

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

**Sr₂NiBO₆ (B=Os, Ir) BİLEŞİKLERİN FARKLI SICAKLIKLARDA YAPISAL,
MEKANİK, MANYETİK VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO
YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Duran AYKUT
(173115001)**

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hüsnü KOÇ

**OCAK-2020
SİİRT**

TEZ KABUL VE ONAYI

Duran AYKUT tarafından hazırlanan “Sr₂NiBO₆ (B=Os, Ir) BİLEŞİKLERİN FARKLI SICAKLIKLARDA YAPISAL, MEKANİK, MANYETİK VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ” adlı tez çalışması 31/01/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Dr. Öğr. Üyesi Cihat ÖZAYDIN



Danışman

Doç. Dr. Hüsni KOÇ



Üye

Doç. Dr. Ahmet YILDIRIM



Yukarıdaki sonucu onaylıyorum.



Doç. Dr. Fevzi HANSU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖN SÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca yardım ve desteğiyle her zaman yanımda olan, bilgi, deneyim ve tecrübelerini benimle paylaşan tez danışmanım kıymetli hocam Doç. Dr. Hüsnü KOÇ'a çok teşekkür ediyorum.

Çalışmalarım boyunca bana her konuda destek vererek sabır gösteren sevgili eşime ve biricik kızıma teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Bilkent Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (NANOTAM) katkılarıyla yapılmıştır.

Duran AYKUT
SİİRT-2020



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖN SÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
TABLolar LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
KISALTMALAR VE SİMGELERLİSTESİ.....	ix
ÖZET	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	1
2.1. Kaynak Özetleri	2
3. MATERYAL VE METOT	7
3.1 Perovskit ve çift perovskit yapılar.....	7
3.1.1. Oktahedral Eğilme.....	8
3.1.1.1. Goldschmidt Kriteri.....	9
3.1.1.2. Glazer Notasyonu.....	10
3.1.1.3. Jahn-Teller Bozulması.....	11
3.2. Çok Parçacık Sistemlerde Temel Prensipteki Teoremi.....	12
3.3. Born-Oppenheimer yaklaşımı (BO).....	13
3.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi.....	14
3.4.1. Kohn-Sham Yaklaşımı.....	14
3.4.1.1. LDA (Yerel Yoğunluk Yaklaşımı).....	16
3.4.1.2. GGA (Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı).....	16
3.4.1.3. Spin-polarize Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	16
3.4.2. Kristalin Periyodikliği.....	17
3.4.2.1 Bloch Teoremi.....	17
3.4.2.2. Kesme Enerjisi.....	18
3.4.3. Pseudo Potansiyel.....	19
3.4.3.1. Düzlem Dalga Pseudopotansiyel Yöntemi.....	19
3.4.3.2. İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga Metodu.....	19
3.5. Elastik Sabitler.....	21
3.5.1. Hooke Yasası.....	21
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	23
4.1. Sr_2NiBO_6 (B=Os, Ir) Bileşiklerin Yapısal Özellikleri.....	24
4.2. Sr_2NiBO_6 (B=Os, Ir) Bileşiklerin Mekanik Özellikleri.....	26

4.2.1. $\text{Sr}_2\text{NiOsO}_6$ Bileşiklerin Mekanik Özellikleri.....	28
4.2.2. $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ Bileşiklerin Mekanik Özellikleri.....	31
4.3. Sr_2NiBO_6 (B=Os, Ir) Bileşiklerinin Manyetik Özellikleri.....	34
4.4. Sr_2NiBO_6 (B=Os, Ir) Bileşiklerin Elektronik Özellikleri.....	35
4.4.1. $\text{Sr}_2\text{NiOsO}_6$ Bileşiklerin Elektronik Özellikleri.....	36
4.4.2. $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ Bileşiklerin Elektronik Özellikleri.....	42
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	48
6. KAYNAKLAR.....	50
ÖZGEÇMİŞ.....	56



TABLULAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1. İkinci dereceden elastik sabit.....	22
Tablo 4.1. Sr_2NiOsO_6 bileşiklerin deneysel atomik konumları	25
Tablo 4.2. Sr_2NiIrO_6 bileşiklerin deneysel atomik konumları.....	25
Tablo 4.3. Sr_2NiBO_6 (B=Os, Ir) bileşikleri için hesaplanan örgü parametre değerleri.....	26
Tablo 4.4. Sr_2NiOsO_6 bileşiği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan elastik sabitleri.....	29
Tablo 4.5. Sr_2NiOsO_6 bileşiği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan bulk modülü (B, GPa), kayma modülü (G, GPa), Young modülü (E, GPa), Poisson oran(ν) ve B/G oranı.....	30
Tablo 4.6. Sr_2NiOsO_6 bileşiği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan anizotropik faktörler.....	30
Tablo 4.7. Sr_2NiOsO_6 bileşiği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan ses hızları ve Debye Sıcaklığı.....	31
Tablo 4.8. Sr_2NiIrO_6 bileşiği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan elastik sabitler.....	32
Tablo 4.9. Sr_2NiIrO_6 bileşiği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan bulk modülü (B, GPa), kayma modülü (G, GPa), Young modülü (E, GPa), Poisson oranı (ν), B/G oranları.....	33
Tablo 4.10. Sr_2NiIrO_6 bileşiği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan anizotropik faktörler.....	33
Tablo 4.11. Sr_2NiIrO_6 bileşiği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan ses hızları ve Debye Sıcaklığı.....	33
Tablo 4.12. Sr_2NiOsO_6 bileşiği için farklı sıcaklıklarda $\mu_B/f.u$ cinsinden hesaplanan toplam manyetik moment (TMM) ve atomik manyetik moment değerleri.....	34
Tablo 4.13. Sr_2NiIrO_6 bileşiği için farklı sıcaklıklarda $\mu_B/f.u$ cinsinden hesaplanan toplam manyetik moment (TMM) ve atomik manyetik moment değerleri.....	35

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1. a) Üçlü bir perovskit ve b) Çift perovskit için hücre yapısı.....	8
Şekil 3.2. Çift perovskitler durumunda Goldschmidt	9
Şekil 3.3. Şekil.2.3 Yüksek spinli bir d^4 iyonu için eşit derecede işgal edilmemiş e_g orbitallerinin dejenerasyonunu ortadan kaldıran bir oktahedronun iki olası bozulması.....	12
Şekil 3.4. Pseudo potansiyel ve Pseudo dalga fonksiyonunun şematik gösterimi.....	20
Şekil 3.5. PAW yönteminin temel kavramının şematik gösterimi.....	20
Şekil 4.1. a) Sr_2NiOsO_6 (I4/m), b) Sr_2NiIrO_6 (I4/m) ve c) Sr_2NiIrO_6 (Fm-3m) bileşiklerin kristal yapıları.....	25
Şekil 4.2. Sr_2NiBO_6 (B=Os, Ir) bileşiklerin a) Tetragonal ve b) Kübik yapılarının birinci Brillouin bölgesi.....	36
Şekil 4.3. Sr_2NiOsO_6 bileşiğinin 300 K'de hesaplanan a) Spin yukarı ve b) Spin aşağı elektronik bant yapısı.....	37
Şekil 4.4. Sr_2NiOsO_6 bileşiğinin 30 K'de hesaplanan a) Spin yukarı ve b) Spin aşağı elektronik bant yapısı.....	37
Şekil 4.5. Sr_2NiOsO_6 bileşiğinin 10 K'de hesaplanan a) Spin yukarı ve b) Spin aşağı elektronik bant yapısı.....	37
Şekil 4.6. Sr_2NiIrO_6 bileşiğinin 473 K'de hesaplanan spine bağlı parçalı durum yoğunluğu.....	39
Şekil 4.7. Sr_2NiOsO_6 bileşiğinin 30 K'de hesaplanan spine bağlı parçalı durum yoğunluğu.....	40
Şekil 4.8. Sr_2NiOsO_6 bileşiğinin 10 K'de hesaplanan spine bağlı parçalı durum yoğunluğu.....	41
Şekil 4.9. Sr_2NiIrO_6 bileşiğinin 473 K'de hesaplanan a) Spin yukarı ve b) Spin aşağı elektronik bant yapısı.....	42
Şekil 4.10. Sr_2NiIrO_6 bileşiğinin 573 K'de hesaplanan a) Spin yukarı ve b) Spin aşağı elektronik bant yapısı.....	43
Şekil 4.11. Sr_2NiIrO_6 bileşiğinin 873 K'de hesaplanan a) Spin yukarı ve b) Spin aşağı elektronik bant yapısı.....	43
Şekil 4.12. Sr_2NiIrO_6 bileşiğinin 473 K'de hesaplanan spine bağlı parçalı durum yoğunluğu.....	45
Şekil 4.13. Sr_2NiIrO_6 bileşiğinin 573 K'de hesaplanan spine bağlı parçalı durum yoğunluğu.....	46

Şekil 4.14. $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ bileşiğın 873 K’de hesaplanan spine bağılı parçalı durum yoğunluğu.....47



KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
AB-INITIO	: Temel Prensiptir
DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory)
DOS	: Durum Yoğunluğu (Density of States)
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation)
H-K	: Hohenberg-Khon
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation)
LSDA	: Yerel Spin Yoğunluğu Yaklaşımı
PAW	: İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga
PDOS	: Parçalı Durum Yoğunluğu (The Projected Density of States)
XC	: Değişim Korelasyon
VASP	: Vienna Ab-initio Simulation Package

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
B	: Bulk Modülü
C_{ij}	: Elastik sabitleri
E	: Young Modülü
E_g	: Yasak Bant Aralığı
E_{cut}	: Düzlem dalga baz setleri için kinetik enerji kesme değeri
G	: Kayma (Shear) Modülü
H_a	: Hartree
θ_D	: Debye Sıcaklığı
ν	: Poisson oranı
A^u	: Evrensel elastik anizotropi yüzdesi

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sr₂NiBO₆ (B=Os, Ir) BİLEŞİKLERİNİN FARKLI SICAKLIKLARDA YAPISAL, MEKANİK, MANYETİK VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

Duran AYKUT

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

Danışman : Doç. Dr. Hüsnü KOÇ

2020, 56 + XI Sayfa

Bu çalışmada Sr₂NiBO₆ (B=Os, Ir) bileşiklerin farklı sıcaklıklarda yapısal, mekanik, manyetik ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisiyle incelenmiştir. Değişim korelasyon etkilerinin modellenmesi spin polarize durumları için genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon sonucunda hesaplanan örgü parametrelerin deneysel örgü parametreleri ile uyum içinde oldukları görülmüştür. Sr₂NiBO₆ (B=Os, Ir) bileşikleri için farklı sıcaklıklarda elde edilen elastik sabitleri kullanılarak bulk modülü, kayma modülü, Young modülü, Poisson oranı, anizotropik faktörler, ses hızları ve Debye sıcaklıkları hesaplanmıştır. Ayrıca farklı sıcaklıklarda atomik ve toplam manyetik momentler, elektronik bant yapıları ve bu bant yapılarına karşılık gelen parçalı durum yoğunlukları hesaplanmış ve yorumlanmıştır. Sr₂NiBO₆ (B=Os, Ir) bileşiklerin elektronik bant yapıları farklı sıcaklıklarda spin yukarı durumunda doğada yarı metal bulunurken spin aşağı durumunda ise geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenlerdir.

Anahtar Kelimeler: Elektronik yapı, mekanik ve manyetik özellikler, yoğunluk fonksiyoneli teorisi.

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION WITH AB-INITIO METHOD OF STRUCTURAL, MECHANICAL, MAGNETIC AND ELECTRONIC PROPERTIES OF Sr₂NiBO₆ (B=Os, Ir) COMPOUNDS AT DIFFERENT TEMPERATURES

Duran AYKUT

The Graduate School of Natural and Applied Science of Siirt University
The Degree of Master of Science In Physics.

Syukarıerervisor : Assoc. Prof. Hüsnü KOÇ

2020, 56 + XI Pages

In this study, the structural, mechanical, magnetic and electronic properties of Sr₂NiBO₆ (B=Os, Ir) compounds at different temperatures have been investigated by means of density functional theory. Modeling of the exchange correlation effects has been performed by using the generalized gradient approximation for spin polarized states. As a result of the optimization, it has been observed that the calculated lattice parameters are in good agreement with the experimental lattice parameters. Bulk modulus, shear modulus, Young's modulus Poisson's ratio, anisotropy factors, sound velocities and the Debye temperatures using the obtained elastic constants for Sr₂NiBO₆ (B=Os, Ir) compounds at different temperatures have been calculated. Moreover, atomic and total magnetic moments, electronic band structures and the projected density of states corresponding to these band structures have calculated and interpreted. The electronic band structures of Sr₂NiBO₆ (B=Os, Ir) compounds are semi-metal in nature in the case of spin up at different temperatures, whereas in the case of spin down are semiconductor with wide forbidden energy gap.

Keywords: Electronic structure, mechanical and magnetic properties, density functional theory.

1. GİRİŞ

Periyodik tablodaki hemen hemen her elementi içeren perovskit oksitleri, basit perovskitler (ABO_3), çift (A_2BBO_6), üçlü ($A_3BB_2O_9$) veya diğer ilgili yapılar gibi sentezlenmiştir (Macquart ve ark., 2005). Piroklor, scheelite, perovskit gibi tüm yapı tipleri arasında, perovskit tipi yapıda kristalleşen bileşikler geniş yelpazedeki fiziksel özellikleri nedeniyle kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Song ve ark., 2009; Mogare ve ark., 2006).

Perovskit yapı tipi birçok oksit tarafından benimsenir ve ferroelektrikler, sensörler ve süperiletkenler gibi birçok teknolojik uygulamaya sahiptir. 1980' lerin sonlarında ve 1990' lı yıllarda perovskitler, sıvı nitrojenin kaynama noktasının (77 K) üstündeki süper iletkenliği destekleme yeteneklerinden dolayı çok dikkat çekti. 1990'ların başında, nadir toprak elementi mangan oksitleri, metalden izolator geçişi ile oda sıcaklığına yakın manyetik faz geçişi sergiledi. Bu süreç, manganitler durumunda devasa manyeto-direnç olarak bilinir. Oda sıcaklığının üzerinde manyeto-direnç ve düzenli olarak 415 K' lik Curie sıcaklığı gösteren düzenli bir çift perovskit olan Sr_2FeMoO_6 ' nin keşfi, yeni çift perovskite'leri keşfetmede birçok aktiviteyi tetikledi. Yeni perovskit tipi oksitlerin araştırılması, çeşitli manyetik ve elektronik özellikler, iyonik iletkenlik, ferroelektriklik ve spintronik (spin-polarize elektronik) sergileyen yeni materyallerin keşfi devam etmektedir. Spintronik, elektron spinlerinin yönlendirilmesi yoluyla elektronik ve manyetikleri birleştiren yeni bir teknolojidir. Bu teknoloji ile üretilen konvensiyonel yarı iletken cihaz bellekleri, daha hızlı veri işleme hızları ve büyük depolama kapasitesi sunar. Ayrıca, modern kimya sanayinde kullanılan katalizörlerin çoğu, perovskit tipi karışık metal oksitlere dayanmaktadır (Mogare, 2006; Helmolt ve ark., 1993; Chahara ve ark., 1993).

A_2BBO_6 bileşikleri yarı iletken, yarı metalik elektronik yapılarından dolayı malzeme bilimi alanında dikkat çekmiştir. Çok güncel bir konu olması ve malzeme bilimi alanlarındaki kullanımlarından dolayı Sr_2NiBO_6 (B=Os, Ir) bileşiklerini incelemeyi uygun gördük. Tez çalışmamızda Sr_2NiAO_6 (A=Os, Ir) bileşiklerin farklı sıcaklıklarda yapısal, mekanik, manyetik ve elektronik özelliklerini ab initio yöntemiyle inceledik.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Kaynak Özetleri

Song ve ark. (2009) Yoğunluk fonksiyoneli teorisi, spin-orbit etkileşimi (SOC) ve Coulomb etkileşimlerini (yani GGA, GGA + U, GGA + SOC ve GGA + SOC + U hesaplamaları) kullanarak tetragonal çift perovskit $\text{Sr}_2\text{NiOsO}_6$ bileşiğinin elektronik ve manyetik özelliklerini incelediler. $\text{Sr}_2\text{NiOsO}_6$ bileşiğinin, spin orbit etkileşimi hesaplamalara dahil edildiğinde düzeltilmiş yarı metale yakın olduğunu, dahil edilmediğinde ise düzeltilmiş yarı metal olduğunu gözlemlediler. Spin-orbit etkileşiminin hem Nikel hem de Osmiyum atomumdaki orbital momentleri indüklediğini ve bunun sonucu olarak düzeltilmiş bir yarı metal $\text{Sr}_2\text{NiOsO}_6$ bileşiğini ürettiğini belirttiler. Ferromanyetik fazın anti-ferromanyetik fazından 4 meV daha düşük olduğunu hesapladılar. Bu küçük enerji farkından dolayı her iki fazın da temel durumda rekabet içinde olduğu sonucuna vardılar. Ferromanyetik fazda hesaplanan net manyetik moment değerinin ($3.53 \mu_B$) deney değeri ($3.44 \mu_B$) ile uyumlu olduğunu belirttiler. Anti-ferromanyetik fazda yaptıkları GGA + SOC + U hesaplama sonucunda net spin manyetik moment değerini $0.09 \mu_B$, Ni ve Os orbital moment değerlerini $0.60 \mu_B$ ve net manyetik moment değerini $0.69 \mu_B$ olarak elde ettiler.

Kayser ve ark. (2013), $\text{Sr}_2\text{M}(\text{IrO}_6)$ (M = Ni, Zn) formülüne sahip $\text{Ir}^{6+}/\text{Ir}^{5+}$ içeren 3d-5d çift perovskitleri, yüksek oksijen basınç koşulları altında sentezlendiler. X ışını ve nötron tozu kırınımı çalışmaları ile bu oksitlerin oda sıcaklığında B-bölgesi katyonlarının düzgün bir diziliş sunduğunu ve oda sıcaklığındaki yapısının $P2_1/n$ uzay grubu ile tanımlanabileceğini doğruladılar. Kristal yapıyı sıcaklığa bağlı olarak çalıştılar ve 373-673 K aralığında $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ bileşiği için iki faz geçişinin varlığını gösterdiler. Duyarlılık ölçümleriyle, sırasıyla 58 K ve 46 K sıcaklığı civarında Neel sıcaklıklarında (T_N) antiferromagnetik etkileşimlerin oluşumunu gösterdiler. Düşük sıcaklıkta alan soğutmalı ve sıfır alan soğutmalı eğrilerdeki değişimden bu malzemelerde, M = Zn için düşük sıcaklık nötron kırınımı ile gözlenen uzun menzilli manyetik düzenin bulunmadığını açıklayan geometrik kırılmaların varlığını gösterebileceğini belirttiler.

Ou ve ark. (2014), manyetik yalıtkanın anlaşılması için en yakın komşu (NN) değişim etkileşimlerini hesaba kattılar. Yeni sentezlenen çift perovskit $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ ve $\text{Sr}_2\text{ZnIrO}_6$ bileşikleri için temel prensip hesaplamalarını kullandılar ve 2NN Ir-Ir antiferromagnetik etkileşiminin 1NN Ni-Ir ferromanyetik etkileşiminden daha güçlü olduğunu buldular. Bu nedenle, fcc Ir alt örgüdeki önemli antiferromagnetik

etkileşimlerin, hem $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ hem de $\text{Sr}_2\text{ZnIrO}_6$ bileşiğinde manyetik bir bozulmaya yol açtığını belirttiler.

Tian ve ark. (2011) 3d ve 5d geçiş metal manyetik iyonlarından (sırasıyla M^{2+} ve Os^{6+}) oluşan çift perovskit Sr_2MOsO_6 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$) bileşiklerinin manyetik yalıtkan olduğunu, $\text{Sr}_2\text{CuOsO}_6$ ve $\text{Sr}_2\text{NiOsO}_6$ bileşiklerinin manyetik hassasiyetlerinin sırasıyla antiferromagnetik ve ferromanyetik etkileşimlerle Curie Weiss yasalarına uyduğunu ve her iki bileşiğin de sıfır alan soğutmalı ve alan soğutmalı duyarlılık eğrilerinin ~ 20 K'nin altında yer aldığını belirttiler. $\text{Sr}_2\text{CuOsO}_6$ ve $\text{Sr}_2\text{NiOsO}_6$ 'nin manyetik yalıtkan durumlarını Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) DFT + U hesaplamaları ile tanımlamak için oldukça büyük bir U_{Os} değeri kullanmak gerektiğini ifade ettiler. Bu Os^{6+} iyonunun 5d yörüngelerinin yüksek oksidasyon durumundan dolayı güçlü bir şekilde gerildiğini gösterdiler. $\text{Sr}_2\text{CuOsO}_6$ bileşiğinin manyetik yapısının en iyi A-tipi anti-ferromanyetik düzenine ve $\text{Sr}_2\text{NiOsO}_6$ bileşiğinin ise ferromanyetik düzenine benzer olduğunu belirttiler. Her bir ab katmanı içinde ve her iki bileşikte bitişik ab katları arasında önemli bir spin engelini olduğunu ve bunun da 20 K'nin altındaki alan soğutmalı ve sıfır alan soğutmalı manyetik duyarlılık eğrilerindeki değişimden büyük olasılıkla sorumlu olduğu sonucuna vardılar. $\text{Sr}_2\text{CuOsO}_6$ ve $\text{Sr}_2\text{NiOsO}_6$ bileşiklerin manyetik özellikleri arasındaki kritik farkın, Ni^{2+} iyonu iki (yani, x^2-y^2 ve z^2) manyetik yörüngesinin olması Cu^{2+} iyonunun sadece bir manyetik yörüngesinin (yani, x^2-y^2) olması gerçeğinden kaynaklanan M- O_{eq} -Os ve M- O_{ax} -Os spin değişimlerinde yatmakta olduğunu belirttiler. $\text{Sr}_2\text{NiOsO}_6$ bileşiğin Ni- O_{ax} -Os değişiminin z^2/xz ve z^2/yz 'nin üst üste gelme yoğunluklarından dolayı kuvvetli bir şekilde ferromanyetik olduğunu, Cu- O_{eq} ... Sr^{2+} ... O_{eq} -Os boyunca Cu^{2+} ve Os^{6+} iyonları arasında indirek değişim etkileşimlerini öneren $\text{Sr}_2\text{CuOsO}_6$ bileşiğin Cu- O_{ax} -Os değişiminin ise hafif bir şekilde anti-ferromanyetik olduğunu sonucuna vardılar.

Parda ve Pickett (2009) tam yapısal optimizasyon ve spin orbit etkileşimi dahil olmak üzere Goodenough'un süper değişim kurallarını dikkate alarak ve güçlü korelasyon etkilerini kontrol ederek oksit çift perovskit malzeme sınıfı içerisinde dengeli yarı metalleri araştırmışlardır. Bir çift perovskit yapısı içerisinde bir d3-d3 elektronik konfigürasyonunun, birkaç faktöre bağlı olarak hemen hemen bir spin dengeli yarı metal elde etme şansını arttırdığını bulunmuşlardır. Metal katyonlardan birinde örnek durumların kısmen işgal edilmesi durumunda olduğu gibi FM ve AF etkileşimleri arasında hiçbir rekabetin yaşanmadığını, t2g kabuğunun tamamen dolu olmasının çok küçük bir yörünge açılma momentine yol açtığını ve her iki metal

iyonunda yarı dolu d kabukların daha az olmasının özellikle 4d ve 5d elemanlar için spin orbit etkileşimi önemli olduğunda meydana gelen toplam momentteki dengesizliğin önlenmesine yardımcı olduğunu belirtmişlerdir. Her iki katyon d kabuğunun yarıdan daha az dolu olduğunu ve her iki katyonun yörüngesel açısal momentumunun aynı zamanda spine anti-paralel olarak yönlendirildiğini gözlemlemişlerdir. Bundan dolayı sistemin daha büyük net bir manyetik momente sahip olmasını engellemesi anlamına geldiğini belirtmişlerdir.

Macquart ve ark. (2005), Ni^{2+} ve Os^{6+} içeren iki yeni çift perovskit Ca_2NiOsO_6 ve Sr_2NiOsO_6 bileşiklerini polikristal tozları olarak sentezlediler, nötron ve senkrotron tozu kırınımı ile yapılarını belirlediler. Ca_2NiOsO_6 bileşiğinin 300 K ile 5 K arasında monoklinik ($P2_1/n$) yapısına sahip olduğunu, Sr_2NiOsO_6 bileşiğinin ise 300 K ile 10 K arasında tetragonal ($I4/m$) yapısına sahip olduğunu buldular. Manyetik duyarlılık ölçümlerinden Ca_2NiOsO_6 bileşiğinin yaklaşık 175 K sıcaklıkta eğimli bir antiferromanyetik durumda düzenlendiğini, Sr_2NiOsO_6 bileşiğinin ise 50 K sıcaklığında antiferromanyetik olarak düzenlendiğini gösterdiler.

Laguna-Marco ve ark. (2015), Çift perovskit Sr_2MlIrO_6 ($M = Mg, Ca, Sc, Ti, Ni, Fe, Zn$) ve La_2NiIrO_6 bileşiklerindeki Ir 5d elektronik durumlarının elektronik yapısını ve manyetizmasını araştırmak için element-orbital spesifik x-ışını absorpsiyon ve manyetik dairesel dikroizm ölçümlerini gerçekleştirdiler. Ir 5d manyetik momentine orbital ve spin katkılarını x-ışını manyetik dairesel dikroizm (XMCD) ile çözdüler. Ir 5d manyetik momentinin, tüm bileşikler için net manyetik momentine benzer olmasına rağmen oksidasyon durumuna bağlı olarak farklı bir karakter gösterdiğini tespit ettiler. Bu nedenle Ir'nin, Ir^{4+} ve Ir^{5+} oksitler için spin katkısı ile karşılaştırılabilir bir orbital katkı sağladığını, Ir^{6+} ($5d^3$) numunelerde ise orbital katkısının söndürüldüğünü belirttiler. Ayrıca artan değerlik ile kovalentliğin arttığını ve bunun sonucu olarak yörünge momentinin spin momentinden daha hızlı söndürüldüğünü gösterdiler. Manyetik 3d atomunu eklemek yoluyla 5d ve 3d geçiş metalleri arasındaki manyetik etkileşim ile ilgili fikir sahibi olmayı sağdılar. Sr_2FeIrO_6 ve Sr_2NiIrO_6 bileşiklerinde Ir'nin net manyetik momentinin sırasıyla Fe ve Ni'nin net manyetik momentine paralel olarak hizalandığını buldular. Buna karşılık, La_2NiIrO_6 bileşiğinde ise Ir'nin net manyetik momentinin Ni'nin net manyetik momentine antiparaleldir olarak hizalandığını buldular.

Kanungo ve ark. (2016), temel prensip yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanarak 5d çift perovskit Sr_2BOsO_6 ($B = Y, In, Sc$) bileşiklerin elektronik ve manyetik

özelliklerini araştırdılar. Yaptıkları çalışmada manyetik olmayan geçiş metalli kasyonların elektronik konfigürasyonlarının oynadığı rolün doğrudan kanıtlarını sunmayı amaçlamışlardır. Yaptıkları hesaplamalarda kısa menzilli Os-Os etkileşimlerin 3d-5d Sr₂FeMoO₆ ve Sr₂CoOsO₆ bileşiklerin aksine Sr₂BOsO₆ (B = Y, In, Sc) bileşiklerdeki uzun menzilli Os-Os etkileşimlerinden daha güçlü olduğunu ortaya koymuşlardır. Y³⁺/Sc³⁺ ve In³⁺ manyetik olmamasına rağmen Sr₂BOsO₆ bileşiklerin elektronik konfigürasyonlarında (yani açık kabuk (d₀) veya kapalı kabuk (d₁₀)) Os durumlarla hibridleşmeyi ve değişim etkileşim kuvvetini güçlü bir şekilde etkilediğini belirtmişlerdir.

Rolfs ve ark. (2017), çalışmalarında nötron kırınımı ile düşük sıcaklıklarda orantısız bir yayılım vektörü ile Sr₂NiIrO₆ bileşiğinde yeni bir manyetik uzun menzilli düzen ortaya koymuşlardır. Sr₂NiIrO₆ bileşiğin gözlenen manyetik yapısında nikel-iridyum bağlarında ferromanyetik bağlanma ve iridyum-iridyum bağlarında antiferromagnetik bağlanma olduğunu tespit etmişlerdir.

Ferreira ve ark. (2016), Ln₂MIrO₆ genel formüllü (Ln = La, Pr, Nd, Sm d Gd; M = Mg, Ni) bir dizi monoklinik bozulmuş çift perovskitleri bir potasyum hidroksit akışından yüksek derecede tek kristaller halinde büyüttüler. Çok yönlü çift perovskit yapı tipinde meydana gelen kompleks manyetik etkileşimleri incelemek istediler ve bunu da bir, iki ve üç farklı manyetik iyon içeren bileşimleri sentezleyerek gerçekleştirdiler. Sentezledikleri tüm bileşimler için manyetik duyarlılık ve alana bağlı mıknatıslanmayı ölçtüler. Yapısal ve manyetik veri analizinden daha küçük A bölgesi lantanid kasyonlarının, birim hücrede daha büyük monoklinik bozulmalara yol açtığını ve aynı zamanda daha yüksek manyetik düzen sıcaklıkları ile ilişkili olan daha küçük Ni – O-İr bağ açılarına yol açtığını gösterdiler. Manyetik duyarlılık ve alana bağlı mıknatıslama verilerinin her ikisinin de Ln₂MIrO₆ bileşiğlerin çoğu için eğimli anti-ferromanyetizma ile tutarlı olduğunu, daha küçük lantanid A bölgesi kasyon boyutunun bir fonksiyonu olarak artan spin eğiminin olası eğilimini ve dolayısıyla artan ferromanyetik benzeri etkileşimleri gösterdiğini belirttiler.

Li ve ark. (2017), yüksek basınçta sentezledikleri çift perovskit Sr₂YO₆ bileşiğini senkrotron X-ışını kırınımı ve manyetik duyarlılık, özgül ısı kapasitesi, kompleks empedans ve karmaşık dielektrik sabiti ölçümleri ile araştırdılar. Sr₂YO₆ bileşiğinin, Y ve Os atomlarının tamamen sıralanmasıyla monoklinik bir çift perovskit yapısı (P₂₁/n) içerisinde kristalleşiğini gözlemlədiler. Antiferromagnetik geçiş sıcaklığı (~52 K), Curie-Weiss etkili moment [3.48 (5) μ_B /Os] ve Weiss sıcaklığı [-350.1 (7) K]

dahil olmak üzere Sr_2YOsO_6 bileşimin manyetik davranışlarını, uygulanmış bir basınç olmadan sentezlenen Sr_2YOsO_6 bileşimin manyetik davranışlarına yakın olduğunu belirlediler. Ayrıca GGA ve GGA + U hesaplamalarıyla Sr_2YOsO_6 bileşimin elektronik durumlarını teorik olarak incelediler.

Fenga ve ark. (2013) çift-perovskit yapısında kristalleşen $\text{Ca}_2\text{InOsO}_6$ bileşimini yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta sentezleyerek incelediler. $\text{Ca}_2\text{InOsO}_6$ bileşimin kristal yapısını diğer çift-perovskit osmium oksitler gibi $P2_1/n$ uzay gruykarılı monoklinik olacak şekilde X ışını kırınımı ile belirlediler. 14 K sıcaklığın altında $\text{Ca}_2\text{InOsO}_6$ bileşimin manyetik ölçümlerini yaptılar ve anti-ferromagnetik olduğunu belirlediler.

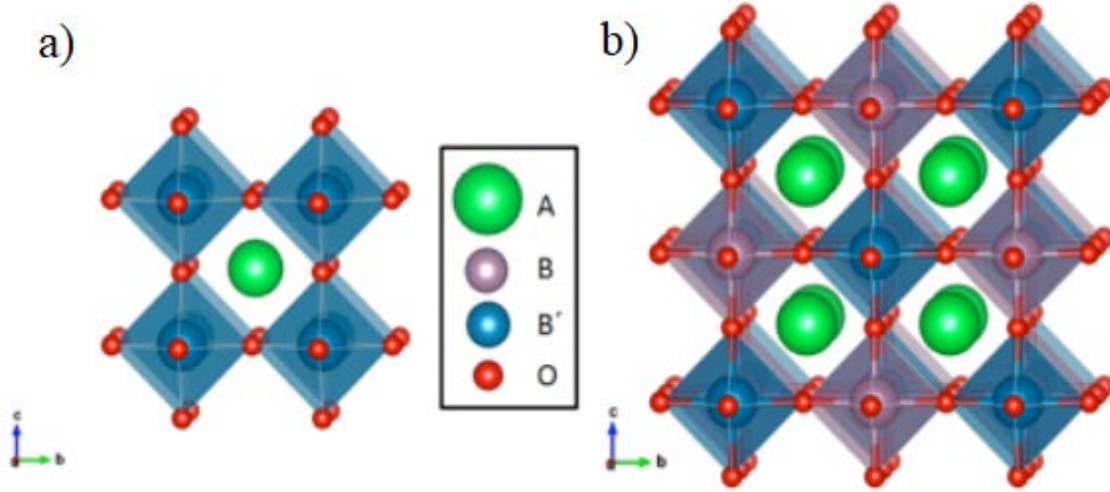


3. MATERYAL VE METOT

3.1. Perovskit ve çift perovskit yapılar

Perovskitler bir Rus mineraloğu L.A Perovsk'in adını almıştır. Stokiyometri ABO_3 'e sahip üçlü perovsitler (burada A genellikle bir 2A grubu metaldir ve B bir geçiş metalidir) ideal olarak bir kübik birim hücrenin yüzey merkezlerinde oksijen atomları tarafından oluşturulan BO_6 oktahedranın köşe paylaşımı olarak tanımlanabilir. Şekil 2.1a, bir üçlü perovskitin yapısını göstermektedir. Perovskitler ferroelektriklik, piezoelektriklik, süper iletkenlik, manyeto-direnç ve iyonik iletkenlik dahil olmak üzere çok çeşitli fiziksel özelliklerinden dolayı ayrıntılı olarak araştırılmıştır. İyi yalıtkan özellikler gösteren $SrTiO_3$, yaygın olarak kullanılan perovskite iyi bir örnektir ve bu perovskit genellikle film büyütmesi için bir alt taban olarak kullanılır. $SrTiO_3$ oda sıcaklığında kübik yapısını korur (Piskunov ve ark., 2004; Van Benthem ve ark., 2001; Ball, 2017).

A ve B bölgelerinde çok sayıda farklı metalik element barındırabilen perovskit yapısı çok yönlüdür. Bununla birlikte idealize edilmiş kübik şekli, yalnızca A ve B katyonlarının belirli boyut oranları (yani B – O bağ uzunluğunun iki katı hücre kenarına ve A – O bağ uzaklığının iki katı kübün köşegen yüzüne eşit olması) için kararludur. Bu nedenle daha önce belirtilen kübik perovskit $SrTiO_3$ ' ün aksine, perovskitelerin büyük çoğunluğu yapı içinde kararlı olarak kübik kalamazlar. Buna bir örnek Ca katyonunun Sr katyonundan daha küçük olduğu $CaTiO_3$ bileşimidir. Ortaya çıkan boyut uyumsuzluğu oktahedral bir dönmeyle giderilebilir ve bu da yapının kübikten ziyade ortorombik hale gelmesine neden olur. Yapının bu esnekliği sadece kristalografik açıdan ilginç değildir aynı zamanda elektronik ve manyetik özellikler için de önemli etkilere sahip olabilir (Johnsson ve Lemmens, 2008; Woodward, 1997; Kojima ve ark., 2009).



Şekil 3.1. a) Üçlü bir perovskit ve b) Çift perovskit için hücre yapısı (Ball, 2017).

Bu bozulmalar, perovskitlerin fonksiyonel özelliklerinde önemli değişikliklere yol açsa da yapının iki farklı geçiş metali katyonu içerecek şekilde genişletilmesiyle daha da büyük ayarlanabilirlik sağlanabilir ki bu da A_2BBO_6 stokiyometrisi ile sonuçlanır. Bu, perovskitlerle ilişkili fonksiyonel özelliklerin çoğunun BO_6 oktahedradan kaynaklanmasından beri işe yarar. Elde edilen dörtlü bileşikler, çift perovskit olarak adlandırılır ve Şekil 2.1b'de görüldüğü gibi tüm kristalografik yönler boyunca sıralanan kaya tuzunda ideal olarak değişen B ve B' oktahedraya sahiptirler. Çift perovskitlerin basit perovskite'de mümkün olanın ötesinde sahip olabileceği bu özelliklerin birkaç örneği, yüksek Curie sıcaklıkları (oda sıcaklığının hemen üstünde), yüksek spin polarizasyonu ve büyük anizotropi alanlarıyla manyetik düzeni içerir (Lucy, 2014).

Çift perovskitler ayrıca belirli iyon yer değiştirmelerini barındırdıkları için üçlü perovskitlerle aynı tip bozulmalara maruz kalırlar. Bunların yaklaşık %70' inin oktahedral eğilme bulunduğu yapılara sahip olduğu bilinmektedir. Oktahedron içindeki ve çevresindeki simetride en küçük düşüşün bile elektronik ve manyetik yapı üzerinde önemli bir etkisi olabileceği belirtilir. Genel olarak bu bileşikler, üçlü perovskitlere göre nispeten keşfedilmemişlerdir (Lufaso ve Woodward, 2004; Ball, 2017).

3.1.1. Oktahedral Eğilme

Daha önce de belirtildiği gibi perovskitler, A bölgesi katyonunun etrafındaki yerel ortamı optimize etmek için oktahedralarını mükemmel kübik yapıdan döndürebilirler. Bir perovskit bu tür eğilmelere maruz kaldığında geçiş metali d-

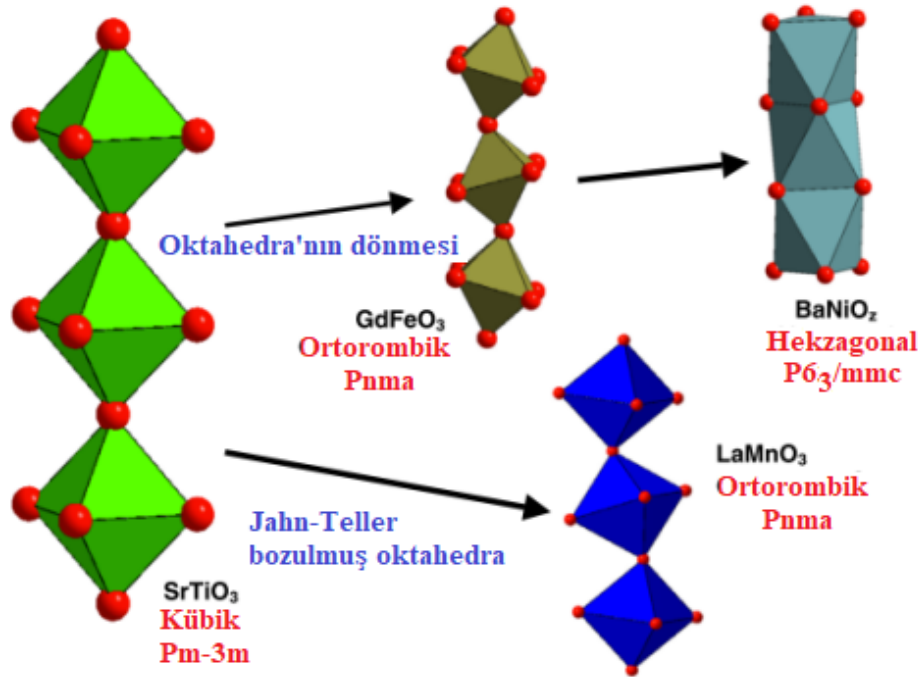
durumları ile oksijen 2p-durumları arasında görülen orbitallerin üst üste binmesinde bir değişiklik gözlemlenir. Çoğu zaman bu malzeme ailesiyle ilişkili benzersiz özellikler bundan kaynaklanır.

3.1.1.1. Goldschmidt Kriteri

Bir perovskitin ne kadar mükemmel olacağını ölçmenin bir yolu Goldschmidt tolerans faktörüdür (Popov ve ark., 2003). İdeal bir kübik perovskitte örgü sabiti, atomik yarıçapların boyutuna (r_A , r_B ve r_O) geometrik olarak bağlı olabilir. Atomik yarıçapların boyutuna bağlı olarak tolerans faktörü (T),

$$T = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.1)$$

şeklinde elde edilebilir. Şekil 2.2, farklı miktarlarda bozulan muhtemel yapıların örneklerini göstermektedir. SrTiO_3 gibi kübik bir perovskit için tolerans faktörü yaklaşık olarak 1 olacaktır. 1'den büyük sapmalarda kübik yapının kararsız olması daha olası hale gelir. Tolerans faktörünün $T < 1$ olması durumunda (CaTiO_3 ve GdFeO_3 bileşiklerinde olduğu gibi) kristal bir ortorombik yapıya sahip olacaktır. Tolerans faktörünün $T > 1$ olması durumunda ise, perovskit yapısının hekzagonal bir varyasyonu oluşabilir ki bu NaN_3 bileşiğinde görüldüğü gibi oktahedral yüzlerin paylaşımına yol açar (Johnsson ve Lemmens, 2008; Woodward, 1997; Ball, 2017).



Şekil 3.2. Goldschmidt tolerans faktörünün perovskit yapısına etkisi (Ball, 2017).

Goldschmidt tolerans faktörü sadece üçlü perovskitlere uygulanamaz. Ayrıca çift perovskitlere modifiye edilebilir ve uygulanabilir. Çift perovskitler durumunda Goldschmidt tolerans faktörü, aşağıda verilen denklem 2.2 ile hesaplanabilir.

$$T = \frac{(r_A + r_B)}{\sqrt{2}\left(\frac{r_B}{2} + \frac{r'_B}{2} + r_O\right)} \quad (2.2)$$

Bu denklem, her iki B bölgesi atomunun yapı üzerindeki etkisinin hesaba katılması için uyarlanmıştır. Tolerans faktörünün hesaplanması, oktahedral eğilme varlığının ve büyüklüğünün değerlendirilmesine yardımcı olur.

Bir tolerans faktörü kullanımı ayrıca karışık A-bölgeli perovskit bileşiklerinde de kullanılmıştır. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ bileşiğın, deneysel elde edilen iyonik yarıçapları kullanılarak 0.990 olarak hesaplanan tolerans faktörü ile neredeyse mükemmel bir yapıya sahip olduğu gösterilmiştir, A bölgesindeki katyonların yer değiştirme yapmasının tolerans seviyesini 1' e yaklaştıracakını önerdiler (Kim ve ark., 2001). Bu da düşük alanlı oda sıcaklığında magneto-direncini artırabilir. Popov ve Greenblatt (2003), tolerans faktörünün optimizasyonunun karışık A-bölgesi katyonları ile çift perovskitlere nasıl uygulanabileceğini de incelediler. $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnReO}_6$ bileşiği ile yaptıkları çalışmalar, yapının tolerans faktörü 1 olacak şekilde optimize edilmesinin doyma momentini en üst düzeye çıkaracağını gösterdiler. Bileşiğin yaklaşık %36 Sr ve %64 Ba olduğu zaman bunun gerçekten doğru olduğunu buldular ve en düşük doyma momentini, Ba bileşiği olmadığı zaman elde ettiler. Bunu, kübik yapıdan simetrinin düşürülmesine bağladılar. Tolerans faktörünün başlangıçta bir perovskitin kararlı kristal yapısını öngörmek için kullanılmış olmasına rağmen, özelliklerin optimize edilmesine de yardımcı olabileceğini görmek ilginçtir. Goldschmidt tolerans faktörünün sadeliği onu perovskite'ler için kullanılan popüler bir araç haline getirmektedir, ancak elbette özellikleri araştırırken ortaya çıkan yapının birçok yönü daha vardır ki bu da DFT hesaplamalarını tam ölçekli araştırmalar için çok değerli bir araç haline getiriyor (Ball, 2017).

3.1.1.2. Glazer Notasyonu

Goldschmidt tolerans faktörü, oktahedral eğilmenin varlığını tespit edebilse de eğilmenin doğru yapısını tanımlamak çok kolaydır. Bunu yapmak için ilk olarak

1972'de geliştirilen Glazer notasyonu kullanılabilir (Glazer, 1972). Glazer notasyonu, kristalografik örgüyü oktahedranın bozunumu ile ilişkilendiren ve bu tip bozunumların tanımlanmasıyla standart hale getirir ki bu olağan simetri analizini kolaylaştırır. Glazer sınıflandırmasının tanımladığı üç eğilme özelliği vardır:

- Hangi eksenle ilgili kristalografik yön ile belirtilen eğilmeyi gösterdiğini
- Diğer eksenlere göre bir eksene özgü olarak meydana gelen oktahedradaki eğilme derecesini,
- Sonraki oktahedra katmanlarının bir birleriyle faz halinde mi yoksa faz dışı mı eğildiğini gösterir.

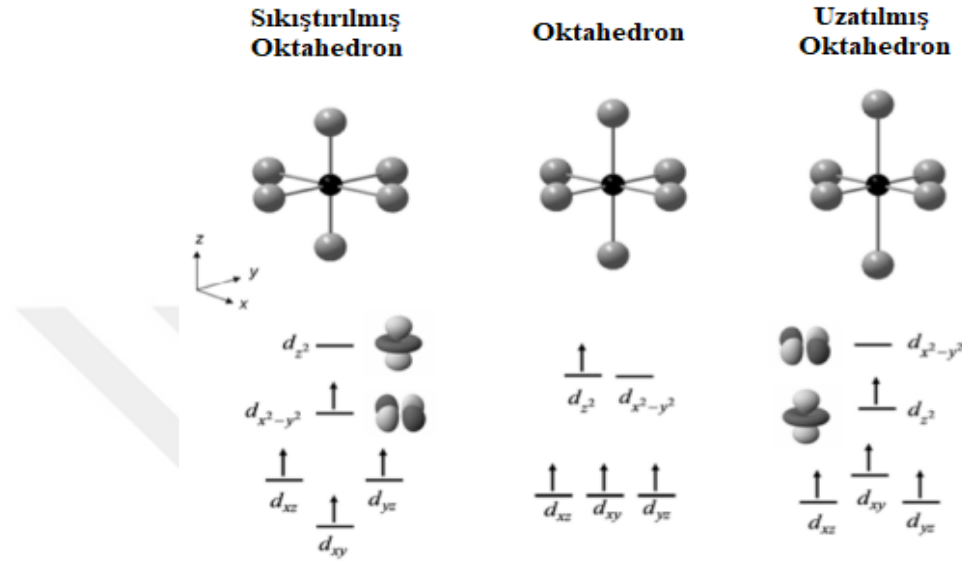
Her bir eğilme sistemi için sırasıyla x, y ve z eksenlerine karşılık gelen a, b ve c kombinasyonları olan üç harften oluşan bir gryukarı atanır. Farklı veya eşit harfler, eşit veya farklı eğilme derecelerine karşılık gelir. Örneğin, $a^+ a^+ b^+$, x ve y eksenleri boyunca eşit dönüşe sahip bir kristali ancak z eksenini boyunca farklı bir eğilme büyüklüğünü gösterir. Glazer notasyonu ayrıca bitişik katmanların faz içi mi (aynı yönde döndürülmüş) yoksa faz dışı mı (ters yönlerde döndürülmüş) olduğunu veya hiç döndürülmemiş olduğunu ifade eder. Bunlar bir üst simge ile temsil edilir; (+) faz içi, (-) faz dışı veya (°) döndürülmemiş.

Çift perovskitler tanımlanırken Glazer notasyonu da kullanılabilir. Daha önce belirtildiği gibi, tüm çift perovskitlerin yaklaşık %70' i eğilme işlemine maruz kalmaktadır. Bu bozulmuş yapıların hemen hemen tamamı (~%97) 5 eğilme sistemleri ($Fm\bar{3}m$ ($a^0a^0a^0$), $I4/m$ ($a^0a^0c^-$), $R\bar{3}$ ($a^-a^-a^-$), $I2m$ ($a^0b^-b^-$) ve $P2_1/n$ ($a^-a^-b^+$)) altında gryukarılandırılabilir (Lufaso ve ark., 2006; Ball, 2017).

3.1.1.3. Jahn-Teller Bozulması

Perovskitlerde bulunan diğer bir yaygın bozulma tipi Jahn-Teller bozulmalarıdır. Bu bozulmalar sistemin elektronik yapısına bağlıdır. Jahn-Teller teoremi, “dejenere bir elektronik durumdaki lineer olmayan bir moleküler sistemin kararsız olacağını ve daha düşük bir simetri ve düşük enerjili bir sistem oluşturmak ve böylece dejenereliği gidermek için bozulmaya maruz kalacağını” öngörmektedir (Housecroft ve Sharpe, 2008). Bundan dolayı geçiş metali oktahedral, orbitallerin üst üste bindiği miktarda bir etkiye sahip olan uzama veya sıkıştırma (Şekil 2.3) ile karşılaşacaktır. Bozulmamış bir oktahedronda geçiş metali iyonunun d-orbitalleri, oksijene işaret etmediklerinden enerjide daha düşük olan üç t_{2g} orbitallerine ve oksijene işaret ettikleri için enerjide daha yüksek olan 2 e_g orbitallerine bölünürler. Bu bölünme, ligand ve d-orbitaller

arasındaki benzer yüklerin itici özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bu durumlar kısmen dolduğunda elektronların nerede toplandığına bağlı olarak durumlar, enerjide ya daha yüksek ya da daha düşük hareket eder. Jahn-Teller bozulmasının bir örneği Şekil 2.2'de gösterilen LaMnO_3 ' te görülebilir (Ball, 2017).



Şekil.3.3. Yüksek spinli bir d^4 iyonu için eşit derecede işgal edilmemiş e_g orbitallerinin dejenerasyonunu ortadan kaldıran bir oktahedronun iki olası bozulması; bağların z boyunca uzaması (sağ) ve bağların x-y düzleminde uzaması (sol). Her iki durumda da geride kalan bağlar aynı derecede metal-ligand bağını korumak için sıkıştırılır (Ball, 2017).

3.2. Çok Parçacık Sistemlerde Temel Prensip Teoremi

Elektronik yapının temel prensip hesaplamaları kuantum mekaniği yasalarına dayanmaktadır. Malzemenin özellikleri araştırılırken kuantum mekaniğinin bazı temel özellikleri kullanılır. Katı malzemeler için Schrödinger denklemi çözülerek; bu malzemelerin elektronik, magnetik, optik ve mekanik özelliklerini anlayabiliriz.

Zamandan bağımsız schrödinger denklemi aşağıdaki gibidir.

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

Denklem $\psi = \psi(r_1, \dots, r_N, R_1, \dots, R_M)$ M çekirdekli atomlar ve N konumlu elektronlar için dalga fonksiyonu görevi üstlenir. Burada sırasıyla konum vektörleri r_i , $i=1, \dots, N$ ve R_j , $j=1, \dots, M$ dir.

Etkileşen elektronlar ve çekirdekler tarafından oluşturulan bir katı maddeyi tanımlayan Hamiltonian \hat{H} aşağıdaki denklem ile ifade edilir (Parr ve Yang, 1989).

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{r_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{\nabla_{R_j}^2}{M_j} - \sum_i \sum_j \frac{e^2 Z_j}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \quad (3.2)$$

Burada \hbar Planck sabitini ifade ederken, e temel enerji düzeyindeki elementer yükü ifade eder. m_e elektron kütlesi, M_j ise atom numarası Z_j olan çekirdeğin kütlesidir. Denklem 3.2' de birinci terim ve ikinci terim sırasıyla elektron ve çekirdekler için kinetik enerjiyi temsil eder. Üçüncü terim elektronlar ve çekirdekler arasındaki etkileşimi açıklar (Coulomb potansiyeli). Son iki terim ise, elektron-elektron ve çekirdek-çekirdek etkileşimlerini ifade eder. Katılardaki etkileşimli çok sayıda elektron ve çekirdek nedeniyle Schrödinger denklemini çözmek imkansızdır. Bu yüzden denklemi çözmek için bazı yaklaşımları kullanmak zorundayız. Çok parçacık problemini aşmanın ilk adımı Born-Oppenheimer tarafından atıldı (Li, 2014).

3.3. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Born-Oppenheimer(BO) yaklaşımı (Born ve Oppenheimer, 1927) bir veya iki elektronlu sistemlerden daha karmaşık yapılara sahip olan sistemlerin Schrödinger denklemini çözmeye çalışan yaklaşımlardan biridir. Yaklaşım çekirdek ve elektron hareketlerini ayırır. Çekirdeğin hareketini elektronun hareketine göre çok az olduğundan ihmal eder.

Kuantum kimyası ve moleküler fizikte BO yaklaşımı, bir molekül içindeki atom çekirdekleri ve elektronların hareketinin ayrılabilirliği varsayımını ifade eder. Yaklaşım, Max Born ve J. Robert Oppenheimer'in adını taşır. Matematiksel olarak, bir molekülün dalga fonksiyonu elektronik ve çekirdek bileşenlerine ayrılabilir.

Ortalama-boyutlu bir molekülün dalga fonksiyonu ve enerjisinin hesaplanması BO yaklaşımı ile basitleştirilir. Örneğin, benzen molekülü 12 çekirdek ve 42 elektrondan oluşur. Bu molekülün enerji ve dalga fonksiyonunu elde etmek için çözülmesi gereken zamandan bağımsız Schrödinger denklemi, 162 değişkenlikte bir kısmi diferansiyel özdeğer denklemidir. BO yaklaşımı, dalga fonksiyonunu iki ya da daha az karmaşık ardışık adımda hesaplamayı mümkün kılar. Bu yaklaşım, 1927'de, kuantum mekaniğinin ilk döneminde, Born ve Oppenheimer tarafından önerilmiştir ve kuantum kimyasında hala vazgeçilmezdir.

Bu yaklaşımı dikkate alıp denklemi düzenleyecek olursak,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla^2 r_{ij} - \sum_i \sum_j \frac{e^2 Z_j}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \Psi = (\tilde{T} + V_{dış} + V_{ee}) \Psi \quad (3.3)$$

dir. Burada \tilde{T} kinetik enerji operatörü, V_{ee} elektron-elektron etkileşim enerjisi, $V_{dış}$ ise dış potansiyel enerjisini temsil eder. Ψ dalga fonksiyonu parametrik olarak sadece kuantum vektörü R_j ye bağlıdır. Schrödinger denklemi çözüldüğünde, çekirdek-çekirdek etkileşimi toplam elektronik enerjiye E enerjisi olarak eklenir (Li, 2014).

3.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) yöntemi, bize temel durumların özelliklerini sağlamak için sistemin elektron yoğunluğunu kullanır. İlk olarak 1960'larda Hohenberg-Kohn (Hohenberg ve Kohn, 1964) ve Kohn-Sham tarafından tanıtıldı. Daha sonra teori, pratik hesaplama kullanımı için yöntemin adaptasyonunu geliştirmek konusunda çok sayıda araştırmacının ilgisini çekmiştir. Son yıllarda, DFT yönteminin geçerli uygulamalarına tanık olduk. Özellikle 90'lı yıllardan sonra yöntemin kullanımı katlanarak arttı. Maddenin elektronik yapısını hesaplamak için şu ana kadar en başarılı ve en umut verici yaklaşım budur. Ayrıca, moleküler yapılar ve enerjiler, titreşim frekansları, elektrik ve manyetik özellikler ve reaksiyon yolları, vb. Çok çeşitli moleküler özellikleri hesaplar. Yoğun madde fiziğinde, hesaplamalı fizikte ve hesaplamalı kimyada mevcut en popüler yöntemler arasındadır. Teorinin fizik ve kimya bilimlerine katkısı oldukça fazladır. 1998'de Walter Kohn, "Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin Geliştirilmesine" katkı sağladığı için Nobel Kimya Ödülü'ne layık görüldü. DFT geliştirme tarihinde üç önemli kıyaslama çalışması var: Birincisi, 1927'de Thomas-Fermi teorisi olarak bilinen Thomas ve Fermi tarafından tartışılan DFT'nin ilkel ama ilham verici formu. 1964 ve 1965'de Thomas-Fermi teorisi, Hohenberg-Kohn teorisi ve Kohn-Sham denklemi olarak bilinen iki araştırma makalesinde ortaya konuldu (Cheng, 2003).

3.4.1. Kohn-Sham Yaklaşımı

Parçacık yoğunluğunun genel fonksiyonu ($F[\rho]$) şu şekilde yazılır:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(\tilde{r})}{|r-\tilde{r}|} drd\tilde{r} + E_{xc}[\rho] \quad (3.4)$$

Bu denklemin kinetik enerji teriminden kaynaklanan bir sıkıntı var. 1920'nin başlarına kadar geçmiş olması rağmen Thomas-Fermi modeli, çok parçacıklı Hamiltoniyenin kinetik enerji bölümünü belirlemek için kullanıldı. Fakat elektronun yerel olmayan karakteristik özelliğini barındırmıyordu. Bu nedenle Kohn-Sham denklemi (Kohn ve Sham, 1965) etkileşimli elektronu eşdeğer etkileşimli olmayan probleme dönüştürmek için geliştirilmiştir. Böylelikle yük yoğunluğu, tek parçacıklı dalga fonksiyonu ile yazılabilir.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} |\Psi_{i,s}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.5)$$

$$T(\rho) = \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} \left\langle \Psi_{i,s} \left| -\frac{\nabla^2}{2} \right| \Psi_{i,s} \right\rangle \quad (3.6)$$

Bu denklem sınırlı $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ denklemi kinetik enerjiyi minimize etmek için sınırlamayı uygulayarak Kohn-Sham (KS) yörüngelerini kullanır. Prensipde bu orbitaller gerçek bir elektronik orbital yerine sadece matematiksel olarak belirtilen modellemelerdir. Fiziksel olarak herhangi bir anlamı yoktur.

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

V_H Hartree potansiyeli olarak tanımlanır.

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (3.8)$$

Değişim-korelasyon potansiyeli, $E_{xc}[\rho]$ 'in fonksiyonel türevi ile elde edilebilir

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.9)$$

Böylece, çok parçacıklı Hamiltoniyen etkin bir potansiyel içeren tek parçacıklı bir hamiltoniyene indirgenebilir.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.10)$$

Serbest tek bir elektronun toplam enerjisini hesaplarken, Hartree ve değişim korelasyon terimleri iki defa hesaplanır. Bu yüzden bu terimlerin çıkarılması gerekiyor.

$$E[\rho] = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{2\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' - \frac{1}{4} \int \mu_{xc}\rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + E_N[\mathbf{R}] \quad (3.11)$$

3.4.1.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Denklemdaki değişim ve korelasyon enerjisi bilinirse, toplam enerji kesin hesaplanabilir fakat E_{xc} bilinmemektedir. Bu nedenle değişim ve korelasyon enerjilerinin yaklaşık olması gerekmektedir. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA), E_{xc} 'nin her noktada $\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$ yoğunluğuyla bu yoğunluğa sahip homojen elektron gazı ile aynı olan tüm alan üzerine bir integral olduğunu kabul eder.

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \epsilon_{xc}(r)\rho(r)dr \quad (3.12)$$

$$\frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta [\epsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (3.13)$$

LDA homojen sistemler için güzel sonuç verir fakat elektron gazı yoğunluğunun büyük ölçüde saptığı sistemler için E_{xc} yerel olmamasından dolayı başarısız sonuçlar vermektedir.

3.4.1.2. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı

Değişim korelasyon enerjisi, yük yoğunluğu fonksiyonunun integrali göz önüne alınarak Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) içinde hesaplanır, gradyana ek olarak yoğunluğun kendisine bağlıdır.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int dr \rho(r)\epsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r); \nabla\rho(r)) \quad (3.14)$$

GGA genel olarak, bağlanma enerjisini LDA' dan daha doğru tahmin eder. Bu yaklaşım Perdew-Wang 91 (Perdew ve Wang 1992) ve Perdew- Burke- Erzenhorf (Perdew ve Burke 1996) fonksiyoneli formülasyonunda kullanılır. (Çevik, 2019)

3.4.1.3. Spin-polarize Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Bu teoride elektron ve spin yoğunluğu aşağı ve yukarı spin elektronları yoğunluklarının farkı olarak ifade edilen net spin yoğunluğunun temel miktarıdır ve ifadesi aşağıdaki gibidir.

$$\sigma(r) = \rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r) \quad (3.15)$$

Koh-Sham (KS) eşitliklerinin bir dizisine neden olan değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli polarize olmuş spinli iki durum için tipçe farklıdır.

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{ext}}(r) + \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr' + V_{\text{ex}}(r, \sigma) \right] \psi_m^\sigma(r) = \epsilon_m^\sigma \psi_m^\sigma(r) \sigma = \uparrow \downarrow \quad (3.16)$$

Burada $\sigma(r) = \rho_\uparrow(r) - \rho_\downarrow(r)$ dir. Bu tüm spinler için sınırsız Hartree Fock teorisine benzeyen dalga fonksiyonlarının çift dizisine neden olur.(Ekinci, 2011)

3.4.2. Kristalin Periyodikliği

DFT' yi gerçek bir kristale uygulamak için, sistemde bulunan tüm parçacıklar için KS denklemlerinin çözülmesi gerekir. Katı maddedeki parçacık sayısı çok fazla olduğu için (cm^3 başına yaklaşık 10^{24} elektron ve iyon), bunu hesaplamak imkansızdır. Bu nedenle problemi çözmek için olası yaklaşımlar kullanılmalıdır.

Kristal yapılar periyodik olarak tekrarlanan bir birim hücreden oluşturulur. Bir hesaplamadaki parçacıkların sayısını azaltmak için sadece kristalin birim hücreyi dikkate almak yeterlidir. Birim hücre kristal simetrisini tanımlayan atomlardan oluşur ve uzayda üç boyutta tekrarlanması ile bir kristal yapı oluşturulur. Birim hücre, örgü parametreleri ile karakterize edilir. Bir kristalin özelliğini tahmin etmek için gerçek bir katının birim hücresi için KS denklemini çözmek yeterlidir(Amini, 2014).

3.4.2.1. Bloch Teoremi

$U(r)$ potansiyeline sahip bir parçacık için hamiltoniyen denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\mathbf{H} = -\frac{\nabla^2}{2} + U(r) \quad (3.17)$$

şeklinde verilir. Bloch teorisine göre, elektronlar boş alanda hareket etmek yerine periyodik bir $U(r)$ potansiyelinde hareket ederler. Bu potansiyel, katının periyodik yapısı tarafından üretilir ve kristalin tüm R örgü vektörleri için değişmez kalır.

$$U(R + r) = U(r) \quad (3.18)$$

Bloch teoremi, bu Hamiltoniyenin Φ öz durumlarının aşağıdaki denklem ile yazılabileceğini belirtir.

$$\Phi_{nk}(r) = e^{ik \cdot r} u_{nk}(r) \quad (3.19)$$

Burada Bloch teoremi düzlem dalga ile örgünün periyodikliğine sahip bir u_{nk} fonksiyonun çarpımı şeklinde yazılmıştır. k öteleme simetrisi nedeniyle birinci Brillouin bölgesinde seçilen dalga vektörüdür, n verilen bir k için farklı çözümleri etiketleyen

bant indeksidir ve kristaldeki bütün R'ler için $u_{nk}(r+R)=u_{nk}(r)$ dir. Bloch teoremi aşağıdaki denklem biçiminde de yazılabilir.

$$\Phi_{nk}(R+r) = e^{ik.R}\Phi_{nk}(r) \quad (3.20)$$

$E_n(k)$ bir enerji özdeğeriye, $E_n(k+G)$ de İndirgenmiş örgünün bütün G vektörleri için bir özdeğerdir. Bloch teoremine göre sonsuz sayıda elektron sorunu Brillouin bölgesinde sonsuz sayıdaki k noktası sorununa dönüşür. Yakın konumdaki k-noktalarının dalga fonksiyonları hemen hemen özdeş oldukları için küçük bir bölge tek bir k noktası ile örneklendirilebilir. Genel olarak kristalin bir birim hücreinde sadece sınırlı sayıda k-noktası kullanarak KS denklemini çözmek ve toplam enerjinin elektronik kısmını iyi bir yaklaşımla hesaplamak yeterlidir. Bu nedenle yeterince yoğun birleşen k noktaların bölgesini seçmek sonuçların yakınsaması açısından çok önemlidir. Brillouin bölgesini, 1976'da Monkhorst ve Pack tarafından önerilen yöntem gibi uygun bir k-nokta setleriyle örnekleme için birkaç yöntem vardır. (Amini, 2014)

3.4.2.2. Kesme Enerjisi

U_{nk} periyodik fonksiyonları düzlem dalgalarına genişletilebilir.

$$U_{nk}(r) = \sum_G c_{nk} G e^{iG.r} \quad (3.21)$$

Burada toplam indirgenmiş tüm G örgü vektörleri üzerinden alınır. Böylece her bir k-noktasındaki KS dalga fonksiyonları sonsuz sayıda düzlem dalga baz setleri olarak ifade edilebilir.

$$\Phi_{nk}(r) = \sum_G c_{nk} G e^{i(k+G).r} \quad (3.22)$$

Sonsuz baz setlerini tanımlamak mümkün olmadığından düzlem dalgaların sayısı, düzlem dalgaların $\frac{(k+G)^2}{2}$ kinetik enerjiye bir üst sınır belirlemek suretiyle sınırlandırılabilir. Bu sınır *Kesme Enerjisi* olarak adlandırılır ve sınırlama aşağıdaki denklem ile verilir (Amini, 2014).

$$\frac{|k+G|^2}{2} < E_{cut} \quad (3.23)$$

3.4.3. Pseudo Potansiyel

Çok parçacık problemi oldukça basitleştirilmiş olmasına rağmen, hala çok fazla sayıda elektrona sahip olan bir sistemi hesaplamak zordur. O nedenle pseudo potansiyeller veya efektif potansiyeller karmaşık sistemlerin basitleştirilmiş tanımı için yaklaşık olarak kullanılır. Farklı Pseudo potansiyeller üretmenin birkaç yöntemi vardır. Öte yandan tüm elektronların açıkça hesaplamada kullanıldığı tüm elektron yöntemleri adı verilen başka yaklaşımlarda vardır. Pseudo potansiyellerin benzersiz olmaması elde edilen elektronik yapının hesaplanmasını ve yorumlanmasını basitleştiren formları seçme özgürlüğüne izin verir. Bu yöntemlerden bazıları aşağıdaki bölümlerde kısaca açıklanmıştır (Amini, 2014).

3.4.3.1. Düzlem Dalga Pseudopotansiyel Yöntemi

Düzlem dalga pseudopotansiyel (PP) yaklaşımı, kor durumları ihmal edilecek şekilde atomik tüm-elektron potansiyelini değiştirmek için kullanılır. Katıların fiziksel özelliklerinin çoğu sadece değerlik elektronlarına bağlı olduğu, kor ve değerlik elektronları arasında ayırım yapabileceği gerçeğine dayanmaktadır.

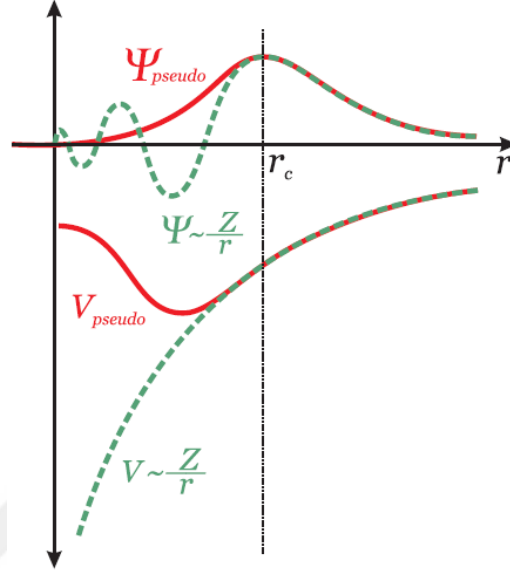
Bu yaklaşımda kor (yani değerliksiz) elektronlar çıkarılır ve güçlü iyonik potansiyelin yerini pseudo dalga fonksiyon ψ_{pseudo} setleri üzerinde etkili olan Schrödinger denkleminde zayıf pseudopotansiyel V_{pseudo} yazılır. Bu yaklaşım ilk olarak Hans Hellmann tarafından (Schwerdtfeger, 2011) 1934 yılında ortaya atılmıştır. Bu pseudo fonksiyonlar, pseudo dalga fonksiyonu ve gerçek dalga fonksiyonu belirli bir yarıçap (kesme yarıçapı r_c) ötesinde aynı olacak şekilde yapılandırılmıştır. Şekil 3.1 de şematik olarak gösterildiği gibi pseudo dalga fonksiyonu, kor bölgesinde radyal düğümleri olmayacak şekilde üretilir (Amini, 2014).

3.4.3.2. İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga Metodu

İzdüşümsel birleştirilmiş dalga yöntemi (PAW) 1994 yılında Blöchl tarafından (Blöchl, 1994) tanıtılmış alternatif bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım tüm-elektron ve pseudo potansiyel yöntemlerini birleştirmektedir.

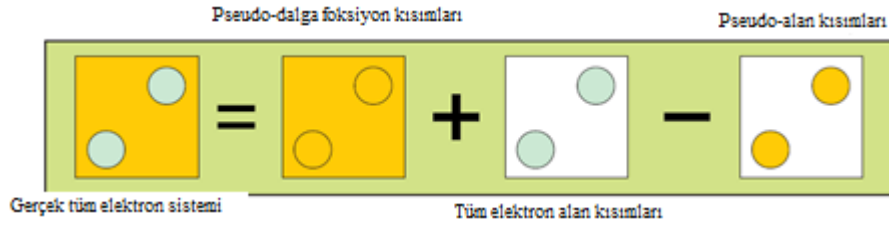
PAW yaklaşımı iyon çekirdeklerine yakın değerlik elektronlarının hızlı salınımlı dalga fonksiyonlarını, hesaplama açısından daha uygun olan düzgün (yakınsanmış) dalga fonksiyonlarına dönüştürür. Gerçek dalga fonksiyonları ψ_n , lineer dönüşüm ile pseudo dalga fonksiyonlarına dönüştürülür.

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\bar{\phi}_i\rangle) c_i \quad (3.24)$$



Şekil.3.4. Pseudo potansiyel ve Pseudo dalga fonksiyonunun şematik gösterimi noktali dikey çizgi kesme yarıçapı r_c 'ye karşılık gelir (Amini, 2014).

Burada n bant indeksidir, i bir atom indeksidir ve c_i katsayılarıdır. Dönüşümün lineer olmasını istediğimizden, bu katsayılar pseudo dalga fonksiyonlarının lineer fonksiyonları olmalıdır.



Şekil.3.5. PAW yönteminin temel kavramının şematik gösterimi(Amini, 2014).

Böylece tüm-elektron dalga fonksiyonu üç terimle ifade edilir. İlk terim, birleştirme bölgesi dışındaki gerçek durum ile aynı olan pseudo dalga fonksiyonudur. İkinci terim ise tüm elektron kor ψ_n durumları ile özdeş olan tüm elektron kor ϕ_i kısmi dalgasıdır ve son olarak pseudo kor $\bar{\psi}_n$ durumları ile özdeş olan pseudo kor $\bar{\phi}_n$ kısmi dalgası. Şekil 3.2, PAW yönteminin temel kavramını şematik olarak göstermektedir (Amini, 2014).

3.5. Elastik Sabitler

Katı malzemenin elastik özelliklerinin incelenmesi araştırmacılar ve teknolojik açıdan büyük ilgi çekmektedir (Huntington, 1958). Elastik sabitlerin bilgisini kullanarak bir malzemenin yapısal kararlılığı, mekanik özellikleri, gerilmesi, kırılma dayanıklılığı, stresi, yük sarması ve direnci hakkında bilgi sağlar (Singh ve ark., 2011; Rabah, 2010; Abdulsalam, 2015). Burada Sr₂NiBO₆ (B=Os, Ir) bileşiklerin mekanik kararlılığını ve özelliklerini incelemek amacıyla elastik sabitlerini hesapladık.

3.5.1. Hooke Yasası

Hooke Yasasında, C elastik sabitleri,

$$\sigma = C\varepsilon \quad (3.25)$$

bağıntısı ile verilir. Burada ε zorlanma, σ ise zordur. DFT 'de elastik sabitler 3.26 denklemleriyle ifade edilen gerilmiş bir kristalin toplam enerjisinden elde edilir.

$$E = E_0 + V_0 \left(\sum_{ij} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \right) \quad (3.26)$$

Burada E_0 ve V_0 tanımlanmamış durumdaki kristalin toplam enerjisi ve hacmidir. Zor ve zorlanma σ_{ij} ve ε_{ij} tensörleri i, j, k ve l indeksleriyle sembolize edilmişlerdir.

Zor tensörü σ_{ij} ,

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) \quad (3.27)$$

olarak tanımlanmıştır. C_{ijkl} elastik sabit tensörü, enerjini minimize edildiği noktada

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_{\varepsilon=0} \quad (3.28)$$

olarak tanımlanmıştır. σ_{ij} tensör elastik sabit tensörü türünden 3.29 denklemleriyle tanımlanmıştır.

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (3.29)$$

Bu denklem Hooke yasasının genel bir biçimidir, zor ve zorlanmayı doğrusal bir ilişkiyle ilişkilendirir. Voigt notasyonu tensörün derecesini azaltmak için simetriyi kullanır. Bu notasyonda altı boyutlu vektör 3.30 denklemleriyle temsil edilir.

$$\left(\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{yz}, \sigma_{xz}, \sigma_{xy} \right) \equiv \left(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5, \sigma_6 \right) \quad (3.30)$$

Zorlanma tensörü 3.31 denklemleriyle verilir, 3.32 ve 3.33 denklemleriyle temsil edilir.

$$\mathcal{E} = \begin{bmatrix} \mathcal{E}_{xx} & \mathcal{E}_{xy} & \mathcal{E}_{xz} \\ \mathcal{E}_{yx} & \mathcal{E}_{yy} & \mathcal{E}_{yz} \\ \mathcal{E}_{zx} & \mathcal{E}_{zy} & \mathcal{E}_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.31)$$

$$\mathcal{E} = (\mathcal{E}_{xx}, \mathcal{E}_{yy}, \mathcal{E}_{zz}, \mathcal{E}_{yz}, \mathcal{E}_{xz}, \mathcal{E}_{xy}) \equiv (\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \mathcal{E}_3, \mathcal{E}_4, \mathcal{E}_5, \mathcal{E}_6) \quad (3.32)$$

$$C_{ijkl} = C_{\alpha\beta} \quad \text{için} \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3, 4, 5, 6. \quad (3.33)$$

Herhangi bir kristalde, kristalin simetrisine bağlı olarak azaltılabilecek en fazla yirmi bir bağımsız elastik sabit vardır. Tablo 3.1. Olası kristal simetrisi için bağımsız elastik sabitlerin sayısı verilmiştir.

Tablo 3.1. İkinci Dereceden Elastik Sabit (Abdulsalam, 2015).

Lattice type	No. of independent elastic constants	Independent elastic constants
Cubic	3	C_{11}, C_{12}, C_{44}
Hexagonal	5	$C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$
Rhombohedral I	6	$C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{33}, C_{44}$
Rhombohedral II	7	$C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{15}, C_{33}, C_{44}$
Tetragonal I	6	$C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66}$
Tetragonal II	7	$C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{16}, C_{33}, C_{44}, C_{66}$
Orthorhombic	9	$C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{22}, C_{23}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}$
Monoclinic	13	$C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{15}, C_{22}, C_{23}, C_{25}, C_{33}, C_{35}, C_{44}, C_{46}, C_{55}, C_{66}$
Triclinic	21	$C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{15}, C_{16}, C_{22}, C_{23}, C_{24}, C_{25}, C_{26}, C_{33}, C_{34}, C_{35}, C_{36}, C_{44}, C_{45}, C_{46}, C_{55}, C_{56}, C_{66}$

Max Born (1940), Max Born ve Huang (1954) ve Grimvall ve ark. (2012)'nin yaptıkları çalışmada kristal yapının kararlı bir yapıya ulaşabilmesi için aşağıdaki kararlılık kriterlerini karşılaması gerektiğini önerdi:

1. Tüm fonon frekansları, düşünülen tüm dalga vektörleri için pozitifdir.

2. (3.16) Denklem çözümünden elde edilen elastik enerjiler, daima pozitif olmalıdır.

Felix ve Francois-Xavier (Mouhat ve Coudert, 2014), kristal kararlılığı için gerekli ve yeterli koşulu çıkarmak ve bunları aşağıdaki gibi formüle etmek için yukarıdaki koşulları kullandılar:

1. C matrisi pozitif olmalıdır,

2. C matrisinin tüm özdeğerleri pozitif olmalıdır,

3. C matrisinin başlıca temel minörleri pozitif olmalıdır,
4. C matrisinin keyfi minör setleri pozitif olmalıdır(Abdulsalam, 2015).

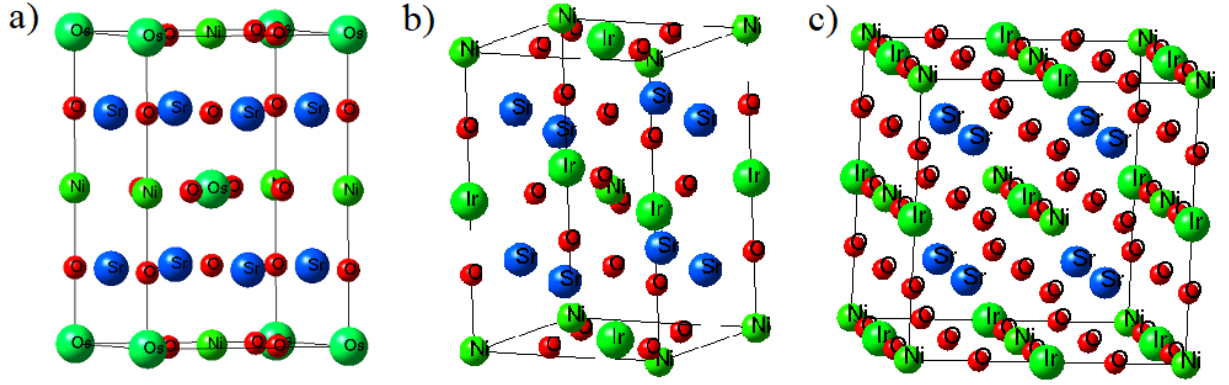


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tezdeki tüm hesaplamalar VASP 5.3 (Kresse and Hafner, 1994; Kresse and Furthmüller, 1996; Kresse and Joubert, 1999; Anonim, 2019) programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. VASP programında izdüşümsel birleştirilmiş dalga (PAW) yöntemi kullanılarak yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) çerçevesinde temel prensip düzlem dalga hesaplamaları yapılmıştır. Değişim korelasyon potansiyeli, spin polarize durumu için Perdew, Burke ve Enzerhof (PBE) fonksiyoneli (Perdew ve ark., 1996) kullanılarak genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı (GGA) ile tahmin edilmiştir. Hesaplamalarda Sr, Ni, Os, Ir ve O atomları için sırasıyla $4p^65s^2$, $3d^84s^2$, $5d^66s^2$, $5d^76s^2$ ve $2s^22p^4$ valans elektronlarına karşılık gelen pseudo-potansiyelleri kullanılmıştır. Sr_2NiOsO_6 bileşiği için 300 K, 30 K ve 10 K sıcaklıklarında sırasıyla 18.74 Ha, 20.36 Ha ve 18.74 Ha kesilim enerjilerinin alınması yeterli bulunmuşken Sr_2NiIrO_6 bileşiği için 473 K, 573 K ve 873 K sıcaklıklarında ise sırasıyla 29.25 Ha, 21.16 Ha ve 18.74 Ha kesilim enerjilerinin alınması yeterli bulunmuştur. Monkhorst-Pack yöntemi (Monkhorst and Pack, 1976) ile oluşturulan özel k point gridleri kullanılarak Brillouin bölgesindeki hesaplamalar yapılmıştır. Sr_2NiOsO_6 bileşiği için 300 K, 30 K ve 10 K sıcaklıklarında sırasıyla $6 \times 6 \times 6$, $9 \times 9 \times 9$ ve $10 \times 10 \times 10$ k-point grid değerleri alınmıştır. Sr_2NiIrO_6 bileşiği için 473 K, 573 K ve 873 K sıcaklıklarında ise sırasıyla $10 \times 10 \times 10$, $9 \times 9 \times 9$ ve $6 \times 6 \times 6$ k-point grid değerleri alınmıştır. Optimizasyon işlemi, sistemin toplam enerjideki yakınsama 1×10^{-5} eV oluncaya kadar yapılmıştır.

4.1. Sr_2NiBO_6 (B=Os, Ir) Bileşiklerin Yapısal Özellikleri

Çift perovskit yapıda olan Sr_2NiBO_6 (B=Os, Ir) bileşiğinde Sr elementi iki değerlikli bir alkali iyonu iken Ni ve B elementleri ise sırasıyla 3d ve 5d geçiş metalleridir. Sr_2NiBO_6 (B=Os, Ir) bileşiğin farklı sıcaklıklar altındaki kristal yapıları Şekil 4.1 de gösterilmiştir. Sr_2NiOsO_6 bileşiği 300 K, 30 K ve 10 K sıcaklıklarında aynı $I4/m$ uzay guruplu tetragonal kristal yapısına sahiptir. Sr_2NiIrO_6 bileşiği ise ısıya bağlı olarak monoklinik ($P2_1/n$) kristal yapısından tetragonal ($I4/m$) ve daha sonrasında kübik ($Fm-3m$) kristal yapılarına değişen iki yapısal faz geçişlerine sahiptir (Ou ve ark., 2014; Rolfs ve ark., 2017).



Şekil 4.1. a) Sr₂NiOsO₆ (I4/m), b) Sr₂NiIrO₆ (I4/m) ve c) Sr₂NiIrO₆ (Fm-3m) bileşiklerin kristal yapıları(Ou ve ark., 2014; Rolfs ve ark., 2017).

Tablo 4.1. Sr₂NiOsO₆ bileşiklerin deneysel atomik konumları (Macquart ve ark., 2005)

Bileşik	Uzay grubu	Atomik konumlar
Sr ₂ NiOsO ₆	I4/m (No: 87)	Sr 4d (0, 1/2, 1/4)
		Ni 2a (0, 0, 0)
		O _s 26 (0, 0, 1/2)
		O ₁ 4e (0, 0, z)
		O ₂ 8h (x, y, 0)

Tablo 4.2. Sr₂NiIrO₆ bileşiklerin deneysel atomik konumları (Kayser ve ark., 2013)

Bileşik	Uzay grubu	Atomik konumlar
Sr ₂ NiIrO ₆	I4/m (No: 87)	Sr 4d (1/4, 0, 1/4)
		Ni 2a (0, 0, 0)
		Ir 2b (0, 0, 1/2)
		O ₁ 4e (0, 0, z)
		O ₂ 8h (x, y, 0)
Sr ₂ NiIrO ₆	Fm $\bar{3}$ m	Sr 8c (1/4, 1/4, 1/4)
		Ni 4a (0, 0, 0)
		Ir 4b (1/2, 1/2, 1/2)
		O ₁ 24e (x, 0, 0)

Sr₂NiOsO₆ ve Sr₂NiIrO₆ bileşikler için hesaplamalarda kullanılan atomik konumlar Tablo 4.1 ve Tablo 4.2 verilmişken deneysel örgü parametreleri ise Tablo 4.3 de verilmiştir. Sr₂NiOsO₆ bileşiğin atomik konumlarının verildiği Tablo 4.1 incelendiğinde O₁ 4e (0, 0, z) atomik konumlarında z ve O₂ 8h (x, y, 0) atomik konumlarında ise x ve y sıcaklığa bağlı olarak değişir. 300 K, 30 K ve 10 K sıcaklıkları için z değerleri sırasıyla 0.25948, 0.25558 ve 0.255214, x (y) değerleri ise sırasıyla

0.22688 (0.28887), 0.21943 (0.29683) ve 0.21959 (0.29559) dir. Sr_2NiIrO_6 bileşiğinde 473 K ve 573 K sıcaklıkları için Tablo 4.2 de verilen O_1 4e (0, 0, z) ve O_2 8h (x, y, 0) atomik konumlarındaki z değerleri 0.2503 ve 0.2505, x(y) değerleri 0.2232 (0.2802) ve 0.2233 (0.2773) dir. 873 K sıcaklığında ise O_1 24e (x, 0, 0) atomik konumunda x değişir ve x'in değeri 0.24902 dir.

Tablo 4.3 Sr_2NiBO_6 (B=Os, Ir) bileşikleri için hesaplanan örgü parametre değerleri

Bileşik	Sıcaklık	a (Å)	c (Å)	V_0 (Å ³)	Referans
Sr_2NiOsO_6	300 K	5.5572	8.0569	359.18	Bu çalışma
		5.5326	7.9220	242.49	¹ Deney
	30 K	5.5498	8.0477	247.87	Bu çalışma
		5.4947	7.9901	241.24	¹ Deney
	10 K	5.5664	8.0303	248.82	Bu çalışma
		5.4947	7.9922	241.30	¹ Deney
Sr_2NiIrO_6	473 K	5.5578	8.0599	248.96	Bu çalışma
		5.5564	7.9091	241.18	² Deney
	573 K	5.5579	8.0552	248.83	Bu çalışma
		5.5663	7.9088	245.04	² Deney
	873 K	7.9275		498.20	Bu çalışma
		7.9147		495.80	² Deney

¹Macquart ve ark., 2005, ²Kayser ve ark., 2013.

Hesaplamalarımızın ilk adımında bu yapısal parametre değerleri kullanılmıştır fakat bu değerler her zaman doğru sonuçlar vermeyebilir. Bu nedenle doğru yapıyı elde etmek için optimizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon sonucunda elde edilen örgü parametre değerleri deneysel değerler ile birlikte Tablo 4.3'te verilmiştir. Sr_2NiBO_6 (B=Os, Ir) bileşikleri için hesaplanan örgü parametre değerleri %2'nin altında deneysel değerler ile uyum içindedir.

4.2. Sr_2NiBO_6 (B=Os, Ir) Bileşiklerin Mekanik Özellikleri

Bir kristalin elastik sabiti uygulanan dış zorlamaya karşı kristalin göstermiş olduğu tepkinin bir ölçüsüdür. Bu nedenle elastik sabitleri katıların mekanik kararlılığı, sertliği, sünek ve kırılma davranışları, atomlar arasındaki bağın yapısı, Debye sıcaklığı ve ses hızları gibi fiziksel özelliklerini tanımlamak için hesaplanır.

Elastik sabitleri Hooke yasasına göre zor ve zorlanma tensörlerine bağlıdır. C_{ijkl} elastik sabitleri aşağıdaki gibi yazılabilir (Wang ve ark., 1995; Wallace, 1998; Karki ve ark., 1997; Wang ve ark., 2018).

$$C_{ijkl} = \left(\frac{\partial \sigma_{ij}(x)}{\partial \epsilon_{kl}} \right)_{X'} \quad (4.1)$$

Burada ϵ_{kl} , σ_{ij} , X ve x sırasıyla Eulerian strain tensörü, uygulanan stress tensörü ve deformeden önceki ve sonraki koordinatlarıdır. Burada incelenen kübik ve tetragonal kristalleri için 3 (C_{11} , C_{12} ve C_{44}) ve 6 (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} ve C_{66}) bağımsız elastik sabitleri hesaplanır. Bulk (B) ve Kayma (G) modülleri elastik sabitlerden hesaplanır. Kübik ve tetragonal kristalleri için Voight ve Reuss metoduna dayanan bulk ve kayma modülleri (Hanies ve ark., 2001; Watt and Peselnick, 1980),

Kübik kristal fazı için;

$$B_V (B_R) = (C_{11} + 2C_{12})/3$$

$$G_V = [(C_{11} - C_{12}) + 3C_{44}]/5$$

$$G_R = 5[(C_{11} - C_{12})C_{44}]/[3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}]$$

Tetragonal kristal fazı için;

$$B_V = (1/9)[2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}]$$

$$B_R = C^2/M$$

$$C^2 = [C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2]$$

$$M = [(C_{11} + C_{12}) - 2(2C_{13} - C_{33})]$$

$$G_V = (1/30)[3(C_{11} - C_{12}) + 6(2C_{44} + C_{66}) + M]$$

$$G_R = 15\{18(B_V/C^2) + 6[1/(C_{11} - C_{12}) + 6(1/C_{44}) + 3(1/C_{66})]\}^{-1}$$

olarak tanımlanır. Voigt ve Reuss sınırlarının Voigt-Reuss-Hill (VRH) ortalaması (Hill, 1952; Reuss, 1929; Voight, 1928) olan aritmetik ortalamanın, izotropik elastik modüllerinin en iyi tahminini sağladığı düşünülmektedir. VRH ortalaması kullanılarak bulk ve kayma modülleri,

$$B_H = (B_V + B_R)/2 \text{ ve } G_H = (G_V + G_R)/2 \quad (4.2)$$

olarak yazılabilir. Young modülü (E) ve Poisson oranı (ν), B ve G ile aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Panda ve Chandran, 2006; Ravindran ve ark., 1998).

$$E = 9BG/(G+3B), \nu = (3B-2G)/[2(G+3B)] \quad (4.3)$$

Elastik sabitlerin Born kararlılık kriterlerini sağlaması durumunda kristal yapının genellikle mekanik olarak kararlı olduğu söylenir. Kristalin simetrik matrisi için pozitif

bir determinant kararlı bir kristalin kriteri için gereklidir. Kübik ve tetragonal kristaller için mekanik kararlılık kriterleri (Wu ve ark., 2007; Nye, 1985),

Kübik kristal fazı için;

$$C_{11}>0, C_{11}>|C_{12}|, C_{44}>0, (C_{11}+2C_{12})>0 \quad (4.4)$$

Tetragonal kristal fazı için;

$$C_{11}>0, C_{33}>0, C_{44}>0, C_{66}>0 \\ (C_{11}-2C_{13}+C_{33})>0, (C_{11}-C_{12})>0 \quad (4.5) \\ [2(C_{11}+C_{12}+2C_{13})+C_{33}]>0$$

olarak verilir.

4.2.1. Sr₂NiOsO₆ Bileşiklerin Mekanik Özellikler

Sr₂NiOsO₆ bileşiklerin farklı sıcaklıklarda elastik sabitleri zor-zorlanma yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda tetragonal yapıda olan Sr₂NiOsO₆ bileşiğin hesaplanan elastik sabitleri Tablo 4.4'de verilmiştir. Hesaplanan elastik sabitlerin denklem 4.5 de verilen mekanik kararlılık kriterlerini sağladığı görülmektedir. Tetragonal kristallerde C₁₁ ve C₃₃ elastik sabitleri lineer sıkıştırmaya karşı a- ve c- yönlerindeki direnci ölçer. 300 K, 30 K ve 10 K sıcaklıklarında hesaplanan C₁₁ ve C₃₃ elastik sabitleri karşılaştırıldığında C₁₁ elastik sabitlerin C₃₃ elastik sabitlerinden büyük olduğu görülmüştür. Bu nedenle her üç sıcaklıkta Sr₂NiOsO₆ bileşiği c- yönünde daha fazla sıkıştırılabilir. C₁₁ ve C₃₃ elastik sabitlerini kendi içinde karşılaştırdığımızda ise 10 K sıcaklığındaki C₁₁ ve 30 K sıcaklığındaki C₃₃ değerlerin biraz daha küçük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla Sr₂NiOsO₆ bileşiğinin, 10 K'de a- ve 30 K'de c- yönündeki sıkıştırılabilirliğinin diğer sıcaklıklara göre fazla olduğu söylenebilir. Elde ettiğimiz bu sonuçları karşılaştırabileceğimiz deneysel ve teorik sonuçlar bulunamadı.

Tablo 4.4. $\text{Sr}_2\text{NiOsO}_6$ bileşiği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan elastik sabitleri

C_{ij} (GPa)	300 K (14/m)	30 K (14/m)	10 K (14/m)
C_{11}	261.3	261.9	259.0
C_{12}	98.7	101.4	99.5
C_{13}	125.0	126.7	124.6
C_{33}	248.3	245.3	247.4
C_{44}	74.5	75.7	75.0
C_{66}	80.1	78.4	79.5

Bulk (B) ve Kayma (G) modülleri, yukarıda verilen Voigt-Reuss-Hill (VRH) yaklaşımlarımda hesaplanan elastik sabitleri kullanılarak elde edilmiştir. Young modülü (E) ve Poisson oranını (ν) da hesaplamak için denklem 4.3 kullanılmıştır. Hesaplanan bulk modülü, kayma modülü, Young modülü ve Poisson oranı Tablo 4.5’de verilmiştir. Bulk modülü, uygulanan basınç altında hacim değişimine karşı direncin bir ölçüsüdür. Kayma modülü ise kayma gerilimine karşı malzemenin tepkisidir ve makaslama deformasyonlara karşı direncin bir ölçüsüdür. 300 K, 30 K ve 10 K sıcaklıklar için elde edilen B_H (G_H) değerleri sırasıyla 163.1 (73.5) GPa, 164.3 (73.1) GPa ve 162.5 (73.2) GPa dir. Bu değerler incelendiğinde bulk modülü 30 K de daha büyük iken kayma modülü ise 300 K’de daha büyüktür. Young modülü malzemenin sertliğinin bir ölçüsünü verir. 300 K’de elde edilen Young modülü değerinin en büyük olduğu görülmektedir. Sıcaklık azaldığında Young modülü değerinin biraz daha azaldığı görülmektedir. Her üç sıcak için elde edilen Young modülü değerlerini göz önüne aldığımızda $\text{Sr}_2\text{NiOsO}_6$ bileşiğın sert bir malzeme olduğu fakat sıcaklık azaldığında bu sertliğin biraz daha azaldığı gözlemlenmiştir. Poisson oranı atomlar arasındaki bağın doğası hakkında bilgi verir. Poisson oranı değeri kovalent ve iyonik malzemeler için sırasıyla 0.1 ve 0.25 civarındadır (Bannikov, 2007; Fu, 2008). 300 K, 30 K ve 10 K sıcaklıklar için elde edilen Poisson oranı değerleri sırasıyla 0.30, 0.31 ve 0.30 dir. Her üç sıcaklıkta $\text{Sr}_2\text{NiOsO}_6$ bileşiğinde atomlar arasındaki bağda iyonik karakter baskındır. B_H/G_H oranı 1.75 den büyük ise malzeme sünek küçük ise kırılmandır (Shein ve Ivanovskii, 2008; Pugh, 1954). Üç sıcaklık için hesaplanan ve Tablo 4.5 de verilen B_H/G_H oranı değerleri 1.75 den büyük olduğu için $\text{Sr}_2\text{NiOsO}_6$ bileşiği sünek yapıdadır.

Tablo 4.5. Sr₂NiOsO₆ bileşiği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan bulk modülü (B, GPa), kayma modülü (G, GPa), Young modülü (E, GPa), Poisson oranı (ν) ve B/G oranı

Sıcaklık	B _R	B _V	B _H	G _R	G _V	G _H	E	ν	B _H /G _H
300 K	163.0	163.2	163.1	73.0	74.0	73.5	191.7	0.30	2.22
30 K	164.2	164.3	164.3	72.5	73.6	73.1	190.9	0.31	2.25
10 K	162.4	162.5	162.5	72.8	73.7	73.2	191.0	0.30	2.22

Sr₂NiOsO₆ bileşiği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan anizotropik faktör (A_1 , A_3 ve A^U) değerleri Tablo 4.6'da verilmiştir. İzotropik bir sistem için $A=1$ dir. $A=1$ den sapma anizotropik derecenin bir ölçüsüdür. Tetragonal Sr₂NiOsO₆ bileşiği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan (100) düzlemi için A_1 ve (001) düzlemi için A_3 değerleri sırasıyla 1.148, 1.193, 1.166 ve 1.971, 1.954, 1.994 dir. Farklı sıcaklıklar için hesaplanan değerler incelendiğinde 30 K'de (001) ve 10 K'de (001) düzleminde anizotropinin daha fazla olduğu görülmektedir. Evrensel anizotropiyi ifade eden A^U endeksi elastik anizotropiyi ölçmenin başka bir yoludur. A^U endeksi Ranganathan ve ark. (2008) tarafından ortaya konulmuştur ve

$$A^U = 5(G_V/G_R) + (B_V/B_R) - 6$$

şeklinde verilmiştir. $A^U=0$ olması kristalin izotropik derecesini, $A^U>0$ olması ise kristalin anizotropik derecesini belirtir. 300 K, 30 K ve 10 K için hesaplanan A^U değerleri sırasıyla 0.065, 0.072 ve 0.063 dir. Dolayısıyla diğer iki sıcaklığa göre 30 K'de Sr₂NiOsO₆ bileşiğinin anizotropisi biraz daha fazladır.

Tablo 4.6. Sr₂NiOsO₆ bileşiği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan anizotropik faktörler

Sıcaklık	A^U	A_1	A_3
300 K	0.065	1.148	1.971
30 K	0.072	1.193	1.954
10 K	0.063	1.166	1.994

Titreşim uyarımlarının yalnızca akustik titreşimlerden kaynaklandığı düşük sıcaklıktaki malzemenin Debye sıcaklığı (θ_D), ortalama ses hızı v_m kullanılarak elastik sabitlerden hesaplanabilir. Debye sıcaklığı hesaplamalarında aşağıdaki denklem bağıntısı kullanılmıştır (Johnston ve ark., 1996).

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{1}{\Omega} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (4.6)$$

Burada h ve k_B plank ve Boltzman sabitleridir. n ve Ω sırasıyla moleküldeki atom sayısı ve molekül hacmidir. v_m ise ortalama ses dalga hızıdır. Polikristallerde ortalama dalga hızları,

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4.7)$$

şeklinde verilir (Anderson, 1963). Burada $v_t = [G/\rho]^{1/2}$ (ρ yoğunluktur) ve $v_l = [(3B + 4G)/(3\rho)]^{1/2}$ polikristal malzemelerin sırasıyla enine ve boyuna elastik dalga hızıdır (Schreiber ve ark., 1973). $\text{Sr}_2\text{NiOsO}_6$ bileşiği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan enine, boyuna ve ortalama ses hızları (v_t, v_l, v_m) ve Debye sıcaklığı (θ_D) değerleri Tablo 4.7 de verilmiştir. 300 K, 30 K ve 10 K sıcaklıklarda $\text{Sr}_2\text{NiOsO}_6$ bileşiği için hesaplanan Debye sıcaklık değerleri sırasıyla 467 K, 466 K ve 466 K dir. Genellikle Debye sıcaklığı yumuşak malzemelerde küçük sert malzemelerde ise büyüktür. Üç sıcaklık için elde edilen Debye sıcaklık değerlerini göz önüne aldığımızda $\text{Sr}_2\text{NiOsO}_6$ bileşiğinin sert malzeme olduğunu söyleyebiliriz.

Tablo 4.7. $\text{Sr}_2\text{NiOsO}_6$ bileşiği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan ses hızları ve Debye sıcaklığı

Sıcaklık	v_t (m/s)	v_l (m/s)	v_m (m/s)	θ_D (K)
300 K	3254	6133	3636	467
30 K	3239	6129	3621	466
10 K	3247	6121	3629	466

4.2.2. $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ Bileşiklerin Mekanik Özellikleri

$\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ bileşiği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan elastik sabitleri Tablo 4.8 de verilmiştir. Kübik (873 K) ve tetragonal (473 K ve 573K) yapılarında hesaplanan elastik sabitleri 4.4 ve 4.5 denklemlerinde verilen mekanik kararlılık kriterlerini sağlamaktadır. Kübik kristallerinde a-, b- ve c- yönleri eşit olduğu için $C_{11}=C_{22}=C_{33}$ dir. Kübik yapıda hesaplanan C_{11} değeri 266.8 GPa dir. Tetragonal yapıda (473 K ve 573 K) hesaplanan C_{11} ve C_{33} değerleri karşılaştırıldığında her iki sıcaklıkta C_{33} elastik sabit değerlerin C_{11} değerlerinden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu nedenle $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ bileşiği a- yönünde daha fazla sıkıştırılabilir. Tetragonal ve kübik yapılarında hesaplanan C_{11} ve C_{33} değerlerini göz önüne aldığımızda $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ bileşiğinin kübik yapıda sıkıştırılmasının tetragonal yapıya göre biraz daha zor olduğunu söyleyebiliriz.

Elde ettiğimiz bu sonuçları karşılaştırabileceğimiz deneysel ve teorik sonuçlar bulunamadı.

Tablo 4.8. $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ bileşiği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan elastik sabitleri

C_{ij} (GPa)	473 (I4/m)	573 K (I4/m)	873 K (Fm-3m)
C_{11}	252.7	250.2	266.8
C_{12}	100.2	98.6	104.9
C_{13}	109.2	109.7	-
C_{33}	262.1	262.9	-
C_{44}	92.0	90.0	74.4
C_{66}	78.4	78.4	-

$\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ bileşiği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan bulk, kayma ve Young modülleri ve Poisson oranları Tablo 4.9 da verilmiştir. 473 K, 573 K ve 873 K sıcaklıkları için elde edilen B_H (G_H) değerleri sırasıyla 156.0 (82.0) GPa, 155.3 (81.0) GPa ve 151 (94.6) GPa dir. Bu değerler incelendiğinde bulk modülü 473 K’de daha büyük iken kayma modülü ise 873 K’de daha büyüktür. Bu nedenle uygulanan basınç altında $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ bileşiği hacim değişimine karşı 473 K sıcaklığında daha büyük bir direnç gösterirken makaslama deformasyonlarına karşı ise 873 K’de daha fazla direnç gösterir. Sıcaklık artışına bağlı olarak bulk modülü değerlerinde azalma, kayma modülü değerlerinde ise artma olduğu görülmektedir. Dolayısıyla $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ bileşiğine uygulanan sıcaklık artırıldığında hacim değişimine karşı uygulanan direnç azalır fakat makaslama deformasyonlarına karşı uygulanan direnç artar. Tablo 4.9 dan $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ bileşiği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan Young modülü değerlerini incelediğimizde bu bileşiğin sert bir malzeme olduğunu söyleyebiliriz. 873 K’de elde edilen Young modülü değeri diğer iki sıcaklık değerlerine göre daha büyük olduğu için bu sıcaklıkta $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ bileşiği daha sert bir malzemedir. 473 K, 573 K ve 873 K sıcaklıkları için elde edilen Poisson oranı değerleri sırasıyla 0.28, 0.28 ve 0.24 dir. $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ bileşiğin atomlar arasındaki bağında her üç sıcaklıkta iyonik karakter baskındır. Tablo 4.9’da verilen B_H/G_H değerleri incelendiğinde, $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ bileşiği tetragonal yapıda sünek iken kübik yapıda ise kırılıgandır.

Tablo 4.9. Sr₂NiIrO₆ bileşiği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan bulk modülü (B, GPa), kayma modülü (G, GPa), Young modülü (E, GPa), Poisson oranı (ν), B/G oranları

Sıcaklık	B _R	B _V	B _H	G _R	G _V	G _H	E	ν	B _H /G _H
473 K	155.9	156.1	156.0	81.6	82.4	82.0	209.4	0.28	1.90
573 K	155.2	155.5	155.3	80.7	81.4	81.0	207.1	0.28	1.92
873 K	151.0	151.0	151.0	93.1	96.0	94.6	234.7	0.24	1.60

Sr₂NiIrO₆ bileşiği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan anizotropik faktör değerleri Tablo 4.10'da verilmiştir. Sr₂NiIrO₆ bileşiğin tetragonal yapı sergilediği 473 K ve 573 K sıcaklıklarda hesaplanan A₁ (A₃) değerleri sırasıyla 1.242 (2.056) ve 1.226 (2.069) dir. Bu değerler incelendiğinde Sr₂NiIrO₆ bileşiği (001) düzleminde daha fazla anizotropiye sahiptir. 473 K, 573 K ve 873 K sıcaklıkları için hesaplanan A^U değerleri sırasıyla 0.049, 0.044 ve 0.157 dir. 873 K sıcaklıkta Sr₂NiIrO₆ bileşiğin anizotropi değeri diğer iki sıcaklığa göre daha fazladır.

Tablo 4.10. Sr₂NiIrO₆ bileşiği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan anizotropik faktörler.

Sıcaklık	A ^U	A ₁	A ₃
473K	0.049	1.242	2.056
573K	0.044	1.226	2.069
873K	0.157	1.432	-

Sr₂NiIrO₆ bileşiği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan enine, boyuna ve ortalama ses hızları (v_t, v_l, v_m) ve Debye sıcaklığı (θ_D) değerleri Tablo 4.11 de verilmiştir. 473 K, 573 K ve 873 K sıcaklıklarda Sr₂NiOsO₆ bileşiği için hesaplanan Debye sıcaklık değerleri sırasıyla 491 K, 487 K ve 525 K'dir. Üç sıcaklık için elde edilen Debye sıcaklık değerlerini göz önüne aldığımızda Sr₂NiIrO₆ bileşiğinin sert malzeme olduğunu söyleyebiliriz. 873 K sıcaklıkta Sr₂NiIrO₆ bileşiği Young modülü sonuçlarıyla uyumlu olacak şekilde diğer iki sıcaklığa göre daha sert bir malzemedir.

Tablo 4.11. Sr₂NiIrO₆ bileşiği için farklı sıcaklıklarda hesaplanan ses hızları ve Debye sıcaklığı

Sıcaklık	v_t (m/s)	v_l (m/s)	v_m (m/s)	θ_D (K)
473 K	3431	6172	3821	491
573 K	3409	6147	3798	487
873 K	3687	6310	4088	525

4.3. Sr₂NiBO₆ (B=Os, Ir) Bileşiklerinin Manyetik Özellikleri

Hesaplamalarda manyetik özellik gösteren Sr₂NiBO₆ (B=Os, Ir) bileşiklerin manyetik momentleri spin polarize durumu için GGA yaklaşımı kullanılmıştır. Spin polarize hesaplamaları sonucunda Sr₂NiBO₆ (B=Os, Ir) bileşikleri için elde edilen atomik manyetik moment ve toplam manyetik moment değerleri Tablo 4.12 ve Tablo 4.13 de verilmiştir. Sr₂NiOsO₆ bileşiği için 300 K, 30 K ve 10 K sıcaklıklarında hesaplanan toplam manyetik değerleri sırasıyla 3.799 μ_B , 3.766 μ_B ve 3.839 μ_B dir. Elde edilen bu değerler 3.47 μ_B deneysel (Macquart ve ark., 2005) ve 3.97 μ_B teorik (Song ve ark., 2009) değerlere yakındır. Sr₂NiIrO₆ bileşiği için 473 K, 573 K ve 873 K sıcaklıklarında hesaplanan toplam manyetik değerleri sırasıyla 4.866 μ_B , 4.873 μ_B ve 4.997 μ_B dir. Buradaki değerleri karşılaştırabileceğimiz deneysel ve teorik değerler bulunamadı. Tablo 4.12 ve Tablo 4.13 deki atomik manyetik moment değerleri incelendiğinde Sr₂NiBO₆ (B=Os, Ir) bileşiklerin manyetik momentine farklı sıcaklıklarda en büyük katkının 3d (Ni) ve 5d (Os, Ir) geçiş metallere geldiği görülmektedir. Sr₂NiOsO₆ bileşiğinin farklı sıcaklıklardaki Ni ve Os atomik manyetik moment değerleri teorik olarak elde edilen 1.68 μ_B (Ni) ve 1.03 μ_B (Os) değerleri ile karşılaştırıldığında oldukça uyum içinde oldukları görülmektedir. Sr₂NiIrO₆ bileşiği için tetragonal ve kübik yapıda bildiğimiz kadarıyla Ni ve Ir atomik manyetik moment değerleri teorik ve deneysel olarak hesaplanmamıştır fakat monoklinik yapıda (P21/n) teorik olarak 1.76 μ_B (Ni) ve 1.46 (Ir) değerleri elde edilmiştir.

Tablo 4.12. SrNiOsO₆ bileşiği için farklı sıcaklıklarda μ_B /f.u cinsinden hesaplanan toplam manyetik moment (TMM) ve atomik manyetik moment değerleri

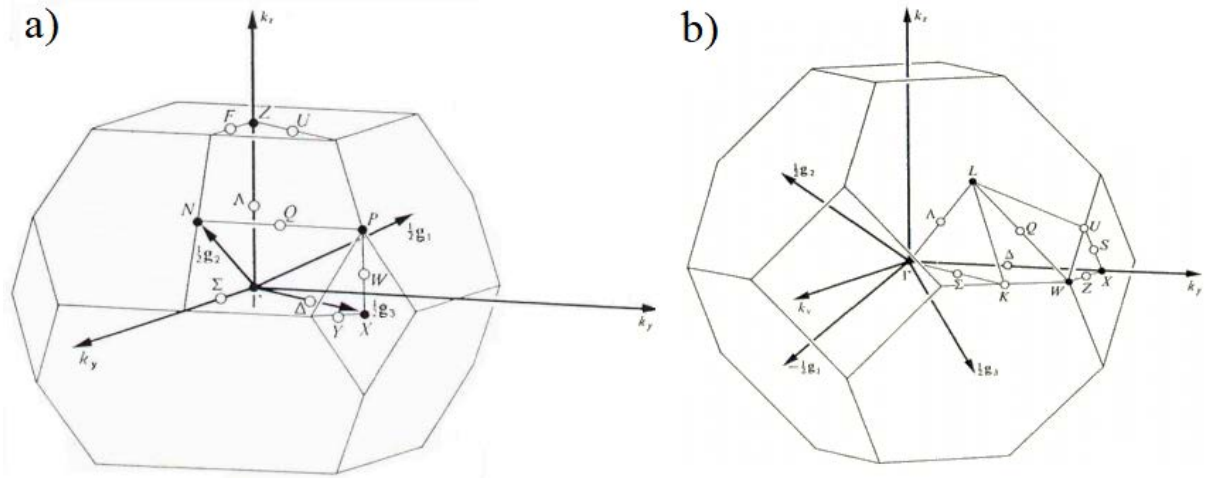
Bileşik	Sıcaklık	TMM	AMM			
			Atom	s	p	d
SrNiOsO ₆	300 K	3.799	Sr	0.008	0.006	0.011
			Ni	0.004	0.003	1.569
			Os	0.150	0.014	1.085
			O ₁	0.010	0.112	0.001
			O ₂	0.009	0.099	0.001
	30 K	3.766	Sr	0.007	0.006	0.011
			Ni	0.004	0.003	1.584
			Os	0.015	0.015	1.111
			O ₁	0.010	0.110	0.001
O ₂			0.009	0.102	0.001	
10 K	3.839	Sr	0.007	0.006	0.011	
		Ni	0.004	0.003	1.586	
		Os	0.015	0.015	1.103	
		O ₁	0.010	0.110	0.001	
		O ₂	0.009	0.101	0.001	

Tablo 4.13. SrNiIrO₆ bileşiği için farklı sıcaklıklarda $\mu_B/f.u$ cinsinden hesaplanan toplam manyetik moment (TMM) ve atomik manyetik moment değerleri

Bileşik	Sıcaklık	TMM	AMM			
			Atom	s	P	d
SrNiIrO ₆	473 K	4.866	Sr	0.008	0.013	0.015
			Ni	0.005	0.002	1.650
			Ir	0.016	0.015	1.372
			O ₁	0.012	0.185	0.001
			O ₂	0.011	0.193	0.001
	573 K	4.873	Sr	0.008	0.013	0.015
			Ni	0.005	0.002	1.651
			Ir	0.016	0.015	1.374
			O ₁	0.012	0.184	0.001
873 K	4.997	Sr	0.007	0.012	0.013	
		Ni	0.003	0.002	1.697	
		Ir	0.019	0.017	1.440	
		O	0.013	0.191	0.001	

4.4. Sr₂NiBO₆ (B=Os, Ir) Bileşiklerin Elektronik Özellikleri

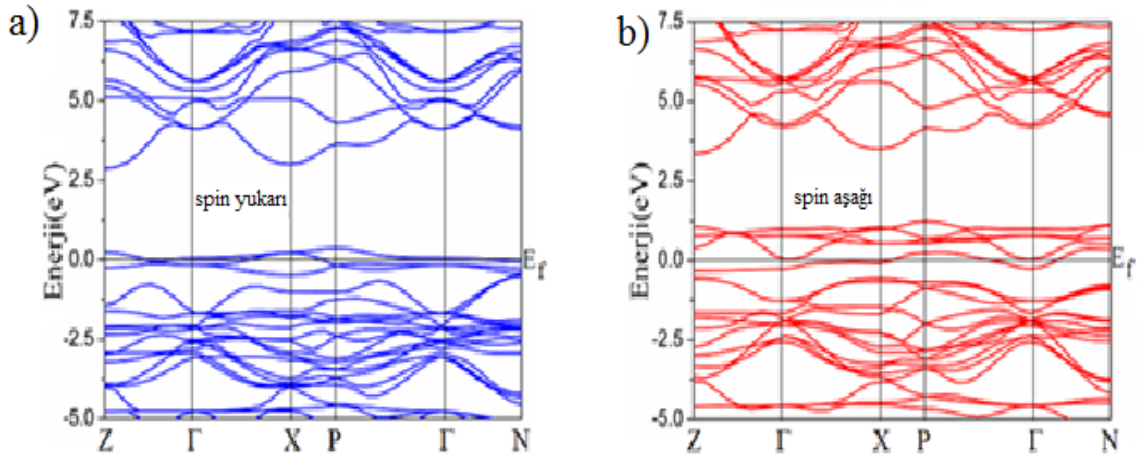
Sr₂NiBO₆ (B=Os, Ir) bileşiklerin tetragonal ve kübik yapılarının Brillouin bölgesi Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.2’de görülen yüksek simetri noktaları, elektronik bant yapıları ve bu bant yapılarına karşılık gelen parçalı durum yoğunluklarını (PDOS) hesaplamak için kullanılmıştır. Sr₂NiBO₆ (B=Os, Ir) bileşiklerin tetragonal ve kübik yapıları için hesaplamalarda kullanılan yüksek simetri noktaları sırasıyla $Z \rightarrow (1/2, 1/2, \bar{1}/2) \rightarrow \Gamma (0,0,0) \rightarrow X (\square 0, 0, 1/2) \rightarrow P (1/4, 1/4, 1/4) \rightarrow \Gamma(0, 0, 0) \rightarrow N (0, 1/2, 0)$ ve $W (1/2, 1/4, 3/4) \rightarrow L (1/2, 1/2, 1/2) \rightarrow \Gamma(0, 0, 0) \rightarrow X (\square 1/2, 0, 1/2) \rightarrow W (1/2, 1/4, 3/4) \rightarrow K (3/8, 3/8, 3/4)$ yönlerinde alınmıştır. Bant yapı ve PDOS grafiklerinde Fermi enerji seviyesi sıfır enerji seviyesine çekilmiştir. Fermi enerji seviyesinin altındaki dolu bantlar valans bantları üstündeki boş bantları ise iletim bantlarıdır. Valans bandının maksimum enerji değeri ile iletim bandının minimum enerji değeri arasındaki fark, elektronların bulunmasının yasaklı olduğu yasak enerji aralık (E_g) değerini verir. Valans bandının maksimum noktası ile iletim bandının minimum noktası, aynı yüksek simetri noktasında ise geçişler doğrudur, farklı yüksek simetri noktalarında ise geçişler indirektir.



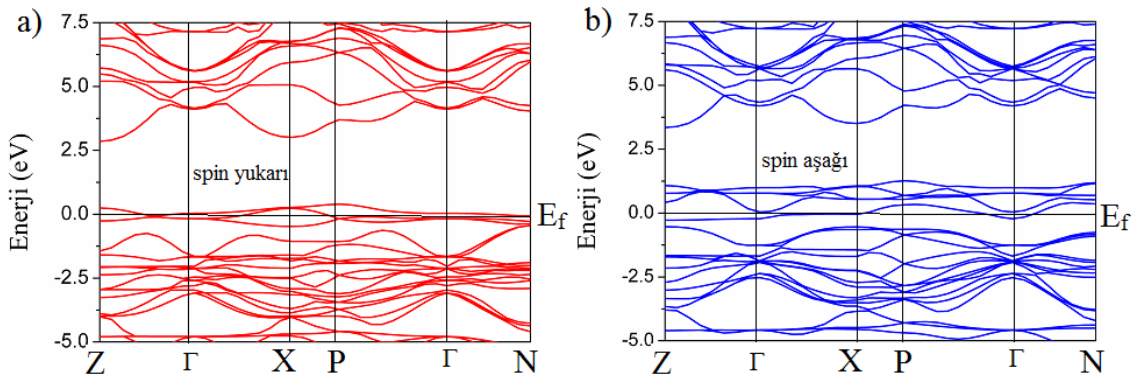
Şekil 4.2. Sr₂NiBO₆ (B=Os, Ir) bileşiklerin a) Tetragonal ve b) Kübik yapılarının birinci Brillouin bölgesi (Anonymous, 2014).

4.4.1. Sr₂NiOsO₆ Bileşiklerin Elektronik Özellikleri

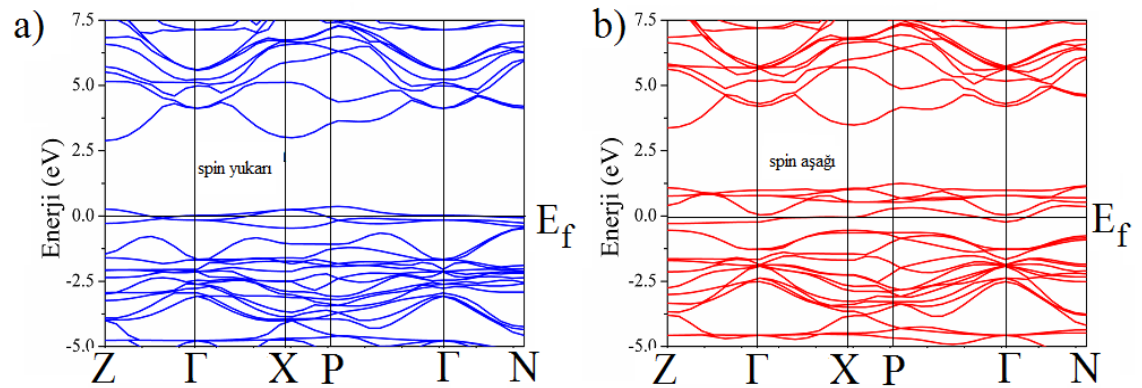
Sr₂NiBO₆ (B=Os, Ir) bileşiklerin spin polarize elektronik bant yapıları yukarıda ifade edilen birinci Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları boyunca GGA yaklaşımı kullanılarak hesaplanmıştır. Sr₂NiOsO₆ bileşiği için 300 K, 30 K ve 10 K sıcaklıklarında hesaplanan elektronik bant yapıları Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 de verilmiştir. Şekil 4.3-4.5b de görüldüğü gibi Sr₂NiOsO₆ bileşiği her üç sıcaklıkta spin aşağı durumunda yarı-metalliktir. Spin yukarı durumunda ise 300 K, 30 K ve 10 K sıcaklıkları için elde edilen E_g değeri sırasıyla 2.503 eV, 2.459 eV ve 2.518 eV dir. Bu nedenle Sr₂NiOsO₆ bileşiği spin yukarı durumunda geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenidir. Spin yukarı durumunda her üç sıcaklıkta da Fermi enerji seviyesinin hemen altındaki maksimum valans bandı P noktasında iken Fermi seviyesinin hemen üstündeki minimum iletim bandı ise Z yüksek simetri noktasındadır. Dolayısıyla her üç sıcaklıkta Sr₂NiOsO₆ bileşiği aynı geçiş karakteri yani indirek karakter gösterir.



Şekil 4.3. $\text{Sr}_2\text{NiOsO}_6$ bileşiğın 300 K’de hesaplanan a) Spin yukarı ve b) Spin aşağı elektronik bant yapısı



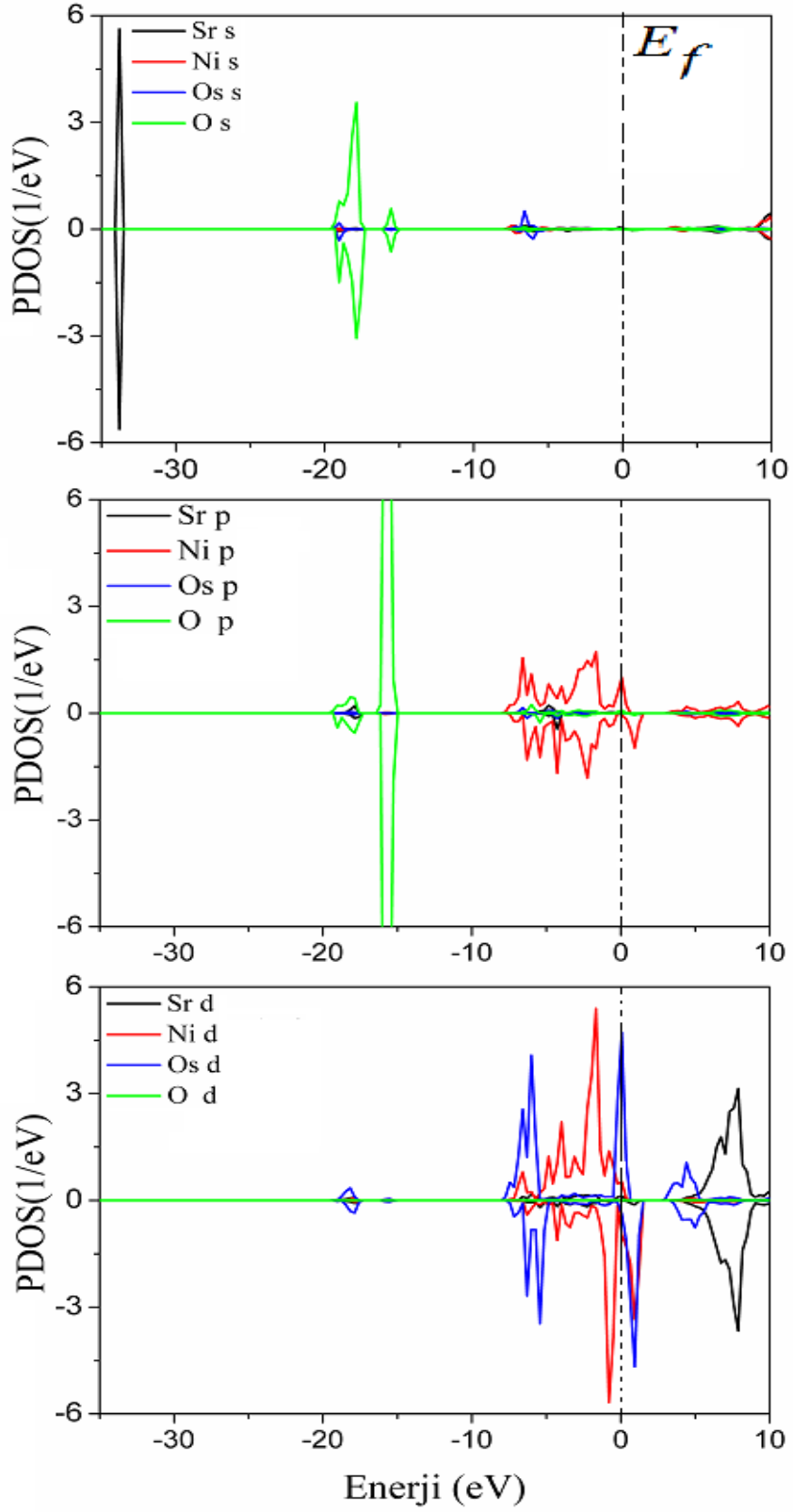
Şekil 4.4. $\text{Sr}_2\text{NiOsO}_6$ bileşiğın 30 K’de hesaplanan a) Spin yukarı ve b) Spin aşağı elektronik bant yapısı



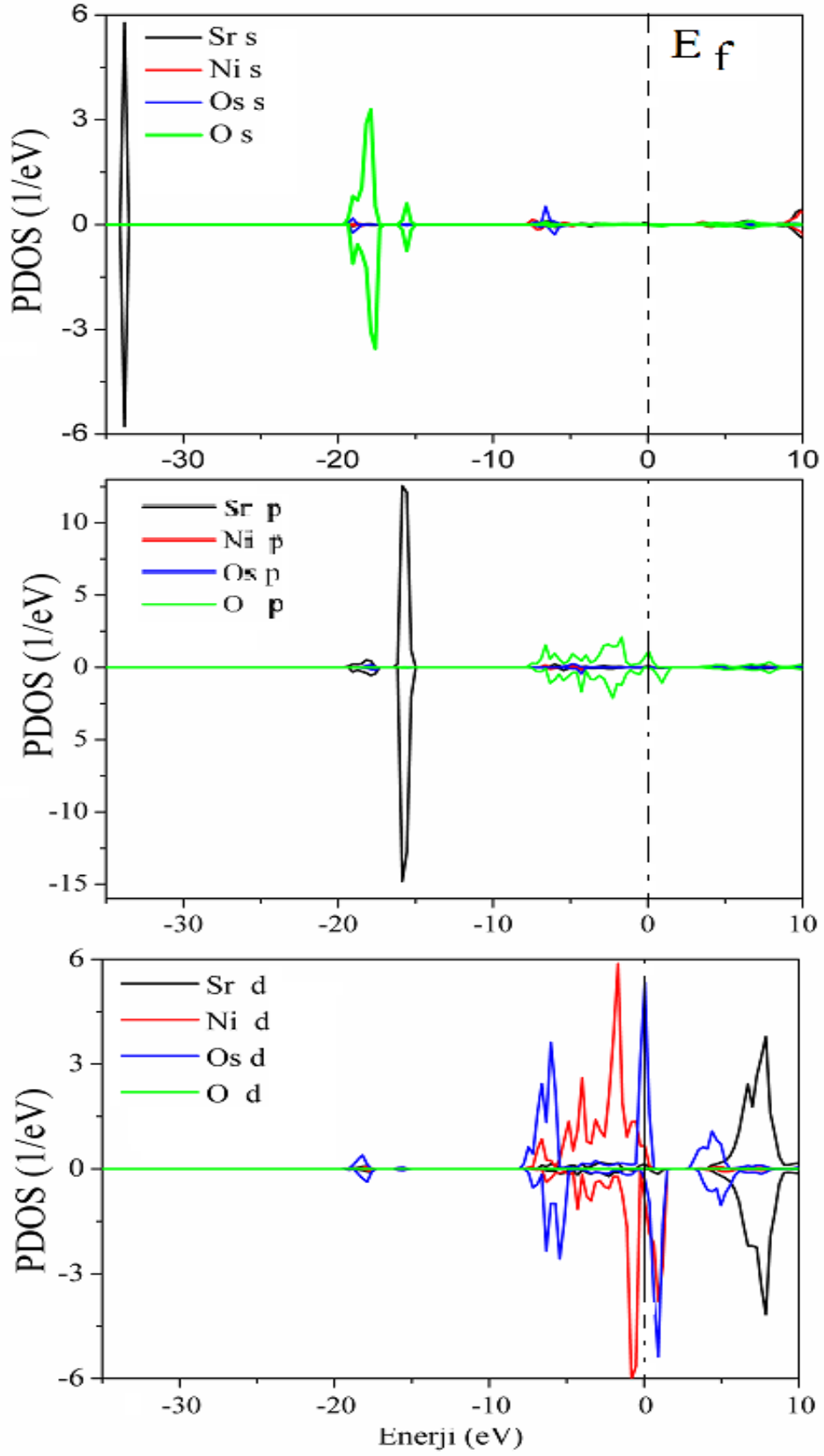
Şekil 4.5. $\text{Sr}_2\text{NiOsO}_6$ bileşiğın 10 K’de hesaplanan a) Spin yukarı ve b) Spin aşağı elektronik bant yapısı

300 K, 30 K ve 10 K sıcaklıkların spin yukarı ve spin aşağı durumları için hesaplanmış PDOS grafikleri Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 de verilmiştir. 300 K sıcaklığı için hesaplanan PDOS grafiğinde görüldüğü gibi -35 ile -10 eV arasındaki bantlar incelendiğinde her iki spin durumunda en alttaki valans bantları Sr 5s orbitalleri

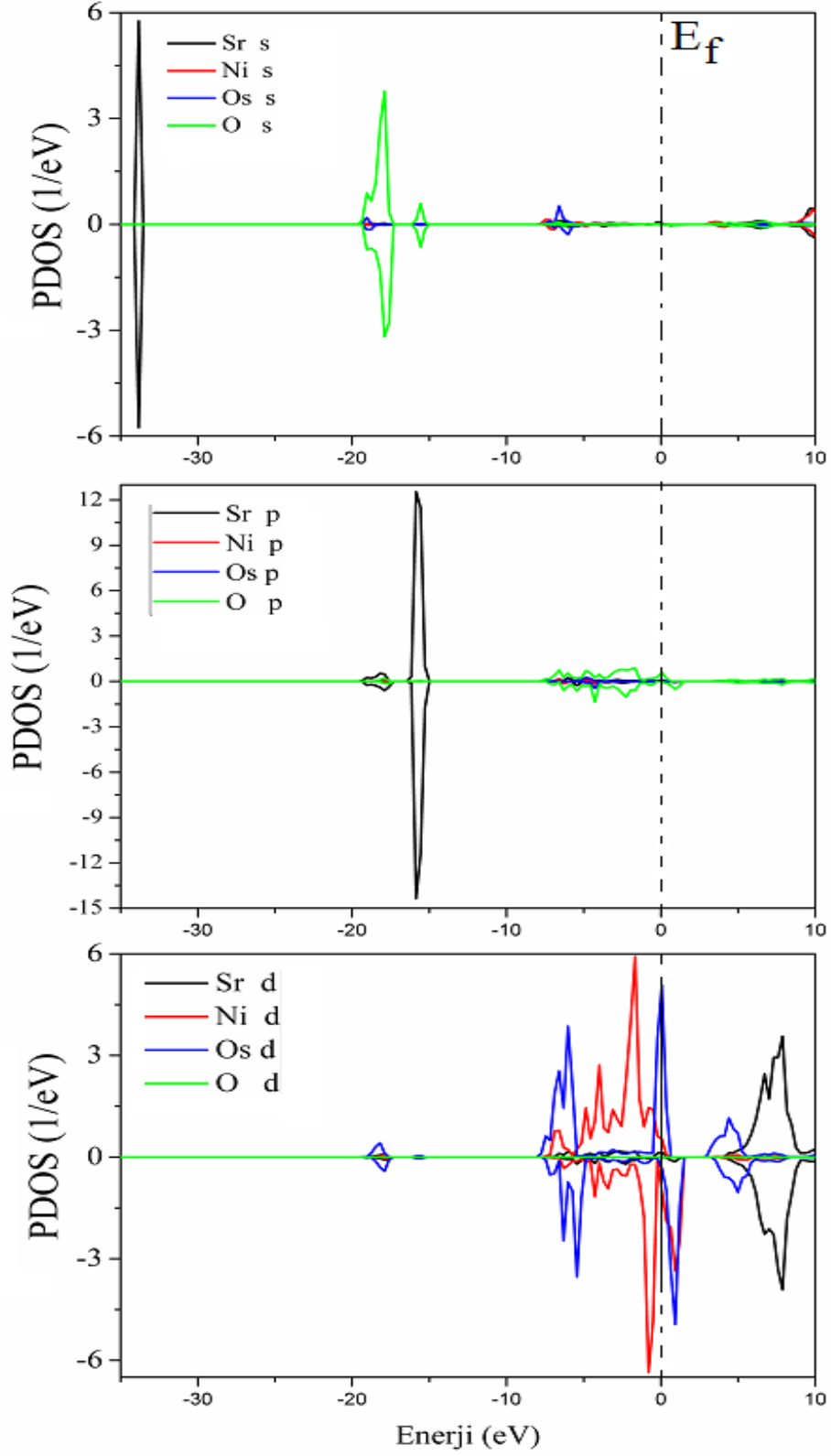
tarafından, -20 ile -17 eV arasındaki bantlar diğer orbitallerin çok azda olsa katkıları olmakla birlikte baskın olarak O 2s orbitalleri tarafından ve -17 ile -15 eV arasındaki bantlar baskın olarak O 2p orbitalleri tarafından işgal edilmişlerdir. -8 ile -0 eV arasındaki bantlar incelendiğinde bu enerji aralığında en alttaki valans bantları her iki spin durumunda baskın olarak Os 5d orbitalleri tarafından işgal edilmişlerdir (Ni 3p ve 3d orbitallerinde katkısı vardır). Bu bantların hemen üstündeki Fermi enerji seviyesine kadar olan bantlar her iki spin durumunda Ni 3d orbitalleri tarafından işgal edilmişlerdir. Fermi enerji seviyesinde bulunan bantlar ise sadece spin yukarı durumunda Os 5d orbitalleri tarafından işgal edilirler fakat çok az da olsa Ni 3d orbitallerin de katkısı vardır. Fermi seviyesinin hemen üstündeki boş iletim bantları spin aşağı durumunda Os 5d orbitalleri tarafından işgal edilirler. Fermi enerji seviyesinin hemen altındaki ve üstündeki bantları dikkate aldığımızda bu bantlar arasındaki geçişlerin d-d karakterinde olduklarını söyleyebiliriz. 30 K ve 10 K sıcaklıkları için spin yukarı ve spin aşağı durumlarında hesaplanan parçalı elektron durum yoğunluk grafikleri 300 K için hesaplanan grafik ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.6. Sr₂NiOsO₆ bileşiğın 300 K’de hesaplanan spine bağı parçalı durum yoğunluğu.



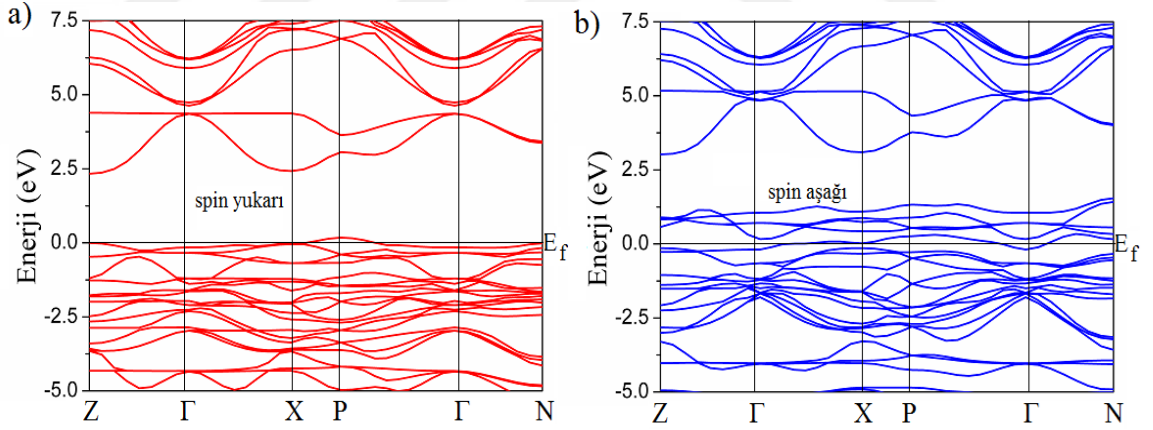
Şekil 4.7. Sr₂NiOsO₆ bileşiğın 30 K’de hesaplanan spine bağılı parçalı durum yoğunluğu.



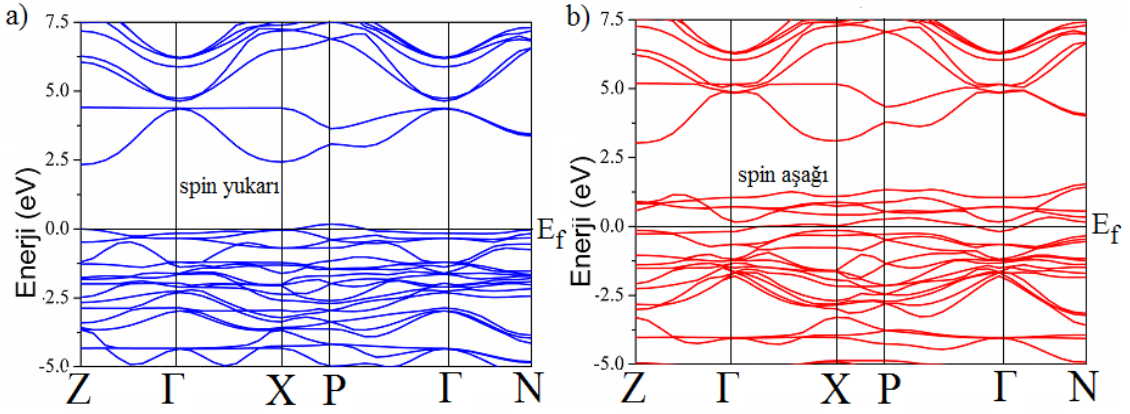
Şekil 4.8. Sr₂NiOsO₆ bileşiğın 10 K’de hesaplanan spine bağılı parçalı durum yoğunluğu.

4.4.2. Sr₂NiIrO₆ Bileşiklerin Elektronik Özellikleri

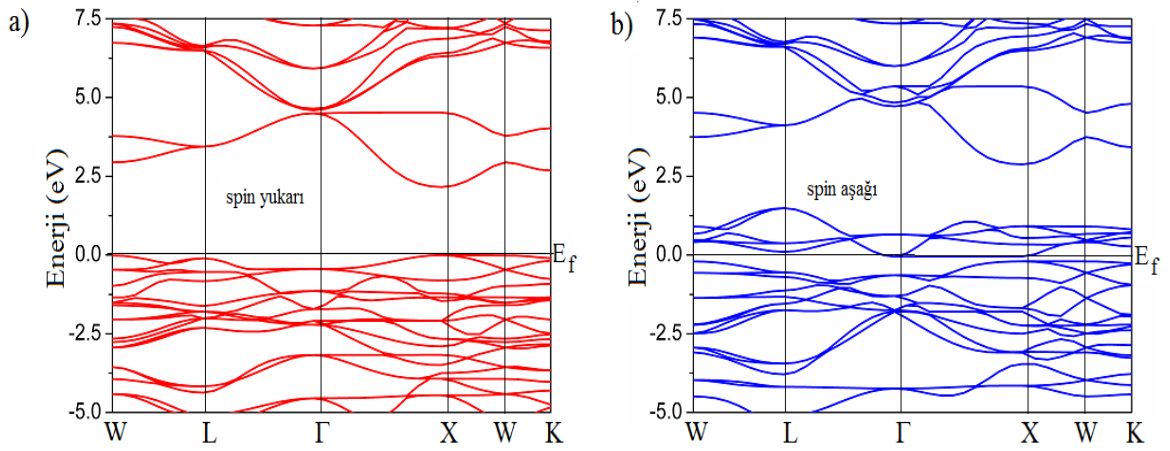
473 K, 573 K ve 873 K sıcaklıklarında Sr₂NiIrO₆ bileşiği için hesaplanan elektronik bant yapıları Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 de verilmiştir. Sr₂NiOsO₆ bileşiğinde olduğu gibi Sr₂NiIrO₆ bileşiği de her üç sıcaklıkta spin aşağı durumunda yarı metaller davranış gösterir. Spin yukarı durumunda ise 473 K, 573 K ve 873 K sıcaklıkları için elde edilen E_g değeri sırasıyla 2.159 eV, 2.157 eV ve 2.947 eV dir. Bu nedenle Sr₂NiIrO₆ bileşiği spin yukarı durumunda geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenidir. 473 K ve 573 K sıcaklıkları için elde edilen E_g değerleri Sr₂NiOsO₆ bileşiği için farklı sıcaklıklarda elde edilen E_g değerlerinden biraz daha küçük iken 873 K sıcaklığında elde edilen E_g değeri ise biraz daha büyüktür. Spin yukarı durumunda 473K ve 573 K sıcaklıklarında Fermi enerji seviyesinin hemen altındaki maksimum valans bandı ve Fermi enerji seviyesinin hemen üstündeki minimum iletim bandı Sr₂NiOsO₆ bileşiğinde olduğu gibi P ve Z yüksek simetri noktalarında bulunur. 873 K sıcaklığında ise Fermi enerji seviyesinin hemen altındaki maksimum valans bandı X noktasında iken Fermi seviyesinin hemen üstündeki minimum iletim bantları ise W yüksek simetri noktasındadır.



Şekil 4.9. Sr₂NiIrO₆ bileşiğinin 473 K'de hesaplanan a) Spin yukarı ve b) Spin aşağı elektronik bant yapısı



Şekil 4.10. $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ bileşiğın 573 K'de hesaplanan a) Spin yukarı ve b) Spin aşağı elektronik bant yapısı

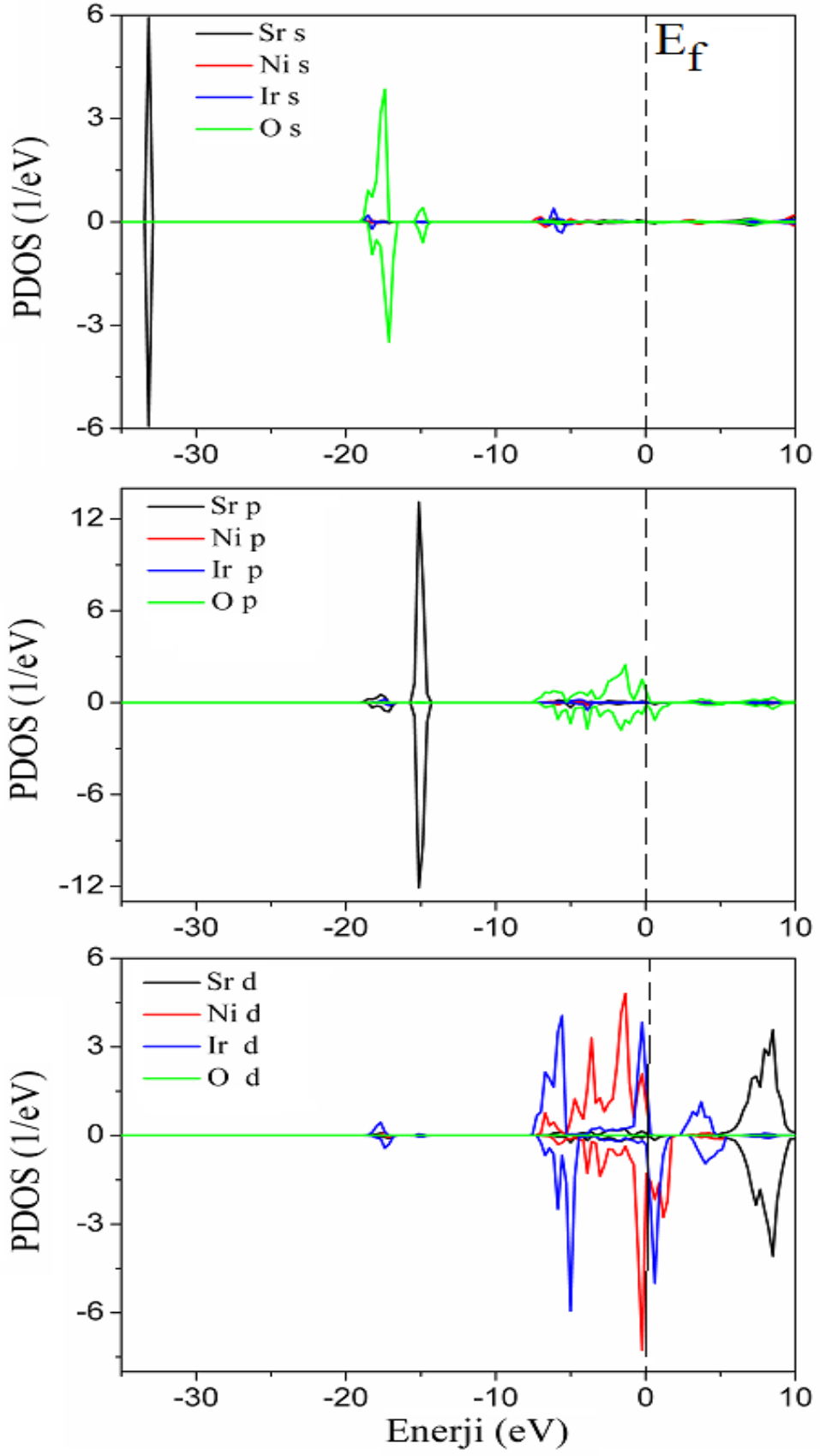


Şekil 4.11. $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ bileşiğın 873 K'de hesaplanan a) Spin yukarı ve b) Spin aşağı elektronik bant yapısı

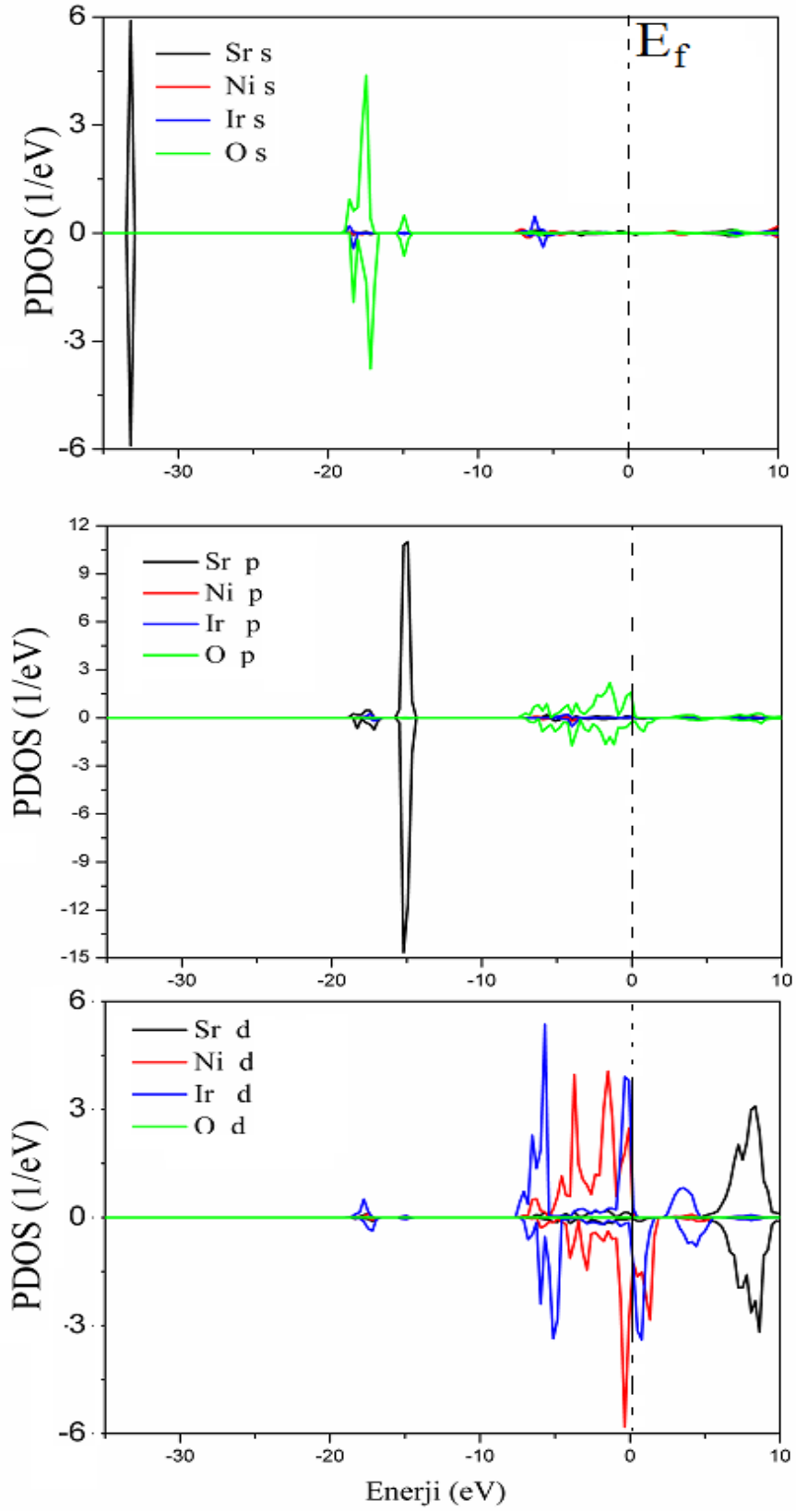
473 K, 573 K ve 873 K sıcaklıkların spin yukarı ve spin aşağı durumları için hesaplanmış PDOS grafikleri Şekil 12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 de verilmiştir. 473 K sıcaklığı için hesaplanan PDOS grafiğinde görüldüğü gibi -35 ile -12 eV arasındaki bantlar incelendiğinde her iki spin durumunda en alttaki valans bantları Sr 5s orbitalleri tarafından 20 ile -17 eV arasındaki bantlar diğer orbitallerin çok azda olsa katkıları olmakla birlikte baskın olarak O 2s orbitalleri tarafından ve -15 eV civarındaki bantlar baskın olarak Sr 4p orbitalleri tarafından işgal edilmişlerdir. 8 ile 0 eV arasındaki valans bantlarından alttaki bantlar her iki spin durumunda Ir 5d orbitalleri tarafından baskın bir şekilde işgal edilmişlerdir. -5 eV den Fermi enerji seviyesine kadar olan bantlarda her iki spin durumunda Ni 3d ve O 2p orbitallerinin hibritleşmesi baskındır. Fermi enerji seviyesindeki bantlar spin yukarı durumunda Ir 5d ve Ni 3d orbitalleri tarafından işgal edilirken spin aşağı durumunda ise Ni 3d orbitalleri tarafından işgal edilirler. Fermi enerji seviyesinin hemen üstündeki boş iletim bantları Ir 5d ve Ni 3d orbitalleri

tarafından baskın olarak işgal edilirler. 573 K sıcaklığı için spin yukarı ve spin aşağı durumlarında hesaplanan parçalı elektron durum yoğunluk grafiği 473 K için hesaplanan grafik ile benzerlik göstermektedir. 873 K sıcaklığı için hesaplanan PDOS grafiği incelendiğinde -35 eV ile Fermi enerjisi seviyesine kadar olan bantların spin yukarı ve spin aşağı durumları için orbitaller tarafından işgal edilmeleri 473 K PDOS grafiği ile benzerlik göstermektedir. Fermi enerjisi seviyesindeki bantlar spin yukarı durumunda baskın olarak Ir 5d orbitalleri tarafından işgal edilirken spin aşağı durumunda ise Ni 3d orbitalleri tarafından işgal edilirler. Fermi enerjisi seviyesinin hemen üstündeki boş iletim bantları ise Ir 5d orbitalleri tarafından baskın olarak işgal edilirler.

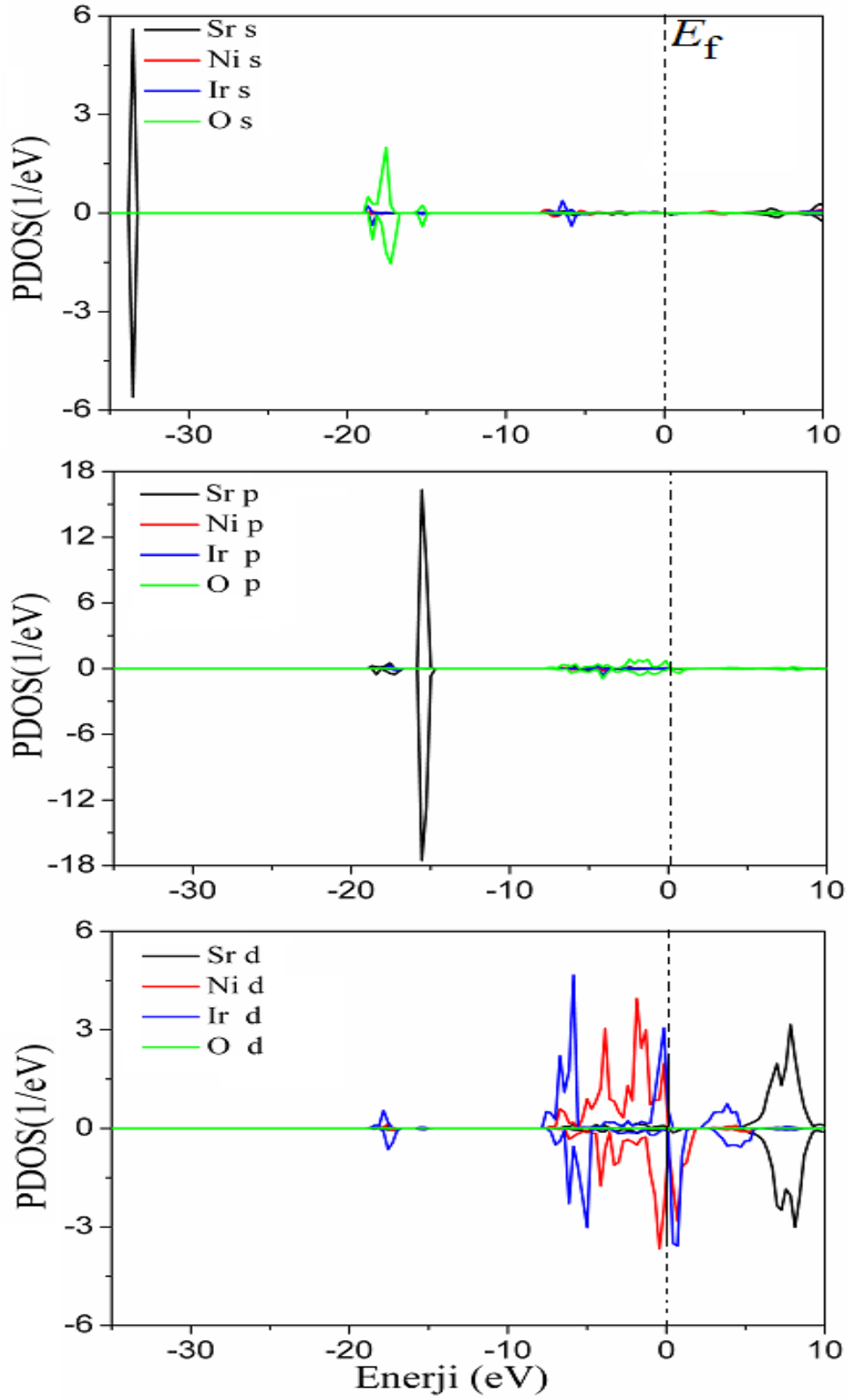




Şekil 4.12. Sr₂NiIrO₆ bileşiğın 473 K’de hesaplanan spine bağılı parçalı durum yoğunluğu.



Şekil 4.13. $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ bileşiğın 573 K’de hesaplanan spine bağılı parçalı durum yoğunluğu.



Şekil 4.14. Sr₂NiIrO₆ bileşiğın 873 K’de hesaplanan spine bağılı parçalı durum yoğunluğu.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tezdeki tüm hesaplamalar yoğunluk fonksiyoneli teorisi çerçevesinde spin polarize genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Sr_2NiOsO_6 bileşiğın 300 K ve 10 K sıcaklıklarda, Sr_2NiIrO_6 bileşiğın ise oda sıcaklığında (monoklinik yapıda) elektronik ve manyetik özellikleri teorik olarak incelenmiştir. Bildiğımız kadarıyla Sr_2NiBO_6 (B=Os, Ir) bileşiklerin farklı sıcaklıklarda mekanik özellikleri ve Sr_2NiIrO_6 bileşiğın 473 K, 573 K ve 873 K sıcaklıklarda elektronik ve manyetik özellikleri şimdiye kadar teorik olarak incelenmemiştir.

Sr_2NiBO_6 (B=Os, Ir) bileşiklerin kararlı kristal yapısını elde etmek için optimizasyon işlemi yapılmıştır. Optimizasyon sonucunda %2'nin altında deneysel değerler ile uyum içinde olan örgü parametre değerleri elde edilmiştir. Sonraki bütün hesaplamalarda bu örgü parametre değerleri kullanılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- Zor-zorlanma yöntemi kullanılarak Sr_2NiBO_6 bileşiklerin farklı sıcaklıklarda hesaplanan elastik sabitlerinin mekanik kararlılık kriterlerini sağladığı görülmüştür.

- Voigt-Reuss-Hill (VRH) yaklaşımları kullanılarak farklı sıcaklıklarda hesaplanan bulk ve kayma modülleri değerlerini göz önüne aldığımızda Sr_2NiOsO_6 bileşiğın bulk modülü değerinin 30 K'de kayma modülü değerinin ise 300 K'de daha büyük olduğu, Sr_2NiIrO_6 bileşiğın bulk modülü değerinin 473 K'de kayma modülü değerinin ise 873 K'de daha büyük olduğu tespit edilmiştir.

- Young modülü değerlerinden Sr_2NiBO_6 (B=Os, Ir) bileşiklerin sert malzemeler olduklarını söyleyebiliriz. Farklı sıcaklıklardan elde edilen Young modülü değerlerini göz önüne aldığımızda Sr_2NiIrO_6 bileşiğının Sr_2NiOsO_6 bileşiğinden daha sert bir malzeme olduğu gözlemlenmiştir.

- Farklı sıcaklıklarda elde edilen Poisson oranı ve BH/GH oranı değerlerinden Sr_2NiBO_6 (B=Os, Ir) bileşiklerinde iyonik bağın baskın olduğu ve 873 K sıcaklığının altındaki bütün sıcaklıklarda sünek yapılarında oldukları sonucuna varılmıştır.

- Farklı sıcaklıklarda hesaplanan anizotropik faktör değerleri incelendiğinde Sr_2NiOsO_6 bileşiğının 30 K sıcaklığında Sr_2NiIrO_6 bileşiğinin ise 873 K sıcaklığında daha anizotropik malzemeler oldukları belirlenmiştir.

- Sr_2NiBO_6 (B=Os, Ir) bileşiklerin farklı sıcaklıklarda atomik ve toplam manyetik moment değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen manyetik moment değerleri deneysel ve teorik değerler ile karşılaştırıldığında uyum içinde oldukları görülmüştür.

- Sr_2NiBO_6 (B=Os, Ir) bileşiklerin farklı sıcaklıklarda elektronik bant yapıları ve bu bant yapılarına karşılık gelen parçalı durum yoğunlukları spin polarize durumları için hesaplanmıştır. Bu bileşiklerin, spin yukarı durumunda doğada geniş bant aralıklı yarıiletken oldukları, spin aşağı durumunda ise yarı-metalik yapıda oldukları belirlenmiştir.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda incelediğimiz Sr_2NiBO_6 (B=Os, Ir) bileşiklerin fiziksel özelliklerinin gelecekte yapılacak teorik ve deneysel çalışmalara güvenilir veriler oluşturacağını umuyoruz.



6. KAYNAKLAR

- Abdulsalam, M., 2015. A Theoretical Investigation of the Structural, Electronic and Optical Properties of Transition Metal Chalcogenides, Doktora Tezi, *A thesis submitted to the Faculty of Science University of the Witwatersrand, Johannesburg*, 41-44.
- Amini, M., 2014. First-principles study of defects in transparent conducting oxide materials, Doktora Tezi, *Universited Antwerpen Faculteit Wetenschappen Departement Fysica, Antwerpen*, 45-48.
- Anderson, O.L., 1963. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24, 909-917.
- Anonymous, 2014. Materials Design, Medea instrument Manuel Brillouinzones, *Chief Scientist, R&D Center*, 2-15.
- Ball, M., 2017. First Principles Study of Electronic and Magnetic Structures in Double Perovskites, Doktora Tezi, *Graduate Program in Materials Science and Engineering, The Ohio State University*, 4-12.
- Bannikov, V.V., Shein, I.R., Ivanovskii, A.L., 2007. Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite TaThN₃, *Physica Status Solidi, (RRL)*, 3, 89-91.
- Blöchl, P.E., 1994. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50:17953–17979.
- Born, M., 1940. On the stability of crystal lattices in Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, *Cambridge University Press*, vol, 36, pp. 160–172.
- Born, M., Huang, K., 1954. Dynamical theory of crystal lattices, *Oxford classic texts in the physical sciences*, 538.913.
- Born, M., ve Oppenheimer, R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 84: 457-484.
- Chahara, K., Ohno, T., Kasai, M., Kozono, Y., 1993. Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure, *Applied Physics Letters*, 63: 1990-1992.
- Cheng, L., 2003. First-principles Density Functional Theory Studies of Reactivities of Heterogeneous Catalysts Determined by Structure and Substrate, Doktora Tezi, *Department of Chemistry and Biochemistry in the Graduate School Southern Illinois University Carbondale*, 6-10.
- Çevik, M., 2019. ACrO₄ (Sr, Ba, Ca ve Bazı Nadir Toprak Elementleri) Bileşiklerin Yapısal, Mekanik, Manyetik ve Elektronik Özelliklerinin Ab-İnito Yöntemi İle

- İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. *Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Siirt, 27-28.
- Ekinci, F., 2011. Kübik yapıdaki Fe₂YSi (Y=Co, Cr, Mn ve Ni) Heusler Bileşiklerinin yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşim özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 17.
- Fenga, HL., Sathisa.b, Cl., Lia, J., Wanga, X., Yamauraa, K., 2013. Synthesis, structure, and magnetic properties of a new double perovskite Ca₂InOsO₆, *Physica Procedia*, 45, 117-120.
- Ferreira, T., Morrison, G., Yeon, J., Loye, HC., 2016. Design and Crystal Growth of Magnetic Double Perovskite Iridates: Ln₂MIrO₆ (Ln = La, Pr, Nd, Sm-Gd; M = Mg, Ni), *Cryst Growth Des*, 16, 2795-2803.
- Fu H., Li D., Peng F., Gao T., Cheng X., 2008. Ab initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of NiAl under high pressures, *Computational Materials Science* 44, 774–778.
- Glazer, A., 1972. Structural Science, Crystal Engineering and Materials, *Acta Crystallographica Section, B*, 28.
- Grimvall, G., Magyari-Köpe, B., Ozolins, V., Persson, K.A., 2012. Lattice instabilities in metallic elements, *Reviews of Modern Physics*, vol. 84, no. 2, p. 945.
- Hanies, J., Leger, JM., Bocquillon, G., 2001. Polymer Derived Ceramic, *Annual Review of Materials Research*. 31,1.
- Hao, F., Stoumpos, C. C., Cao, D. H., Chang, R. P. H., Kanatzidis, M. G., 2014. Leadfree solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells, *Nature Photonics*, 2014, 8, 489–494.
- Helmolt, R., Wecker, J., Holzapfel, B., Schultz, L., Samwer, K., Giant negative magnetoresistance in perovskitelike La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x ferromagnetic films. *Physical Review Letters*, 71:2331.
- Hill, R., 1952. The Elastic Behavior of a Crystalline Aggregate, *Proceedings of the Physical Society, Section A*, 65, 349-354.
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous electron gas, *Physical Review* 136, B864.
- Housecroft, C., Sharpe, A. G., 2008. Inorganic Chemistry. *Prentice Hall*.
- Huntington, H.B., 1958. The elastic constants of crystals, *Solid state physics*, vol. 7, pp. 213–351.
- Johnsson, M., Lemmens, P., 2001. Perovskites , Related Mixed Oxides: Concepts and Applications, *Journal of Physics Condensed Matter*, 20, 264001.

- Johnston, I., Keeler, G., Rollins, R., Spicklemire, S., 1996. Solids State Physics Simulations, The Consortium For Yukariper Level Physics Software, *John Wiley & Sons incorporated*, New York.
- Kanungo, S., Yan, B., Felser, C., Jansen, M., 2016. Active role of nonmagnetic cations in magnetic interactions for double-perovskite Sr_2BOsO_6 (B = Y, In, Sc), *Physical Review*, B93, 161116(R).
- Karki, B., Ackland, G., Crain, J., 1997. Elastic Instabilities in Crystals from Ab Initio Stress-Strain Relations, *Journal of Physics Condensed Matter*, 9:8579-8589.
- Kayser, P., Lope, MJM., Alonso, JA., Retuerto, M., Croft, M., Ignatov, A., Fernandez-Diaz, MT., 2013. Crystal Structure, Phase Transitions, and Magnetic Properties of Iridium Perovskites Sr_2MIrO_6 (M = Ni, Zn), *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid*, C.S.I.C., Cantoblanco E-28049 Madrid, Spain.
- Kim, B. G., Hor, Y. S., Cheong, S. W., 2001. Chemical-pressure tailoring of low-field, room-temperature magnetoresistance in $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Fe}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_3$, *Applied Physics Letters*, 79.
- Kim, H.S., Lee, C.R., Im, J.H., Lee, K.B., Moehl, T., Marchioro, A., Moon, S.J., Humphry-Baker, R., Yum, J.-H., Moser, J.E., Grätzel, M. and Park, N.G., 2012. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding, *Scientific Reports*, 2, 591.
- Kohn, W., Sham, L.J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review* 140, A1133.
- Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., Miyasaka, T., 2009. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 17, 6050-6051.
- Kresse, G., Furthmüller, J., 1996. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational Materials Science*, 6, 15-50.
- Kresse, G., Hafner, J., 1994. Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Physical Review*, B, 47: 558-561.
- Kresse, G., Joubert, D., 1999. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review*, B, 59: 1758-1775.
- Laguna-Marco, MA., Kayser, P., Alonso, JA., Martinez-Lope, MJ., Veenendaal, M., Choi, Y., D., Haske, 2015. Electronic structure, local magnetism, and spin-orbit effects of Ir(IV)-, Ir(V)-, and Ir(VI)-based compounds, *Physical Review*, B91, 214433.

- Li, J., Wang, X., Wang, H., Matsushita, Y., Alexei, BA., Kolodiazhnyi, T., Xu, G., Shi, Y., Guo, Y., Yamara, K., Chen, Y., 2017. Electrically insulating properties of the 5d double perovskite Sr₂YO₆, *Journal of Applied Physics*, 122, 103905.
- Li, X., 2014. Mechanical Properties of Transition Metal Alloys from First-Principles Theory, Licentiate Thesis, *Science and Engineering, KTH-SWEDEN*, 3-4.
- Lucy, J. M., 2014. First Principles Study of Electronic and Magnetic Structures. *Physical Review*, 000400, 1–6.
- Lufaso, M. W., Barnes, P. W. ve Woodward, P. M. 2006. *Acta Crystallogr Sect, B Struct Science*, 62, 397–410.
- Lufaso, M. W. ve Woodward, P. M., 2004. *Acta Crystallogr Sect B Struct Science*, 60, 10– 20.
- Macquart, R., Kim, SJ., Gemmill, WR., Stailk, JK., Lee, Y., Vogt, T., Loye, HC., 2005. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Sr₂NiOsO₆ and Ca₂NiOsO₆: Two New Osmium-Containing Double Perovskites, *Inorganic Chemistry*, 44, 26, 9676-9683.
- Mogare, KM., 2006. New Ternary and Quaternary Metal Oxides of Ruthenium and Osmium, Doktora Tezi, *Stuttgart Universität, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung*, Stuttgart, 37-38.
- Monkhorst, H., Pack, J., 1976. Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B*, 13: 5188-5192.
- Mouhat, F., Coudert, F.-X., 2014. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems, *Physical Review B*, vol. 90, no. 22, p. 224104.
- Noel, N. K., Stranks, S. D., Abate, A., Wehrenfennig, C., Guarnera, S., Haghighirad, A.-A., Sadhanala, A., Eperon, G. E., Pathak, S. K., Johnston, M. B., Petrozza, A., Herz, L. M., Snaith, H. J., 2014. Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications, *Energy Environ Science*, 7, 3061.
- Nye, JF., 1985. Physical properties of crystals, P833-14E, *Clarendon Press*, Oxford ,A797.
- Ou, X., Li, Z., Fan, F., Wang, H., Wu, H., 2014. Long-range magnetic interaction and frustration in double perovskites Sr₂NiIrO₆ and Sr₂ZnIrO₆. *Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing*. China 210093.
- Panda, KB., Chandran, KSR., 2006. First principles determination of elastic constants and chemical bonding of titanium boride (TiB) on the basis of density functional theory, *Acta Materialia*, 54:6, 1641-1657.
- Parda, V., Pickett, WE., 2009. Compensated magnetism by design in double perovskite oxides, *Physical Review* ,B 80, 054415.

- Parr, R. G., Yang, W., 1989. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. *Oxford University Press*, Newyork, Oxford, (cit. on pp. 3–6).
- Perdew, J. P., Burke, K. Emzerhof, M., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters*, 77: 3865-3868.
- Piskunov, S., Heifets, E., Eglitis, R., Borstel, G., 2004. Bulk Properties and Electronic Structure of SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ perovskites: an ab-initio HF/DFT study, *Computational Materials Science*, 29, 165– 178.
- Popov, G., Greenblatt, M., Croft, M., 2003. Large effects of A-site average cation size on the properties of the double perovskites Ba_{2-x}Sr_xMnReO₆: A d⁵-d¹ system. *Physical Review*, B 67, 024406 .
- 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, 823-843.
- Rabah, M., Benalia, S., Rached, D., Abidri, B., Rached, H., Vergoten, G., 2010. Prediction of stabilities phase and elastic properties of palladium carbide, *Computational Materials Science*, vol. 48, no. 3, pp. 556–562, 2010.
- Ranganathan S. I., Ostoja-Starzewski M., 2008. Universal Elastic Anisotropy Index, *Physical Review Letters*, 101, 055504.
- Ravindran, P., Fast, L., Korzhavyi, PA., Johanson, B., 1998. Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi₂, *Journal of Applied Physics*, 84: 4891.
- Reuss, A., 1929. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 9, 49-58.
- Rolfs, K., Toth, S., Pomjakushina, E., Adroja, DT., Khalyavin, D., Conder, K., 2017. Incommensurate magnetic order in a quasicubic structure of the double-perovskite compound Sr₂NiIrO₆. *Physical Review*, B95, 140403(R).
- Schreiber, E., Anderson, O.L., Soga, N., 1973. Elastic constants and their measurements, *McGraw-Hill*, New York.
- Schwerdtfeger, P., 2011. The pseudopotential approximation in electronic structure theory, *ChemPhysChem*, 12(17):3143-3155.
- Shein, I.R., Ivanovskii, A.L., 2008. Elastic properties of mono- and polycrystalline hexagonal AlB₂-like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations, *Journal of Physics Condensed Matter*., 20: 415218,1-9.
- Singh, R.P., Singh, R.K., Rajagopalan, M., 2011. Structural, elastic and electronic properties of neodymium chalcogenides (NdX, X= S, Se, Te): First principles study, *Chalcogenide Letters*, vol. 8, no. 5, pp. 325–340, 2011.

- Song, W., Zhao, E., Meng, J., Wu, Z., 2009. Near compensated half-metal in Sr₂NiOsO₆, *Journal Chemistry Physics*, 130, 114707.
- Stoumpos, C., Malliakas, C., Kanatzidis, M., 2013. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties, *Inorganic Chemistry*, 52(15), 9019-38.
- Stranks, S., Snaith, H., 2015. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices, *Nature Nanotechnology* 10, 391-402.
- Tian, C., Wibowo, AC., Loye, HC., Whangbo, MH., 2011. On the Magnetic Insulating States, Spin Frustration, and Dominant Spin Exchange of the Ordered Double-Perovskites Sr₂CuOsO₆ and Sr₂NiOsO₆: Density Functional Analysis, *Inorganic Chemistry*, 50,9, 4142-4148.
- Van Benthem, K., Elsasser, C., French, R. H., 2001. Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory, *Journal of Applied Physics*. 90, 6156.
- Voight, W., 1928. Lehrbook der kristallphysik, *Teubnerstraße Leipzig*, 962.
- Wallace, D., 1998. Thermodynamics of crystals, *Courier Corporation Wiley*, New York.
- Wang, B., Ma, B., Song, W., Fu, Z., Lu, Z., 2018. First-principles calculations of structural, electronic, magnetic and elastic properties of Mo₂FeB₂ under high pressure, *The Royal Society Publishing*.
- Wang, J., Li, J., Yip, S., Phillpot, S., Wolf, D., 1995. Mechanical instabilities of homogeneous crystals. *Physical Review American Physical Society*, B52, 12627.
- Watt, J., PASELNIC, L., 1980. Clarification of the Hashin-Shtrikman bounds on the effective elastic moduli of polycrystals with hexagonal, trigonal and tetragonal symmetries, *Journal of Applied Physics*, 51, 1525-1531.
- Woodward, P. M., 1997. Acta Crystallogr. *Section Structural Science*, B53, 32–43.
- Wu, Z.J., Zhao, E.J., Xiang, H.P., Hao, X.F., Liu, X.J., Meng, J., 2007. Crystal structures and elastic properties of superhard Ir N 2 and Ir N 3 from first principles. *Physical Review B*, 76(5), p.054115.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Duran AYKUT
Doğum Yeri ve Tarihi : Kulu/KONYA- 1989
Telefon : 05399434881
E-posta : duranaykut42@hotmail.com / duranaykut08@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bölüm	Bitirme Yılı
Lise	: Tavşançalı Lisesi, Kulu,Konya	Sayısal	2006
Üniversite	: Necmettin Erbakan Üniversitesi, Merkez, Konya	Fizik Öğrt.	2013

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2014	Özel Vip Dersanesi, Merkez,Antalya	Fizik Öğrt.
2014-2015	Özel Uğur Dersanesi, İdil,Şırnak	Fizik Öğrt.
2015-halen	Siirt Milli Eğitim	Fizik Öğrt.