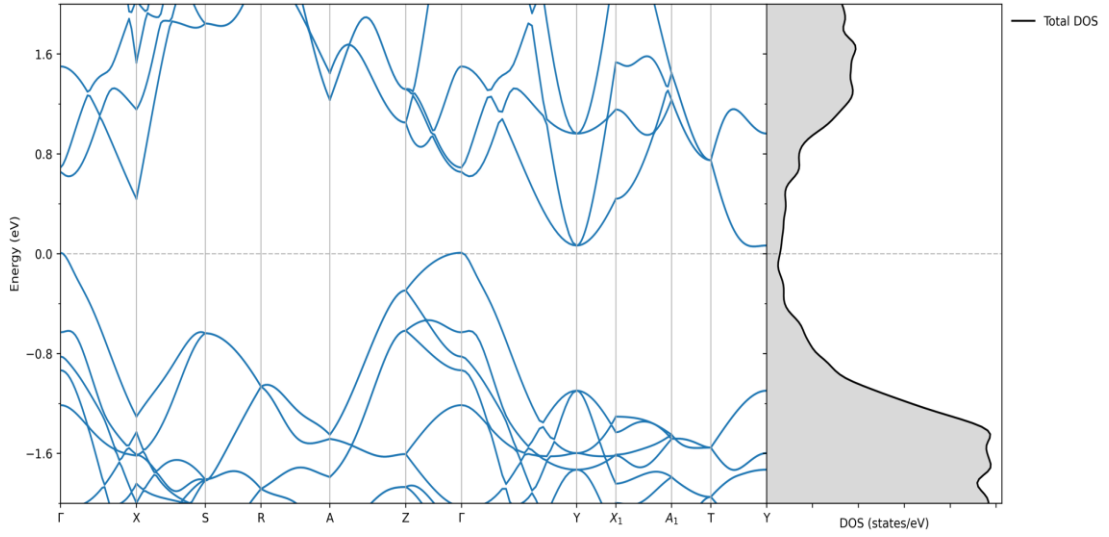


Şekil 4.21. Z4-1083 (PS) yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.

Aynı yaklaşım kullanılarak, kararlı Z4-1220 yapısı için PBEsol ve D3(BJ) fonksiyonelleri ile elektronik band yapısı hesaplamaları yapıldı. Z4-1083 yapısı ile karşılaştırıldığında, doğrudan ve dolaylı band aralığı farklarının (0,139 ve 0,610 eV) PBE çıktılarında orantılı olarak daha yüksek olduğu hesaplanmıştır.

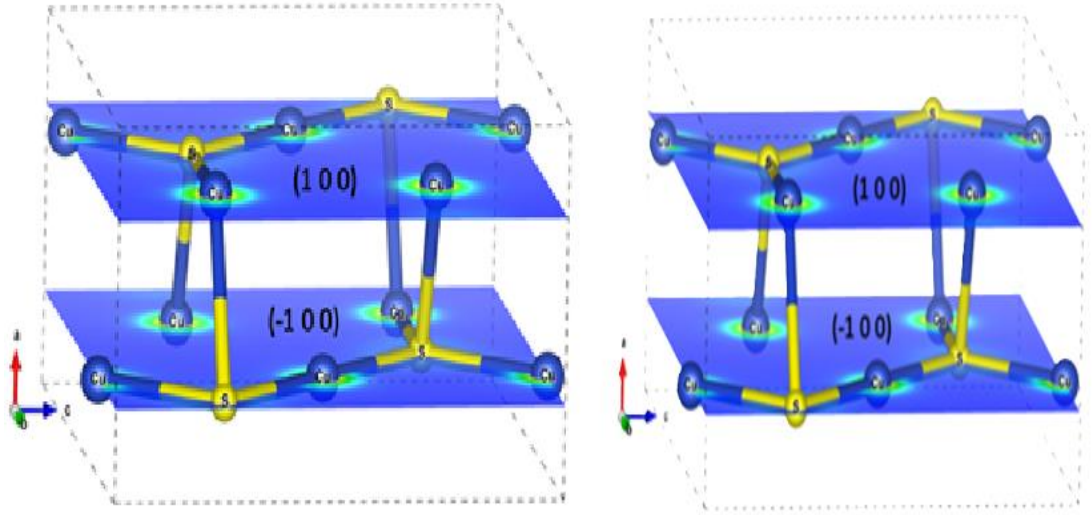


Şekil 4.22. Z4-1220 (D3) yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.



Şekil 4.23. Z4-1220 (PS) yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.

Malzemelerin bağ davranışlarını incelemek için yük yoğunlukları kullanılmış ve yapılar için çizilmiştir. Benzerlik açısından, sadece Z4-1083 (D3) ve Z4-1220 (D3) yapıları Şekil 4.24'te görselleştirilmiştir. Sonuçlar, Cu_2S kristalinin ele alınan tüm yapılarda baskın bir iyonik bağ yapısına sahip olduğunu göstermiştir.



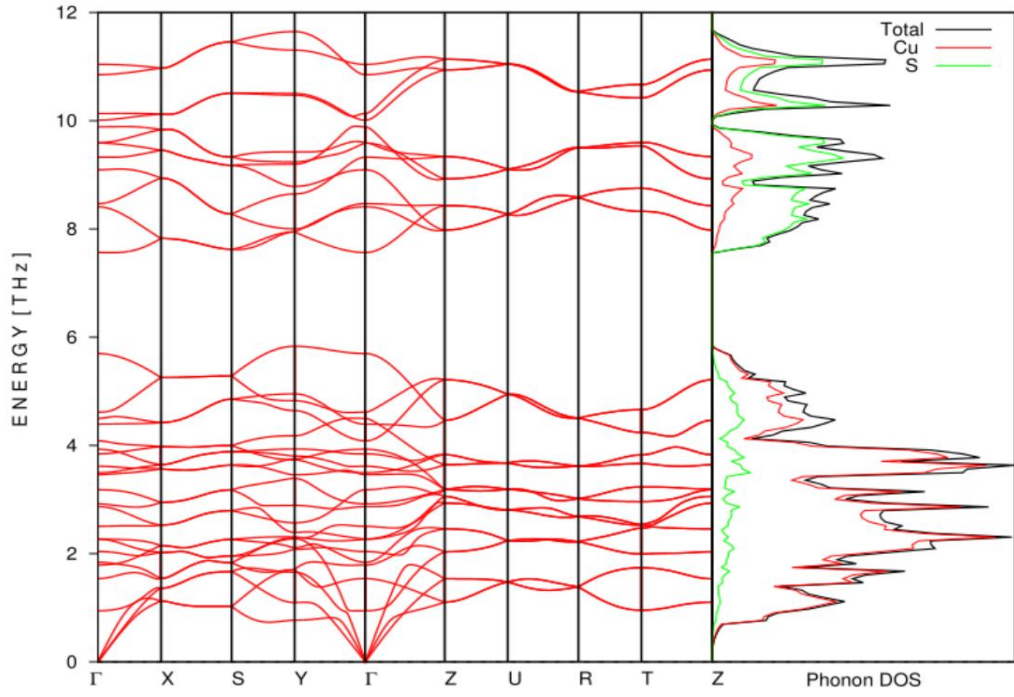
Şekil 4.24. Z4-1083 (D3) ve Z4-1220 (D3) yapılarının yük yoğunluğu grafikleri.

4.1.5 Titreşimsel özellikler

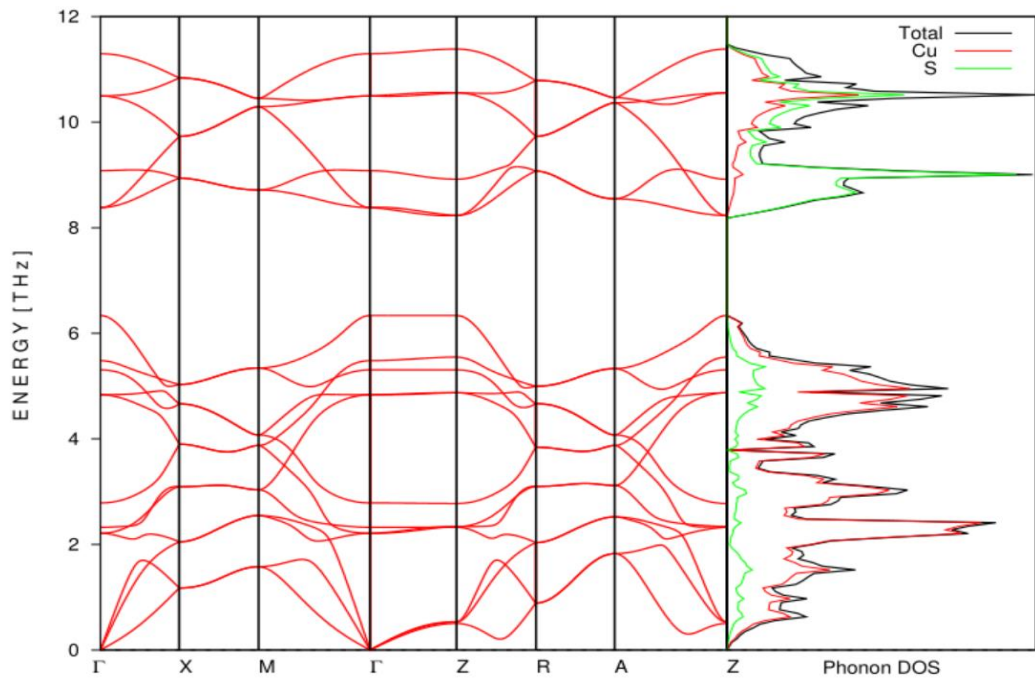
Cu_2S bileşiğinin belirlenen mekanik ve titreşimsel kararlı fazları için fonon dağılımları ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri PHONOPY kodu ile görselleştirilmiştir. Dinamiksel olarak kararlı olan tüm yapılar için yüksek simetri yönlerine karşılık gelen fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrileri aşağıda Şekil 4.25-Şekil 4.38 verildi. Hesaplamalar Süper hücre (supercell, SC) ve Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi (DFPT) yaklaşımları ile gerçekleştirildi. Hesaplamalarda kullanılan süper hücre boyutları ve her fazın ilkel hücrelerindeki atom sayısı parametreleri Çizelge 4.10'da verildi.

Çizelge 4.14. Titreşimsel hesaplamalar için kullanılan değerler ve atom sayıları.

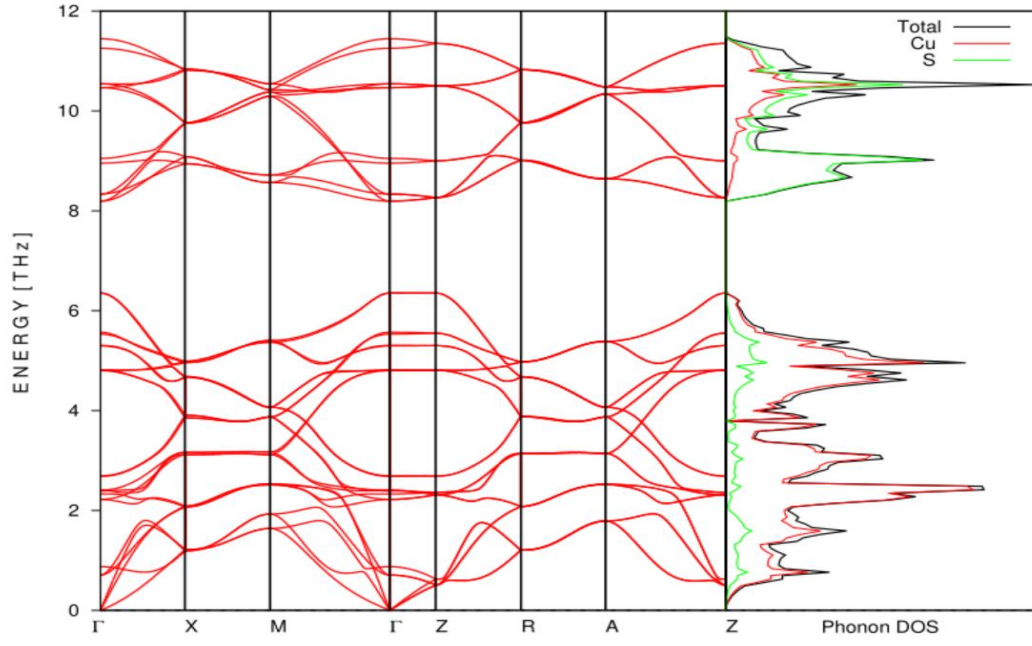
Yapı	İlkel birim hücre atom sayısı,	Atom sayısı /SC	Süper Hücre
Z4-1083	12	96	2×2×2
Z2-13	6	48	2×2×2
Z4-178	12	48	2×2×1
Z4-537	6	48	2×2×2
Z4-1220	12	48	2×2×1
Z2-150	6	48	2×2×2
Z4-255	12	96	2×2×2
Z4-854	12	96	2×2×2
C21	24	96	2×2×1
SPG-33	12	96	2×2×2
C37	12	96	2×2×2
Keatite	12	48	2×2×1
C24	6	108	3×3×2
Z4-44	6	48	2×2×2



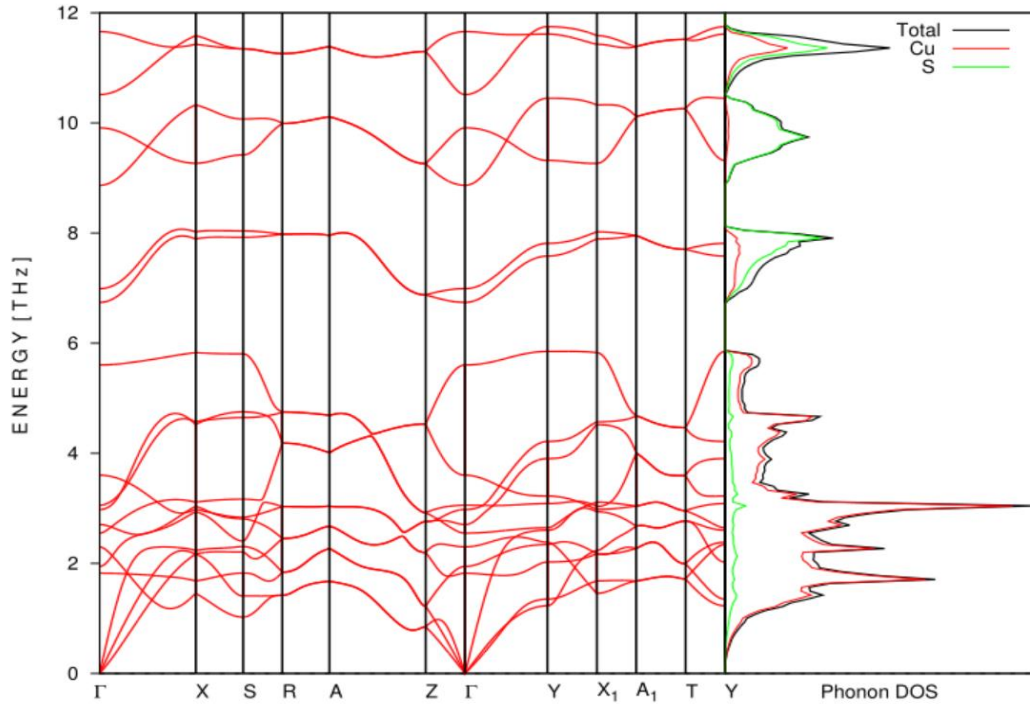
Şekil 4.25. Z4-1083 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.



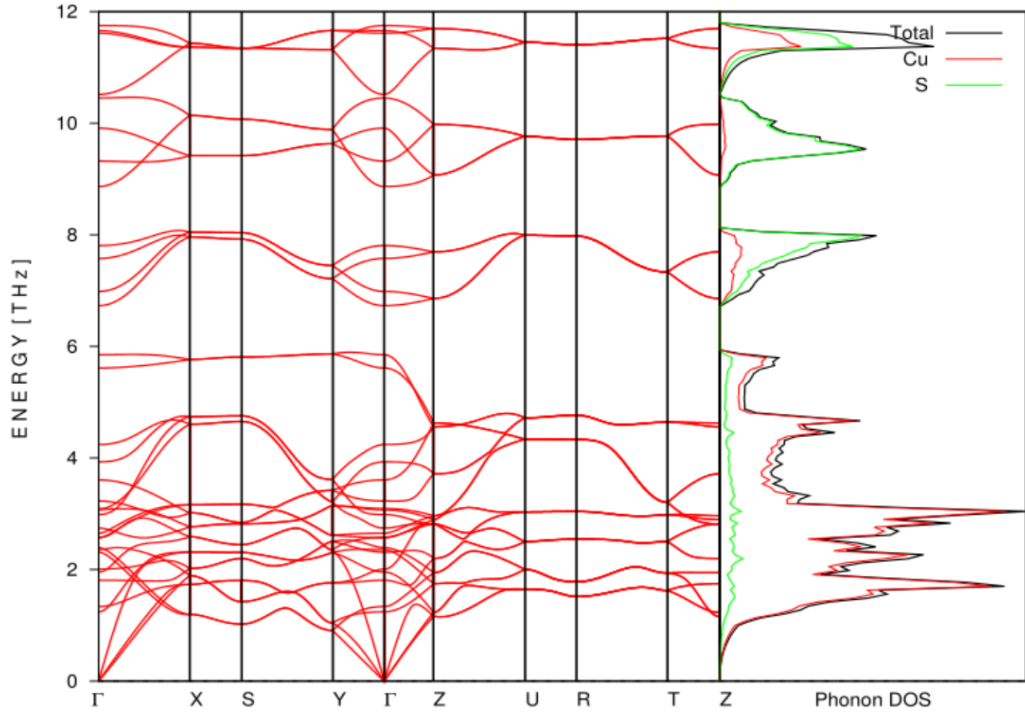
Şekil 4.26. Z2-13 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.



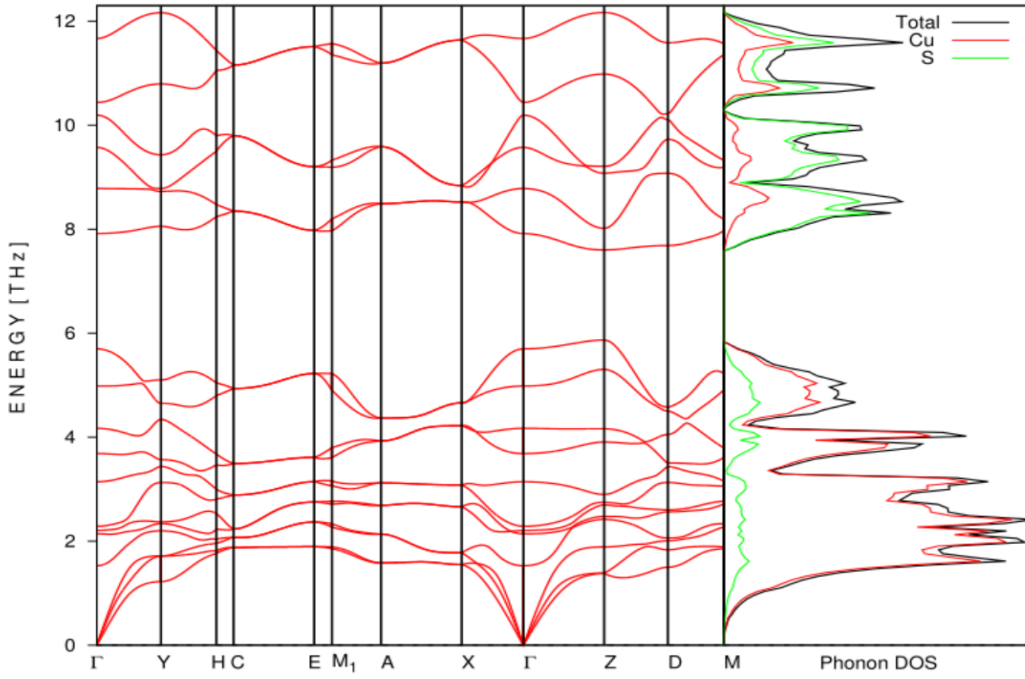
Şekil 4.27. Z4-178 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.



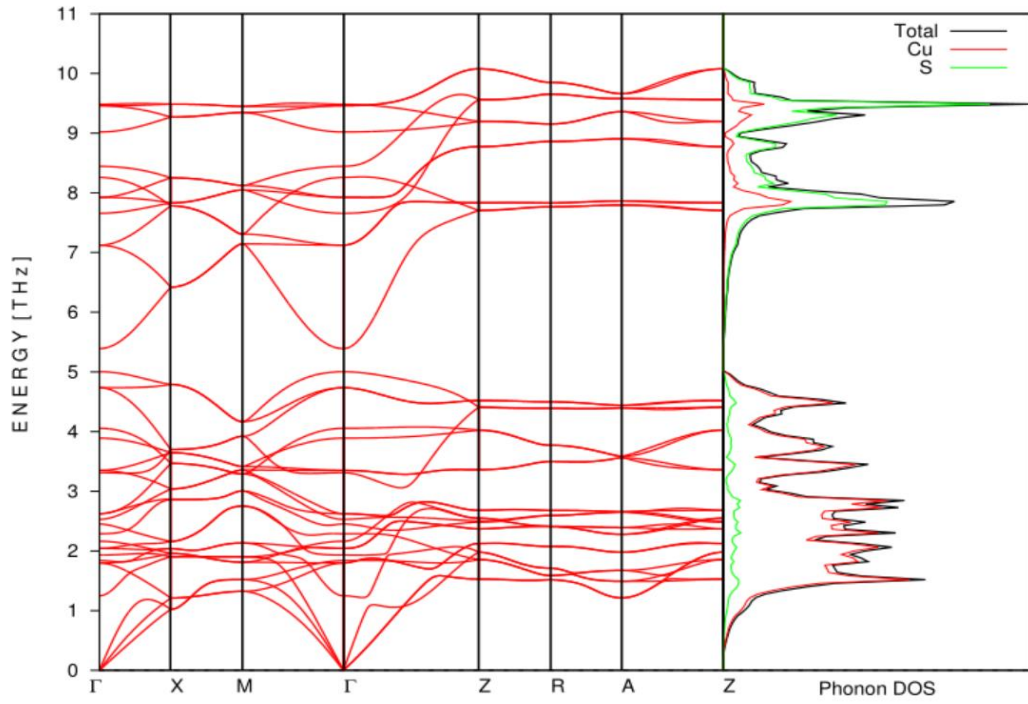
Şekil 4.28. Z4-537 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.



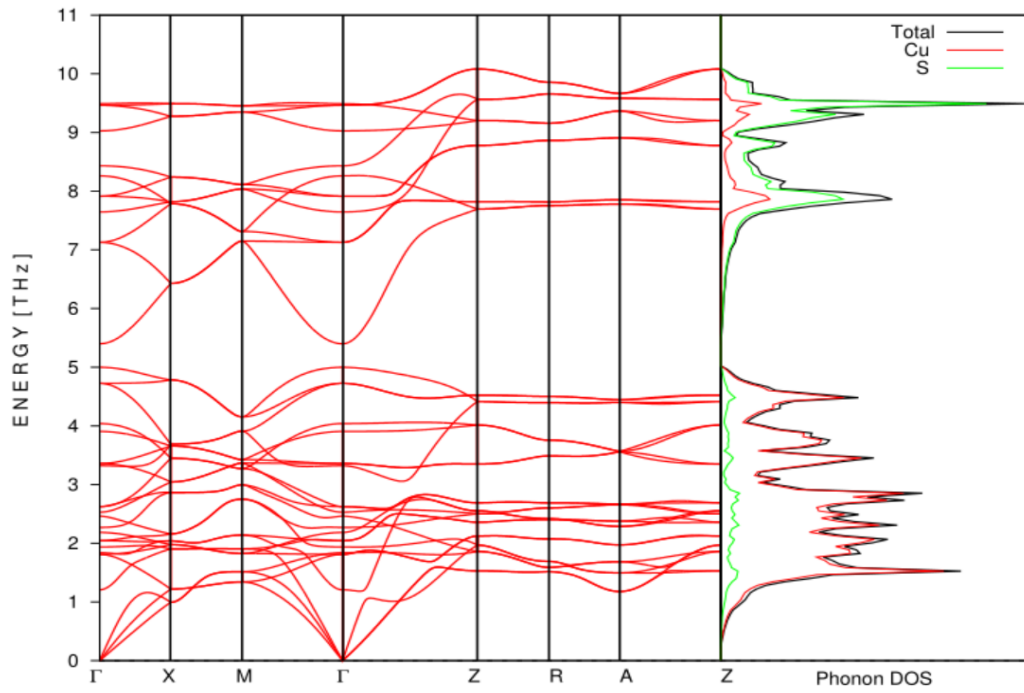
Şekil 4.29. Z4-1220 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.



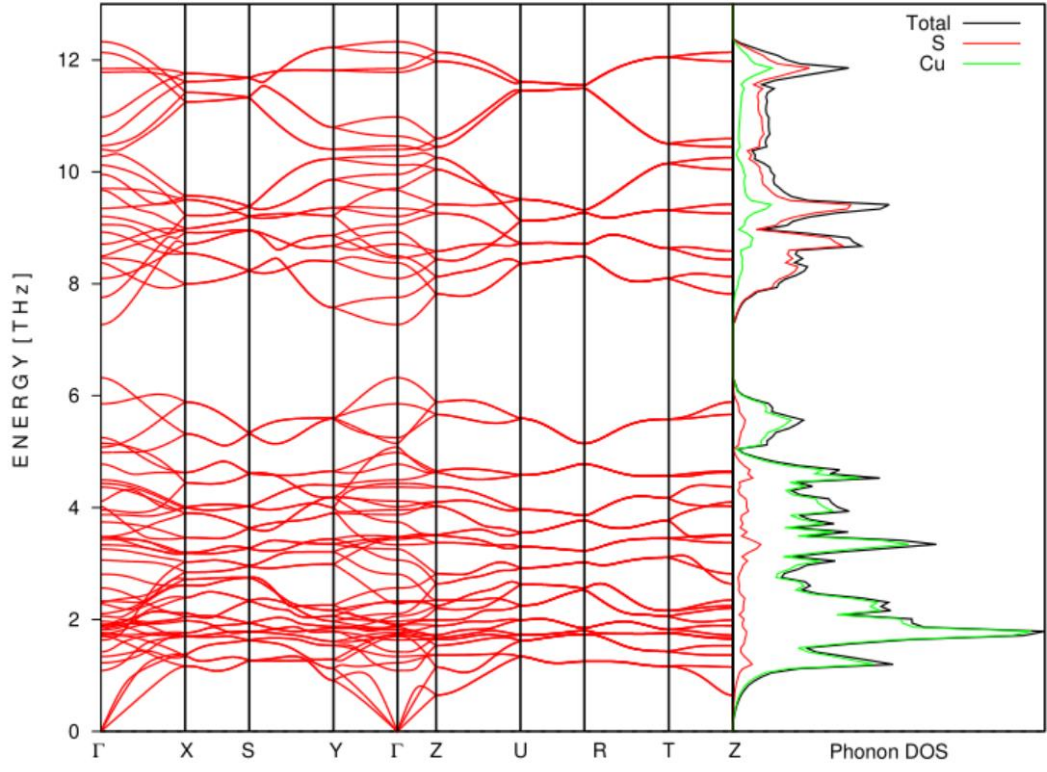
Şekil 4.30. Z2-150 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.



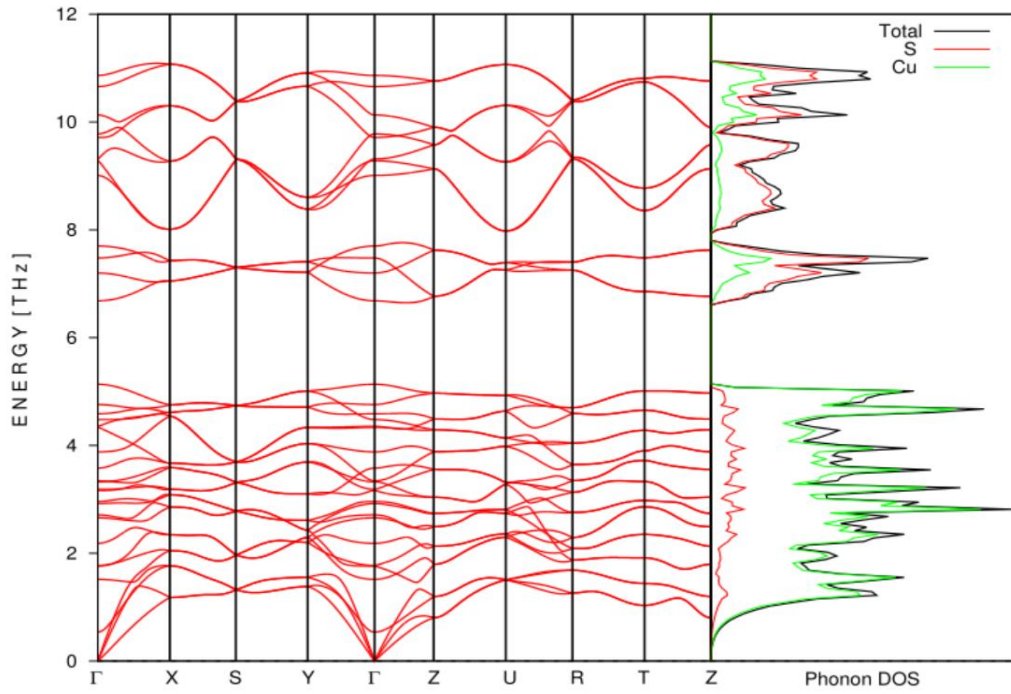
Şekil 4.31. Z4-255 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.



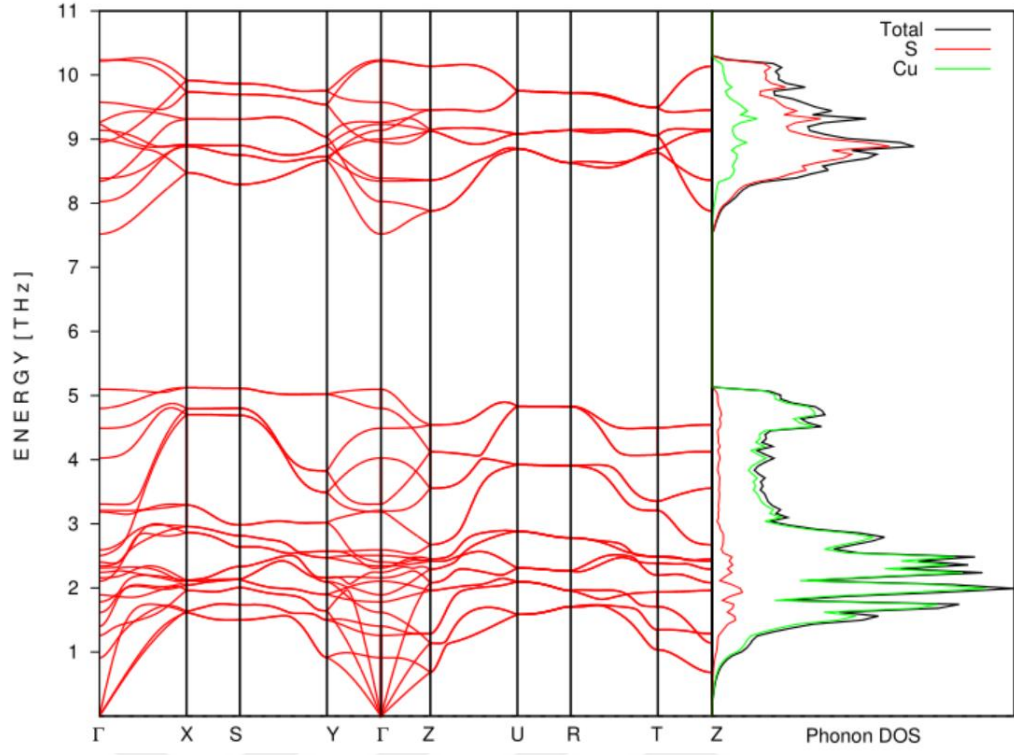
Şekil 4.32. Z4-854 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.



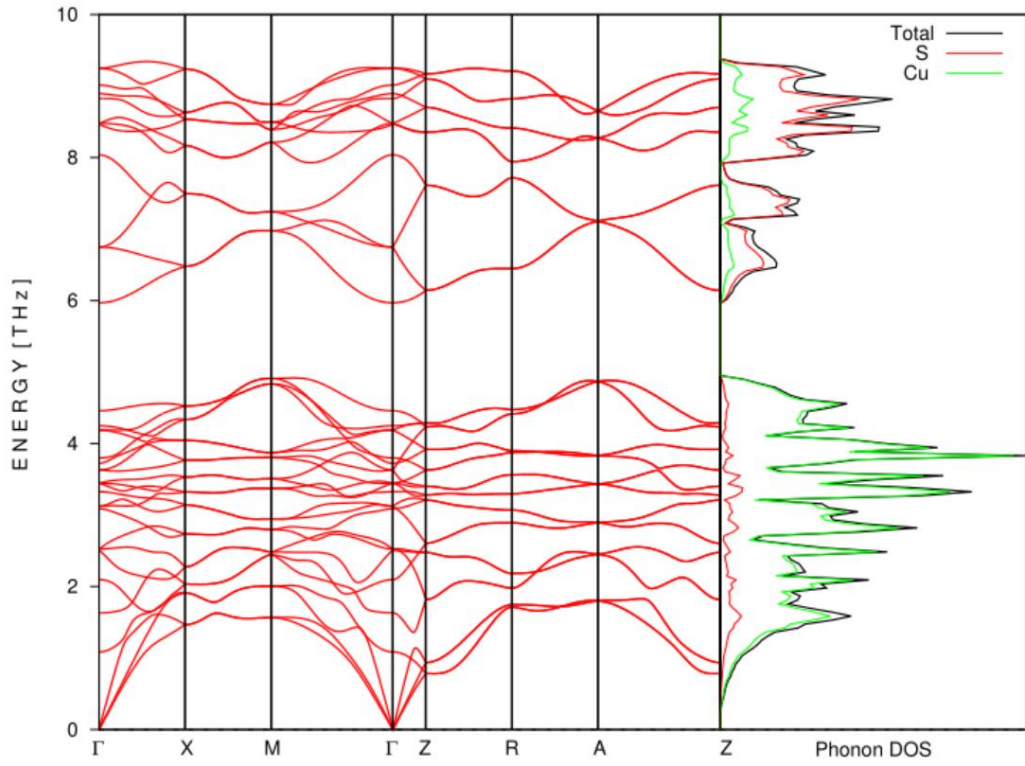
Şekil 4.33. C21 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.



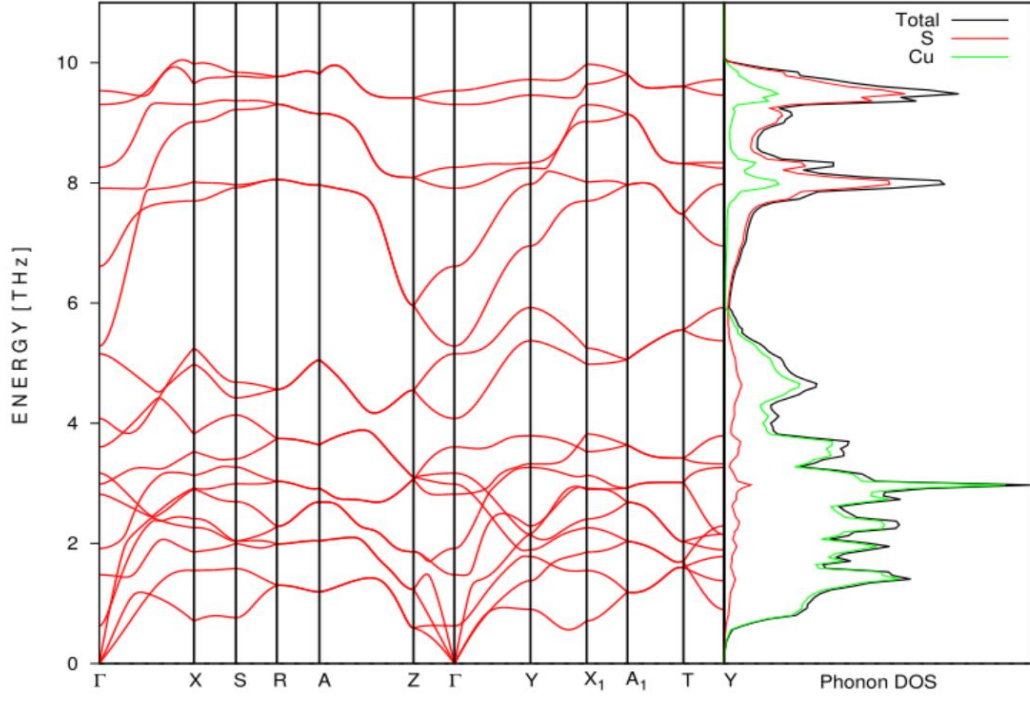
Şekil 4.34. SPG-33 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.



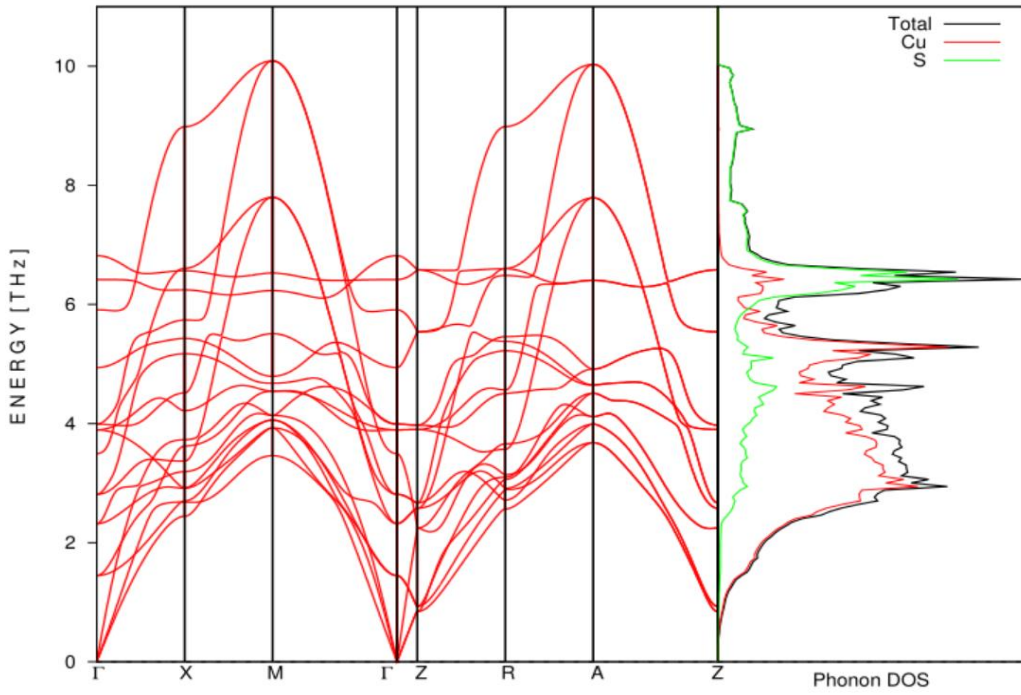
Şekil 4.35. C37 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.



Şekil 4.36. Keatite yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.



Şekil 4.37. C24 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.



Şekil 4.38. Z4-44 yapısı için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.

Fonon dispersiyon eğrilerinin sağ kısmında, toplam ve kısmi fonon durum yoğunluğu (PDOS) grafiklerine yer verilmiştir. Optik modlarda S atomunun katkısı belirgin şekilde öne çıkarken, akustik modlarda Cu atomunun etkisi daha fazladır. Bu farklılık, S ve Cu atomları arasındaki kütle farkından kaynaklanmaktadır.

Cu₂S bileşiğini verilen yapılarına ait fonon dağılımları incelendiğinde negatif titreşim modunun olmadığı gözlenmektedir. Negatif titreşim modunun olmaması malzemenin titreşimsel olarak kararlı olduğunun göstergesidir. Buna dayanarak bu yapıların titreşimsel olarak kararlı olduğu söylenebilir.

Akustik ve optik fonon dallarının birbirine çok yakın olması, hatta optik dalların akustik dalların içine girmesi, ısı taşıyan akustik modların saçılmasına yol açar ve böylece termal iletkenlik azalır. Bu nedenle, en düşük enerjili optik fonon dallarının termal iletkenlik üzerinde önemli bir etkisi olduğu söylenebilir. İncelediğimiz yapılar genelinde ise optik ve akustik fonon dalları arasında belirgin bir boşluk bulunmamakta olup, bu durum yapıların düşük termal iletkenlik değerlerine sahip olduğunu göstermektedir.

Z4-1083 fazının fonon dağılımında, optik bölgede 5,9-7,6 THz aralığında yaklaşık 1,7 THz'lik bir spektral boşluk gözlenmektedir. Aynı karakteristik fonon boşluğu Z2-150 yapısında da gözlenmektedir. Z2-13 ve Z4-178 yapılarında, 6.4-8.2 THz aralığında yaklaşık 1.8 THz'lik bir bant vardır. Z4-537 numaralı yapıda sırasıyla 5.9-6.7, 8.1-8.8 ve 10.48-10.51 olmak üzere 3 farklı bölgede yaklaşık 0.8, 0.7 ve 0.03 THz'lik bir bant boşluğu vardır. Z4-854 yapısında, 5.1-5.4 THz bölgesinde yaklaşık 0.3 THz'lik nispeten dar bir bant boşluğu hesaplanmıştır. C21 ve C24 yapılarındaki spektral boşluk 5.1-5.9 THz bölgesinde 0.8 THz olarak kaydedilmiştir. SPG-33 yapısında meydana gelen 2 boşluk 5.2-6.6 ve 7.80-7.95 THz bölgelerinde 1.4 ve 0.15 THz'dir. En büyük bant boşluğu Keatite yapısında 5.1-7.6 THz bölgesinde 2.5 THz olarak bulunmuştur. Diğer kararlı yapı (Z4-44) sürekli dağılım sergilemektedir.

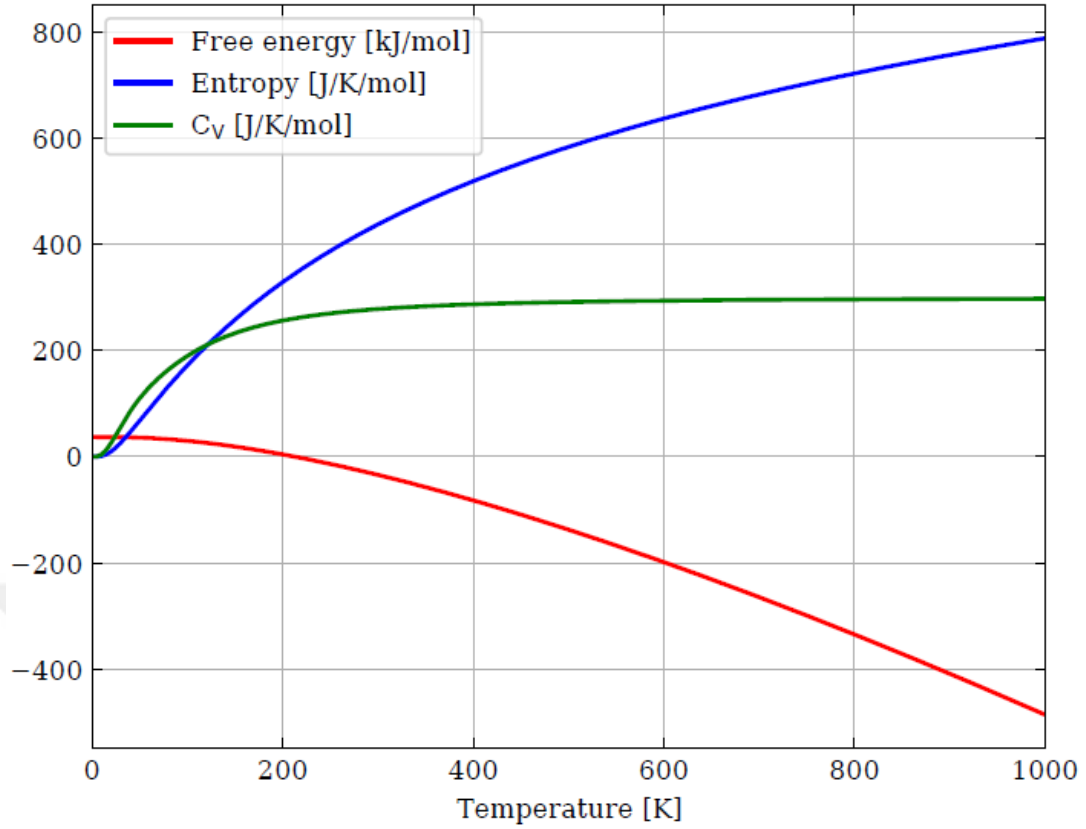
Cu₂S kristalinin Z4-1083 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri Çizelge 4.11'de verildi. Diğer kararlı yapılar için titreşim modları ve frekans değerleri EK B'de verildi.

Çizelge 4.15. Cu₂S bileşiğinin Z4-1083 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.

Mod	Frekans(THz)	Mod	Frekans(THz)
B1	-0.027	B2	3.929
B2	-0.022	A2	4.085
A1	-0.010	B1	4.392
B2	0.943	B2	4.498
A2	1.539	B2	4.615
A2	1.789	A1	5.697
B1	1.843	A1	7.565
A1	2.039	B2	8.409
A1	2.265	B1	8.466
B2	2.271	A2	9.092
A2	2.505	B2	9.326
B1	2.869	B1	9.586
A1	2.919	A2	9.592
A2	3.181	A1	9.884
B1	3.461	A2	10.010
A1	3.495	A1	10.133
A2	3.616	B2	10.850
B1	3.845	B1	11.041
*(R):RamanActive;(I):InfraredActive $\Gamma_{ac}=A1+B1+B2$ $\Gamma_{op}=8A1(IR,R)+9A2(R)+8B1(IR,R)+8B2(IR,R)$			

4.1.6 Termodinamik özellikler

Kristallerin termodinamik özellikleri fononlar yardımıyla yarı-harmonik (quasiharmonik) yaklaşım kullanılarak deneylere yakın ölçüde hesaplanabilir. Cu₂S bileşiğinin kararlı yapılarının termodinamik özellikleri (serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi) hesaplandı ve elde edilen sonuçlar en kararlı yapı için grafiksel olarak Şekil 4.39'da verildi.



Şekil 4.39. Z4-1083 yapısının Serbest Enerji, Entropi ve Isı kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişimleri.

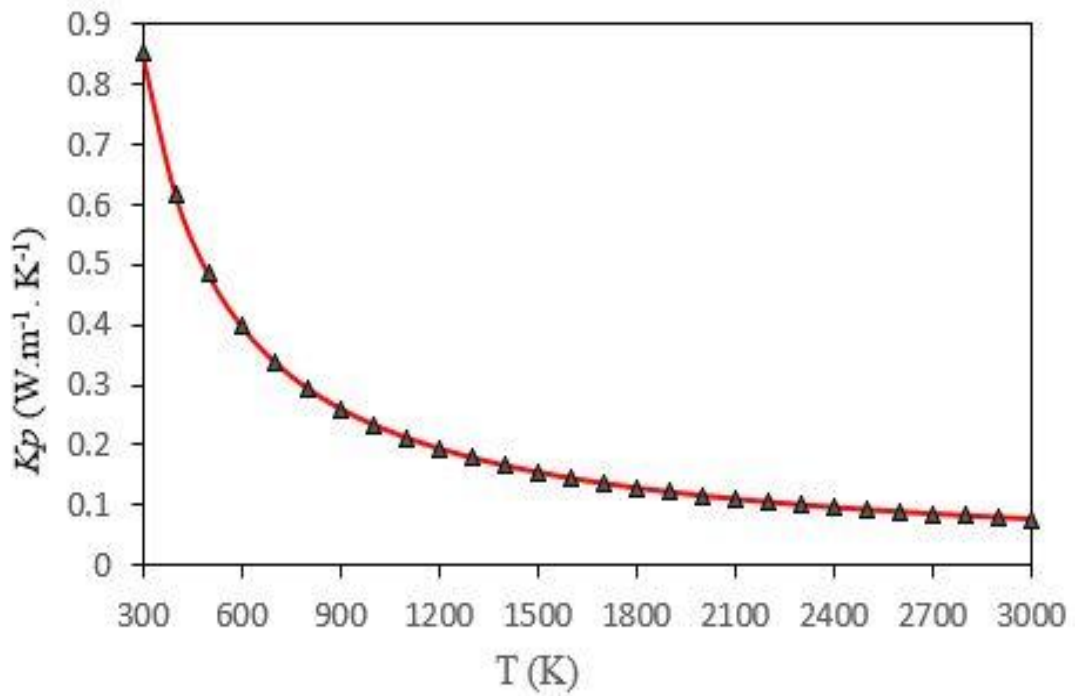
Serbest enerji ve entropi eğrileri, analiz edilen sıcaklık aralığında beklenen biçimde değişim göstermektedir. Sıcaklık yükseldikçe serbest enerji azalırken, entropi değeri artış göstermektedir. Bu durum, iç enerji ve entropinin sıcaklıkla birlikte artmasından kaynaklanmaktadır ve sonuç olarak serbest enerjide azalmaya yol açar. Serbest enerjideki bu azalma, incelenen sıcaklık aralığında sistemin termodinamik olarak kararlı olduğunu işaret etmektedir [135,136].

Şekil 4. 39'da görüldüğü üzere ısı kapasitesi C_v yaklaşık olarak $T < 300$ K sıcaklık karşısında hızlıca artmakta ve aynı zamanda $T > 300$ K karşısında yavaşça artmaktadır. Isı kapasitesi, yüksek sıcaklık aralıklarında Dulong-Petit limitine ($\approx 3nR$) yaklaşmaktadır. Burada n , birim hücredeki atom sayısını, R ise ideal gaz sabitini temsil eder. Cu_2S bileşiğinin Z4-1083 fazı için daha önce hesaplanan Debye sıcaklığı 274.7

Kelvin olarak belirlenmiştir. Bu fazın ısı kapasitesi yaklaşık 300 K Dulong-Petit değerine ulaşmakta olup, bu durum Debye sıcaklığı ile uyum içerisindedir.

4.1.7 Termal özellikler

Literatürde, Cu_2S bileşiğinin yüksek taşıma özelliklerine ve termoelektrik performansına sahip olduğu vurgulanmıştır. Cu_2S bileşiğinin Z4-1083 fazı, güçlü anharmonik fonon-fonon etkileşimleri nedeniyle örgü termal iletkenliği (κ_A) göstermektedir. Bu özellik, Modifiye Debye-Callaway modeli kullanılarak ve Ab Initio Conductivities (AICON) [99-100] yazılımı ile hesaplanmıştır. Örgü termal iletkenliğin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.40'ta gösterilmiştir.



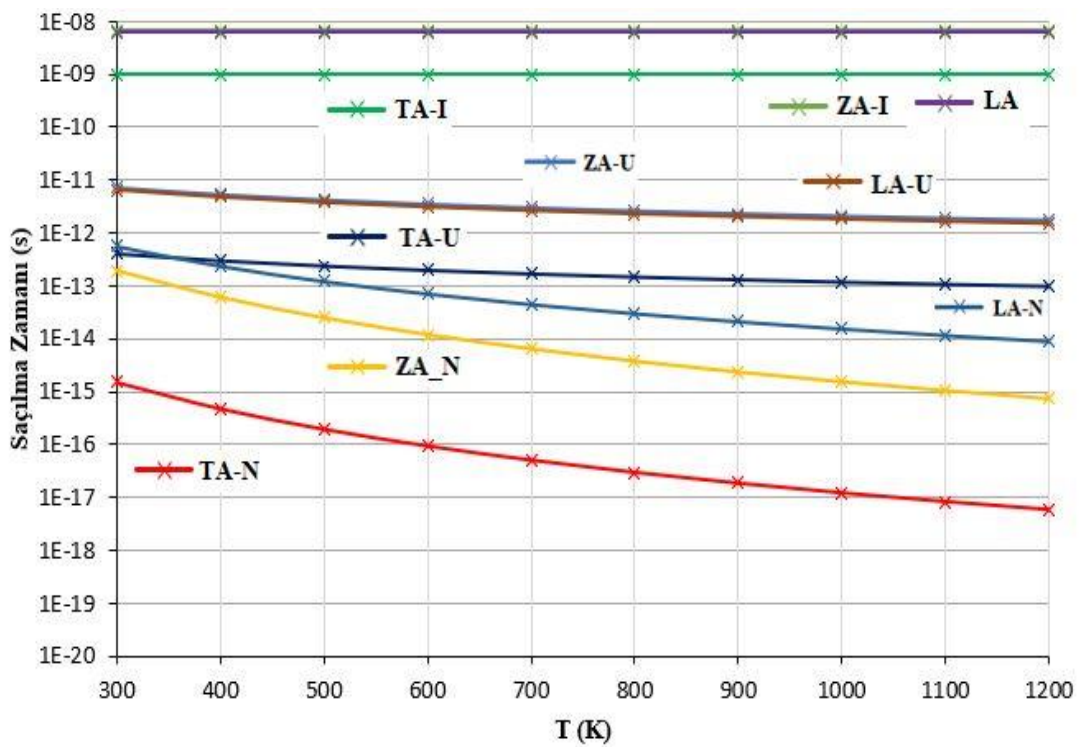
Şekil 4.40. Z4-1083 yapısı için örgü termal iletkenliğin sıcaklık ile değişimi.

300 K sıcaklıkta Z4-1083 fazı için örgü termal iletkenlik değeri yaklaşık 0,85 W/m.K olarak hesaplanmıştır. Bu değer görece düşük olup, Grüneisen parametresinin büyüklüğüyle uyumlu sonuçlar vermektedir.

Şekil 4.40'ta görüldüğü gibi, sıcaklık arttıkça örgü termal iletkenlik değeri azalmaktadır. Bu azalma, sıcaklık yükseldikçe fonon-fonon etkileşimlerinin

yoğunlaşmasından kaynaklanmaktadır. Beklendiği üzere, yüksek sıcaklıklarda Umklapp süreçleri baskın hale gelir ve fononların ortalama serbest yolunu kısaltarak örgü termal iletkenliğinin düşmesine neden olur.

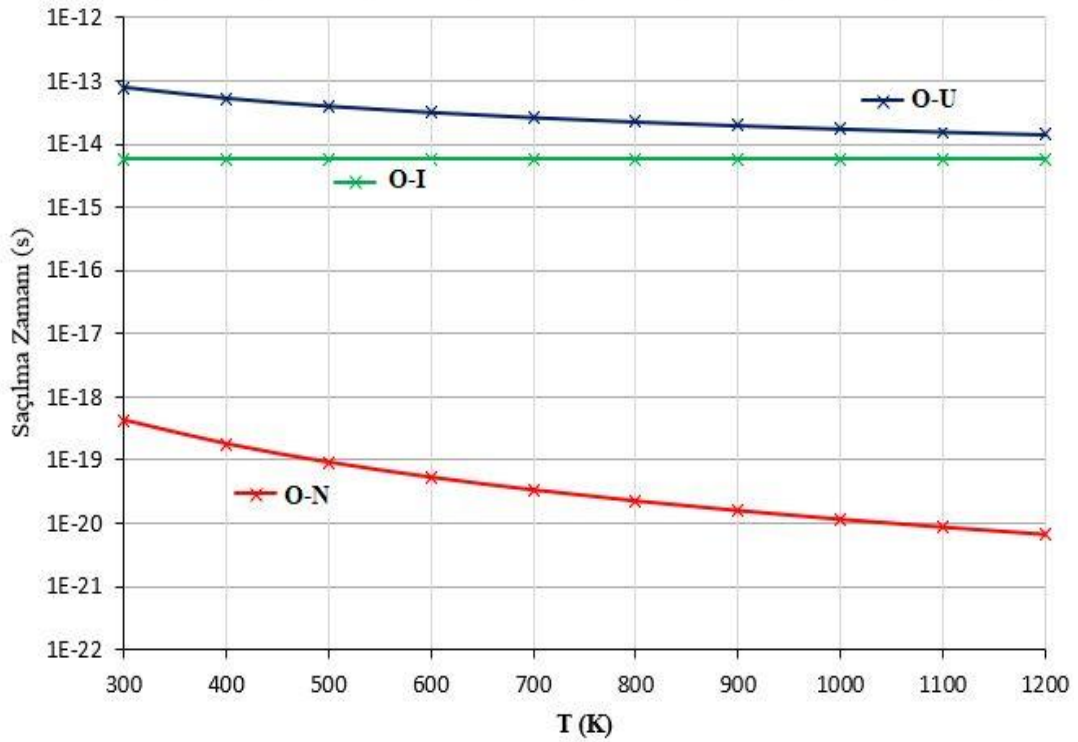
Fononların ortalama serbest yolundaki sıcaklıkla meydana gelen değişimi daha iyi anlayabilmek amacıyla, akustik ve optik modlar için saçılma zamanları hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar, sıcaklık arttıkça Z4-1083 fazında fonon-fonon etkileşimlerinde hangi mekanizmaların baskın olduğunu ortaya koyacaktır. Akustik modlara ait sıcaklığa bağlı saçılma zamanı değişimi Şekil 4. 41’de sunulmuştur.



Şekil 4.41. Z4-1083 yapısı için akustik fonon dallarının saçılma zamanının sıcaklıkla değişimi.

Saçılma zamanlarının kısa olması aynı zamanda fononlar için ortalama serbest yolunda kısa olduğu anlamına gelmektedir. Şekil 4.41’de, N uzantısı ilgili akustik moda ait normal sürece ait saçılma zamanını, I izotop kusurundan kaynaklanan saçılma zamanını ve U Umklapp saçılmalarından kaynaklanan saçılma zamanı değerlerini belirtmektedir. Anlaşıldığı üzere, en uzun saçılma zamanı LA-I yani LA dalının izotop kusurundan kaynaklanan saçılma zamanıdır. Ayrıca Umklapp ve normal süreçlerden

kaynaklanan saçılma zamanlarına göre daha uzun olduğu görülmektedir. Optik modlar için hesaplanan sıcaklığa bağlı saçılma zamanı değişimi Şekil 4. 42’de gösterilmiştir.



Şekil 4.42. Z4-1083 yapısı için optik fonon dallarının saçılma zamanının sıcaklıkla değişimi.

Genel bir karşılaştırma yapıldığında, Z4-1083 fazı için optik fonon dallarının saçılma zamanlarının akustik dallara kıyasla belirgin şekilde daha kısa olduğu görülmektedir. Termal iletkenliğe en büyük katkının akustik dallardan geldiği bilinmekle birlikte, optik dalların katkısının da göz ardı edilmemesi gerekmektedir. Şekil 4. 42’de gösterildiği gibi, optik dallarda da akustik dallara benzer şekilde normal sürece ait saçılma zamanı en kısa olanıdır. Ancak, optik modlarda izotop etkisinden kaynaklanan saçılma zamanına kıyasla, Umklapp sürecine ait saçılma zamanı daha kısa olmaktadır.

4.2 Bakır Selenür (Cu₂Se)

Bakır selenür (Cu₂Se), fotovoltaik, yarı iletken, süperkapasitör ve özellikle termoelektrik uygulamalardaki potansiyeliyle dikkat çeken bir malzemedir [33-34]. Düşük termal iletkenlik ve yüksek termoelektrik performansı (ZT değeri), onu enerji verimliliği açısından umut verici kılar. Cu₂Se, sıcaklığa bağlı olarak yapısal faz

değişimleri gösterir; düşük sıcaklıkta monoklinik α fazı, yüksek sıcaklıkta ise süperiyonik özellik taşıyan ve genellikle kübik olarak tanımlanan β fazına dönüşür [43-46]. Ancak, karmaşık kristal yapısı ve stokiyometrik değişkenliği, bu malzeme üzerine yapılan araştırmaları zorlaştırmaktadır. Yukarıda bahsedilen çalışmalara rağmen, Cu_2Se kristalinin düşük sıcaklıklarındaki düzenli yerleşim durumu tamamen aydınlatılamamıştır. Bu boşluğu gidermek amacıyla, literatürde iyi bilinen C-tipi yapıda Cu_2Se kristallerinin kararlılığı incelendi. Bu çalışmanın amacı hesaplanmak istenen bu ikili bileşiğin kristal yapısının bilinen C-tipi yapılarda sentezlenebilir olup-olmadığı, deneysel yapılarla karşılaştırılarak fiziksel özelliklerini belirlemektir.

4.2.1 Hesaplama detayları

Bu tez çalışmasında, Cu_2Se bileşiğinin kristal yapı tahmini C-tipi prototip yapıların incelenmesi ile gerçekleştirildi. Bu yaklaşımın detayları Bölüm 4.1.1.1'de verildi. Cu_2Se bileşiğinin yapısal, mekaniksel ve dinamiksel özellikleri ab initio yöntemler (ilk ilkeler yöntemi) ile incelendi. Enerjik olarak daha kararlı yapıların belirlenmesi amacıyla, geometrik gevşeme işlemleri ile mekanik ve titreşimsel kararlılık hesaplamaları VASP kodu kullanılarak gerçekleştirildi. Tüm hesaplamaları yaparken Yoğunluk Fonksiyoneli teorisine (DFT) dayanan Genelleştirilmiş Gradyant yaklaşımı (GGA) temel alındı. Değişim korelasyon enerjisinde Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), PBEsol ve Heyd-Scuseria Ernzerhof (HSE06) [137-139] fonksiyonelleri kullanıldı. Elektron-iyon etkileşimlerinde Projektör Artırılmış Dalga (PAW) potansiyelleri kullanılarak gerçekleştirildi. Hesaplamalarda kullanılan değerlik elektron yapılandırılmaları Cu ($3d^{10}, 4s^1$) ve Se'dir ($4s^2, 4p^4$) şeklindedir. Düzlem dalgaların enerji kesimi 520 eV olarak ayarlanırken, enerji yakınsaması için tolerans 10^{-5} eV'den az olacak şekilde ayarlandı. İlk indirgenemez Brillouin bölgesinde k noktası örnekleme Monkhorst-Pack yöntemi veya gamma merkezli ızgaralar kullanılarak gerçekleştirildi. Yapılar için $0.1\text{\AA}^{-1}$ uzaya sahip k-grid setleri kullanıldı.

4.2.2 Yapısal özellikler

Bu çalışmada Cu_2Se bileşiği için Çizelge 4.1'de verilen olası C-tipi (A_2B -tipi) yapılarda kristal yapı tahmini yapıldı. Hesaplamalarda göz önüne alınan C-tipi olası

yapıların her biri, geometrik optimizasyona tabi tutuldu ve temel durum yapı parametreleri belirlendi. Yapısal olarak kararlı bulunan 10 adet yapı için yapı tipleri, uzay numaraları, uzay grupları ve ilgili k-nokta setleri Çizelge 4.12’de verildi.

Çizelge 4.16. Hesaplanan kararlı yapılar için yapı tipleri, uzay numaraları, uzay grupları ve ilgili k-nokta setleri.

Yapı	Yapı tipi	Uzay numarası /grubu	k-nokta seti	k-nokta algoritma*
Chi14	Monoklinik	14/P2 ₁ /c	6x10x8	G
Gulay11	Monoklinik	15/C2/c	6x6x2	G
SPG-33	Ortorombik	33/Pna2 ₁	11x11x11	M
Keatite	Tetragonal	96/P4 ₃ 2 ₁ 2	11x11x4	G
C43	Monoklinik	14/P2 ₁ /c	9x11x9	M
C24	Ortorombik	36/Cmc2 ₁	13x13x8	G
C21	Ortorombik	61/Pbca	13x9x6	M
C19	Trigonal	166/R-3m	13x13x13	G
C1	Kübik	225/Fm-3m	13x13x13	G
C16	Tetragonal	140/I4/mcm	13x13x13	G
* G :Gama merkezli, M :Monkhorst-Pack yaklaşımı				

Prototiplerin girdisi için kullanılan yapısal parametreler öncelikle NAVY veri tabanından türetilmiştir. Dört yapı (Chi14, Gulay11, ORT ve TET) mevcut literatürden çıkarılmış ve temel durum araştırması bağlamında değerlendirmeye tabi tutulmuştur [140-141,12,105]. Cu₂Se bileşiği dikkate alınan tüm prototiplerde enerji minimizasyonuna tabi tutulmuştur. Tamamen optimize edilmiş olası yapılar için hesaplanan örgü parametreleri (a, b ve c, Å), toplam enerji (E₀ eV/f.u.), taban durum hacimleri (V₀ Å³/f.u.), oluşum entalpisi ΔH_f (eV/f.u.), band aralığı (E_g(eV)), Kullanılan yöntem ve diğer literatür çalışmaları Çizelge 4.13'te verildi.

Çizelge 4.17. Hesaplanan örgü parametreleri (a, b ve c, Å), toplam enerji (E_0 eV/f.u.), taban durum hacimleri (V_0 Å³/f.u.), oluşum entalpisi ΔH_f (eV/f.u.), band aralığı (E_g (eV)) ve diğer literatür çalışmaları.

Yapı	E_0 (eV/f.u.)	V_0 (Å ³ /f.u.)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Beta	ΔH_f (eV/f.u.)	E_g (eV) /Geçişler	Yöntem	Kaynaklar
Chi14	-11.28231	56.02	7.723	4.324	6.893	72.49	-0.3253	D-0.203 ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)	PBE	Bu çalışma
			7.453	4.322	6.880	70.62		1.03	HSE	Teorik ^[140]
			6.889	4.313	6.857	87.34				Teorik ^[142]
			6.554	4.201	6.660	87.05				Teorik ^[143]
Gulay11	-11.24376	53.45	7.103	12.378	29.190		-0.2867	M	PBE	Bu çalışma
		50.29	7.138	12.382	27.390	94.30				Deneyssel ^[141]
SPG-33	-11.18525	50.32	5.260	6.390	5.988		-0.2282	0.295 ($RT \rightarrow \Gamma$)	PBE	Bu çalışma
Keatite	-11.12940	50.66	4.319		10.860		-0.1723	0.181 ($M\Gamma \rightarrow \Gamma$)	PBE	Bu çalışma
C43	-11.12350	52.16	6.669	4.546	6.970	80.61	-0.1661	M	PBE	Bu çalışma
C24	-11.09998	52.82	3.960	7.667	6.956		-0.1429	0.002 ($Z\Gamma \rightarrow \Gamma Y$)	PBE	Bu çalışma
C21	-11.08384	55.35	5.076	7.038	12.393		-0.1268	M	PBE	Bu çalışma
C1	-10.93594	49.79	5.839				0.0211	M	PBE	Bu çalışma
			5.833							Teorik ^[144]
			5.759							Deneyssel ^[145]
			5.838							Teorik ^[146]
			5.864							Deneyssel ^[147]
			5.805							Deneyssel ^[148]
			5.553						PBEsol	Teorik ^[149]
C19	-10.93171	49.79	4.125		10.132		0.0253	M	PBE	Bu çalışma
			4.122		20.449					Deneyssel ^[43]
C16	-10.71431	47.54	5.141		7.194		0.2428	M	PBE	Bu çalışma

Termodinamik kararlılık açısından bakıldığında, oluşum enerjisi (ΔH_f) negatif olan yapılar termodinamik olarak kararlı veya metastabil kabul edilir. Chi14 yapısı, en düşük toplam enerjiye ve kararlı entalpi değerine sahip olup literatür ile uyumlu bir sonuca ulaşılmıştır.

Buna karşın, pozitif ΔH_f değerine sahip yapılar (örneğin C1, C19, C16) termodinamik olarak kararsız olup, yalnızca belirli koşullar altında oluşabilecek metastabil fazlar olarak değerlendirilmelidir. Bu tür fazlar yüksek sıcaklıkta veya basınçta geçici olarak oluşabilir, ancak ortam koşullarında kendiliğinden daha kararlı fazlara dönüşme eğilimindedir.

Literatürde deneysel ve teorik çalışması mevcut olan yapılarında literatür ile uyumlu sonuçlar verdiği görüldü. Bu çalışmada ilk kez dört olası yapı (C43, C24, C21, C16) hesaplandı.

4.2.3 Mekanik özellikler

Elastik sabitler (C_{ij}) kararlılığın belirlenmesinde ve mekanik özelliklerin anlaşılmasında önemlidir. Bu amaçla, Cu_2Se kristalinin elastik sabitleri tahmin edilen tüm olası fazlar için zor-zorlanma (Hooke Yasası) yöntemi ile hesaplandı. Tüm olası kararlı fazlar için hesaplanan elastik sabitleri mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla birlikte Çizelge 4.14'te verildi.

Çizelge 4.18. Hesaplanan elastik sabitleri (C_{ij} , GPa).

Yapı	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	C_{22}	C_{23}	C_{25}	C_{33}	C_{35}	C_{44}	C_{46}	C_{55}	C_{66}	Kaynaklar
Chi14	5.9	8.6	11.8		3.8	101.5	50.9	17.0	88.0	28.3	34.3	11.2	10.6	5.7	Bu çalışma
	11.1	6.8	6.9		-5.1	102.5	42.4	14.5	88.6	22.4	36.8	11.3	14.7	14.7	[140]
Gulay11	95.2	53.6	4.8		3.0	91.9	5.6	0.6	10.6	-0.6	5.7	0.4	3.8	19.2	Bu çalışma
SPG-33	82.0	59.2	24.5			75.1	19.6		43.6		18.6		22.9	53.7	Bu çalışma
Keatite	121.2	69.2	64.6						87.0		37.1			23.7	Bu çalışma
C43	115.6	67.2	21.5		-5.8	94.0	43.9	-4.5	59.1	6.8	7.0	-4.6	8.1	32.7	Bu çalışma
C24	122.0	62.2	36.0			117.6	34.7		64.3		17.8		14.1	29.6	Bu çalışma
C21	68.0	21.5	48.4			52.8	39.0		100.8		14.9		17.9	12.3	Bu çalışma
C19	93.8	77.7	76.2	-3.7					99.1		5.4			8.0	Bu çalışma
C1	86.8	81.1									10.9				Bu çalışma
	121.3	73.4													[146]
	120.1	110.5									16.5				[149]
C16	108.3	63.1	53.2				164.7				21.3			37.2	Bu çalışma

Elastik sabitlerinden C_{11} , bir malzemenin x eksenini boyunca sıkıştırma veya genişlemeye karşı direnç göstermesini ifade ederken, C_{22} aynı şeyi y eksenini için ve C_{33} z eksenini için ifade eder. Monoklinik fazlarda en yüksek sıkıştırma direnci y eksenini boyunca, ortorombik fazlarda ise x eksenini boyunca gözlemlenmiştir. En kararlı faz olan $chi11$ 'in sıkıştırılabilirlik büyüklükleri eksenler boyunca sırasıyla $y > z > x$ olarak belirlenmiştir. En yüksek rijitlik C_{11} değeri açısından C24 ve Keatite yapılarında gözlenmiştir (122.0 ve 121.2 GPa), bu da bu yapıların yük altındaki deformasyona karşı daha dirençli olduğunu göstermektedir. Diğer yandan, $chi14$ yapısının düşük C_{11} ve C_{44} değerleri, bu yapının nispeten daha esnek bir yapıya sahip olabileceğini işaret eder. Ayrıca, Gulay11 ve C43 gibi yapılarda gözlenen negatif C_{14} ve C_{15} değerleri, belirli yönlerde mekanik kararsızlık olasılığına işaret etmektedir. Hesaplanan değerlerin literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

Elastik sabitler, hacim modülü (B), kayma modülü (G), Young modülü (E) ve Poisson oranı (ν) gibi mekanik özellikleri etkileyen ana parametrelerdir. Bu nedenle, mekanik özellikler standart Voigt-Reuss-Hill (VRH) yaklaşımı kullanılarak değerlendirildi. Bu hesaplamaların sonuçları mevcut literatür çalışmalarıyla Çizelge 4.15'te verildi.

Çizelge 4.19. Cu_2Se bileşiğinin fazlarına ait hesaplanan Hacim modülü (B, GPa), kayma modülü (G, GPa), Poisson oranı (ν), Young modülü (E, GPa), B/G oranı ve G/B oranı.

Yapı	B	G	B/G	G/B	E	ν	Kaynaklar
Chi14	20.752	10.604	1.957	0.511	27.182	0.282	Bu çalışma
Gulay11	23.837	9.399	2.536	0.394	24.922	0.326	Bu çalışma
SPG-33	40.771	21.879	1.863	0.537	55.678	0.272	Bu çalışma
Keatite	79.121	27.077	2.922	0.342	72.914	0.346	Bu çalışma
C43	52.764	14.178	3.721	0.269	39.038	0.377	Bu çalışma
C24	54.345	22.412	2.624	0.412	59.659	0.331	Bu çalışma
C21	44.458	16.007	2.777	0.360	42.875	0.339	Bu çalışma
C19	82.972	6.268	13.237	0.075	18.343	0.463	Bu çalışma
C1	82.988	6.364	13.040	0.077	18.616	0.463	Bu çalışma
	89.276						[148]
C16	79.214	28.451	2.784	0.359	76.228	0.340	Bu çalışma

Hesaplanan tüm fazlar arasında en yüksek hacim modülü C1 fazında gözlemlenmiştir. En yüksek kayma modülü C16 fazında, en düşük kayma modülü ise C1 fazında gözlemlenmiştir. Hesaplanan kayma modülü değerleri genellikle düşüktür. En yüksek Young modülü değeri C16 fazında gözlemlenmiştir. Fazlar arasında C16 en sert malzemedir. Poisson oranı, katıların bağlanma özelliklerini değerlendirmek için faydalı bir parametredir. Poisson oranı sırasıyla 0.1, 0.25 ve 0.33 civarındaysa, sırasıyla kovalent, iyonik ve metalik bağlanmanın baskın olduğunu gösterir. Chi14 ve SPG-33 fazlarında Poisson oranı yaklaşık olarak 0.25 olduğundan, iyonik karakter baskınken, diğer tüm fazlar 0.33'e yakın olduğundan metalik karakter baskındır. Ayrıca hesaplanan tüm fazlar, sünek özellik sergilemektedir.

Cu₂Se bileşiğinin mekanik olarak kararlı olan yapılarının elastik sabitleri kullanılarak hesaplanan anizotropi faktörleri ve yüzdeleri (A_1 , A_2 , A_3 , A_B ve A_G), Debye sıcaklığı (Θ_D (K)) ve enine, boyuna ve ortalama ses hızları (V_l , V_t , V_m , m/s) Çizelge 4.16'da verildi.

Çizelge 4.20. Hesaplanan kayma anizotropisi yüzdeleri (A_1 , A_2 , A_3 , A_B ve A_G), kristaldeki uzunlamasına, enine ve ortalama (V_l , V_t , V_m , m/s) dalga hızları ve Debye sıcaklığı (Θ_D , K).

Yapı	A_1	A_2	A_3	A_B	A_G	V_l (m/s)	V_t (m/s)	V_m (m/s)	Θ_D (K)	Kaynaklar
Chi14	1.947	0.483	0.253	74.119	51.085	2384	1314	1465	164.6	Bu çalışma
Gulay11	0.118	0.110	0.948	53.744	49.509	2384	1212	1358	154.8	Bu çalışma
SPG-33	0.971	1.152	5.550	10.984	10.984	3207	1794	1997	232.2	Bu çalışma
Keatite	1.878	1.878	0.910	1.987	4.565	4130	2002	2250	261.1	Bu çalışma
C43	0.212	0.494	1.739	11.699	28.574	3305	1470	1659	190.6	Bu çalışma
C24	0.622	0.501	1.028	7.590	5.792	3700	1860	2086	238.7	Bu çalışma
C21	0.828	0.947	0.632	9.827	3.252	3263	1610	1807	203.5	Bu çalışma
C19	0.530	0.530	0.990	-0.0	3.512	4148	1087	1240	144.8	Bu çalışma
C1	3.825	3.825	3.825	0.0	19.685	3648	962	1098	128.2	Bu çalışma
						3350			292	[150]
C16	0.511	0.511	1.646	1.053	5.696	4034	1988	2232	264.6	Bu çalışma

Cu_2Se bileşiğinin tüm yapıları anizotropik karakter sergilemektedir. En düşük Debye sıcaklık değeri C1 yapısına aittir. En yüksek Debye sıcaklığı Keatite yapısına aittir ve diğer yapılara göre serttir denilebilir. Genellikle Debye sıcaklığı yumuşak malzemeler için küçük, sert malzemeler için yüksektir. Dolayısıyla bu malzemeler genel olarak yumuşaktır denilebilir. Bulk modülü ve Young modülü hesaplamaları da bu sonucu destekler niteliktedir.

Düşük minimum termal iletkenliğe sahip malzemelerin tanımlanması, özellikle yüksek sıcaklık uygulamaları için potansiyel adayların seçilmesinde kritik öneme sahiptir. Düşük minimum termal iletkenliğe sahip malzemeler, ısı transferini etkili bir şekilde sınırlama ve mükemmel termal yalıtım sağlama potansiyeline sahiptir. Bu nedenle, Cu_2Se bileşiğinin incelenen fazları için minimum termal iletkenlik (λ) Cahill, Clarke ve Long modelleri kullanılarak araştırılmış ve elde edilen değerler Çizelge 4.17’de sunuldu.

Çizelge 4.21. Hesaplanan Minimum Termal iletkenlik (Clarke, Cahill ve Long modeli), yoğunluk (ρ , (g.cm^{-3})) ve Hacimdeki atom sayısının yoğunluğu (n).

Yapı	ClarkeModel ($\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$)	CahillModel ($\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$)	LongModel ($\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$)	$\rho(\text{g.cm}^{-3})$	n	Kaynaklar
Chi14	0.383	0.420	0.303	6.137	5.300	Bu çalışma
Gulay11	0.344	0.390	0.266	6.400	5.600	Bu çalışma
SPG-33	0.523	0.576	0.413	6.798	5.900	Bu çalışma
Keatite	0.600	0.688	-	6.753	5.900	Bu çalışma
C43	0.441	0.522	0.334	6.558	5.700	Bu çalışma
C24	0.538	0.610	0.415	6.476	5.600	Bu çalışma
C21	0.453	0.517	0.348	6.180	5.400	Bu çalışma
C19	0.322	0.489	0.236	6.872	6.000	Bu çalışma
C1	0.302	0.476	-	6.872	6.000	Bu çalışma
		0.670				[150]
C16	0.619	0.707	-	7.196	6.300	Bu çalışma

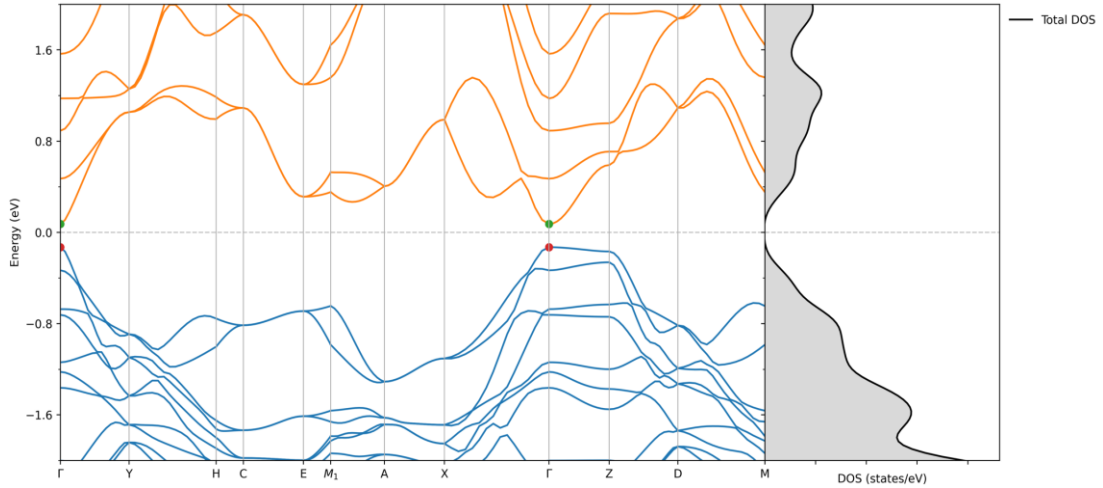
Tüm fazlar için minimum termal iletkenlik değerlerinin nispeten düşük olduğu gözlemlenmiş ve bunun mühendislikte termal yalıtım uygulamaları için potansiyel

taşıdığı belirtilmiştir. Kullanılan modeller arasında, Long modelinden elde edilen sonuçlar, Cahill ve Clarke modellerine kıyasla biraz daha düşük termal iletkenlik değerleri göstermekte olup, Long modelinin Cu_2Se bileşiğinde termal iletkenliğin daha güçlü bir şekilde baskılanmasını öngördüğünü göstermektedir. İncelenen Cu_2Se bileşiği için elde edilen minimum termal iletkenlik sonuçları literatürle uyumludur.

4.2.4 Elektronik özellikler

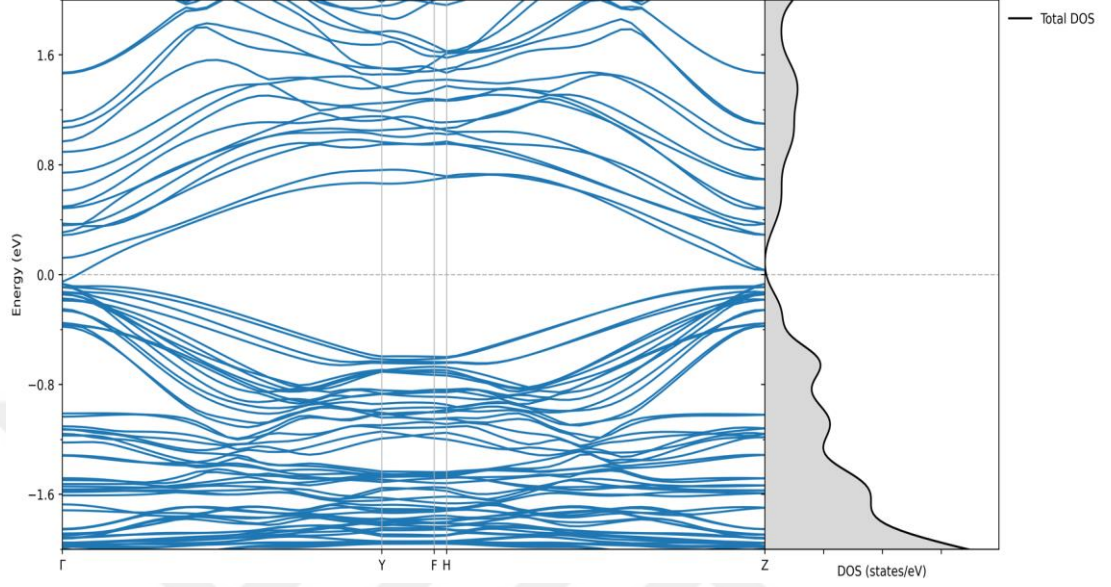
Malzemelerin mekanik özelliklerini daha iyi anlayabilmek için, elektronik özelliklerinin incelenmesi önemlidir. Bu amaçla, tüm yapılar için elektronik bant hesaplamaları gerçekleştirildi. Enerji ölçeği, Fermi seviyesinde sıfır olarak ayarlanmıştır. Hesaplanan kararlı yapılar için elektronik band aralıkları E_g (eV), Geçiş noktaları, kullanılan yöntem, mevcut deneysel ve teorik çalışmalar Çizelge 4.13'te verildi. 1.Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları boyunca elektronik band grafikleri çizildi ve Şekil 4.43- Şekil 4.52'de verildi.

Hesaplamalar sonucunda, 4 yapının (Chi14, ORT, TET ve C21) dolaylı bant boşluklarına sahip olduğu ve yarı iletken özellikler sergilediği, diğerlerinin ise metalik olduğu görüldü.

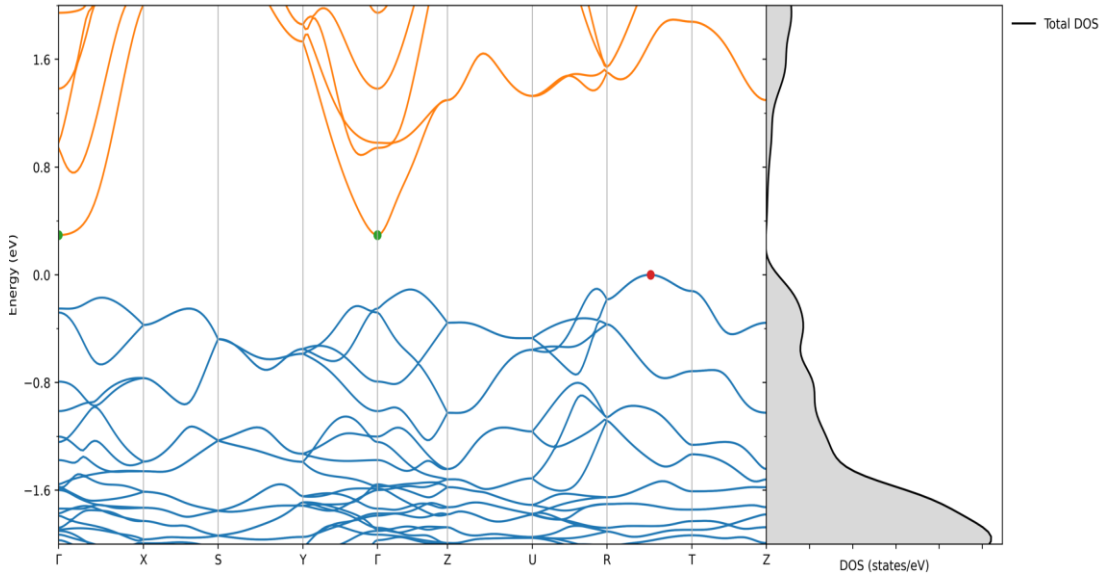


Şekil 4.43. Chi14 yapısına ait elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu.

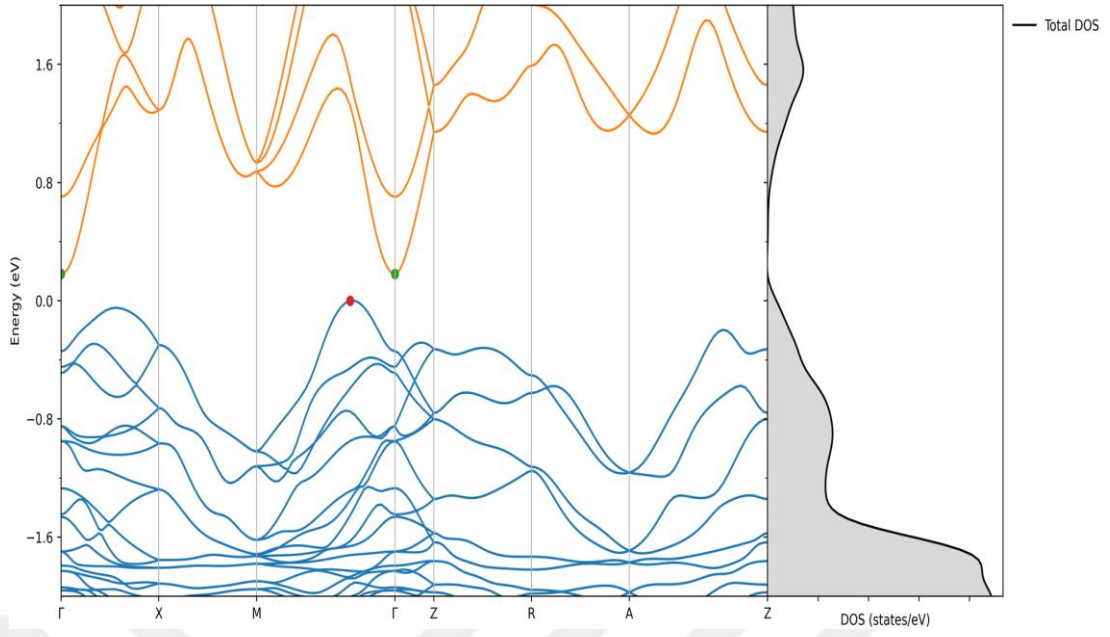
Nguyen ve arkadaşları çalışmalarında Cu_2Se bileşiğinin elektronik özelliklerini değiştirilmiş Becke-Johnson (MBJ) potansiyel şemasını kullanarak incelemiş ve yarı iletken karakter sergilediğini göstermiştir [143].



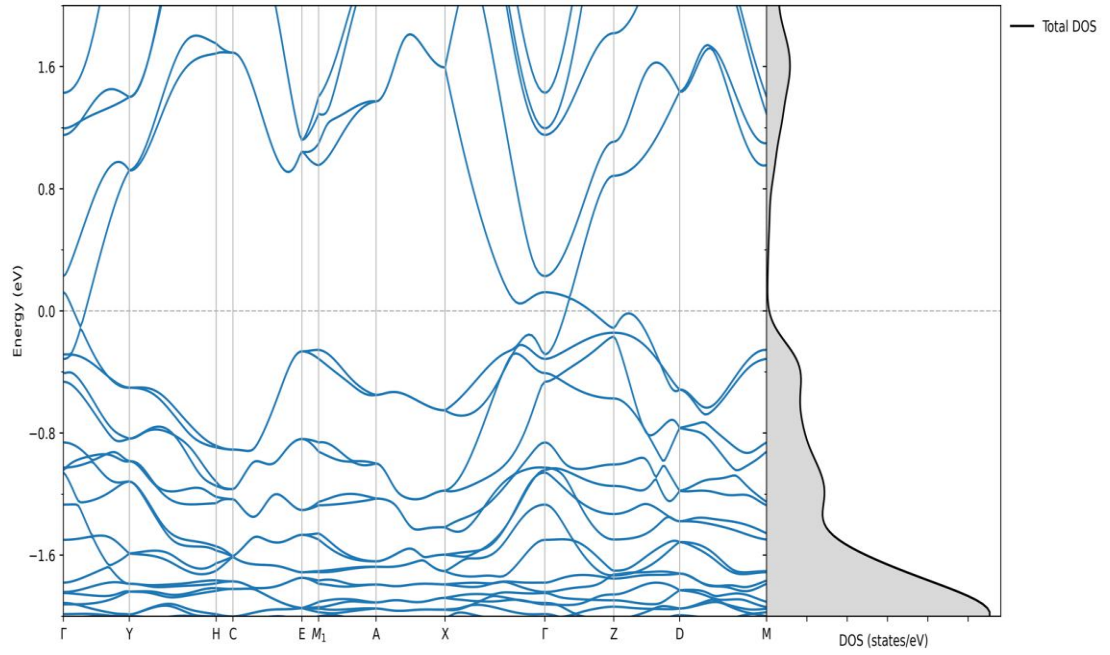
Şekil 4.44. Gulay 11 yapısına ait band grafiği ve durum yoğunluğu.



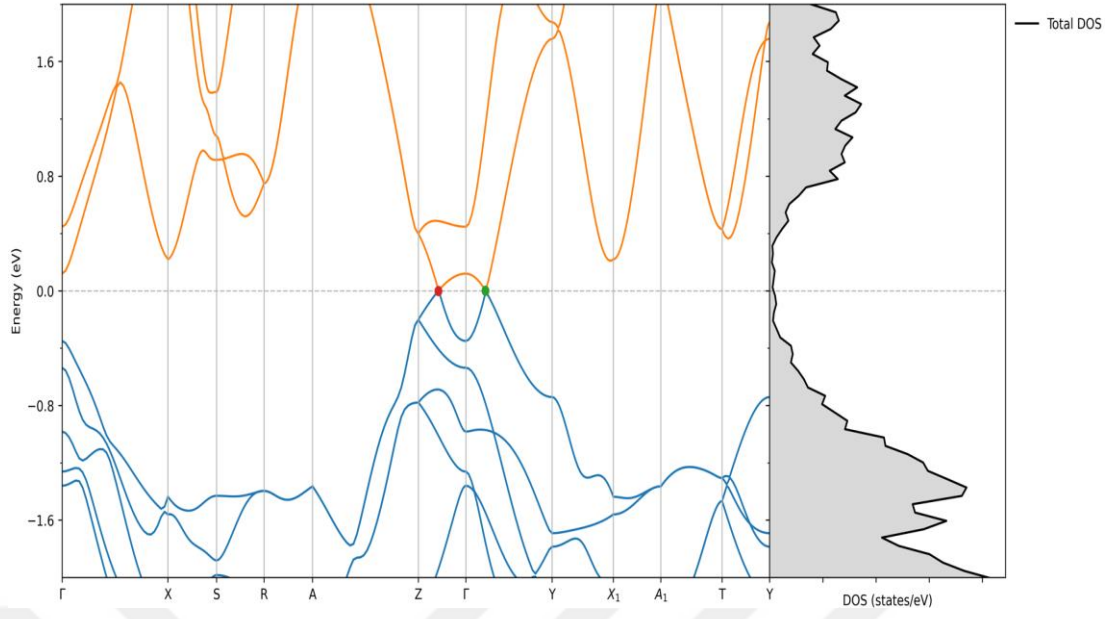
Şekil 4.45. SPG-33 yapısına ait band grafiği ve durum yoğunluğu.



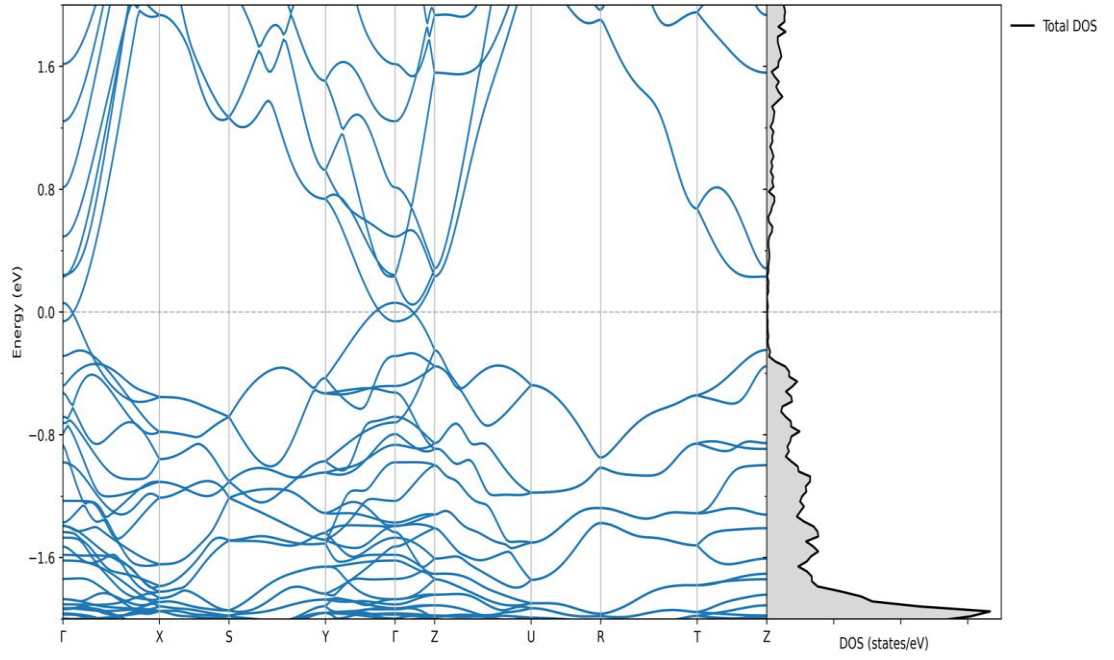
Şekil 4.46. Keatite yapısına ait band grafiği ve durum yoğunluğu.



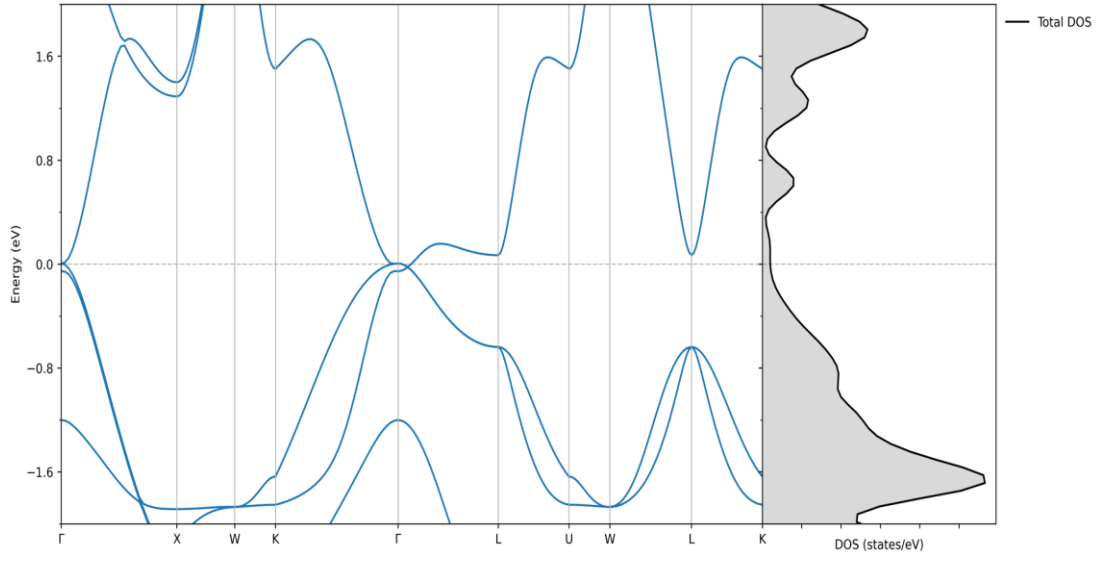
Şekil 4.47. C43 yapısına ait band grafiği ve durum yoğunluğu.



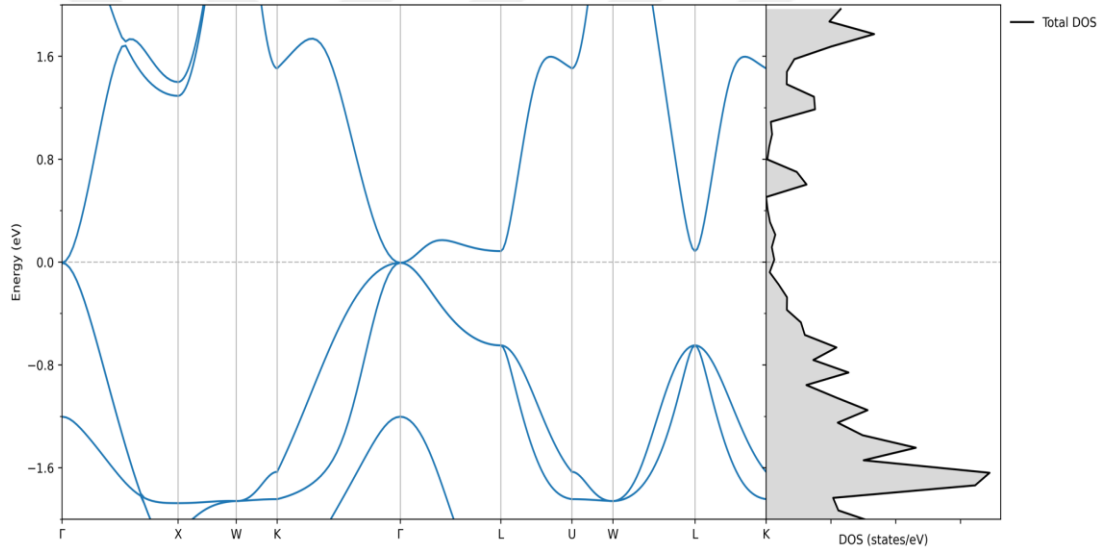
Şekil 4.48. C24 yapısına ait band grafiği ve durum yoğunluğu.



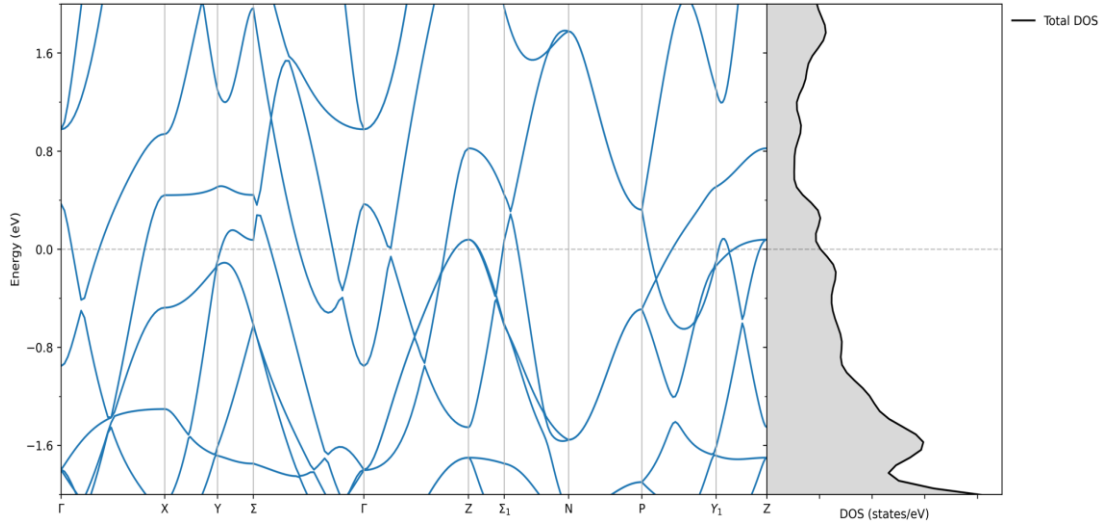
Şekil 4.49. C21 yapısına ait band grafiği ve durum yoğunluğu.



Şekil 4.50. C19 yapısına ait band grafiği ve durum yoğunluğu.



Şekil 4.51. C1 yapısına ait band grafiği ve durum yoğunluğu.



Şekil 4.52. C16 yapısına ait band grafiği ve durum yoğunluğu.

4.2.5 Titreşimsel özellikler

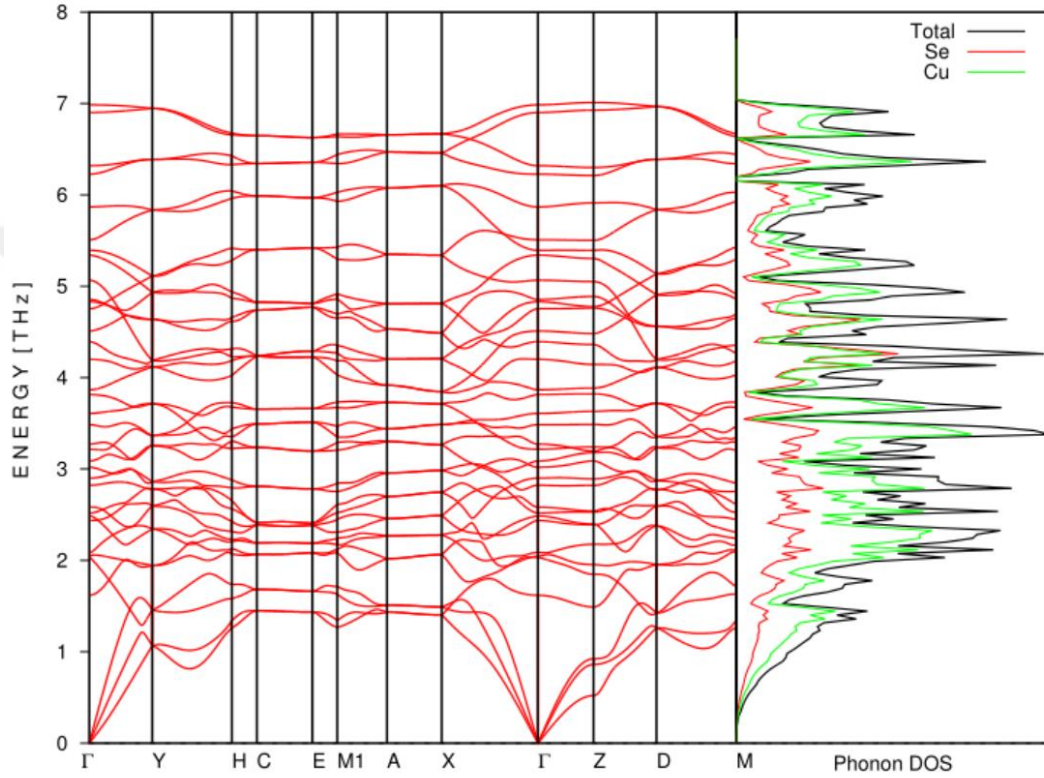
Cu_2Se bileşiğinin belirlenen mekanik ve titreşimsel kararlı fazları için fonon dağılımları ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri PHONOPY kodu ile görselleştirilmiştir.

Hesaplamalarda kullanılan süper hücre boyutları ve her fazın ilkel hücrelerindeki atom sayısı parametreleri Çizelge 4.18’de verildi.

Çizelge 4.22. Titreşimsel hesaplamalar için kullanılan değerler ve atom sayıları.

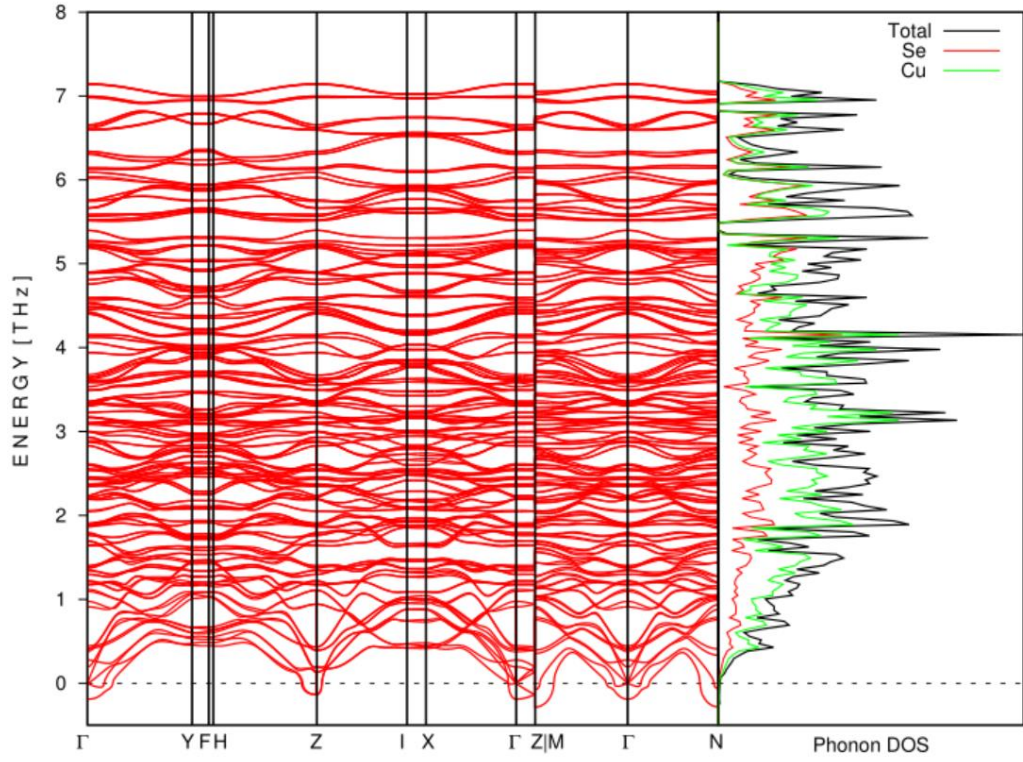
Yapı	İlkel birim hücre atom sayısı	Atom sayısı/SC	Süper Hücre
Chi14	12	96	$2 \times 2 \times 2$
Gulay11	72	72	$1 \times 1 \times 1$
SPG-33	12	96	$2 \times 2 \times 2$
Keatite	12	48	$2 \times 2 \times 1$
C43	12	96	$2 \times 2 \times 2$
C21	24	96	$2 \times 2 \times 1$
C1	3	54	$3 \times 3 \times 2$

Dinamiksel olarak kararlı olan yapılar için yüksek simetri yönlerine karşılık gelen fonon dağıtım ve durum yoğunluğu eğrileri çizildi. Verilerin kapsamlı bir analizi, bileşiğin 5 farklı yapıda mekanik ve titreşimsel stabilite sergilediği sonucuna varılmasına yol açmıştır. Bunlardan ikisi bu çalışma kapsamında Cu_2Se bileşiği için ilk kez kararlı olarak tanımlanmıştır. İncelenen yapılara ait fonon dispersiyon eğrileri ve PDOS grafikleri Şekil 4.53-Şekil 4.59’da verildi.

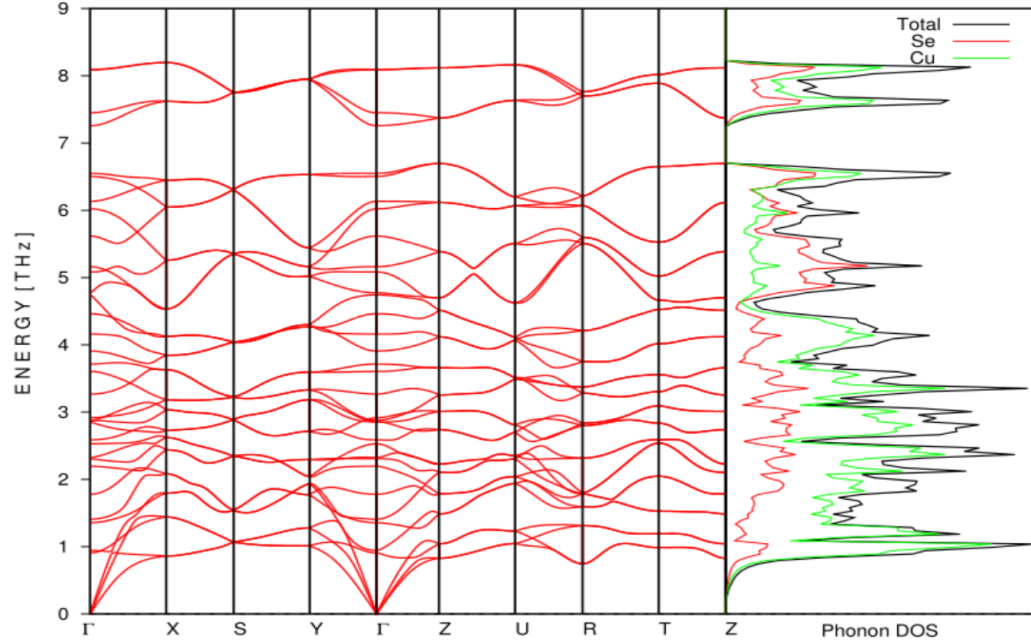


Şekil 4.53. Chi14 yapısına ait fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.

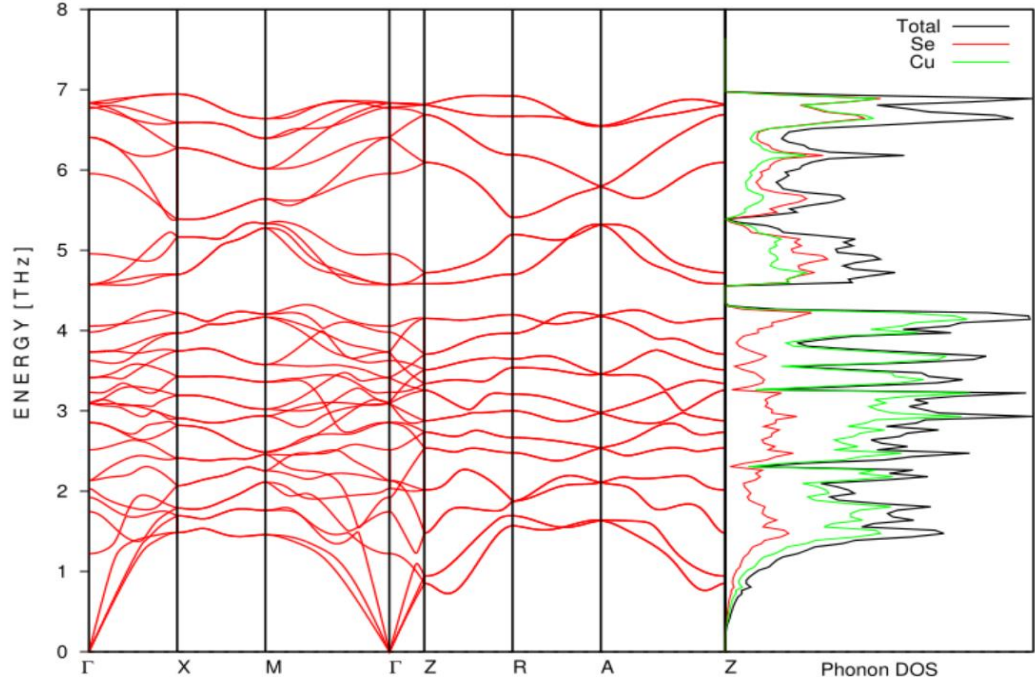
Cu_2Se 'nin birim hücresinde, 8 Cu ve 4 Se atomu olmak üzere toplam 12 atom bulunmaktadır. Şekil 4.53'te görüldüğü gibi, 3 akustik mod ve 33 optik mod vardır ve toplam 36 fonon dalı ortaya çıkar. Fazlarda negatif frekans gözlenmediğinden dinamik olarak kararlı olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlar mevcut teorik verilerle iyi bir uyum göstermektedir [140].



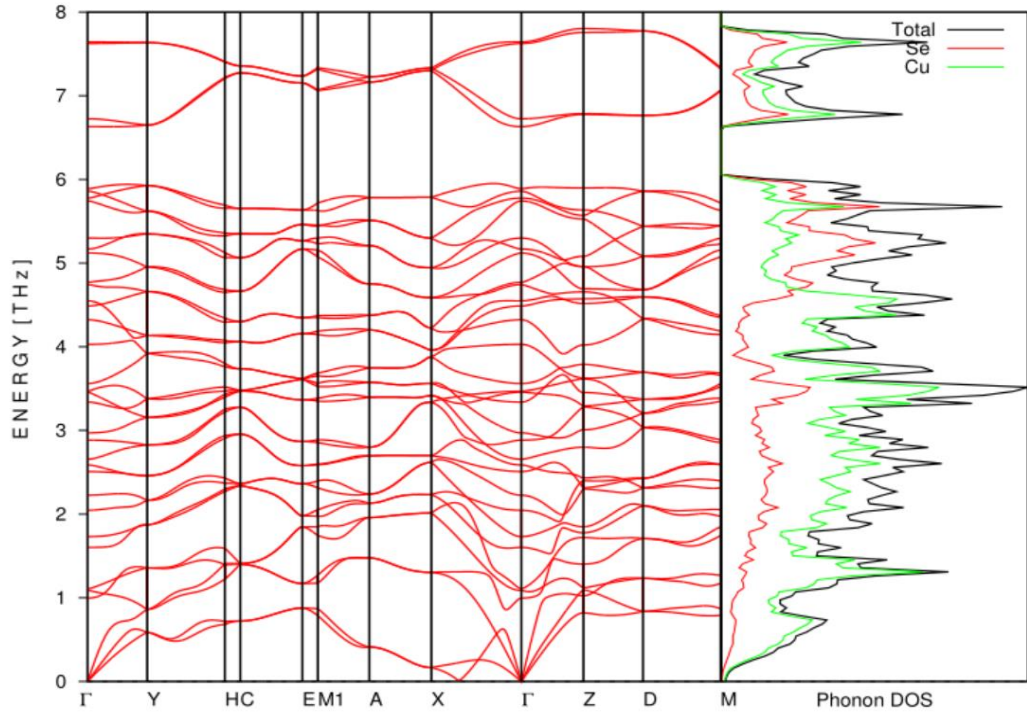
Şekil 4.54. Gulay 11 yapısına ait fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.



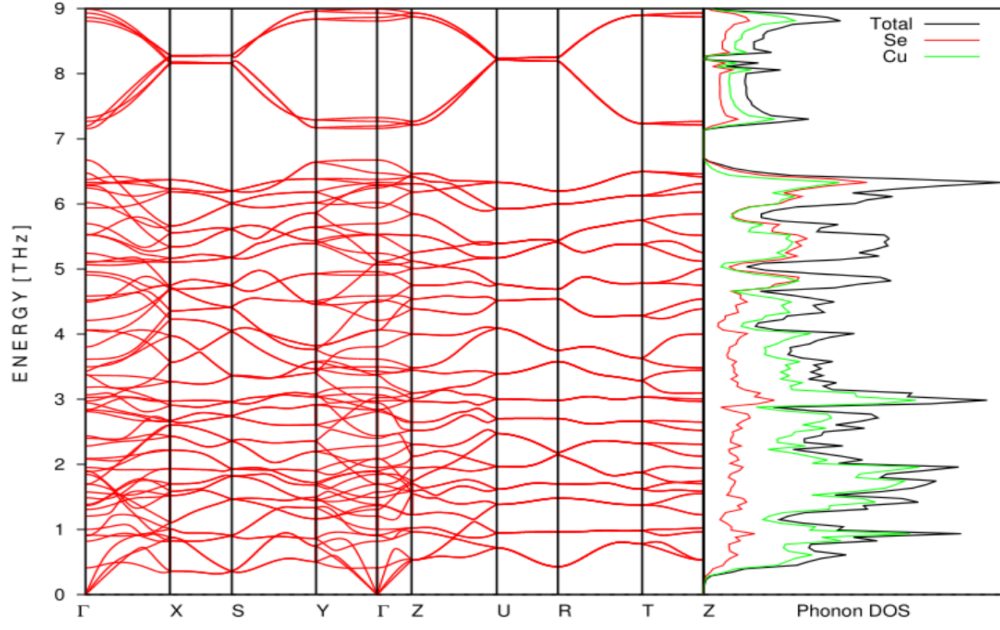
Şekil 4.55. SPG-33 yapısına ait fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.



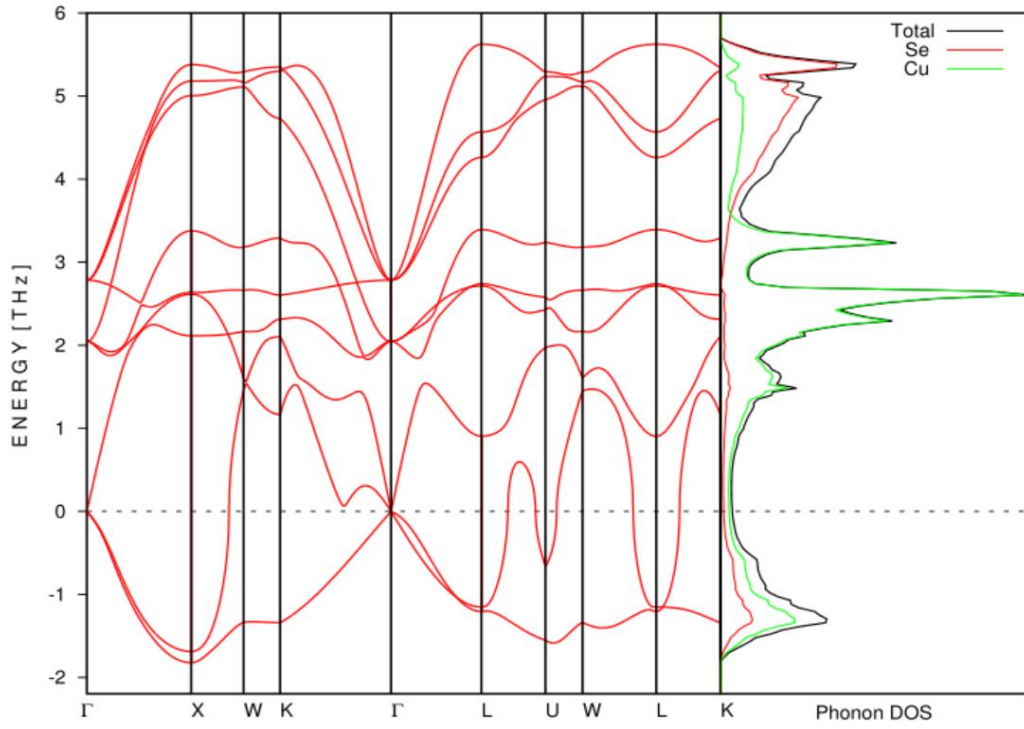
Şekil 4.56. Keatite yapısına ait fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.



Şekil 4.57. C43 yapısına ait fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.



Şekil 4.58. C21 yapısına ait fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.



Şekil 4.59. C1 yapısına ait fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.

C1, Gulay11, C24, C16 ve C19 yapılarının fonon dağıtımında negatif frekanslı titreşim modu gözlenmiştir. Bu yapıların titreşimsel olarak kararsız olduğu görüldü.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Cu_2S bileşiğinin C-tipi yapılarda kristal yapı tahmini ve kapsamlı özellik analizleri, Ab-initio ilkelerine dayalı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) kullanılarak gerçekleştirildi. Kristal yapı tahmini sürecinde USPEX açık kaynaklı evrimsel algoritma başarıyla uygulanmış, temel hesaplamalar ise VASP paket programı yardımıyla yapılmıştır. Çalışma kapsamında hem literatürde yer alan hem de yeni öngörülen yapılar detaylı şekilde incelendi.

Yapılan optimizasyon hesaplamaları sonucunda, Cu_2S bileşiğinin C-tipi olarak sınıflandırılan 5 yapısının yapısal olarak kararlı olduğu belirlenmiştir. Bu yapılardan ikisi deneysel verilerle karşılaştırılmış ve elde edilen örgü parametrelerinin deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür. Deneysel olarak henüz çalışılmamış üç yapının ise benzer kararlılık özellikleri gösterdiği gözlemlendi.

Çalışmada çoğu yapı için ilk kez elastik sabitler hesaplanmış, büyük bir kısmının Born kararlılık kriterlerini sağladığı tespit görüldü. Bu sabitlerden yararlanılarak Young modülü, Shear modülü, Bulk modülü ve Poisson oranı gibi mekanik özellikler elde edilmiştir. G/B oranları üzerinden yapılan değerlendirmelerde, bazı yapıların iyonik, bazılarının ise kovalent bağ karakterine sahip olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca B/G oranının genellikle 1.75'in üzerinde olması, yapıların sünek özellikte olduğunu ortaya koymuştur.

Elektronik bant yapıları incelendiğinde, kararlı yapıların büyük çoğunluğunun dolaylı bant aralığına sahip olduğu belirlenmiş ve yarıiletken özellikler sergiledikleri görülmüştür. Bununla birlikte, bazı öngörülen fazların metalik davranışlar sergilemesi, Cu_2S bileşiğinin farklı yapısal konfigürasyonlarda çeşitli elektronik uygulamalara uygun olabileceğini göstermektedir.

Yine elastik sabitlerden faydalanarak yönelime bağlı mekanik özellikler, Debye sıcaklığı ve ses hızları hesaplanmış, yapıların anizotropik karaktere sahip olduğu ve genel olarak mekanik olarak yumuşak bir yapı sergiledikleri sonucuna ulaşılmıştır.

Titreşimsel (fonon) analizler sonucunda ise, bu yapıların dinamik olarak kararlı olduğu ve literatürde benzeri bulunmayan yeni veriler elde edildiği gösterilmiştir.

Termodinamik analizlerde, Cu_2S bileşiğinin tüm yapılarında sıcaklığa bağlı olarak serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi değerleri hesaplanmış ve yapıların termodinamik kararlılığı ortaya konmuştur. Düşük termal iletkenlik değerleri ise Cu_2S bileşiğinin termoelektrik uygulamalar açısından yüksek potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Cu_2Se bileşiği içinde olası C-tipi yapılarda kristal yapı tahmini ve kapsamlı özellik analizleri, Ab-initio ilkelerine dayalı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) kullanılarak gerçekleştirildi. Çalışma kapsamında hem literatürde yer alan hem de yeni öngörülen yapılar detaylı şekilde incelendi.

Yapılan optimizasyon hesaplamaları sonucunda, Cu_2Se bileşiği için deneysel olarak henüz çalışılmamış dört olası yapının kararlı olduğu bulundu.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasıyla Cu_2S ve Cu_2Se bileşiklerinin farklı C-tipi yapılarının kristal, mekanik, elektronik, dinamik ve termodinamik özellikleri kapsamlı bir şekilde ortaya konmuştur. Bu bulguların hem deneysel hem de teorik alandaki gelecekteki çalışmalara sağlam bir referans sağlayacağı değerlendirilmektedir.

KAYNAKLAR

1. URL -1 < <https://data.worldbank.org/indicator/EG.USE.COMM.FO.ZS> >, Erişim Tarihi: 15.05.2025.
2. Yilmaz, F., 2018. Thermodynamic performance evaluation of a novel solar energy based multigeneration system, *Applied Thermal Engineering*, 143, 429-437.
3. Zhang, Y., Li, Z., Long, Q. ve Chen, G., 2024. A strategy towards fabrication of thermoplastic-based composites with outstanding mechanical and thermoelectric performances, *Journal of Colloid and Interface Science*, 674, 695-701.
4. Baskaran, P., ve Rajasekar, M., 202. Recent progress in thermoelectric devices and applications, *Chemical Engineering Journal*, 506, 159929.
5. Burnete, N.V., Mariasiu, F., Depcik, C., Barabas, I. ve Moldovanu, D., 2022. Review of thermoelectric generation for internal combustion engine waste heat recovery, *Progress in Energy and Combustion Science*, 91, 101009.
6. Mamur, H., Dilmaç, Ö.F., Begum, J. ve Bhuiyan, M.R.A., 2021. Thermoelectric generators act as renewable energy sources, *Cleaner Materials*, 2, 100030.
7. Kong, S., Huang, Z., Hu, Y., Jiang, Y., Lu Y., Zhao, W. ve Xie Y., 2023. Tellurium-nanowire-doped thermoelectric hydrogel with high stretchability and seebeck coefficient for low-grade heat energy harvesting, *Nano Energy*, 115, 108708.
8. Yang, L., Chen, Z.G., Dargusch, M.S. ve Zou, J., 2018. High performance thermoelectric materials: progress and their applications, *Advanced Energy Materials*, 8, 6, 1701797.
9. Huang, Z., Jiang, R., Li, P., Liu, X., Chen, G., Zhao, L. ve Wang, J., 2024. Size and surface-dependent phase transition temperature in Cu₂Se nanobridges, *Nano Today*, 58, 102460.
10. White, S.L., Banerjee, P. ve Jain, P.K., 2017. Liquid-like cationic sub-lattice in copper selenide clusters *Nature Communications*, 8, 1, 14514.
11. Akgün, M. ve Özışık, H., 2025. Recent Advances in the Study of Bulk Crystals: Copper Chalcogenides. *Aksaray University Journal of Science and Engineering*, 9, 1, 10-22.
12. Bhuiyan, M.R.A., Mamur, H., Üstüner, M.A. ve Dilmaç, Ö.F., 2022. Current and future trend opportunities of thermoelectric generator applications in waste heat recovery, *Gazi University Journal of Science*, 35, 3, 896-915.

13. Zimmer, D., Ruiz-Fuertes, J., Bayarjargal, L., Haussühl, E., Winkler, B., Zhang, J. ve Fink, L., 2017. Phase transition of tetragonal copper sulfide Cu_2S at low temperatures, *Physical Review B*, 96, 5, 054108.
14. Evans, H. T., 1981. Copper coordination in low chalcocite and djurleite and other copper-rich sulfides, *American Mineralogist*, 66, 7-8, 807-818.
15. Potter, R. W., 1977. An electrochemical investigation of the system copper-sulfur. *Economic Geology*, 72, 8, 1524-1542.
16. Evans Jr, H. T., 1979. The crystal structures of low chalcocite and djurleite. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 150, 1-4, 299-320.
17. Lukashev, P., Lambrecht, W. R., Kotani, T. ve Van Schilfgaarde, M., 2007. Electronic and crystal structure of Cu_{2-x}S : full-potential electronic structure calculations. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 76, 19, 195202.
18. Wei, S. H., Xu, Q., Huang, B., Zhao, Y., Yan, Y. ve Noufi, R., 2012. Stability and electronic structures of Cu_xS solar cell absorbers, 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), Austin, ABD, 118-120.
19. Xu, Q., Huang, B., Zhao, Y., Yan, Y., Noufi, R. ve Wei, S. H., 2012. Crystal and electronic structures of Cu_xS solar cell absorbers. *Applied Physics Letters*, 100, 6.
20. Zimmer, D., Ruiz-Fuertes, J., Morgenroth, W., Friedrich, A., Bayarjargal, L., Haussühl, E. ve Winkler, B., 2018. Pressure-induced changes of the structure and properties of monoclinic α -chalcocite Cu_2S , *Physical Review B*, 97, 13, 134111.
21. Wang, L. W., 2012. High chalcocite Cu_2S : a solid-liquid hybrid phase, *Physical review letters*, 108, 8, 085703.
22. Zhao, K., Qiu, P., Shi, X. ve Chen, L., 2020. Recent advances in liquid-like thermoelectric materials. *Advanced Functional Materials*, 30, 8, 1903867.
23. Jain, P. K., 2023. Superionic phase transition of copper (I) sulfide and its implication for purported superconductivity of LK-99, *The Journal of Physical Chemistry C*, 127, 37, 18253-18255.
24. Basit, A., Xin, J., Murtaza, G., Wei, L., Hameed, A., Guoyu, W. ve Dai, J. Y., 2023. Recent advances, challenges, and perspective of copper-based liquid-like thermoelectric chalcogenides: A review, *EcoMat*, 5, 9, e12391.

25. Zheng, L. J., Zhang, B. P., Li, H. Z., Pei, J. ve Yu, J. B., 2017. Cu_xS superionic compounds: Electronic structure and thermoelectric performance enhancement, *Journal of Alloys and Compounds*, 722, 17-24.
26. Martinson, A. B., Elam, J. W. ve Pellin, M. J., 2009. Atomic layer deposition of Cu_2S for future application in photovoltaics, *Applied Physics Letters*, 94, 1.
27. Shi, X., Chen, L. ve Uher, C., 2016. Recent advances in high-performance bulk thermoelectric materials, *International Materials Reviews*, 61, 6, 379-415.
28. Khatri, P. ve Huda, M. N., 2015. Prediction of a new phase of Cu_xS near stoichiometric composition, *International Journal of Photoenergy*, 2015, 1, 478978.
29. Nam, H. N., Suzuki, K., Nguyen, T. Q., Masago, A., Shinya, H., Fukushima, T. ve Sato, K., 2022. Low-temperature acanthite-like phase of Cu_2S : Electronic and transport properties, *Physical Review B*, 105, 7, 075205.
30. Barman, S. K. ve Huda, M. N., 2018. Stability enhancement of Cu_2S against Cu vacancy formation by Ag alloying. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 30,16, 165701.
31. Yao, Y., Zhang, B. P., Pei, J., Liu, Y. C. ve Li, J. F., 2017. Thermoelectric performance enhancement of Cu_2S by Se doping leading to a simultaneous power factor increase and thermal conductivity reduction, *Journal of Materials Chemistry C*, 5, 31, 7845-7852.
32. Yue, Z., Zhou, W., Ji, X., Zhang, F. ve Guo, F., 2022. Enhanced thermoelectric properties of Ag doped Cu_2S by using hydrothermal method, *Journal of Alloys and Compounds*, 919, 165830.
33. Zhao, Y. ve Clemens, B., 2012. Development of Plasmonic Semiconductor Nano Materials with Copper Chalcogenides for a Future with Sustainable Energy Materials, *Energy & Environmental Science*, 5, 5564-5576.
34. Yu, J., Zhao, K., Qiu, P., Shi, X. ve Chen, L., 2017. Thermoelectric Properties of Copper-Deficient Cu_{2-x}Se ($0.05 \leq x \leq 0.25$) Binary Compounds, *Ceramics International*, 43, 11142-11148.
35. Liu, H., Shi, X., Xu, F., Zhang, L., Zhang, W. ve Chen, L., 2012. Copper Ion Liquid-Like Thermoelectrics, *Nature Materials*, 11, 422-425.
36. Chen, H.Y., Yue, Z., Ren, D., Zeng, H., Wei, T., Zhao, K. ve Shi, X., 2019. Thermal Conductivity during Phase Transitions, *Advanced Materials*, 31, 6, 1806518.

37. Byeon, D., Sobota, R., Delime-Codrin, K., Choi, S., Hirata, K., Adachi, M., ve Takeuchi, T., 2019. Discovery of Colossal Seebeck Effect in Metallic Cu₂Se, *Nature Communications*, 10, 1, 72.
38. Liu, H., Yuan, X., Lu, P., Shi, X., Xu, F., He, Y. ve Uher, C., 2013. Ultrahigh Thermoelectric Performance by Electron and Phonon Critical Scattering in Cu₂Se_{1-x}I_x, *Advanced Materials*, 25, 6607-6612.
39. Sedat, B., Chi, H., Salvador, J.R. ve Uher, C., 2013. Thermoelectric Properties of Ag-Doped Cu₂Se and Cu₂Te, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 12478-12484.
40. Zhuo, K., Wang, J., Gao, J., Landman, U. ve Chou, M.Y. (2020) Liquidlike Cu Atom Diffusion in Weakly Ionic Compounds Cu₂S and Cu₂Se, *Physical Review B*, 102, 6, 064201.
41. Okamoto, K., 1971. Thermoelectric Power and Phase Transition of Cu₂Se., *Japanese Journal of Applied Physics*, 10, 508.
42. Lu, P., Qiu, W., Wei, Y., Zhu, C., Shi, X., Chen, L. ve Xu, F., 2020. The Order-Disorder Transition in Cu₂Se and Medium-Range Ordering in The High-Temperature Phase, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science Crystal Engineering and Materials*, 76, 2, 201-207.
43. Eikeland, E., Blichfeld, A. B., Borup, K. A., Zhao, K., Overgaard, J., Shi, X. ve Iversen, B. B., 2017. Crystal structure across the β to α phase transition in thermoelectric Cu_{2-x}Se, *The International Union of Crystallography Journal (IUCrJ)*, 4, 4, 476-485.
44. Boyce, J.B. ve Huberman, B.A., 1979. Superionic Conductors: Transitions, Structures, Dynamics, *Physics Reports*, 51, 4, 189-265.
45. Bhardwaj, R., Bhattacharya, A., Tyagi, K., Gahtori, B., Chauhan, N. S., Vishwakarma, A. ve Dhar, A., 2019. Enhancement in thermoelectric performance of single step synthesized Mg doped Cu₂Se: An experimental and theoretical study, *Intermetallics*, 112, 106541.
46. Bai, H., Su, X., Yang, D., Zhang, Q., Tan, G., Uher, C. ve Wu, J., 2021. An instant change of elastic lattice strain during Cu₂Se phase transition: Origin of abnormal thermoelectric properties, *Advanced Functional Materials*, 31, 20, 2100431.
47. Danilkin, S.A., Skomorokhov, A.N., Hoser, A., Fuess, H., Rajevac, V. ve Bickulova, N.N., 2003. Crystal Structure and Lattice Dynamics of Superionic Copper Selenide Cu_{2- δ} Se, *Journal of Alloys and Compounds*, 361, 57-61.
48. Okimura, H., Matsumae, T. ve Makabe, R., 1980. Electrical Properties of Cu_{2-x}Se Thin Films and Their Application for Solar Cells, *Thin Solid Films*, 71, 53-59.

49. Kuklin, M. S. ve Karttunen, A. J., 2018. Crystal structure prediction of magnetic transition-metal oxides by using evolutionary algorithm and hybrid DFT methods, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122, 43, 24949-24957.
50. Ibáñez-Insa, J., 2022. Crystal Structure Prediction and Lattice Dynamical Calculations for the Rare Platinum-Group Mineral Zaccariniite (RhNiAs), *Minerals*, 12, 1, 98.
51. Matyszcak, G., ve Zborecki, K., 2021. Application of artificial neural network and global optimization techniques for high throughput modeling of the crystal structure of stannites and kesterites, *Journal of Computational Chemistry*, 42, 11, 740-745.
52. Oganov, A. R. ve Glass, C. W., 2006. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications, *The Journal of chemical physics*, 124, 24.
53. Lyakhov, A. O., Oganov, A. R., Stokes, H. T. ve Zhu, Q., 2013. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX, *Computer Physics Communications*, 184, 4, 1172-1182.
54. Oganov, A. R., Lyakhov, A. O. ve Valle, M., 2011. How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works - and Why, *Accounts of chemical research*, 44, 3, 227-237.
55. Born, M., ve Oppenheimer, R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln, *Annalen der Physik.*, 84, 457-484.
56. Hartree, D.R., 1928. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field: parts I. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24, 1, 89-110.
57. Fock, V., 1930. Näherungsmethode zur Lösung des quanten-mechanischen Mehrkörperprobleme. *Zeitschrift für Physik*, 61, 126-148.
58. Labanowski, J. K., 1996. Simplified and biased introduction to density functional approaches in chemistry, Ohio Supercomputer Center, Columbus, Ohio, USA.
59. Hohenberg, P. ve Kohn, W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas, *Physical review*, 136, B864-B871.
60. Kohn, W. ve Sham, L. J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, 140, 4A, 1133-1138.
61. Perdew, J. P., ve Schmidt, K., 2001. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy, *AIP Conference Proceedings*, 577, 1, 1-20.

62. Perdew, J. P., Ruzsinsky, A., Tao, J., Staroverov, V. N., ve Scuseria, G. E. ve Csonka, G. I., 2005. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits, *The Journal of Chemical Physics*, 123, 6, 062201-9.
63. Parr, R. G., 1989. Density functional theory of atoms and molecules. In *Horizons of Quantum Chemistry: Proceedings of the Third International Congress of Quantum Chemistry Held at Kyoto, Japan, 1979*, 5-15.
64. Ceperley, D.M. ve Alder, B.J., 1980. Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Physical Review Letters* 45, 7, 566-569.
65. Perdew, J.P. ve Wang, Y., 1992. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Physical review B*, 45, 23, 13244-13249.
66. Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J. ve Fiolhais, C., 1993. Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Physical Review B*, 48,7, 4978.
67. Perdew, J. P, ve Burke, K., Ernzerhof, M., 1996. Generalized Gradient Approximation, *Physical Review Letters*, 77, 18, 3865-3868.
68. Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., Zhou, X ve Burke, K., 2008. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces, *Physical Review letters*, 100, 13, 136406.
69. Hammer, B., Hansen, L.B. ve Norskov, J. K., 1999. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals, *Physical Review B*, 59, 11, 7413-7421.
70. Armiento, R. ve Mattson, A. E., (2005). Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory, *Physical Review B*, 72, 085108.
71. Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A. ve Joannopoulos, A. J. 1992. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Reviews of modern physics*, 64, 4, 1045.
72. Ashcroft, N.W. ve Mermin, N.D., 1976. *Solid State Physics*; Thomson Learning, inc. Stamford, CT, 8, 134.
73. Francis, G.P. ve Payne, M.C., 1990. Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2, 19, 4395-4404.

74. Hamann, D.R., Schlüter, M. ve Chiang, C., 1979. Norm-Conserving Pseudopotentials, *Physical Review Letters*, 43, 20, 1494–1497.
75. Vanderbilt, D., 1990. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Physical Review B*, 41, 11, 7892–7895.
76. Blöchl, P.E., 1994. Projector augmented-wave method, *Physical Review B*, 50, 24, 17953-17979.
77. Pannetier, J., Bassas-Alsina, J., Rodriguez-Carvajal, J. ve Caignaert, V., 1990. Prediction of crystal structures from crystal chemistry rules by simulated annealing, *Nature*, 346, 6282, 343-345.
78. Schön, J. C., ve Jansen, M., 1996. First step towards planning of syntheses in solid-state chemistry: determination of promising structure candidates by global optimization, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 35, 12, 1286-1304.
79. Martoňák, R., Laio, A. Ve Parrinello, M., 2003. Predicting crystal structures: the Parrinello-Rahman method revisited, *Physical review letters*, 90, 7, 075503.
80. Woodley, S., Battle, P., Gale, J. ve Catlow, C. A., 1999. The prediction of inorganic crystal structures using a genetic algorithm and energy minimisation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1,10, 2535-2542.
81. Glass, C. W., Oganov, A. R. ve Hansen, N., 2006. USPEX—Evolutionary crystal structure prediction. *Computer physics communications*, 175, 11-12, 713-720.
82. Spall, J. C., 2005. Introduction to stochastic search and optimization: Estimation, simulation, and control. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, ABD.
83. Pickard, C. J. Ve Needs, R. J., 2011. Ab initio random structure searching, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23, 5, 053201.
84. Wang, Y., Lv, J., Zhu, L. ve Ma, Y., 2012. CALYPSO: A method for crystal structure prediction. *Computer Physics Communications*, 183, 10, 2063-2070.
85. Avery, P., Falls, Z. ve Zurek, E., 2017. XtalOpt Version r10: An open-source evolutionary algorithm for crystal structure prediction, *Computer Physics Communications*, 217, 210-211.
86. Bush, T. S., Catlow, C. R. A. ve Battle, P. D., 1995. Evolutionary programming techniques for predicting inorganic crystal structures, *Journal of Materials Chemistry*, 5, 8, 1269-1272.
87. Kennedy, J. ve Eberhart, R., 1995. Particle swarm optimization. *International Conference on Neural Networks (ICNN'95)*, Perth, Australia, 4, 1942–1948.

88. Wang, Y., Lv, J., Zhu, L. ve Ma, Y., 2010. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 82, 9, 094116.
89. Kresse, G. ve 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.
90. Kresse, G. ve Furthmüller, J., 1996. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical review B*, 54,16, 11169.
91. Kresse, G. ve Joubert, D., 1999. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical review B*, 59, 3, 1758.
92. Togo, A. ve Tanaka, I., 2015. First principles phonon calculations in materials science, *Scripta Materialia*, 108, 1-5.
93. Togo, A., Oba, F. ve Tanaka, I., 2008. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 78, 13, 134106.
94. Kresse, G., Furthmüller, J. ve Hafner, J., 1995. Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite, *Europhysics Letters*, 32, 9, 729.
95. Parlinski, K., Li, Z., Q., ve Kawazoe, Y., 1997. First-Principles Determination of the Soft Mode in Cubic ZrO₂, *Physical Review Letters*, 78, 4063-4066.
96. Baroni, S., De Gironcoli, S., Dal Corso, A. ve Giannozzi, P., 2001. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Reviews of modern Physics*, 73, 2, 515.
97. Xavier, G., ve Chengyol, L., 1997. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensor and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Physical Review B*, 55, 10355-10368.
98. Eriksson, F., Fransson, E. ve Erhart, P., 2019. The Hiphive Package for the extraction of high-order force constants by machine learning, *Advanced Theory and Simulations*, 2, 5, 1800184.
99. Fan, T. ve Oganov, A. R., 2020. AICON: A program for calculating thermal conductivity quickly and accurately, *Computer Physics Communications*, 251, 107074.

100. Fan, T. ve Oganov, A. R., 2021. AICON2: A program for calculating transport properties quickly and accurately, *Computer Physics Communications*, 266, 108027.
101. Morelli, D., Heremans, J., ve Slack, G., 2002. Estimation of the isotope effect on the lattice thermal conductivity of group iv and group iii-v semiconductors, *Physical Review B*, 66, 195304-9.
102. Monkhorst, H. J. ve Pack, J.D.,1976. Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical review B*, 13, 5188.
103. Pack, J. D. ve Monkhorst, H. J., 1977. Special points for Brillouin-zone integrations - a reply, *Physical Review B*, 16, 4, 1748.
104. URL-2 <<https://www.atomic-scale-physics.de/lattice/>>, Erişim Tarihi: 13.05.2025.
105. Janosi, A., 1964. La structure du sulfure cuivreux quadratique, *Acta Crystallographica*, 17, 3, 311-312.
106. Jiea, Y., Zhanga,S. R., Houb, H. J. ve Xiec, L. H., 2023. Theoretical study on structural, electronic structure, elastic and optical properties of α -Cu₂S, *Chalcogenide Letters*, 20, 12, 903-913.
107. Chakrabarti, D. J. ve Laughlin, D. E., 1983. The Cu-S (copper-sulfur) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 4, 3, 254-271.
108. Djurle, S. ve An, X., 1958. An X-ray study on the system Cu–S, *Acta Chemica Scandinavica*, 12, 7, 1415–1426.
109. Buerger, M. J. ve Wuensch, B. J., 1963. Distribution of atoms in high chalcocite Cu₂S, *Science*, 141, 3577, 276-277.
110. Cava, R. J., Reidinger, F. ve Wuensch, B. J., 1981. Mobile ion distribution and anharmonic thermal motion in fast ion conducting Cu₂S *Solid State Ionics*, 5, 501-504.
111. Zhao, E. ve Wu, Z., 2008. Electronic and mechanical properties of 5d transition metal mononitrides via first-principles, *Journal of Solid State Chemistry*, 181, 2814–2827.
112. Feng, J., Xiao, B., Chen, J.C. ve Zhou, C.T., 2009. Theoretical study on the stability and electronic property of Ag₂SnO₃, *Solid State Sciences*,11, 259-264.
113. Page, Y. L., ve Saxe, P., 2001. Symmetry-general least-squares extraction of elastic coefficients from ab initio total energy calculations, *Physical Review B*, 63, 17, 174103-14.

114. Le Page, Y. ve Saxe, P., 2002. Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress, *Physical Review B*, 65, 104104.
115. Nielsen, O. H. ve Martin, R.C., 1983. First-Principles Calculation of Stress, *Physical Review Letters*, 50, 697-700.
116. Born, M., 1940. On the stability of crystal lattices. I, In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 36, 2, 160-172.
117. Korkmaz, M. A., Deligoz, E. ve Ozisik, H., 2021. Strong elastic anisotropy of low-dimensional ternary compounds: InXTe_3 (X= Si, Ge). *Journal of Electronic Materials*, 50, 5, 2779-2788.
118. Ozisik, H., Deligoz, E., Colakoglu, K. Ciftci, Y. O., 2011. Structural, elastic, and lattice dynamical properties of YB_2 compound. *Computational Materials Science*, 50, 3, 1057-1063.
119. Ozisik, H., Deligoz, E., Colakoglu, K. ve Ozisik, H. B., 2014. Density functional study of the mechanical and phonon properties of Al_{12}X (X= Mo, Tc, Ru, W, Re, and Os) compounds. *Intermetallics*, 50, 1-7.
120. Voigt, W., 1928. *Lehrbuch der Kristallphysik: Mit Ausschluss der Kristalloptik*, B.G. Teubner, Leipzig, Germany.
121. Reuss, A., 1929. Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals, *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik (ZAMM)*, 9, 1, 49–58.
122. Hill, R., 1952. The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *Proceedings of the Physical Society, Section A*, 65, 5, 349-354.
123. Pugh, S. F., 1954. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45, 367, 823-843.
124. Lewandowski, J. J., Wang, W. H. ve Greer, A. L., 2005. Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses, *Philosophical Magazine Letters*, 85, 2, 77-87.
125. Ranganathan, S. I. Ve Ostoja-Starzewski, M., 2008. Universal elastic anisotropy index, *Physical review letters*, 101, 5, 055504.
126. Johnston, I., Keeler, G., Rollins, R. ve Spicklemire, S., 1996. *Solid State Physics Simulations*, The Consortium for Upper-Level Physics Software, John Wiley & Sons, New York, USA.

127. Anderson, O. L., 1963. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24, 7, 909-917.
128. Schreiber, E., Anderson, O. L. ve Soga, N., 1973. *Elastic Constants and Their Measurements*. McGraw-Hill, New York, USA.
129. Gaillac, R., Pullumbi, P. ve Coudert, F. X., 2016. ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28, 27, 275201.
130. Cahill, D. G., Watson, S. K. ve Pohl, R. O., 1992. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals, *Physical Review B*, 46,10, 6131.
131. Clarke, D. R., 2003. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, 163, 67-74.
132. Clarke, D. R. ve Levi, C. G., 2003. Materials design for the next generation thermal barrier coatings. *Annual review of materials research*, 33, 1, 383-417.
133. Long, J., Shu, C., Yang, L. ve Yang, M., 2015. Predicting crystal structures and physical properties of novel superhard p-BN under pressure via first-principles investigation, *Journal of Alloys and Compounds*, 644, 638-644.
134. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., ve Krieg, H., 2010. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion corrected (DFT-D) for the 94 elements H-pu, *The Journal of chemical physics*, 132, 15, 154104-19.
135. Sürücü, G., 2014. $W_{1-x}Tc_xB_2$ ($x = 0.1 \sim 0.9$), Pd_3X ($X = Ti, Zr, Hf$) Alaşımlarının ve $Ti_{n+1}GaN_n$ ($n=1,2,3$) Bileşiklerinin Ab initi Yöntemlerle İncelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
136. Bolen, E., Deligoz, E. ve Ozisik, H., 2021. Origin of low thermal conductivity in monolayer PbI_2 . *Solid State Communications*, 327, 114223.
137. Heyd, J., ve Scuseria, G. E., 2003. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential, *The Journal of chemical physics*, 118,18, 8207-8215.
138. Paier, J., Marsman, M., Hummer, K., ve Kresse, G., 2006. Screened hybrid density functionals applied to solids, *The Journal Chemical Physics*, 124, 154709-1.
139. Krukao, V., Vydrov, A., Izmaylov A. F. ve Scuseria, G. E., 2006. Influence of the Exchange Screening Parameter on the Performance of Screened Hybrid Functionals, *The Journal Chemical Physics*, 125, 224106-5.

140. Chi, H., Kim, H., Thomas, J. C., Shi, G., Sun, K., Abeykoon, M. ve Uher, C., 2014. Low-temperature structural and transport anomalies in Cu_2Se , *Physical Review B*, 89, 19, 195209.
141. Gulay, L., Daszkiewicz, M., Strok, O. ve Pietraszko, A., 2011. Crystal structure of Cu_2Se . *Chemistry of metals and alloys*, 4, 3-4, 200-205.
142. Choi, J. H. ve Han, Y. K., 2015. Structural, electronic, and optical properties of bulk Cu_2Se , *Current Applied Physics*, 15, 11, 1417-1420.
143. Nguyen, M. C., Choi, J. H., Zhao, X., Wang, C. Z., Zhang, Z. ve Ho, K. M., 2013, New layered structures of cuprous chalcogenides as thin film solar cell materials: Cu_2Te and Cu_2Se , *Physical Review Letters*, 111, 16, 165502.
144. Rålander, M., Bergqvist, L. ve Delin, A., 2013. Density functional theory study of the electronic structure of fluorite Cu_2Se , *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25, 12, 125503.
145. Heyding, R. D., 1966. The copper/selenium system, *Canadian Journal of Chemistry*, 44, 10, 1233-1236.
146. Namsani, S., Gahtori, B., Auluck, S. ve Singh, J. K., 2017. An interaction potential to study the thermal structure evolution of a thermoelectric material: $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$, *Journal of computational chemistry*, 38, 25, 2161-2170.
147. Yu, B., Liu, W., Chen, S., Wang, H., Wang, H., Chen, G. ve Ren, Z., 2012. Thermoelectric properties of copper selenide with ordered selenium layer and disordered copper layer, *Nano energy*, 1, 3, 472-478.
148. Li, M., Cortie, D. L., Liu, J., Yu, D., Islam, S. M. K. N., Zhao, L. ve Wang, X., 2018. Ultra-high thermoelectric performance in graphene incorporated Cu_2Se : Role of mismatching phonon modes, *Nano Energy*, 53, 993–1002.
149. Ramoshaba, M. ve Mosuang, T., 2023. Correlations of the Electronic, Elastic and Thermo-Electric Properties of Alpha Copper Sulphide and Selenide, *Computation*, 11, 11, 233.
150. He, Y., Day, T., Zhang, T., Liu, H., Shi, X., Chen, L. ve Snyder, G. J., 2014. High thermoelectric performance in non-toxic earth-abundant copper sulfide, *Advanced Materials*, 26, 2, 3974-3978.

EKLER

EK A. Hesaplanan Diğer Elastik Sabitleri

Hesaplanan diğer elastik sabitleri Çizelge A.4.1 'de verildi.



Çizelge A.4.1. Hesaplanan diğer elastik sabitleri (C_{ij} , GPa).

Yapı	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	C_{16}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}	C_{33}	C_{34}	C_{35}	C_{36}	C_{44}	C_{45}	C_{46}	C_{55}	C_{56}	C_{66}	Kaynak
Z4-657	98.3	36.3	57.4		0.2		46.2	23.1		0.1		88.7		0.1		46.7			21.7		23.3	
Z4-364	75.1	12.3	3.8				75.0	3.8				7.8				4.0			45.2		3.9	
Z8-1468	73.2	12.1	4.4		-5.5		74.1	4.0		0.9		7.4		-0.5		4.0		3.7	4.1		44.2	
Z4-754	37.0	12.0	17.1									86.0				1.6					4.0	
Z4-720	38.0	13.0	17.9			0.0						86.3				1.6					4.0	
Z8-400	69.2	11.7	3.2									6.1				2.1					38.5	
Z8-188	81.9	29.9	46.4		13.0		37.6	26.6		3.4		91.9		17.2		21.6		0.6	29.0		18.1	
Z4-899	109.2	50.2	53.5				81.1	38.7				82.3				20.1			32.8		14.8	
C43	77.0	43.4	16.9		-6.8		56.3	11.5		5.0		28.1		-5.3		-73.9		18.7	15.4		39.4	
Z2-30	97.1	30.2	69.4	5.4	0.1	0.0	81.1	21.9	2.0	0.0	0.0	75.1	3.5	0.1	-0.0	19.9	0.0	0.0	54.1	10.7	30.1	
Z4-1783	94.8	37.3	16.0		-2.7		74.8	12.7		-4.7		6.2		-9.5		27.7		-12.6		18.5	18.6	
Z3-193	87.8	40.7	65.0		0.2		133.0	76.6		-2.1		118.1		-2.7		25.3		-0.0	19.0		5.0	
Z3-71	121.1	74.5	50.8	0.1	0.0	-0.0	107.1	65.1	0.1	0.0	-0.0	130.8	0.1	0.0	-0.0	32.9	0.0	0.0	25.7	25.7	34.8	
Z8-228	87.1	-7.9	2.5		1.3		128.7	2.0		-1.2		6.7		-0.3		10.1		0.2	0.0		1.2	
C25	102.9	31.5	84.0				97.0	52.6				163.4				4.4			26.4		16.0	
C3	67.7	64.0														3.9						
Z1-4	148.0	52.5	80.8	-0.2	0.1	-0.0	59.8	68.2	-0.3	0.1	-0.0	142.7	-0.3	0.1	-0.1	34.1	0.0	0.0	27.1	0.1	17.2	
Z3-115	29.5	3.6	19.7	4.4	4.2							77.8				8.2					13.0	
Z8-59	122.4	91.1	86.1				114.7					119.0				39.5			21.8		36.7	
C34	122.1	85.4	85.8		10.3		128.1	70.9		3.7		138.2		-2.9		15.6		5.4	27.5		29.4	
Z3-46	116.1	89.3											31.5									
C19	134.6	84.8	77.3									139.1				24.8					19.8	

Çizelge A.4.1 (devam). Hesaplanan diğer elastik sabitleri (C_{ij} , GPa).

Yapı	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	C_{16}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}	C_{33}	C_{34}	C_{35}	C_{36}	C_{44}	C_{45}	C_{46}	C_{55}	C_{56}	C_{66}	Kaynak
C1	114.6	87.6														31.3						
	99.7	84.4														24.6						[106]
C5	126.7	30.9	52.7					113.6								-0.5					-0.6	
C18	134.2	86.7	74.0				114.5	93.0				137.5				31.3			13.1		30.3	
C35	133.0	89.1	71.9				115.2	89.3				133.3				31.2			14.0		31.8	
C46	12.1	-57.0	-63.6				16.0	-68.9				-24.3				-11.8			-74.8		-1.7	
C9	31.2	30.4														-0.7						
C10	31.1	31.0	30.7									29.3				0.1					0.0	
C8	41.9	40.9	32.5									27.8				-2.9					0.5	
C54	31.5	100.3	31.5				235.3	78.8				63.2				32.7			-9.7		29.6	
C38	126.6	63.7	94.4									176.0				17.8					-1.7	
C22	119.3	100.3	70.8									84.7				5.6					9.5	
C44	65.3	41.7	59.9				85.0	60.7				97.6				-15.4			0.6		16.7	
C4	77.6	83.4	69.6									140.8				-6.0					62.9	
C7	97.7	60.6	70.4									251.0				-9.0					18.5	
Ce	104.5	45.1	59.5				115.0	65.1				130.4				-23.2			-24.3		15.6	
C22r	119.6	99.2	81.0									117.7				-36.9					10.2	
C49	137.9	63.0	82.4				115.2	88.0				147.8				28.9			0.6		9.1	
C42	130.0	60.6	51.0				131.0	51.5				179.3				9.4			9.4		39.6	
C16	132.8	63.2	53.0									180.7				9.3					39.6	
C33	160.0	58.5	39.5									46.9				50.7					-17.0	

Çizelge A.4.1 (devam). Hesaplanan diğer elastik sabitleri (C_{ij} , GPa).

Yapı	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	C_{16}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}	C_{33}	C_{34}	C_{35}	C_{36}	C_{44}	C_{45}	C_{46}	C_{55}	C_{56}	C_{66}	Kaynak
C_h	141.7	123.5	0.4									6.4				-5.3					9.1	
C_{11_b}	131.5	52.4	77.3									263.7				-7.6					5.7	
C_6	109.1	66.1	59.1									87.7				-5.8					21.5	
C_{40}	144.7	145.2	81.9									55.3				1.1					-0.2	
C_{36}	57.5	48.2	22.3									58.7				-9.4					4.7	
C_{14}	63.1	39.4	30.2									77.5				26.5					11.9	
C_a	113.2	94.3	83.4									112.9				-46.2					9.4	
C_{15_b}	92.3	108.3														-44.2						
C_{15}	92.4	108.4														-44.3						
C_{32}	87.4	152.9	69.7									87.6				-25.9					-32.7	

EK B. Titreşim Modları ve Frekans Değerleri**Çizelge B.4.1.** Cu₂S bileşiğinin Z2-13 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.

Mod	Frekans (THz)	Mod	Frekans (THz)
E	-0.013	A2	5.525
A2	-0.012	B1	6.330
E	2.120	E	8.340
B1	2.238	A1	8.953
A1	2.712	E	10.460
E	4.793	A2	11.236
B2	5.311		
Γ acoustic = A2 + E			
Γ optic = 2A1 (R)+ 2A2 (IR) + 2B1 (R) + B2 (R)+ 4E (IR, R)			

Çizelge B.4.2. Cu₂S bileşiğinin Z4-178 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.

Mod	Frekans (THz)	Mod	Frekans (THz)
Eu	-0.015	B2g	5.306
A2u	-0.003	A2u	5.531
Eg	0.708	A2g	5.568
A2g	0.874	B1u	6.349
Eu	2.220	B1g	6.358
B1u	2.331	Eu	8.194
B1g	2.389	Eg	8.336
Eg	2.405	A1g	8.955
A1u	2.682	A1u	9.050
A1g	2.694	Eu	10.464
Eu	4.799	Eg	10.542
Eg	4.816	A2u	11.253
B2u	5.295	A2g	11.446

Çizelge B.4.3 (devam). Cu₂S bileşiğinin Z4-178 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.

Γ acoustic = A2u + Eu
Γ optic = 2A1g (R) + 2A1u + 3A2g + 2A2u (IR) + 2B1g (R) + 2B1u + B2g (R) + B2u + 4Eu (IR) + 5Eg(R)

Çizelge B.4.4. Cu₂S bileşiğinin Z4-537 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.

Mod	Frekans (THz)	Mod	Frekans (THz)
B1u	-0.008	B3u	3.056
B3u	-0.006	B1u	3.603
B2u	-0.006	B2u	5.604
B1u	1.821	B1g	6.740
B1g	1.944	B3u	6.990
B3g	2.299	Ag	8.867
Au	2.549	B3g	9.910
Ag	2.705	B2u	10.515
B2u	2.977	B1u	11.658
Γ acoustic = B1u + B2u + B3u			
Γ optic = 2Ag (R)+ Au + 2B1g (R)+ 3B1u (IR) + 3B2u (IR)+ 2B3g (R) + 2B3u (IR)			

Çizelge B.4.5. Cu₂S bileşiğinin Z4-1220 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.

Frekans (THz)	Mod	Frekans (THz)	Mod
0.000	B2u	3.229	B2g
0.000	B1u	3.607	B1u
0.000	B3u	3.929	B1g
1.242	Ag	4.240	B3u
1.336	B2g	5.612	B2u
1.809	B1u	5.850	B1g
1.955	B1g	6.730	B1g
2.007	B2g	6.985	B3u

Çizelge B.4.6 (devam). Cu₂S bileşiğinin Z4-1220 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.

Frekans (THz)	Mod	Frekans (THz)	Mod
2.310	B3g	7.576	B2u
2.356	B2u	7.807	Ag
2.394	Au	8.865	Ag
2.567	Au	9.320	Au
2.580	B1g	9.912	B3g
2.651	B3g	10.452	B3u
2.742	Ag	10.517	B2u
2.986	B2u	11.614	B2g
3.069	B3u	11.659	B1u
3.093	Ag	11.750	B1g
$\Gamma_{\text{acoustic}} = B1u + B2u + B3u$ $\Gamma_{\text{optic}} = 5Ag (R) + 3Au + 6B1g (R) + 3B1u (IR) + 4B2g (R) + 5B2u (IR) + 3B3g (R) + 4B3u (IR)$			

Çizelge B.4.7. Cu₂S bileşiğinin Z2-150 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.

Frekans (THz)	Mod	Frekans (THz)	Mod
-0.010	A	4.127	B
-0.008	B	4.893	B
-0.005	B	5.631	A
1.535	A	7.594	A
2.145	A	8.481	B
2.214	B	9.745	B
2.391	A	10.013	A
3.019	B	10.317	A
3.742	A	11.473	B
$\Gamma_{\text{acoustic}} = A + 2B$ $\Gamma_{\text{optic}} = 8A (IR, R) + 7B (IR, R)$			

Çizelge B.4.8. Cu₂S bileşiğinin Z4-255 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.

Frekans (THz)	Mod	Frekans (THz)	Mod
-0.010	E	3.890	A2
-0.004	B2	4.055	A2
1.249	A1	4.735	E
1.798	E	5.002	B2
1.840	B1	5.391	B2
1.931	B2	7.123	E
2.043	E	7.656	A1
2.162	A1	7.924	E
2.288	B1	8.258	A1
2.451	A2	8.444	B2
2.530	B1	9.019	B1
2.625	E	9.460	E
3.311	A1	9.484	A2
3.351	E		
Γ acoustic = B ₂ + E			
Γ optic = 5A ₁ (R) + 4A ₂ + 4B ₁ (R) + 4B ₂ (IR, R) + 8E(IR, R)			

Çizelge B.4.9. Cu₂S bileşiğinin Z4-854 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.

Frekans (THz)	Mod	Frekans (THz)	Mod
-0.004	Eu	3.905	B2u
-0.003	A2u	4.039	A2g
1.207	A1g	4.727	Eu
1.811	Eg	4.998	B2g
1.841	B1g	5.401	A2u
1.936	B2g	7.128	Eg
2.045	Eu	7.646	A1g
2.185	B1u	7.914	Eu

Çizelge B.4.10 (devam). Cu₂S bileşiğinin Z4-854 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.

Frekans (THz)	Mod	Frekans (THz)	Mod
2.271	B1g	8.262	B1u
2.462	A2g	8.433	B2g
2.530	A1u	9.027	B1g
2.625	Eu	9.465	Eu
3.322	A1g	9.490	A2g
3.360	Eg		
Γ acoustic = A2u + Eu Γ optic = 3A1g (R)+ A1u + 3A2g + A2u (IR) + 3B1g (R)+ 2B1u + 3B2g (R)+ B2u + 5Eu (IR) + 3Eg (R)			

Çizelge B.4.11. Cu₂S bileşiğinin C21 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.

Frekans (THz)	Mod	Frekans (THz)	Mod
-0.010	B2u	4.016	Au
-0.007	B1u	4.108	B3g
-0.005	B3u	4.370	B2g
1.094	Ag	4.438	B1g
1.242	B2g	4.496	B1u
1.370	B1g	4.779	Au
1.444	Ag	4.988	B3g
1.673	B3u	5.099	B3u
1.683	Au	5.144	B2g
1.718	Au	5.242	B2u
1.729	B3g	5.848	B1u
1.777	B1u	6.321	B1g
1.801	B3u	7.271	B1g
1.813	B3g	7.756	B2u
1.882	B2g	8.096	B3g

Çizelge B.4.12 (devam). Cu₂S bileşiğinin C21 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.

Frekans (THz)	Mod	Frekans (THz)	Mod
1.886	B2u	8.376	B2g
1.892	Au	8.461	B3u
1.897	Ag	8.494	B1u
1.956	B1g	8.706	Au
2.066	B2g	8.925	B1u
2.096	B1u	9.056	Ag
2.289	Au	9.203	B1g
2.334	B3g	9.349	B2u
2.345	Ag	9.668	B3u
2.574	B1g	9.701	B2g
2.802	B2u	9.952	Ag
3.085	B2u	10.119	Au
3.274	B2g	10.276	B3g
3.332	Ag	10.395	Au
3.439	B3g	10.466	B3g
3.461	B1g	10.633	Ag
3.472	B3u	10.978	B3u
3.492	B1u	11.773	B1u
3.740	B2u	11.840	B2g
3.862	B3u	12.131	B2u
3.948	Ag	12.322	B1g
Γ acoustic = B1u + B2u + B3u Γ optic = 9Ag (R) + 9Au + 9B1g (R) + 8B1u (IR) + 9B2g (R) + 8B2u (IR) + 9B3g (R) + 8B3u (IR)			

Çizelge B.4.13. Cu₂S bileşiğinin SPG-33 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.

Frekans (THz)	Mod	Frekans (THz)	Mod
-0.055	B1	4.335	A1
-0.023	A1	4.346	B1
-0.013	B2	4.460	A2
0.891	A2	4.592	A1
1.571	B1	4.748	B1
1.713	B2	5.097	B2
1.763	A1	6.640	A1
2.215	A2	7.076	B2
2.687	A2	7.488	A2
2.692	A1	7.649	B1
2.871	B1	9.014	B2
2.936	B2	9.246	B1
3.190	B2	9.265	A1
3.215	A1	9.675	A1
3.242	B2	9.768	A2
3.287	B1	10.088	A2
3.578	A2	10.578	B1
3.910	A2	10.852	B2
Γ acoustic = A1 + B1 + B2			
Γ optic = 8A1(IR, R) + 9A2 (R) + 8B (IR, R) + 8B2 (IR, R)			

Çizelge B.4.14. Cu₂S bileşiğinin C37 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.

Frekans (THz)	Mod	Frekans (THz)	Mod
-0.320	B3u	3.191	B3u
-0.051	B1u	3.308	Ag
-0.020	B2u	4.026	B2g

Çizelge B.4.15 (devam). Cu₂S bileşiğinin C37 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.

Frekans (THz)	Mod	Frekans (THz)	Mod
0.911	Au	4.489	B3u
1.259	B1g	4.801	B1u
1.403	B3g	5.098	B2g
1.616	B3u	7.517	B1u
1.782	Au	8.027	Ag
1.891	Ag	8.344	B2u
2.103	B2u	8.389	B3g
2.157	B2g	8.954	B1u
2.242	B1u	9.000	Au
2.312	Ag	9.138	B2g
2.339	B1g	9.233	B1g
2.399	B1u	9.247	B3u
2.505	B3g	9.574	Ag
2.592	B2g	10.218	B2g
3.186	Ag	10.232	B3u
Γ acoustic = B1u + B2u + B3u Γ optic = 6Ag (R)+ 3Au + 3B1g (R) + 5B1u (IR) + 6B2g (R) + 2B2u (IR) + 3B3g (R)+ 5B3u (IR)			

Çizelge B.4.16. Cu₂S bileşiğinin Keatite fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.

Frekans (THz)	Mod	Frekans (THz)	Mod
-0.021	E	3.881	B1
-0.006	A2	4.157	B2
1.530	B1	4.163	E
1.773	A1	4.549	B2
2.089	A2	5.429	A2
2.662	B2	6.749	E

Çizelge B.4.17 (devam). Cu₂S bileşiğinin Keatite fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.

Frekans (THz)	Mod	Frekans (THz)	Mod
2.669	E	7.732	B1
2.863	B1	8.318	B1
3.008	E	8.372	E
3.140	A2	8.571	B2
3.505	E	8.949	A1
3.603	A1	9.093	E
3.634	E	9.194	A2
3.837	A1		
Γ acoustic = A2 + E			
Γ optic = 4A1 (R) + 4A2 (IR) + 5B1(R) + 4B2 (R)+ 8E (IR, R)			

Çizelge B.4.18. Cu₂S bileşiğinin C24 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.

Frekans (THz)	Mod	Frekans (THz)	Mod
0	A1	3.605	B2
0	B1	4.080	A1
0	B2	5.156	B2
0.627	A2	5.286	B1
1.478	B2	6.611	A2
1.916	A1	7.912	A1
2.819	A1	8.260	B2
2.988	B1	9.306	A1
3.168	A2	9.535	B2
Γ acoustic = A1 + B1 + B2			
Γ optic = 5A1(IR, R) + 3A2 (R)+ 2B1(IR, R) + 5B2 (IR, R)			

Çizelge B.4.19. Cu₂S bileşiğinin Z4-44 fazının Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.

Frekans (THz)	Mod	Frekans (THz)	Mod
-0.026	Eu	3.875	Eg
0.001	A2u	3.982	Eu
1.431	Eg	4.929	B2u
2.326	Eu	5.905	A1g
2.828	Eu	6.418	A2u
3.502	B1g	6.816	B2u
Γ acoustic = A2u + Eu Γ optic = A1g (R) + A2u (IR) + B1g (R) + 2B2u + 3Eu (IR) + 2Eg(R)			

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Mehtap AKGÜN

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : Gazi Üniversitesi, 2007- 2011

Yüksek Lisans : Gazi Üniversitesi, 2011- 2014

Doktora : Aksaray Üniversitesi, 2017- 2025

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLERİ

Mesleki Deneyim

1. Millî Eğitim Bakanlığı, Fizik Öğretmeni, 2016-2023
2. Aksaray Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Optisyenlik Programı / Öğretim Görevlisi, 2023-

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

Ulusal Hakemli Dergilerde Yayınlanan Makaleler

1. Akgün, M. ve Özışık, H., 2025. Recent Advances in the Study of Bulk Crystals: Copper Chalcogenides, Aksaray University Journal of Science and Engineering, 9, 1, 10-22.

Kongrelerde Sunulan Makaleler

1. Akgun, M., Ozisik, H., Ozisik, H.B. ve Deligoz, E., 2021. Structural Stability Analysis for Cu₂S Solid Crystal, 3rd International Hydrogen Energy Conference and Exhibitions, Gazi University, Ankara.

PROJELER

1. Proje yürütücüsü: Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK, Araştırmacı: Mehtap AKGÜN, 2023. Bazı İkili Bileşiklerin Kristal Yapı Tahmini Yöntemi ile Analizi, Aksaray Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi, Proje No: 2020/040 (Tamamlandı).

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

Kongrelerde Sunulan Makaleler

1. Altay M., Özışık H., Özışık H. ve Deligöz E., 2018. $Tb_3Si_5N_9O$ Bileşiğinin Mekanik ve Elektronik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi, Yoğun Madde Fiziği – İzmir Toplantısı, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir.
2. Özdemir S., Özışık H., Özışık H., Altay M. ve Deligöz E., 2018. $CaGe_3$ Bileşiğinin Mekanik ve Elektronik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi, Yoğun Madde Fiziği – İzmir Toplantısı, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir.
3. Altay M., Özışık H., Deligöz E., Ateşer E. ve Özışık H., 2018. $Dy_3Si_5N_9O$ Bileşiğinin Elastik Anizotropisi ve Elektronik Özellikleri, Adım Fizik Günleri VII, Adnan Menderes Üniversitesi Aydın.
4. Özdemir S., Özışık H., Özışık H., Altay M., Deligöz E. ve Ateşer E., 2018. $BaGe_3$ Bileşiğinin Elastik Anizotropisi ve Elektronik Özellikleri, Adım Fizik Günleri VII, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın.
5. Altay M., Ozışık H., Ozışık H. ve Deligoz E., 2018. A first principles study on the orthorhombic $ScNiAl_3$, International Congress on the World of Technology and Advanced Materials, Kırşehir.
6. Altay M., Ozışık H., Ozışık H. ve Deligoz E., 2018. The first-principle study on the Holmium oxonitridosilicate ($Ho_3Si_5N_9O$) Compound: Mechanical and electronic properties, International Congress on the World of Technology and Advanced Materials, Kırşehir.
7. Altay M., Özışık H., Deligöz E. ve Özışık H., 2018. $YNiAl_3$ Bileşiğinin Mekanik ve Elektronik Özellikleri, Yoğun Madde Fiziği – Ankara Toplantısı, Bilkent Üniversitesi, Ankara.
8. Altay M., Ozışık H., Deligoz E. ve Ozışık Bogaz H., 2019. Vibrational stability of $RNiAl_3$ ($R=Sc, Y$) Compounds, International Turkic World congress on Science and Engineering, Niğde Ömer Halisdemir University, Niğde.