

**KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI  
DOKTORA TEZİ**

**BAZI  $ABO_3$  TİPİ PEROVSKİTE YAPIDAKİ OKSİT KRİSTALLERİN  
YAPISAL, MEKANİK, ELEKTRONİK VE MANYETİK  
ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE  
İNCELENMESİ**

**AYTAÇ ERKİŞİ**

**OCAK 2015**

Fizik Anabilim Dalında Aytaç ERKİŐI tarafından hazırlanan BAZI ABO<sub>3</sub> TİPİ PEROVSKİTE YAPIDAKİ OKSİT KRİSTALLERİN YAPISAL, MEKANİK, ELEKTRONİK VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE İNCELENMESİ adlı Doktora Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylım.

Prof.Dr. Saffet NEZİR  
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve tezin Doktora Tezi olarak bütün gereklilikleri yerine getirdiğini onaylım.

Doç.Dr. Erdem Kamil YILDIRIM  
Danışman

*Jüri Üyeleri*

Başkan : Prof.Dr. M.Recai ELLİALTIOĞLU \_\_\_\_\_  
Üye (Danışman) : Doç.Dr. Erdem Kamil YILDIRIM \_\_\_\_\_  
Üye : Prof.Dr. Sedat AĞAN \_\_\_\_\_  
Üye : Doç.Dr. Abdullah CEYLAN \_\_\_\_\_  
Üye : Doç.Dr. Gökhan GÖKOĞLU \_\_\_\_\_

16/01/2015

Bu tez ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini onaylamıştır.

Prof.Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ÖZET

# BAZI ABO<sub>3</sub> TİPİ PEROVSKİTE YAPIDAKİ OKSİT KRİSTALLERİN YAPISAL, MEKANİK, ELEKTRONİK VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

ERKİŞİ, Aytaç

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Doktora tezi

Danışman: Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM

Ocak 2015, 162 sayfa

Kübik perovskite yapıdaki manyetik geçiş metal oksitlerinden PbMO<sub>3</sub> (M=Fe, Co ve Ni) kompozit yapılarının yapısal, manyetik ve elektronik özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi altında düzlem dalga pseudo potansiyel metodu ile değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneline Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı (LSDA) kullanılarak yapılmıştır. Aynı zamanda hesaplamalara Coulomb etkileşimi de dahil edilmiştir (LSDA+U). Sistemler ferromanyetik (FM) ve G-tipi antiferromanyetik (G-AFM) olarak düşünülmüştür. Çalışılan tüm sistemlerin enerji değerlerine bakıldığında ferromanyetik yapıların G-tipi antiferromanyetik ve manyetik olmayan yapılara oranla daha kararlı olduğu gözlenmiştir. Spin polarize edilerek hesaplanan elektronik band yapıları göstermiştir ki, tüm yapılar, Hubbard-U etkileşimi ( $U_{\text{etkin}}=0$ ) olmaksızın ferromanyetik fazda incelendiğinde metalik davranış göstermektedir. Fakat, Coulomb etkileşimi dahil edildiğinde ( $U_{\text{etkin}}=7$  eV) PbFeO<sub>3</sub> ve PbNiO<sub>3</sub> bileşiklerinde yarı metalik davranışın bir sonucu olarak yukarı spin durumlarında band aralığı gözlenmiştir. PbCoO<sub>3</sub> bileşiminde ise LSDA+U metodu uygulanmasına rağmen yine metalik davranış gözlenmiştir. Tüm yapıların bağlanma özelliklerinin geçiş metal atomlarının d durumları ile O-p durumları arasında meydana gelen hibritleşme olduğu sonucuna varılmıştır. PbFeO<sub>3</sub> bileşiği içerisindeki Fe atomunun kısmi manyetik moment değerinin, Hubbard-U etkileşimi ile arttığı

görülmüştür. Ayrıca yarı metalik  $\text{PbFeO}_3$  ve  $\text{PbNiO}_3$  bileşiklerinin toplam manyetik momentlerinin tam değerlere çok yakın olduğu görülmektedir.

Ferromanyetik tetragonal perovskit yapıdaki manyetik geçiş metal oksitlerinden  $\text{PbMNbO}_3$  ( $M=\text{Fe, Co ve Ni}$ ) kompozit yapılarının yapısal, manyetik ve elektronik özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi altında düzlem dalga pseudo potansiyel metodu ile değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneline Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı (LSDA) uygulanarak yapılmıştır. Aynı zamanda hesaplamalara Coulomb etkileşimi de dahil edilmiştir (LSDA+U). Ayrıca söz konusu bileşiklerde manyetik M ( $M=\text{Fe, Co ve Ni}$ ) atomlarının atomik konumlarının yeri [001] doğrultusunda küçük miktarlarda değiştirilerek yapıların yeni durumlarındaki enerji değerlerine bakılmıştır. Böylece, multiferroik olarak bilinen bu yapıların ferroelektrik özellikleri üzerine vurgu yapıldı. Ayrıca  $\text{PbMNbO}_3$  ( $M=\text{Fe, Co ve Ni}$ ) kompozit yapılarının, spin polarize edilerek hesaplanan elektronik bant yapıları incelendiğinde, Hubbard-U etkileşimi ( $U_{\text{etkin}}=0$ ) yokken ferromanyetik fazda metalik davranış gösterdikleri görülmüştür. Bunun yanında aynı bileşiklere  $U_{\text{etkin}}=7$  eV olacak şekilde bir Hubbard potansiyeli uygulandığında ise  $\text{PbNiNbO}_3$  ve  $\text{PbCoNbO}_3$  bileşiklerinde metalik davranış gözlenmesine karşın  $\text{PbFeNbO}_3$  bileşiğinde yarı metalik davranışın bir sonucu olarak aşağı spin durumlarında bir bant aralığı gözlenmiştir. Bu yapıların bu tür davranışlar sergilemesinin nedeni geçiş metal atomlarının d durumları ile oksijen atomlarının p durumları arasında meydana gelen hibritleşmedir.

$\text{ABO}_3$  tipi perovskit oksitlerden  $\text{LaMO}_3$  ( $M=\text{Ga, In ve Tl}$ ) bileşikleri, Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı (GGA) kullanılarak Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) altında VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) paket programı [106-108] yardımı ile kübik ( $Pm-3m$ ), tetragonal ( $P4mm$ ), rombohedral ( $R3$ ) ve ortorombik ( $Pbnm$ ) fazlarda incelenerek hangi fazda kararlı oldukları tespit edildikten sonra faz geçiş basınçları hesaplanmıştır. Daha sonra kararlı oldukları ortorombik ( $Pbnm$ ) fazda yapısal, mekanik ve elektronik özellikleri incelenmiştir.  $\text{LaTiO}_3$  bileşiği rombohedral ( $R3$ ) fazda optimize edilemediğinden söz konusu bileşik için sadece üç fazda çalışılmıştır. Söz konusu bileşikler için yasak enerji aralıkları ( $E_g$ ) sırası ile yaklaşık olarak 3.321 eV, 2.697 eV ve 1.098 eV olarak

bulunmuş olup, enerji bant grafikleri ve toplam durum yoğunlukları yüksek simetri yönleri boyunca çizilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Perovskit,  $\text{PbMO}_3$ ,  $\text{PbMnNbO}_3$ ,  $\text{LaMO}_3$ , İlk Prensipler, Ab Initio, Elektronik yapı, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

## ABSTRACT

# THE INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL, MECHANICAL, ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF SOME OXIDE CRYSTALS IN ABO<sub>3</sub> TYPE PEROVSKITE STRUCTURE WITHIN THE DENSITY FUNCTIONAL THEORY

ERKİŞİ, Aytaç

Kırıkkale University

Institute of Science and Technology

Department of Physics, Ph. D. Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM

January 2015, 162 pages

The structural, magnetic, and electronic properties of the magnetic transition metal oxides PbMO<sub>3</sub> (M=Fe, Co and Ni) in cubic perovskite structure have been calculated. The calculations are based on the density functional theory (DFT) within plane-wave pseudopotential method and local spin density approximation (LSDA) of the exchange-correlation functional. On-site Coulomb interaction is also included in calculations (LSDA+U). The systems are considered in ferromagnetic (FM) and G-type antiferromagnetic (G-AFM) order. Ferromagnetic structures are energetically more favored than G-type antiferromagnetic and than non-magnetic states for all the systems studied. The spin-polarized electronic band structures show that all the structures have metallic property in ferromagnetic order without Hubbard-U interaction ( $U_{\text{eff}} = 0$ ). However, the inclusion of on-site Coulomb interaction ( $U_{\text{eff}} = 7$  eV) opens a semiconducting gap for majority spin channel of PbFeO<sub>3</sub> and of PbNiO<sub>3</sub> resulting in a half-metallic character. PbCoO<sub>3</sub> system remains metallic with LSDA+U scheme. The bonding features of all structures are largely determined by the hybridizations between O-p and d-states of transition metal atoms. The partial magnetic moment of Fe atom in PbFeO<sub>3</sub> is enhanced by inclusion of Hubbard-U

interaction. Also, total magnetic moments of half-metallic  $\text{PbFeO}_3$  and of  $\text{PbNiO}_3$  compounds are very close to integer values.

The structural, magnetic, and electronic properties of the magnetic transition metal oxides  $\text{PbMNbO}_3$  ( $M=\text{Fe, Co and Ni}$ ) in ferromagnetic tetragonal perovskite structure have been calculated. The calculations are based on the density functional theory (DFT) within plane-wave pseudopotential method and local spin density approximation (LSDA) of the exchange-correlation functional. On-site Coulomb interaction is also included in calculations (LSDA+U). Besides, the energy changes have been calculated in these compounds by changing the position of M ( $M = \text{Fe, Co and Ni}$ ) atom along [001] direction. Thus, the ferroelectric properties of these structures have been emphasized as multiferroic systems. The spin-polarized electronic band structures of  $\text{PbMNbO}_3$  ( $M = \text{Fe, Co, and Ni}$ ) systems exhibit metallic property in ferromagnetic phase without Hubbard U interaction ( $U_{\text{eff}} = 0$  eV). When a Hubbard potential as  $U_{\text{eff}} = 7$  eV is applied to the same compounds, a band gap is observed in spin-down states of  $\text{PbFeNbO}_3$  resulting in half-metallic behavior, although  $\text{PbNiNbO}_3$  and  $\text{PbCoNbO}_3$  compounds remain metallic. The main reason of this behavior is the hybridization between d-states of transition metal atoms and p-states of oxygen atoms.

Among the class of  $\text{ABO}_3$  type perovskite oxides,  $\text{LaMO}_3$  ( $M=\text{Ga, In, and Tl}$ ) compounds have been investigated in cubic ( $Pm-3m$ ), tetragonal ( $P4mm$ ), rhombohedral ( $R3$ ), and orthorhombic ( $Pbnm$ ) phases by using Generalized Gradient Approximation (GGA) in the Density Functional Theory (DFT) as implemented in VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) software [106-108]. After the determination of the stable phase, phase transition pressures have also been calculated. Then, their structural, mechanical, and electronic properties have been studied in stable orthorhombic ( $Pbnm$ ) phase.  $\text{LaTlO}_3$  compound has been studied in only three phases, since it cannot be optimized in rhombohedral ( $R3$ ) phase. The energy gaps ( $E_g$ ) of these compounds have been found as 3.321 eV, 2.697 eV and 1.098 eV, respectively. Their electronic band structures and total density of states have been drawn along the high symmetry directions.

**Key Words:** Perovskite,  $\text{PbMO}_3$ ,  $\text{PbMnNbO}_3$ ,  $\text{LaMO}_3$ , First Principles, Ab Initio, Elektronic structure, Density Functional Theory



***SEVGİLİ EŐİM VE BİRİCİK OĞLUMA***

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmam boyunca bana hiçbir konuda manevi yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç.Dr. Erdem Kamil Yıldırım'a, çalışmalarım boyunca her konuda yardımını ve desteğini gördüğüm değerli arkadaşım Doç.Dr. Gökhan GÖKOĞLU'na ve özellikle tezimin ikinci aşamasında yardımını ve desteğini benden esirgemeyen değerli arkadaşım Yrd.Doç.Dr. Gökhan SÜRÜCÜ'ye teşekkür ediyor ve Őükranlarımı sunuyorum.

Çalışmalarımda manevi yönden beni destekleyen ve yüksek bellek gücüne sahip bilgisayarlarını kullanmama olanak sağlayan sevgili arkadaşım Prof.Dr. Fatih YAŐAR'a ve değerli hocam Prof.Dr. Recai ELLİALTIOĞLU'na, teőekkürü bir borç biliyorum.

Ayrıca tez çalışmam boyunca bilgisayarlar ile ilgili her konuda bana yardımcı olan ve görüşleri benim için değerli olan sevgili arkadaşım Öğr.Gör. Mustafa Mithat Bayramgil'e çok teşekkür ediyorum.

Son olarak çalışmalarım süresince değerli eőim ve sevgili oğluma, bana gösterdikleri hoőgörü ve verdikleri destek için sonsuz teşekkür ediyorum.

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	iv
<b>İTHAF</b> .....	vii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	viii
<b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</b> .....	ix
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	xiv
<b>SİMGELER DİZİNİ</b> .....	xx
<b>KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	xxi
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. KULLANILAN MALZEME VE BU MALZEMELER İLE İLGİLİ BAZI TEORİK BİLGİLER</b> .....	3
2.1. Perovskit Kristal Yapıları .....	3
2.2. Goldschmidt Tolerans Faktörü .....	7
2.3. Katıların Manyetik Özellikleri Ve Yarı-Metaller .....	10
2.3.1. Diyamanyetizma .....	10
2.3.2. Paramanyetizma .....	11
2.3.3. Ferromanyetizma .....	11
2.3.4. Antiferromanyetizma .....	13
2.3.5. Ferrimanyetizma .....	14
2.3.6. Yarı-Metaller .....	15
2.4. Birden Fazla Ferro Özellik Gösteren Malzemeler (Multiferroics) .....	17
2.5. $PbMO_3$ (M=Fe, Co ve Ni), $PbMnO_3$ (M=Fe, Co ve Ni) Ve $LaMO_3$ (M=Ga, In ve Tl) Malzemeler .....	20
<b>3. KURAMSAL TEMELLER VE HESAPLAMA YÖNTEMİ</b> .....	25
3.1. Çok Cisim Problemi ve Schrödinger Denkleminin Çözümü .....	25
3.1.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı .....	25
3.1.2. Hartree-Fock Yaklaşımı .....	28
3.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) .....	29
3.2.1. Thomas-Fermi-Dirac Yaklaşımı .....	29

3.2.2. Hohenberg-Kohn teoremleri .....	31
3.2.3. Kohn-Sham Yaklaşımı .....	32
3.2.4. Varyasyonel Kohn-Sham Denklemleri .....	36
3.2.5. Değiş-Tokuş Korelasyon Potansiyeli ( $V_{xc}$ ) .....	38
3.3. Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyoneli .....	40
3.3.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) .....	40
3.3.2. Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı (GGY) .....	42
3.4. Pseudopotansiyel (Sahte Potansiyel) Metodu Ve Düzlem-Dalga Baz Setleri .....	44
3.4.1. Bloch teoremi .....	44
3.4.2. Düzlem-Dalga Baz Setleri .....	45
3.4.3. Düzlem-Dalga Gösterimi Ve Kohn-Sham Denklemleri .....	46
3.4.4. Pseudopotansiyel metodu (PP) .....	47
<b>4. KATILARIN ÖRGÜ DİNAMIĞI VE ELEKTRONİK BANT YAPILARI</b> .....	<b>51</b>
4.1. Ters Örgü Ve Brillouin Bölgesi .....	54
4.2. Katıların Elektronik Bant Yapısı .....	65
<b>5. KATILARIN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN HESAPLANMASI</b> .....	<b>68</b>
5.1. Elastik Sabitler, Mekanik Kararlılık Şartları Ve Reuss-Voigt-Hill Yaklaşımı .....	68
5.2. Kristal İçinde Ses Hızı Ve Debye Sıcaklığı .....	77
5.3. Kohesif Enerji Ve Oluşum Enerjisi .....	78
5.4. Bulk Modülü Ve Hal Denklemleri .....	79
5.4.1. İkinci Derece Birch-Murnaghan Hal Denklemi .....	80
<b>6. HESAPLAMALARDA KULLANILAN PAKET PROGRAMLAR</b> .....	<b>84</b>
6.1. Düzlem Dalga Öz-Uyum Alan Programı (PWscf) .....	84
6.2. VASP ( <i>Vienna Ab Initio Simulation Package</i> ) Paket Programı .....	86
<b>7. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA</b> .....	<b>88</b>
7.1. $PbMO_3$ (M=Fe, Co ve Ni) Bileşiklerinin LSDA Ve LSDA+U Yöntemi İle Yapısal, Manyetik ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi .....	88
7.1.1. Yapısal ve Manyetik Özellikler .....	90
7.1.2. Elektronik Özellikler .....	95
7.2. $PbMnNbO_3$ (M=Fe, Co ve Ni) Bileşiklerinin LSDA Ve LSDA+U	

Yöntemi İle Yapısal, Manyetik ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi .....	102
7.2.1. Yapısal ve Manyetik Özellikler .....	103
7.2.2. Elektronik Özellikler .....	109
7.3. LaMO <sub>3</sub> (M=Ga, In ve Tl) Bileşiklerinin GGA Yöntemi İle Yapısal, Mekanik ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi .....	117
7.3.1. Yapısal Özellikler .....	119
7.3.2. Mekanik Özellikler .....	128
7.3.3. Elektronik Özellikler .....	132
<b>8. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>140</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>142</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>162</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bazı perovskit yapıların Goldschmidt tolerans faktörleri .....	8
2.2. Bazı perovskit yapıların değişken $t$ değerleri karşısında bulunabilecekleri kristal yapılar .....	9
7.1. Ferromanyetik fazda $PbMO_3$ (M=Fe, Co ve Ni) bileşikleri için LSDA yaklaşımı ile hesaplanan örgü sabitleri, bulk modülleri, bulk modüllerinin basınca karşı birinci türevleri ile kısmi ve toplam manyetik momentleri .....	91
7.2. Ferromanyetik fazda $PbMO_3$ (M=Fe, Co ve Ni) bileşikleri için LSDA+U yaklaşımı ile hesaplanan örgü sabitleri, bulk modülleri, bulk modüllerinin basınca karşı birinci türevleri ile kısmi ve toplam manyetik momentleri .....	92
7.3. G-tipi antiferromanyetik fazda $PbMO_3$ (M=Fe, Co ve Ni) bileşikleri için LSDA+U yaklaşımı ile hesaplanan örgü sabitleri, bulk modülleri, bulk modüllerinin basınca karşı birinci türevleri .....	92
7.4. $PbMnNbO_3$ (M=Fe, Co ve Ni) bileşikleri için LSDA yaklaşımı ile hesaplanan örgü sabitleri, bulk modülleri, bulk modüllerinin basınca karşı birinci türevleri ile kısmi ve toplam manyetik momentleri .....	105
7.5. $PbMnNbO_3$ (M=Fe, Co ve Ni) bileşikleri için LSDA+U yaklaşımı ile hesaplanan örgü sabitleri ile kısmi ve toplam manyetik momentleri ....	105
7.6. Kübik fazda $LaMO_3$ (M=Ga, In ve Tl) bileşikleri için hesaplanan örgü sabitleri.....	120
7.7. Tetragonal fazda $LaMO_3$ (M=Ga, In ve Tl) bileşikleri için hesaplanan örgü sabitleri .....	120
7.8. Rombohedral fazda $LaMO_3$ (M=Ga ve In) bileşikleri için hesaplanan örgü sabitleri .....	121
7.9. Ortorombik fazda $LaMO_3$ (M=Ga, In ve Tl) bileşikleri için hesaplanan örgü sabitleri .....	121
7.10. Kübik fazda $LaMO_3$ (M=Ga, In ve Tl) bileşikleri için hesaplanan B ve B' değerleri .....	122
7.11. Tetragonal fazda $LaMO_3$ (M=Ga, In ve Tl) bileşikleri için hesaplanan	

	B ve B' değerleri .....	122
7.12.	Rombohedral fazda $\text{LaMO}_3$ (M=Ga ve In) bileşikleri için hesaplanan B ve B' değerleri .....	123
7.13.	Ortorombik fazda $\text{LaMO}_3$ (M=Ga, In ve Tl) bileşikleri için hesaplanan B ve B' değerleri .....	123
7.14.	$\text{LaMO}_3$ (M=Ga, In ve Tl) bileşikleri için hesaplanan kohesif ve oluşum enerjileri .....	124
7.15.	Ortorombik ( <i>Pbnm</i> ) fazda $\text{LaMO}_3$ (M=Ga, In ve Tl) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitleri .....	129
7.16.	Ortorombik ( <i>Pbnm</i> ) fazda $\text{LaMO}_3$ (M=Ga, In ve Tl) bileşikleri için hesaplanan mekanik özellikler .....	130
7.17.	Ortorombik ( <i>Pbnm</i> ) fazda $\text{LaMO}_3$ (M=Ga, In ve Tl) bileşikleri için bulunan sertlik hesapları .....	132
7.18.	Ortorombik ( <i>Pbnm</i> ) fazda $\text{LaMO}_3$ (M=Ga, In ve Tl) bileşikleri için bulunan enerji değerleri .....	134

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. a. A atomunun merkezde olduğu kübik $ABO_3$ perovskite yapısı .....	4
b. B atomunun merkezde olduğu kübik $ABO_3$ perovskite yapısı .....	4
c. Oksijen atomlarının oktahedranın köşelerinde bulunduğu $BO_6$ okta- hedronu ile üç boyutlu kafes şeklinde gösterilen perovskite yapı ....	4
2.2. Ortorombik fazda $GdFeO_3$ perovskit yapısı .....	5
2.3. Ortorombik yapıdaki Perovskit yapının izdüşümleri .....	6
a. Ortorombik perovskite yapının a-c düzlemindeki izdüşümü .....	6
b. Ortorombik perovskite yapının a-b düzlemindeki izdüşümü .....	6
2.4. A ve B konumundaki atomların iyonik yarıçaplarına göre oluşabilecek perovskit yapılar .....	9
2.5. Basit kübik yapıdaki ferromanyetik bir kristal içindeki manyetik momentler. Oklar örgü noktalarındaki manyetik momentleri göstermektedir .....	12
2.6. Basit kübik kristaldeki antiferromanyetik düzenlerin şematik gösterimi. Soldan sağa doğru sırasıyla G-tipi, A-tipi ve C-tipi antiferromanyetik düzenler gösterilmektedir .....	13
2.7. Basit kübik kristaldeki ferrimanyetik düzenlerin şematik gösterimi. Soldan sağa doğru sırasıyla G-tipi, A-tipi ve C-tipi ferrimanyetik düzenler gösterilmektedir .....	15
2.8. Bir yarı-metalin iletkenlik davranışı sergilediği spin-aşağı durumdaki elektronik yapısı .....	16
2.9. Yarı-metal bir kristalin elektronik bant diyagramı .....	17
2.10. Birincil ferro özelliklerin zaman ve alan değişimi karşısında meydana gelen davranışları .....	19
2.11. Manyeto-elektrik multiferroiklerin histerisis eğrileri .....	19
2.12. $PbMO_3$ (M=Fe, Co ve Ni) malzemelerinin kübik ve G-tipi antiferromanyetik fazdaki kristal yapıları .....	21
2.13. Tetragonal fazda $PbMNbO_3$ (M=Fe, Co ve Ni) perovskite yapıları ....	22
2.14. a. Kübik ( $Pm-3m$ ) fazda $LaMO_3$ (M=Ga, In ve Tl) perovskite yapı ....	24



b. Tetragonal ( $P4mm$ ) fazda $LaMO_3$ (M=Ga, In ve Tl) perovskite yapı	24
c. Rombohedral ( $R3$ ) fazda $LaMO_3$ (M=Ga, In ve Tl) perovskite yapı	24
d. Ortorombik ( $Pbnm$ ) fazda $LaMO_3$ (M=Ga, In ve Tl) perovskite yapı	24
3.1. Hohenberg ve Kohn teoreminin şematik gösterimi	31
3.2. Kohn-Sham yaklaşımının şematik gösterimi	35
3.3. Kohn-Sham yaklaşımının görsel bir şekilde gösterimi	36
3.4. İterasyon başka bir deyişle kendini doğrulama metodu ile bir kristalin toplam enerjisini hesaplayan bilgisayar programının akış diyagramı ...	38
3.5. Farklı GGY yaklaşımları için değiş-tokuş iyileştirme faktörü $F_X$ 'in boyutsuz yoğunluk gradienti $s$ 'in fonksiyonu olarak gösterilmesi [121]	44
3.6. Pseudopotansiyel ve pseudo dalga fonksiyonunun şematik gösterimi .	49
3.7. Pseudopotansiyel üretimini tarif eden akış diyagramı	50
4.1. a. Üç boyutlu bir örgünün birim hücresi	52
b. Bir grup atomun oluşturduğu bir hacim ve bu hacmin bir köşesinde birim hücrenin gösterimi	52
4.2. Wigner-Seitz ilkel hücresi	53
4.3. Basit kübik yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları	56
4.4. Cisim merkezli kübik yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları	56
4.5. Yüzey merkezli kübik yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları	57
4.6. Hexagonal yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları	57
4.7. Basit tetragonal yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları	58
4.8. Cisim merkezli tetragonal ( $c < a$ ) yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları	58
4.9. Cisim merkezli tetragonal ( $c > a$ ) yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları	59
4.10. Basit ortorombik yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri	

	noktaları .....	59
4.11.	Yüzey merkezli ortorombik yapı $\left(\frac{1}{a^2} < \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}, \frac{1}{b^2} < \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2}\right)$ ve $\frac{1}{c^2} < \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}$ için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları ....	60
4.12.	Yüzey merkezli ortorombik yapı $\left(\frac{1}{c^2} > \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}\right)$ için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları .....	60
4.13.	Yüzey merkezli ortorombik yapı $\left(\frac{1}{b^2} > \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2}\right)$ için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları .....	61
4.14.	Yüzey merkezli ortorombik yapı $\left(\frac{1}{a^2} > \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}\right)$ için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları .....	61
4.15.	Cisim merkezli ortorombik yapı $(a > b > c)$ veya $(a > c > b)$ için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları .....	62
4.16.	Cisim merkezli ortorombik yapı $(a > b)$ için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları .....	63
4.17.	Basit monoklinik yapılar için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları .....	64
4.18.	Triklinik yapılar için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları .....	64
4.19.	Katıların basitçe yasak enerji aralıklarına göre sınıflandırılması .....	66
7.1.	PbFeO <sub>3</sub> bileşiğinin LSDA yöntemi ile hesaplanan fit grafiği .....	93
7.2.	PbCoO <sub>3</sub> bileşiğinin LSDA yöntemi ile hesaplanan fit grafiği .....	93
7.3.	PbNiO <sub>3</sub> bileşiğinin LSDA yöntemi ile hesaplanan fit grafiği .....	94
7.4.	(a) PbFeO <sub>3</sub> , (b) PbCoO <sub>3</sub> ve (c) PbNiO <sub>3</sub> bileşiklerinin LSDA+U yöntemi ile hesaplanan ferromanyetik ve G-tipi antiferromanyetik fazlardaki statik hal denklemleri .....	94
7.5.	Ferromanyetik fazda (a) PbFeO <sub>3</sub> (b) PbCoO <sub>3</sub> (c) PbNiO <sub>3</sub> bileşiklerinin LSDA yöntemi ile hesaplanan elektronik bant yapıları ve toplam durum yoğunlukları.....	96
7.6.	Ferromanyetik fazda (a) PbFeO <sub>3</sub> (b) PbCoO <sub>3</sub> (c) PbNiO <sub>3</sub> bileşiklerinin LSDA+U yöntemi ile hesaplanan elektronik bant yapıları ve toplam durum yoğunlukları .....	97
7.7.	Ferromanyetik fazda (a) PbFeO <sub>3</sub> (b) PbCoO <sub>3</sub> (c) PbNiO <sub>3</sub>	

	bileşiklerinin LSDA yöntemi ile hesaplanan parçalı durum yoğunlukları .....	98
7.8.	Ferromanyetik fazda (a) $PbFeO_3$ (b) $PbCoO_3$ (c) $PbNiO_3$ bileşiklerinin LSDA+U yöntemi ile hesaplanan parçalı durum yoğunlukları .....	99
7.9.	$PbFeO_3$ bileşiğinin (100) düzleminde hesaplanan (a) yukarı-spin ve (b) aşağı-spin durumlarındaki yüzey yük yoğunluğu .....	100
7.10.	$PbFeO_3$ bileşiğinin (110) düzleminde hesaplanan (a) yukarı-spin ve (b) aşağı-spin durumlarındaki yüzey yük yoğunluğu .....	100
7.11.	$PbCoO_3$ bileşiğinin (100) düzleminde hesaplanan (a) yukarı-spin ve (b) aşağı-spin durumlarındaki yüzey yük yoğunluğu .....	101
7.12.	$PbCoO_3$ bileşiğinin (110) düzleminde hesaplanan (a) yukarı-spin ve (b) aşağı-spin durumlarındaki yüzey yük yoğunluğu .....	101
7.13.	$PbNiO_3$ bileşiğinin (100) düzleminde hesaplanan (a) yukarı-spin ve (b) aşağı-spin durumlarındaki yüzey yük yoğunluğu .....	102
7.14.	$PbNiO_3$ bileşiğinin (110) düzleminde hesaplanan (a) yukarı-spin ve (b) aşağı-spin durumlarındaki yüzey yük yoğunluğu .....	102
7.15.	$PbFeNbO_3$ bileşiğinin LSDA yöntemi ile hesaplanan hacim-enerji fit grafiği .....	106
7.16.	$PbCoNbO_3$ bileşiğinin LSDA yöntemi ile hesaplanan hacim-enerji fit grafiği .....	106
7.17.	$PbNiNbO_3$ bileşiğinin LSDA yöntemi ile hesaplanan hacim-enerji fit grafiği .....	107
7.18.	$PbFeNbO_3$ bileşiğinde Fe atomunun [001] doğrultusunda yerdeğiştirmesine karşı toplam enerjinin fonksiyonu .....	108
7.19.	$PbCoNbO_3$ bileşiğinde Co atomunun [001] doğrultusunda yerdeğiştirmesine karşı toplam enerjinin fonksiyonu .....	108
7.20.	$PbNiNbO_3$ bileşiğinde Ni atomunun [001] doğrultusunda yerdeğiştirmesine karşı toplam enerjinin fonksiyonu .....	109
7.21.	Ferromanyetik fazda (a) $PbFeNbO_3$ (b) $PbCoNbO_3$ (c) $PbNiNbO_3$ bileşiklerinin LSDA yöntemi ile hesaplanan elektronik bant yapıları ve toplam durum yoğunlukları .....	111
7.22.	Ferromanyetik fazda (a) $PbFeNbO_3$ (b) $PbCoNbO_3$ (c) $PbNiNbO_3$	

	bileşiklerinin LSDA+U yöntemi ile hesaplanan elektronik bant yapıları ve toplam durum yoğunlukları .....	112
7.23.	Ferromanyetik fazda (a) $\text{PbFeNbO}_3$ (b) $\text{PbCoNbO}_3$ (c) $\text{PbNiNbO}_3$ bileşiklerinin LSDA yöntemi ile hesaplanan parçalı durum yoğunlukları .....	113
7.24.	Ferromanyetik fazda (a) $\text{PbFeNbO}_3$ (b) $\text{PbCoNbO}_3$ (c) $\text{PbNiNbO}_3$ bileşiklerinin LSDA+U yöntemi ile hesaplanan parçalı durum yoğunlukları .....	114
7.25.	$\text{PbFeNbO}_3$ bileşiğinin (100) düzleminde hesaplanan (a) yukarı-spin ve (b) aşağı-spin durumlarındaki yüzey yük yoğunluğu .....	115
7.26.	$\text{PbFeNbO}_3$ bileşiğinin (110) düzleminde hesaplanan (a) yukarı-spin ve (b) aşağı-spin durumlarındaki yüzey yük yoğunluğu .....	115
7.27.	$\text{PbCoNbO}_3$ bileşiğinin (100) düzleminde hesaplanan (a) yukarı-spin ve (b) aşağı-spin durumlarındaki yüzey yük yoğunluğu .....	116
7.28.	$\text{PbCoNbO}_3$ bileşiğinin (110) düzleminde hesaplanan (a) yukarı-spin ve (b) aşağı-spin durumlarındaki yüzey yük yoğunluğu .....	116
7.29.	$\text{PbNiNbO}_3$ bileşiğinin (100) düzleminde hesaplanan (a) yukarı-spin ve (b) aşağı-spin durumlarındaki yüzey yük yoğunluğu .....	117
7.30.	$\text{PbNiNbO}_3$ bileşiğinin (110) düzleminde hesaplanan (a) yukarı-spin ve (b) aşağı-spin durumlarındaki yüzey yük yoğunluğu .....	117
7.31.	$\text{LaGaO}_3$ bileşiğinin GGA yöntemi ile hesaplanan fit grafiği .....	125
7.32.	$\text{LaInO}_3$ bileşiğinin GGA yöntemi ile hesaplanan fit grafiği .....	125
7.33.	$\text{LaTlO}_3$ bileşiğinin GGA yöntemi ile hesaplanan fit grafiği .....	126
7.34.	$\text{LaGaO}_3$ bileşiğinin kübik ve tetragonal fazları arasındaki fark grafiği	126
7.35.	$\text{LaGaO}_3$ bileşiği için entalpi-basınç grafiği .....	127
7.36.	$\text{LaInO}_3$ bileşiği için entalpi-basınç grafiği .....	127
7.37.	$\text{LaTlO}_3$ bileşiği için entalpi-basınç grafiği .....	128
7.38.	Ortorombik ( $Pbnm$ ) fazdaki $\text{LaGaO}_3$ bileşiğinin için elektronik bant ve toplam durum yoğunluğu grafiği .....	134
7.39.	Ortorombik ( $Pbnm$ ) fazdaki $\text{LaInO}_3$ bileşiğinin elektronik bant ve toplam durum yoğunluğu grafiği .....	135
7.40.	Ortorombik ( $Pbnm$ ) fazdaki $\text{LaTlO}_3$ bileşiğinin elektronik bant ve toplam durum yoğunluğu grafiği .....	135

7.41.	Ortorombik ( <i>Pbnm</i> ) fazdaki LaGaO <sub>3</sub> bileşiği için parçalı durum yoğunluğu grafiği .....	136
7.42.	Ortorombik ( <i>Pbnm</i> ) fazdaki LaInO <sub>3</sub> bileşiği için parçalı durum yoğunluğu grafiği .....	136
7.43.	Ortorombik ( <i>Pbnm</i> ) fazdaki LaTlO <sub>3</sub> bileşiği için parçalı durum yoğunluğu grafiği .....	137
7.44.	Ortorombik fazda LaGaO <sub>3</sub> bileşiğinin <b>(a)</b> (001), <b>(b)</b> (100) , <b>(c)</b> (010) ve <b>(d)</b> (110) düzlemleri için çizdirilen yüzey yük yoğunlukları .....	138
7.45.	Ortorombik fazda LaInO <sub>3</sub> bileşiğinin <b>(a)</b> (001), <b>(b)</b> (100) , <b>(c)</b> (010) ve <b>(d)</b> (110) düzlemleri için çizdirilen yüzey yük yoğunlukları .....	138
7.46.	Ortorombik fazda LaTlO <sub>3</sub> bileşiğinin <b>(a)</b> (001), <b>(b)</b> (100) , <b>(c)</b> (010) ve <b>(d)</b> (110) düzlemleri için çizdirilen yüzey yük yoğunlukları .....	139

## SİMGELER DİZİNİ

$\vec{G}$	Ters örgü vektörü
$E_g$	Yasak enerji aralığı
$M_I$	Çekirdeklerin kütlesi
$Z_I$	Çekirdeklerin atom numarası
$N$	Kristaldeki birim hücre sayısı
$V_{\text{ext}}(\vec{r})$	Dış potansiyel
$T_n$	Nükleer kinetik enerji operatörü
$E_{\text{TF}}$	Thomas-Fermi yaklaşımına göre sistemin toplam enerjisi
$E_{\text{XC}}[n]$	Değiş-tokuş korelasyon enerjisi
$V_{\text{SCF}}$	Öz-uyum (SCF) yoğunluk fonksiyonel potansiyeli
$m$	Elektronun kütlesi
$V_{\text{eff}}^{\sigma}(\vec{r})$	Etkin yerel potansiyel
$\hat{H}_{\text{yrd}}^{\sigma}$	Yardımcı sistemin hamiltonyeni
$\sigma$	Spin orbital
$T_S$	Bağımsız parçacık kinetik enerjisi
$E_{\text{Hartree}}[n]$	Hartree tarafından tanımlanan klasik Coulomb etkileşme enerjisi
$E_{\text{KS}}$	Kohn ve Sham tarafından tanımlanan sistemin toplam enerjisi
$V_{\text{KS}}^{\sigma}(\vec{r})$	Kohn-Sham potansiyeli
$V_{\text{XC}}^{\sigma}(\vec{r})$	Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli

## KISALTMALAR DİZİNİ

a.u.	Atomic unit (atomik birim)
BCS	Bardeen - Cooper - Schrieffer
DFT	Density Functional Theory
Ecut	Kesme kinetik enerjisi
GAY	Gradient Açılımı Yaklaşımı
GGY	Genelleştirilmiş gradient yaklaşımı
HK	Hohenberg-Kohn
IBZ	İndirgenmiş Birinci Brillouin bölgesi
KS	Kohn-Sham
QMC	Kuantum Monte Carlo
PP	Pseudo-Potansiyel
PW	Düzlem dalga
PWSCF	Düzlem dalga öz-uyum alanı
SCF	Öz-uyum alanı
XC	Exchange-correlation (değiş tokuş-korelasyon)
VASP	Vienna Ab Initio Simulation Package
YFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi
YYY	Yerel yoğunluk yaklaşımı

## 1. GİRİŞ

Yoğun madde fiziği ile ilgili yapılan çalışmalar konu zenginliği açısından günümüzde bir çok bilim adamının dikkatini çekmektedir. Genellikle maddenin makroskopik özellikleriyle uğraşan bu fizik dalı, sistemi oluşturan parçacık sayısının çok fazla olduğu ve bu parçacıklar arasındaki etkileşimin de kuvvetli olduğu yoğun madde ile ilgilenir.

Bu fazlardan en bilindik olanları, atomların aralarındaki elektromanyetik kuvvetten meydana gelen bağlarla birbirine bağlandığı, maddenin katı ve sıvı halleridir. Daha ilginç fazlara örnek olarak ise süperakışkanlık ve Bose-Einstein yoğuşması olarak adlandırılan, çok düşük ısılarda ortaya çıkan durumlar, serbest elektronların özelliklerinden kaynaklı olarak bazı materyallerde meydana gelen süperiletkenlik, atomik örgülerde görülen ferromanyetik ve antiferromanyetik fazlar verilebilir.

Yoğun madde fiziği günümüzde çağdaş fiziğin en geniş araştırma sahasıdır. Tarihsel olarak, şimdilerde yoğun madde fiziğinin bir dalı olarak kabul edilen katı hal fiziğinden türemiştir. Yoğun madde fiziği ismi ilk kez Philip Anderson tarafından 1967 yılında çalışma grubunu yeniden isimlendirdiğinde kullanılmıştır. Ayrıca kimya, malzeme bilimi, nanoteknoloji ve mühendislik dallarının bir çoğu ile ortak konulara sahiptir.

Bu nedenle, yoğun madde sistemlerinin incelenmesi için geliştirilen özellikle teorik pek çok yeni yaklaşım, fiziğin bu alanında yeni ufuklar açabilir. Bu tür teorik yaklaşımlar, çoğu zaman bir sistemin fiziğini anlamamızda ve hatta henüz deneysel çalışması yapılmamış sistemlerin davranışı hakkında fikir sahibi olmamızda faydalı olur. Bunun yanında, yoğun madde sistemlerinin oldukça karmaşık olması ve doğru modelleri geliştirmedeki zorluk yüzünden, yaklaşımın tahminde bulunma kabiliyeti büyük ölçüde kısıtlanabilir. Yoğun madde teorisine yapılan teorik yaklaşımlardan İlk Prensipler (First Principles) veya diğer bir adıyla Ab initio yaklaşımı ise tamamiyle bundan farklıdır. Yoğun madde sisteminde meydana gelen tüm olayları sadece, atomların artı yüklü çekirdek ve onun etrafında dönen negatif yüklü elektronların



birbirleri ile olan etkileşimi ile açıklayabilmesi yüzünden bu yaklaşıma İlk Prensipler adı verilir. Kimyasal ve moleküler bağlanma gibi atomlar arasında meydana gelen bu etkileşimler, elektronlar ile çekirdek arasında oluşan etkileşim ile tarif edilir. Bu temel etkileşimler sayesinde yoğun madde sistemlerinin tüm fiziği anlaşılabilir. Fizikçiler yoğun maddedeki bir çok problemi çözmek için elektronlar ve çekirdek arasındaki etkileşimlerden yola çıkarlar. Bu etkileşimler çoğunlukla temel kuantum mekaniği kuralları doğrultusunda olur. İlk prensip hesaplamaları sayesinde bu karmaşık fiziği çok daha kolay çözülebilir bir hale getiremeyiz, fakat olaya sayısal bir formülasyon getirerek problemi oldukça küçültebiliriz.

Bu tez kapsamında, İlk prensipler (First principles) metodu kullanılarak bazı  $ABO_3$  tipi perovskit oksit yapıların yapısal, manyetik, mekanik ve elektronik özellikleri incelenmiştir.

## 2. KULLANILAN MALZEME VE BU MALZEMELER İLE İLGİLİ BAZI TEORİK BİLGİLER

### 2.1. Perovskit Kristal Yapıları

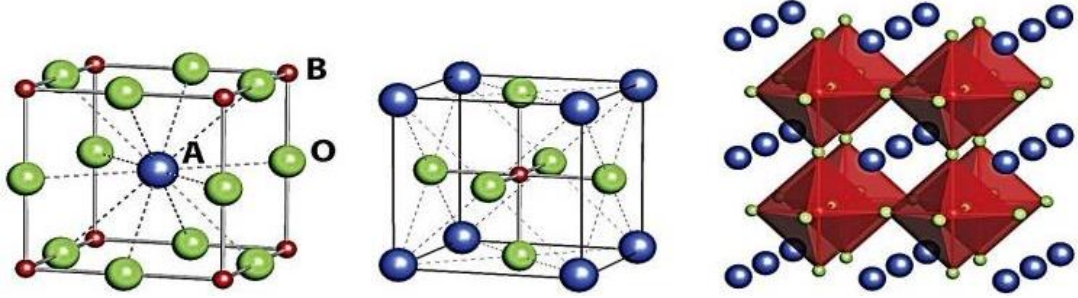
Doğada orijinal olarak  $\text{CaTiO}_3$  minerali olarak bulunan perovskit minerali ilk olarak 1839 yılında Rusya'da Ural dağlarının eteklerinde Gustav Rose tarafından keşfedilmiş daha sonra Rus mineralojist Count Lev Aleksevich von Perovski tarafından isimlendirilmiştir [1]. Fakat daha sonraları, bu yapıya yakın kristal yapı özelliği gösteren ve  $\text{ABC}_3$  formülü ile verilen bazı kompozit yapılara da aynı ad verilmiştir.

C anyonu yerine oksijen koyularak perovskit oksit yapısı elde edilir. Genelde A ve B katyonları alkali metaller, alkali yer metalleri, geçiş metalleri yada nadir toprak elementlerinden oluşur.  $\text{ABO}_3$  perovskit oksit yapısında O iyonları B katyonu etrafında oktahedron yapı oluştururlar. Perovskitlerin çoğu  $Pm-3m$  uzay grubuna sahip kübik yapıdadır. A atomu kübün merkezinde, B atomu ise kübün köşelerinde yer alır. Perovskit oksitler arasında yalıtkan, metal, yarıiletken ve süperiletken özellikler gösteren malzemeler bulunmaktadır. Bazılarında delokalize enerji-bant durumları, bazılarında lokalize elektronlar ve bazılarında ise bu iki davranış arasında geçişler görülür. Perovskitlerin bir çoğunda manyetik düzenlenmeye de rastlanmaktadır [2].

Geniş bir perovskit ailesini içine alan detaylı kuramsal çalışmalarında T. Wolfram ve Ş. Ellialtıoğlu, daha çok dış yörüngelerinde s- ve d-elektronu olan katyonların oluşturduğu perovskit yapılara yer verdiler [3]. Ancak son bir kaç on yıldır f-elektronlu nadir toprak elementlerinin de katyon olarak yer aldığı perovskitler özellikle deneysel çalışmalara konu olmuştur.

Perovskitler oldukça geniş ve önemli uygulama alanına sahiptir. Fotokromik [4,5], elektrokromik [6,7] ve enerji depolama [8,9] aygıtlarında, piezoelektrik [10], ferroelektrik [11], dielektrik [12] ve piroelektrik [13] özellikler gösterenleri

anahtarlama, filtreleme ve yüzey akustik dalga işaret işleme gibi aygıtlarda kullanılır. Bir çoğu katalitik aktiviteye sahip olup [14], karbon monoksit ve hidrokarbonların oksidasyonunda [15,16], azot oksitlerin indirgenmesinde [17,18], fotoelektroliz ile sudan hidrojen elde etmede [19,20], ve diğer katıhal elektroliz hücrelerinde [21] yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Şekil 2.1’de kübik yapıdaki  $ABO_3$  tipi perovskit oksit yapılar gösterilmiştir.



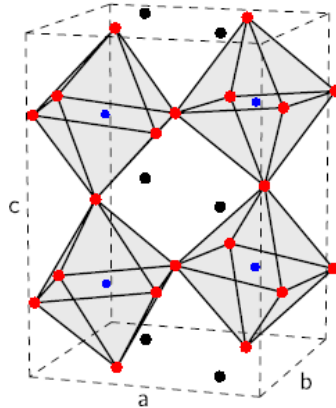
**Şekil 2.1.** a. A atomunun merkezde olduğu kübik  $ABO_3$  perovskite yapısı  
b. B atomunun merkezde olduğu kübik  $ABO_3$  perovskite yapısı  
c. Oksijen atomlarının oktahedranın köşelerinde bulunduğu  $BO_6$  oktahedronuyla üç boyutlu kafes şeklinde gösterilen perovskite yapısı

Tümleşik devrelerin küçülmesi gereği MOSFET yapılarıdaki  $SiO_2$  dielektrik tabakası incelidikçe kuantum tünellemesine bağlı olarak kaçak akım artmakta olup, bunu önlemek için Silisyumla uyumlu yüksek dielektrik sabitli ince film malzemesi olarak  $Pbnm$  uzay grubunda olan bir seri perovskit oksitler ümit vaat etmektedir [22-40]. Ayrıca mikrodalga uygulamalarında da dielektrik malzeme olarak tercih edilmektedir [41-43]. İnterlantanit perovskit oksitlerin önem kazandığı diğer uygulama alanları arasında şunları da sayabiliriz: ışıldayıcılar (scintillator) [44], ışım (luminescence), OLED ve biyomedikal görüntü algılama [45], beyaz LED [46], proton iletimi [47], vs. gibi.

Perovskitler karmaşık alaşımlar arasında oldukça farklı bir grup oluştururlar; öyle ki, enerji bantları iki boyutlu davranış gösterir ve bundan dolayı durum yoğunluğu, Fermi yüzeyi, dielektrik fonksiyonu, fonon dağılımı ve fotoışım izgesi gibi fiziksel

ve kimyasal özellikleri öz bir karaktere sahiptir [3]. Bununla beraber yukarıda da belirtildiği gibi iletkenlik, manyetik, dielektrik, fotonik, piezoelektrik, piroelektrik gibi özellikler açısından aralarında çok farklı davranış sergilerler ve bu nedenle çok geniş bir yelpaze içerisinde uygulama alanı bulurlar.

İdeal bir perovskit oksit kübik yapıya sahiptir. A atomu kübün merkezinde, B atomu köşesinde, Oksijen atomları ise B atomunun etrafında oktahedron oluştururlar. Ancak genelde bu oktahedronlar eksenlere göre eğilirler (tilt) ve  $Pbnm$  uzay grubunda Şekil 2.2'deki ortorombik  $GdFeO_3$  tipi [48] yapı meydana gelir. Bu durumda A atomlarının (şekilde siyah) düzenlenim sayısı 12'den 8'e ve B atomlarının (mavi, kırmızılar oksijen) düzenlenim sayısı ise 8'den 6'ya değişir. Şekil 2.3'de tilt açıları  $\theta_R$  ve  $\theta_M$  tanımlanmış olup,  $\theta_R > 0$  ve  $\theta_M = 0$  için yapının a-c düzlemindeki izdüşümü ile  $\theta_R = 0$  ve  $\theta_M > 0$  için yapının a-b düzlemindeki izdüşümü, sırasıyla, Şekil 2.3.a ve Şekil 2.3.b'de görülmektedir.



**Şekil 2.2.** Ortorombik fazda  $GdFeO_3$  perovskit yapısı

$Pbnm$  uzay grubundaki perovskitlerde tilt yada oktahedron dönme açıları  $\theta_R$  ve  $\theta_M$  ile Wyckoff parametreleri aşağıdaki ifadelerle bağlıdır:

$$x_2 = -\frac{1}{2\sqrt{2}} \tan \theta_R, \quad (2.1)$$

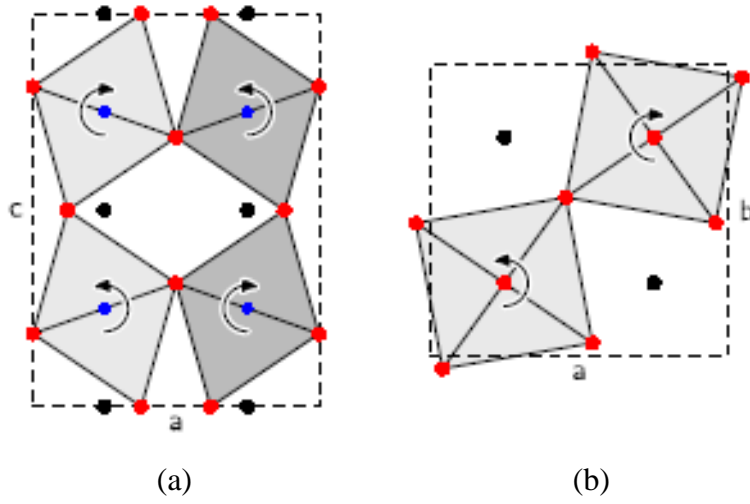
$$y_2 = -\frac{1}{2\sqrt{2}} \sin \theta_R \tan \theta_M, \quad (2.2)$$

$$x_3 = \frac{1}{4} \left( 1 - \frac{\tan \theta_M}{\cos \theta_R} \right), \quad (2.3)$$

$$y_3 = -\frac{1}{4}(1 + \cos \theta_R \tan \theta_M), \quad (2.4)$$

$$z_3 = \frac{1}{4\sqrt{2}} \tan \theta_R$$

Burada  $x_2$  ve  $y_2$ , 4c konumundaki oksijen atomunun Wyckoff koordinatlarıdır. Kalan 8d konumundaki oksijen atomlarının Wyckoff koordinatları ise  $x_3$ ,  $y_3$  ve  $z_3$  parametreleri ile verilir. Şekil 2.3'de siyah nokta ile gösterilen A sitesinde bulunan kation küçülürse oktahedral dönme açıları büyür.



**Şekil 2.3.** Ortorombik yapıdaki Perovskit yapının izdüşümleri

- a. Ortorombik perovskite yapının a-c düzlemindeki izdüşümü
- b. Ortorombik perovskite yapının a-b düzlemindeki izdüşümü

Ortorombik örgü sabitleri de  $\theta_R$  ve  $\theta_M$  dönme açılarına

$$a = \sqrt[3]{\frac{V_0}{\sqrt{2}}} \cos \theta_R \cos \theta_M, \quad (2.5)$$

$$b = \sqrt[3]{\frac{V_0}{\sqrt{2}}} \cos \theta_M, \quad (2.6)$$

$$c = \sqrt[3]{2V_0} \cos \theta_R, \quad (2.7)$$

ifadeleriyle bağlıdır; burada  $V_0$  yapının tilt açıları sıfır olduğu andaki hacmidir [49].

A ve B atomları değerlikleri toplamı +6 olacak şekilde çeşitli değerlikli olabilir. Dolayısıyla, A atomu alkali metali, alkali toprak elementi, geçiş metali veya nadir toprak elementi olabilir. B atomu +3, +4 veya +5 değerlikli olabilir. Genelde iyonik yarıçapı küçük olan B konumundadır. Örneğin, üç değerlikli lantanitlerle oluşturulan  $LaLnO_3$  (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) perovskit yapısında La A konumundadır, zira aynı değerlikli pozitif iyonlarda atom numarası büyüdükçe iyon yarıçapı küçülür; negatif iyonlarda bunun tersi doğrudur. Her hangi bir pozitif iyonun değeri arttıkça da iyonik yarıçapı küçülür. Lantanitler en kararlı oksitlenme durumunda +3 değerlikli olup, bunlardan Ce, Pr ve Tb atomları +4 değerlikli olarak da oksitlenebilmektedir.

Uluslararası Sıf (Pure) ve Uygulamalı Kimya Birliğinin (IUPAC) 1968 yılında yaptığı öneri doğrultusunda Ce-Lu elementleri lantanit, La ile birlikte lantanoid, Sc ve Y da katıldığında nadir toprak elementleri adını alırlar [45]. Ancak lantanoid yerine lantanit yaygın olarak kullanılmaktadır. Lantanitlerin +3 değerlikli iyon yarıçapları pm cinsinden parantez içindeki birinci değer A konumunda düzenlenim sayısı 8 için, ikinci değer ise B konumunda düzenlenim sayısı 6 için, olmak üzere La(116, 103), Ce(114, 101), Pr(113, 99), Nd(111, 98), Pm(109, 97), Sm(108, 96), Eu(107, 95), Gd(105, 94), Tb(104, 92), Dy(103, 91), Ho(102, 90), Er(100, 89), Tm(99, 88), Yb(99, 87) ve Lu(98, 86) olarak verilmektedir [49]. Yapılan deneysel çalışmalarda da iyonik yarıçapı büyük olan lantanidin A konumuna yerleştiği, aksi durumdaki bileşiklerin sentezlenemediği görülmüştür [51].

## 2.2. Goldschmidt Tolerans Faktörü

Birim hücre parametresinin (a) kristal yapıdaki iyonik yarıçap değerlerine,

$$a = \sqrt{2}(r_A + r_O) \text{ ve } a = 2(r_B + r_O) \quad (2.8)$$

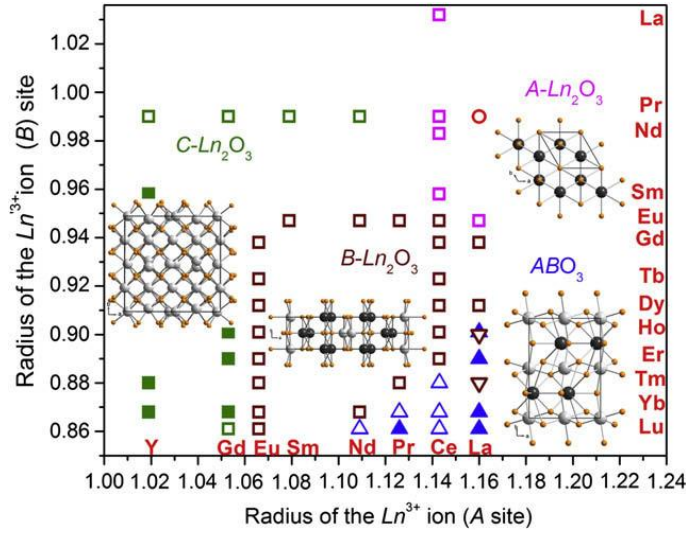
şeklinde bağlı olduğu ilk defa Goldschmidt tarafından bulunmuştur [52]. Eşitlik 2.8'de, formülize edilen bu ifadeler birbirine bölündüğünde, bu oran Eşitlik 2.9'da verildiği gibi Goldschmidt tolerans faktörü "t" olarak adlandırılmaktadır .

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.9)$$

Ito interlantanit perovskit oksit yapıların oluşması için tolerans faktörünün 0.843'den büyük olması gerektiğini rapor etmiştir [51]. Ancak bu değer hesaplanırken düzenlenim sayısının dikkate alınmadığı anlaşılmaktadır. Bir başka kristal büyütme çalışmasında interlantanit perovskit oksitlerin elde edilmesinin tolerans faktörü değerinin 0.786 ile 0.800 aralığında olması ile mümkün olduğu ifade edilmiştir [53]. Şekil 2.4'de, A ve B konumları için iyon yarıçaplarına göre  $ABO_3$  perovskit yapısı ile, verilen aralığın dışındaki tolerans faktörü değerleri için oluşabilecek A-, B-, ve C- $Ln_2O_3$  tipi kristal yapıları şematik olarak verilmiştir. Burada üçgenlerle gösterilen bileşikler perovskit yapıda oluşturulabilen oksitleri göstermektedir. Yukarıdaki formülü uyguladığımızda Çizelge 2.1'deki değerleri buluruz.

**Çizelge 2.1.** Bazı perovskit yapıların Goldschmidt tolerans faktörleri

LaHoO <sub>3</sub>	0.787
LaErO <sub>3</sub>	0.790
LaTmO <sub>3</sub>	0.794
LaYbO <sub>3</sub>	0.797
LaLuO <sub>3</sub>	0.801
CeTmO <sub>3</sub>	0.788
CeYbO <sub>3</sub>	0.791
CeLuO <sub>3</sub>	0.795
PrTmO <sub>3</sub>	0.785
PrYbO <sub>3</sub>	0.788



**Şekil 2.4.** A ve B konumundaki atomların iyonik yarıçaplarına göre oluşabilecek perovskit yapılar

İdeal bir perovskite malzeme basit kübik yapıdadır ve bu ideal yapıda  $t = 1$  olur. Fakat, perovskit yapıların bir çoğunda ideal kübik yapıdan tetragonal, hekzagonal, rombohedral veya ortorombik yapılara geçişler meydana gelmektedir. Bu durumda  $t$  değerinin 1 olduğu ideal kübik yapıda bozulmalar baş gösterir. Çoğu zaman,  $t$  değeri 0.75 ile 1 değerleri arasında değişir.

**Çizelge 2.2.** Bazı perovskit yapıların değişken  $t$  değerleri karşısında bulunabilecekleri kristal yapılar

$t$	Kristal Yapı	Örnek
$> 1$	Hekzagonal	BaNiO <sub>3</sub>
$0.9 - 1$	Kübik	SrTiO <sub>3</sub> BaTiO <sub>3</sub>
$0.71 - 0.9$	Ortorombik/ Rombohedral	GdFeO <sub>3</sub> (Ortorombik) CaTiO <sub>3</sub> (Ortorombik)
$< 0.71$	Farklı Yapılar	FeTiO <sub>3</sub> (Trigonal)



Çizelge 2.2’de bazı perovskit yapıların,  $t$  değerleri değıştikçe ideal kübik yapıdan başka hangi kristal yapılarda buldukları verilmiştir.

### **2.3. Katıların Manyetik Özellikleri Ve Yarı-Metaller**

Manyetik katılar tarafından sergilenen değışken manyetik özellikler yerine çoğu zaman Manyetizma sözcüğü tercih edilir. Burada özellikle bulk katılar içerisinde sergilenen manyetik özelliklerden kısaca söz edeceğiz.

Katılar, kristal ve elektronik yapılarına göre ve aynı zamanda manyetik özelliklerine göre sınıflandırılır. Katılara manyetik alan uygulandığı zaman manyetik özelliklerinden dolayı atomik seviyelerinde farklı tepkiler verebilirler. Katılar, manyetik özelliklerine göre diyamanyetik, paramanyetik, ferromanyetik, ferrimanyetik ve antiferromanyetik olarak sınıflandırılabilir. Bir katı içerisinde diyamanyetik etki oldukça zayıfsa bu tür katılar genellikle manyetik olmayan katı olarak adlandırılır. Cu ve Al içeren katılar bu tür manyetik olmayan katılara verilebilecek bilinen en iyi örneklerdir. Şimdi de manyetizmanın farklı katılarda ne tür farklı davranışlar gösterdiğine bakalım.

#### **2.3.1. Diyamanyetizma**

Diyamanyetizma tüm katıların bir özelliğidir. Bir katı içerisindeki diyamanyetizmadan kaynaklanan manyetizma, uygulanan manyetik alanın zıt yönünde oluşur. Mükemmel diyamanyetik katılar haricinde, diyamanyetizmanın etkisi genellikle manyetizmanın diğer çeşitleriyle karşılaştırıldığında oldukça zayıftır. Fakat, ortak etkilerden ötürü çok güçlü bir etkiye sahip olabilir. Örneğin, bir süperiletken süperiletkenlik fazında ve uygulanan manyetik alan oldukça zayıf iken bu tür bir süperiletken malzeme içindeki diyamanyetizma oldukça güçlüdür. Bu olay, süperiletken yüzeyi üzerinde akan süper akımlar tarafından üretilen manyetik alanın, süperiletken süperiletkenlik fazında ve uygulanan manyetik alan oldukça zayıf iken uygulanan manyetik alanı tam anlamı ile yok etmesinden kaynaklanır.

Diyamanyetizma, uygulanan bir manyetik alan altında atomlardaki elektronların yörüngesel hareketlerinden kaynaklanır. Elektronların yörüngesel hareketleri, bir manyetik alan meydana getiren mikroskobik akım ilmekleri üretir. Bu manyetik akım ilmekleri uygulanan manyetik alana zıt yönde manyetik alan üretme eğilimindedir. Böylece diyamanyetizma elektromanyetizmadaki Lenz yasası gereğince indüklenen elektomotor kuvvetini andırır.

Diyamanyetizma sadece bir katı içerisindeki manyetik etki ise böyle bir katı cisme diyamanyetik katı denmesi tercih edilir. Tüm katı cisimler atomlardan oluştuğuna göre katıların hepsi doğal olarak diyamanyetikdir. Diyamanyetik etki, başka manyetik etkiler yoksa aynı zamanda rezidual manyetik etki olarak adlandırılabilir.

### **2.3.2. Paramanyetizma**

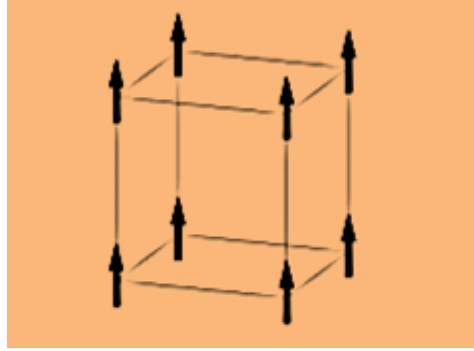
Bir katı içerisinde paramanyetizma varsa diyamanyetizmadan daha güçlüdür. Paramanyetizmadan kaynaklanan manyetizasyon, uygulanan manyetik alanın yönünde ve lineer bir şekildedir ve ayrıca küçük bir orantı sabiti ile uygulanan manyetik alanın şiddetiyle de doğru orantılıdır. Aslında manyetizasyonun bu durumda uygulanan manyetik alanın yönünde olması neden herhangi bir manyetik olayın paramanyetizma ile ilgili olduğunu söyler. Paramanyetik bir katı içerisinde, manyetik momentler bir dış manyetik alan uygulandığında aynı hizaya gelmeye çalışırlar. Fakat bu dizilim, uygulanan manyetik alan kaldırılır kaldırılmaz yok olur. Paramanyetizma atomların elektronlarının net spinlerinin sıfır olmamasından kaynaklanır. Sıfırdan farklı bu net spinlerden kaynaklanan manyetik momentler, bir dış manyetik alan uygulandığında aynı hizaya gelmeye çalışırlar ve böylece paramanyetizma oluşur.

### **2.3.3. Ferromanyetizma**

Ferromanyetik etkiler diyamanyetik ve paramanyetik etkilerle karşılaştırıldığında çok daha büyüktür. Ferromanyetizma bazı katılarda uygulanan manyetik alandan daha

büyük bir şiddete sahip bir manyetizasyona neden olabilir. En bilinen ferromanyetik katılar Fe, Co ve Ni elementleridir. Ferromanyetizma, bazı katıların kalıcı olarak mıknatıslanmasının veya bir mıknatıs tarafından çekilme veya itilmesinin anlaşılmasında temel mekanizmadır.

Ferromanyetizma atomların elektronlarının net spinlerinin sıfır olmamasından kaynaklanır. Sıfırdan farklı bu net spinlerden kaynaklanan manyetik momentler, bir dış manyetik alan uygulandığında aynı hizaya gelmeye çalışırlar ve bu uygulanan dış manyetik alan kaldırıldığında bile aynı şekilde kalırlar. Uygulanan bir dış manyetik alan ile manyetize edilen ve bu alan kaldırıldıktan sonra bile hala manyetize olarak kalan katılar, yani tüm kalıcı mıknatıslar, ferromanyetik veya ferrimanyetikdirler. Şekil 2.5’de ferromanyetik bir katı içerisinde manyetik momentler gösterilmiştir.

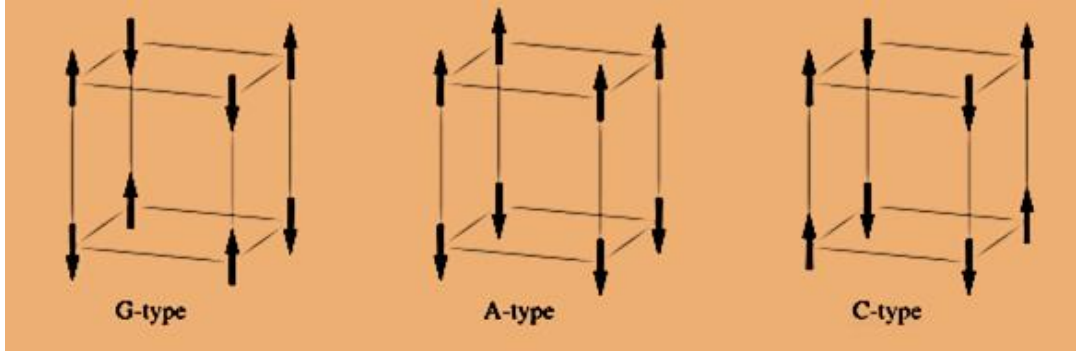


**Şekil 2.5.** Basit kübik yapıdaki ferromanyetik bir kristal içindeki manyetik momentler. Oklar örgü noktalarındaki manyetik momentleri göstermektedir

Tüm ferromanyetik katıların Curie sıcaklığı ya da Curie noktası olarak bilinen ve  $T_c$  olarak gösterilen karakteristik bir sıcaklığı vardır. Ferromanyetik bir katı  $T_c$  sıcaklığının üstünde ferromanyetik özelliklerini kaybeder. Çünkü düzensiz fazdaki enerjideki düşüş ferromanyetik fazdaki enerjideki düşüşten daha fazladır.  $T_c$  olarak gösterilen Curie sıcaklığı aynı zamanda ferromanyetik kritik sıcaklık olarak ta adlandırılır.

### 2.3.4. Antiferromanyetizma

Antiferromanyetik bir katı zıt yönlerde yönelmiş iki adet ferromanyetik alt sistem içerir. Her bir ferromanyetik alt sistemin manyetizasyonu büyük olmasına rağmen antiferromanyetik katıda toplam manyetizasyon sıfırdır. Bu yüzden bir antiferromanyetik katı tarafından üretilen manyetik alan yoktur. Bir antiferromanyetik katının sıcaklık değiştirildiği zaman diyamanyetik veya ferrimanyetik özellikler sergilediği görülebilir. Katı içerisinde toplam manyetizasyonun sıfır olması için manyetik momentlerin yönlerinin düzenlenmesi farklı yollarla yapılabilir. Antiferromanyetik düzenin üç farklı tipi vardır. Bunlar, Şekil 2.6'da gösterildiği gibi G-tipi, A-tipi ve C-tipi antiferromanyetik düzenlerdir.



**Şekil 2.6.** Basit kübik kristaldeki antiferromanyetik düzenlerin şematik gösterimi. Soldan sağa doğru sırasıyla G-tipi, A-tipi ve C-tipi antiferromanyetik düzenler gösterilmektedir

G-tipi antiferromanyetik düzende, en yakın komşu manyetik momentler daima zıt yönlere sahiptir. A-tipi ve C-tipi antiferromanyetik düzenlerde ise katı, iki boyutlu örgü düzlemlerinde ferromanyetik olarak görülür.

Antiferromanyetik düzen genellikle yeterince düşük sıcaklıklarda meydana gelir, Neel sıcaklığı olarak bilinen ve  $T_N$  olarak gösterilen belli bir sıcaklığın üstünde ise kaybolur. Katı,  $T_N$  sıcaklığının üstünde tipik olarak paramanyetiktir. Bu  $T_N$  sıcaklığına aynı zamanda antiferromanyetik kritik sıcaklık  $T_c$  denir.

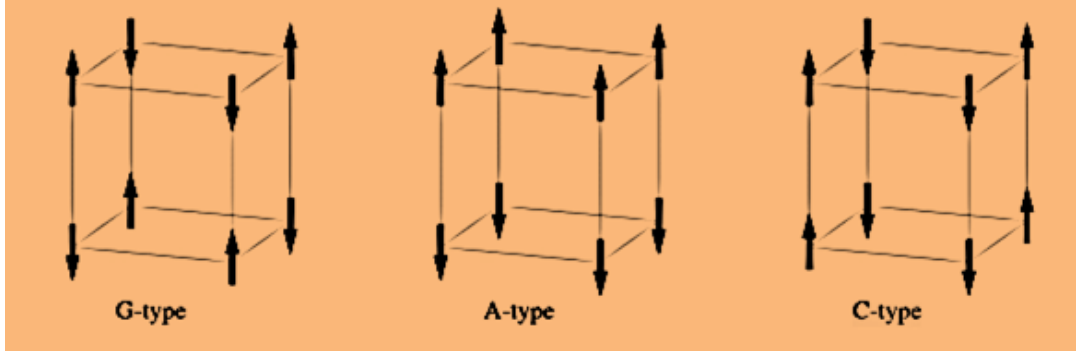
Antiferromanyetizma, manyetik momentlerin varlığı ile ve en yakın komşu manyetik momentler arasındaki antiferromanyetik yer değiştirme etkileşimi ile açıklanır. Bunun yanında ferromanyetik ve antiferromanyetik arasında yer değiştirme etkileşimlerinin birbiriyle yarışmasının çok daha kompleks manyetik yapılara bizi götürebileceği unutulmamalıdır.

Antiferromanyetik bir katıya bir manyetik alan uygulandığında, bu katı antiferromanyetik fazda ise bir çeşit ferrimanyetik gibi davranabilir. Bu, net manyetizasyonun sıfırdan farklı olmasına neden olan, alt örgünün manyetizasyon değerinin diğer alt örgü manyetizasyon değerinden farklı olmasından kaynaklanır. Bir antiferromanyetik katının manyetik duygunluğu, tipik olarak Neel sıcaklığında zirve yapar. Bu, manyetik duygunluk değeri bu değerden farklı bir değer aldığı anda ferromanyetik faza geçişe dikkat çeker. Antiferromanyetik faz geçişi için ise bu farklılık yayılma duygunluğu (staggered susceptibility) içerisinde meydana gelir.

Antiferromanyetik katılara hematit, Cr, FeMn, NiO, URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> ve YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> örnek olarak verilebilir. Antiferromanyetizmanın ilk olarak 1988 yılında Fert ve Grünberg tarafından keşfedilen büyük manyetorezistans içinde ciddi bir rolü vardır [54].

### **2.3.5. Ferrimanyetizma**

Ferrimanyetizma, ferromanyetik alt sistemlerin manyetizasyonu tam olarak yok olmadığı ve net bir manyetizasyon meydana geldiğinde ortaya çıkar. Şekil 2.7’de gösterildiği gibi antiferromanyetizmadakine benzer şekilde ferrimanyetik düzenlerin de üç farklı tipi vardır. Manyetik momentlerin tam olarak yok olmadığı durum haricinde manyetik yapıların Şekil 2.6 ile özdeş olduğu dikkat etmek gerekir.



**Şekil 2.7.** Basit kübik kristaldeki ferrimanyetik düzenlerin şematik gösterimi. Soldan sağa doğru sırasıyla G-tipi, A-tipi ve C-tipi ferrimanyetik düzenler gösterilmektedir

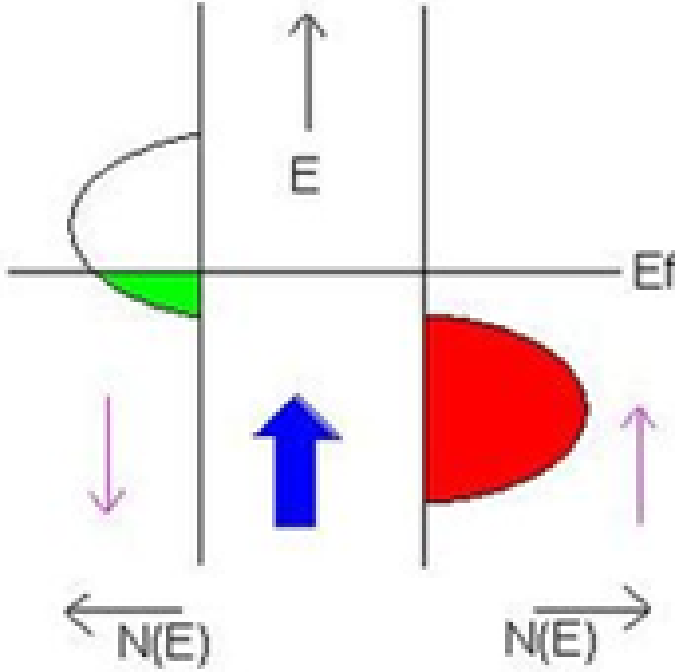
$Fe_3O_4$  formülüyle gösterilen ve bir demir minerali olan manyetit, ilk manyetik malzeme olarak keşfedildiğinde başlangıçta bir ferromıknatis olarak ele alınmıştı. Neel ise bunun böyle olmadığını ve ferrimanyetik düzenleri keşfetti. Manyetit bu yüzden en iyi bilinen ferrimanyetik malzemedir. Ferrimanyetizma genellikle manyetik garnet ve ferritlerde meydana gelir [55].

### 2.3.6. Yarı-Metaller

Bir yarı-metal, bir spin durumunda elektronlara karşı iletken davranırken, diğer spin durumunda yalıtkan veya yarıiletken gibi davranabilen bir malzemedir. Tüm yarı-metaller ferromanyetik veya ferrimanyetik olmasına rağmen, bir çok ferromıknatis yarı-metal değildir. Oksitler, sülfadlar ve yarı Huesler alaşımları, yarı-metallere verilebilecek en bilindik örneklerdir [56].

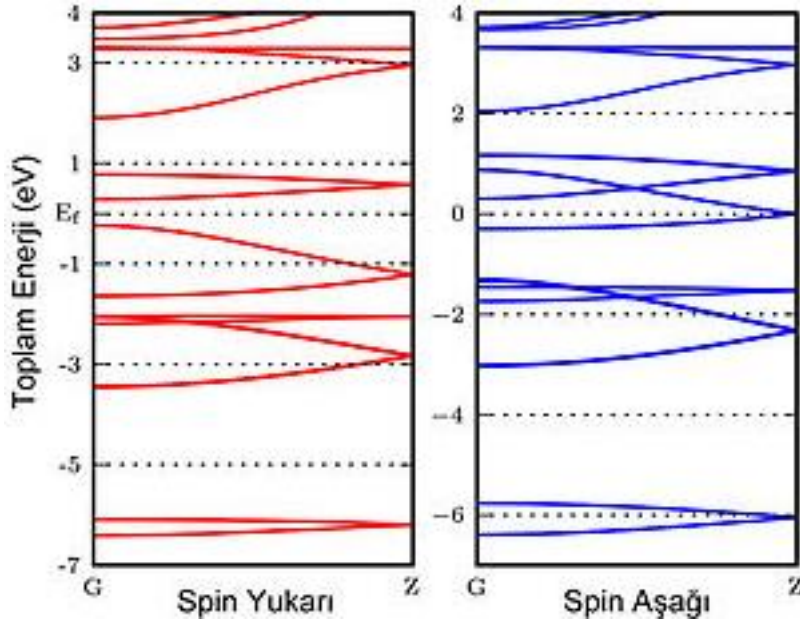
Yarı-metallerde, bir spin durumunda durum yoğunluğunda band aralığı gözlemlenirken diğer spin durumunda valans bandının kısmen dolu olduğu görünür. Bu sonuç, malzemenin ikinci spin durumunda elektronlara karşı iletken bir davranış sergilemesini sağlar. Bazı yarı-metallerde, yukarı-spin durumunda iletkenlik

davranışı sergilenirken aşağı-spin durumunda yalıtkan veya yarıiletken davranış görülür. Bu durum Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



**Şekil 2.8.** Bir yarı-metalin iletkenlik davranışı sergilediği spin-aşağı durumundaki elektronik yapısı

Özet olarak bir kristalin yarı-metal olup olmadığına bant yapısı incelenerek karar verilir. Eğer Fermi seviyesini kesen bir bant varsa kristal o durumdaki elektronlara karşı iletkenidir. Örneğin Şekil 2.9’da gösterildiği gibi kristal aşağı-spin durumundaki elektronlara karşı iletken gibi davranır, çünkü Fermi seviyesini ( $E_F$ ) en az bir bant kesmektedir. Fakat yukarı-spin durumundaki elektronlara karşı yarıiletken gibi davranır. Çünkü Fermi seviyesini kesen bir bant bulunmamaktadır.



**Şekil 2.9.** Yarı-metal bir kristalin elektronik band diyagramı

Kromiyum arsenayd, kromiyum(IV)oksit, manyetit ve lantanyum stronyum manganayt(LSMO), yarı-metallere verilebilecek örneklerden başlıcalarıdır. Yarı metallerin spintronik cihazlarda kullanılabilme potansiyelleri bu malzemelerin cazibesini arttırmıştır.

#### 2.4. Birden Fazla Ferro Özellik Gösteren Malzemeler (Multiferroics)

Multiferroik bileşikler aynı fazda aynı anda birden fazla ferro davranış sergileyebilen malzemelerdir [57]. Ferro davranış başlıca dört madde altında sıralanabilir.

1. Ferromanyetizma
2. Ferroelektriklik
3. Ferroelastiklik
4. Ferrotoroidiklik

Bu alandaki birçok araştırmacı, bahsi geçen bu ferro davranışlardan en az ikisine sahip olan malzemeleri sadece multiferroik malzeme olarak düşünmüşlerdir. Diğer


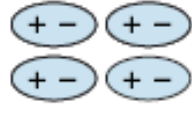

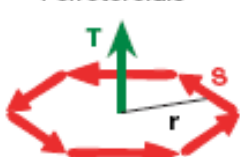


yandan, multiferroyiklerin tanımı, antiferromanyetizma ve ferrimanyetizma gibi ikincil ferro davranışları da içine alacak şekilde genişletilebilir.

Geçiş metal oksitlerinden oluşan perovskitler ve  $TbMnO_3$ ,  $HoMn_2O_5$ ,  $LuFe_2O_4$  gibi nadir toprak manganitleri ve ferritler tipik multiferroyik malzemelerdir [58,59]. Bu malzemelere  $BiFeO_3$  ve  $BiMnO_3$  gibi bizmut bileşikleri ile  $BaNiF_4$  gibi oksit olmayan bileşikler ve  $ZnCr_2Se_4$  gibi kalgonitler diğer örnekler olarak gösterilebilir. Bu alaşımlar ayrı fazlarda farklı ferro özelliği bir araya toplayan çok zengin faz diagramları gösterirler. Bu malzemeler barındırdıkları fiziksel özelliklerden ötürü bilimsel olarak çok ilgi çekici malzemeler olmalarının yanısıra, erişim düzenekleri(actuators), anahtarlar, manyetik alan sensörleri ve yeni tip elektronik hafıza cihazları için büyük potansiyele sahiptirler.

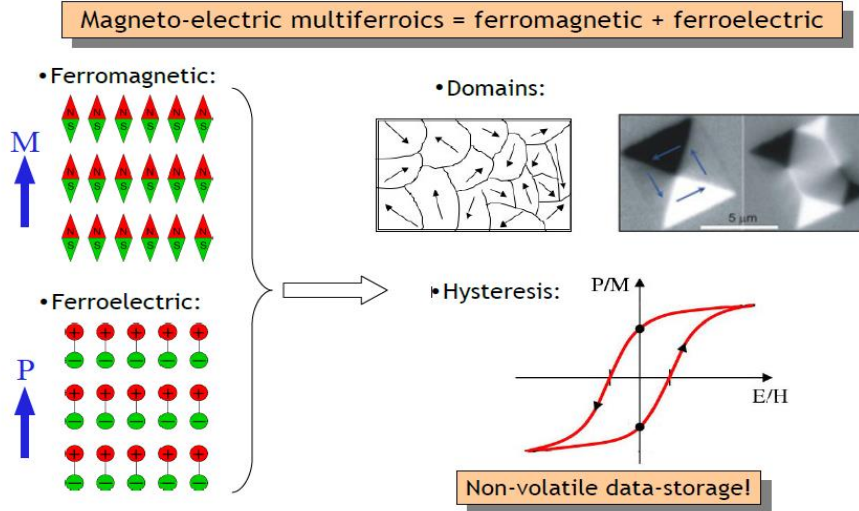
Tarihçesine baktığımızda, multiferroik terimi ilk olarak 1994 yılında H.Schmid tarafından kullanılmıştır [57]. Onun yaptığı tanıma göre multiferroikler aynı anda iki veya daha fazla birincil ferro davranış sergileyen tek fazlı malzemelerdir. Günümüzde ise multiferroik tanımı, manyetik davranışlardan herhangi birini gösteren, kendiliğinden elektrik polarizasyona ve/veya ferroelastik özelliğe sahip olan malzemeler şeklinde genişletilmiştir. Bu genişletilen tanımlama bizi 1960'lerde bulunan manyetoelektrik multiferroiklere götürebilir [60]. En genel haliyle multiferroikler, manyetoelektrik sistemler hakkında yapılan çalışmalardan doğmuştur [61].

Herbir multiferroyik özellik simetri ile yakından ilişkilidir. Birincil ferro özellikler, alan ve zaman değişimi karşısında meydana gelen davranışlar tarafından karakterize edilebilir (Şekil 2.10). Örneğin alan değişimi altında, manyetizasyon (M) değişmez kalırken polarizasyonun (P) yönü tersine değişecektir. Zaman değişimi altında ise, polarizasyonun işareti değişmez kalırken manyetizasyonun işareti değişecektir.

Time \ Space	Invariant	Change
Invariant	Ferroelastic 	Ferroelectric 
Change	Ferromagnetic 	Ferrotoroidic 

Şekil 2.10. Birincil ferro özelliklerin zaman ve alan değişimi karşısında meydana gelen davranışları

Manyetoelektrik multiferroikler zaman ve alan değişim simetrisinin aynı anda bozulmasına ihtiyaç duyarlar.



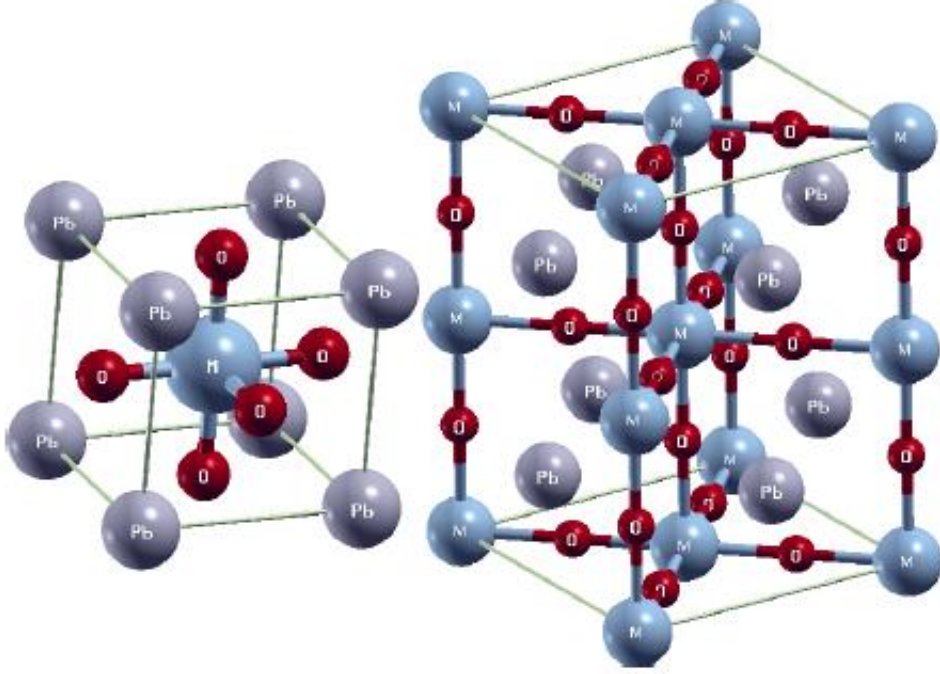
Şekil 2.11. Manyeto-elektrik multiferroiklerin histerisis eğrileri

## 2.5. $PbMO_3$ (M=Fe, Co ve Ni), $PbMnO_3$ (M=Fe, Co ve Ni) Ve $LaMO_3$ (M=Ga, In ve Tl) Malzemeleri

Bazı perovskite yapılar ferromanyetik ve antiferromanyetik fazda ilginç manyetik özellikler göstermektedir. Bir çok kübik perovskite yapının elektronik band yapısının yalıtkan özellik gösterdiği bilinmesine rağmen [62], yakın zamanda yapılan bir çalışmada  $BaMnO_3$  bileşiğinin hem bulk yapısında hem de yüzey geometrisinde, Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı (GGY) kullanılarak yapılan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) hesaplamaları sonucunda yarı-metalik özellik gösterdiği görülmüştür [63]. Aynı zamanda,  $BiFeO_3$  bileşiğinin de 110 K'in altında ferroelektrik özelliğinin yanında manyetik bir perovskite olduğu ve 640 K'de de ferromanyetik özellik gösterdiği bilinmektedir [64-66].  $BiFeO_3$  bileşiği, ortam sıcaklığında manyetik ve elektronik girişli hafıza cihazları gibi spintronik cihazlarda ferromanyetik ve ferroelektrik davranış gösterir [66].  $BiCoO_3$  bileşiğinin ise 2.11 eV genişliğinde bir band aralığı olan ve yalıtkan bir karakter gösteren C-tipi antiferromanyetik yapısı vardır [67].

Kübik perovskite bileşiklerin yukarıda anlatıldığı gibi bir çok teknolojik uygulamalarda kullanılmasından dolayı bu malzemelerin bulk özelliklerinin tam olarak incelenmesi büyük bir önem arz etmektedir. Bu anlamda kübik manyetik  $PbMO_3$  (M = Fe, Co ve Ni) bileşiğinin elektronik ve manyetik özelliklerinin tam olarak literatürde çalışılmamış olması ve üstelik, geçiş metal oksitlerinde olduğu gibi sıkı bağlı elektron sistemlerinin anlaşılmasında yüksek duyarlılığa sahip Coulomb etkileşiminin (LSDA+U), bu malzemelerin manyetik özellikleri üstündeki etkilerinin detaylı bir şekilde incelenmemiş olması bizi bu konuda çalışmaya yönlendirmiştir. Bu nedenle bu tez kapsamında, ilk olarak Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı (LSDA) ve LSDA+U metodu kullanılarak Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) altında bu malzemelerin elektronik bant yapıları ve manyetik özellikleri üzerine kapsamlı bir araştırma yapılmış ve iki farklı yöntemle bulunan sonuçlar irdelenmiştir. Daha sonra LSDA+U metodu ile aynı yapıların G-tipi antiferromanyetik fazda yine yapısal özellikleri incelenmiş ve ferromanyetik fazda bulunan sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Şekil 2.12'de,  $PbMO_3$  (M = Fe, Co ve Ni) bileşiklerinin kübik yapıdaki birim

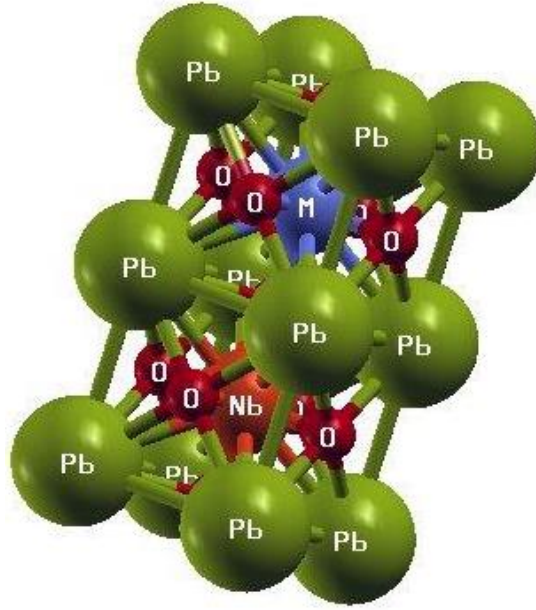
hücrenin ve tetragonal yapıda oluşturulan süper hücrenin XCRYSDEN adlı program yardımıyla çizilen şekilleri gösterilmiştir.



**Şekil 2.12.** PbMO<sub>3</sub> (M = Fe, Co ve Ni) malzemelerinin kübik ve G-tipi antiferromanyetik fazdaki kristal yapıları

PbFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> bileşiği, B kationlarının Fe ve Nb atomlarından oluştuğu ferroelektrik ABO<sub>3</sub> tipi perovskite yapıda bir bileşiktir. Oda sıcaklığında ferroelektriklik 1958 yılında Smolenskii ve arkadaşları tarafından keşfedilmiştir [68]. O zamandan bu yana bu kompleks bileşiğin ferroelektrik ve dielektrik özellikleri ve faz geçişleri üzerine birçok araştırma yapılmıştır [69-76]. PbFeNbO<sub>3</sub> ince filmlerinin, yığın (bulk) seramikler olmasının dışında, ferroelektrik, dielektrik ve kaçak akım özellikleri bu bileşiklerin, kalıcı ferroelektrik hafıza ve yüksek dielektrik sabitli DRAM uygulamaları için potansiyel malzemeler olmalarına işaret eder [72]. Bu bileşik 376 K yukarısında kübik paraelektrik fazda (*Pm3m*) iken 376 K de P4mm uzay grubuna sahip tetragonal faza dönüşür.

Tezin ikinci aşamasında  $PbMnO_3$  ( $M = Fe, Co$  ve  $Ni$ ) kompozit yapıları, LSDA ve LSDA+U metodu yardımı ile incelenerek elektronik ve manyetik özellikleri bakımından iki yöntem arasında karşılaştırma yapılmıştır. Daha sonra da  $[001]$  doğrultusunda bu kompozit yapıların içinde yer alan manyetik atomların ( $Fe, Co$  ve  $Ni$ ) yerleri, kristalin fazını değiştirmeksizin belli oranlarda değiştirilerek oluşan yeni durumlarda yapıların enerji durumlarına bakılmıştır. Şekil 2.13’de, XCRYSDEN adlı program yardımıyla çizilen bu kompozit yapıların kristal yapısı gösterilmiştir.

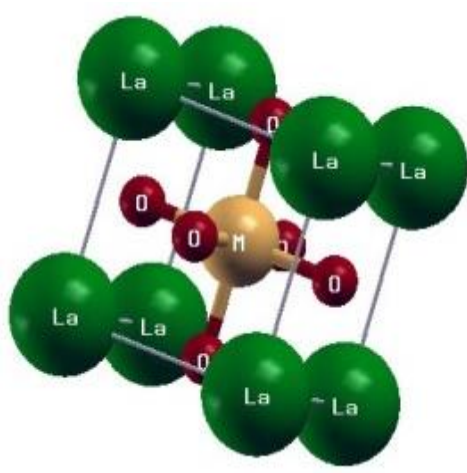


**Şekil 2.13.** Tetragonal fazda  $PbMnO_3$  ( $M=Fe, Co$  ve  $Ni$ ) perovskite yapıları

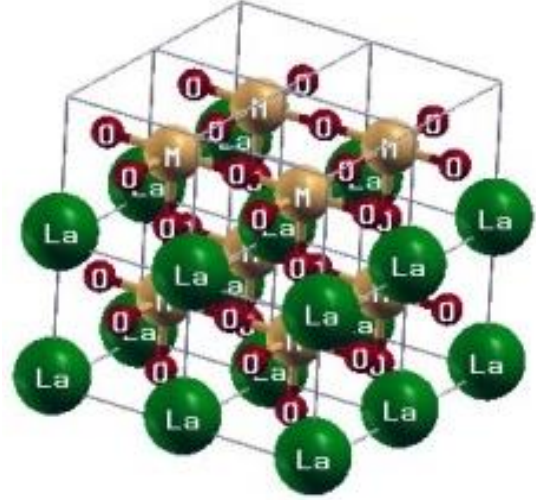
Oksijen iyon iletkenler, birçok elektrokimyasal uygulamalarda oksijen sensörleri, oksijen ayrışma zarları ve katı oksit yakıt hücreleri (SOFC) gibi elektrolit malzemeler olarak kullanılmaları bakımından önemlidirler. SOFC’lerde kullanılan katı elektrolitler için florit yapılı  $Bi_2O_3$ ,  $CeO_2$  ve  $ZrO_2$  bileşikleri üzerine odaklanılmıştır [77-80]. SOFC uygulamalarında elektrolit malzeme olarak İtiryum zirkonya (YSZ) geniş bir şekilde kullanılmasına rağmen, düşük iletkenliği daha yüksek sıcaklıklardaki SOFC işlemlerini kısıtlar. Düşük sıcaklık SOFC uygulamaları için, yeterli kararlılık ve yüksek iyonik iletkenliğe hükmeden katı elektrolitler gereklidir. Daha yüksek kararlılıkta ve daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip yeni tip

bir elektrolit için yapılan araştırmalar ışığında,  $ABO_3$  tipi perovskite oksitler, eşsiz kristal yapılarından ve de A ve B katyonlarını oluşturan atomların birçok değişik iyonik yarıçaplara sahip olabilmeleri bakımından oldukça ilgi çekmiştir. Böylece, farklı sayıda valans elektronlarına sahip olan (aliovalent) katyonlar,  $ABO_3$  tipi perovskite oksitlerin hem A hem de B katyonlarından oluşan alt örgülerinde çözünebilirler. Sonuç olarak, yapı içinde yer değiştiren iyonlar yüzünden bileşiğin toplam yükünü dengelemek adına oksijen boşlukları üretilir. şimdiye kadar bir çok perovskite oksit yapı çalışılmıştır. Bunların arasında  $LaGaO_3$  tabanlı oksitler [81-87] en çok çalışılan bileşiklerden biridir. Bu bileşiklerin yaklaşık 800 °C'nin altında SOFC uygulamaları için elektrolit malzemeler olarak kullanılabilceği keşfedilmiştir. Ishihara tarafından yapılan yakın bir çalışmada [88]  $Ca^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$ ,  $Ba^{+2}$  gibi iki değerlikli katyonlarının  $La^{+3}$  ve/veya  $Ga^{+3}$  katyonları ile yerdeğiştirmesi sonucu  $LaGaO_3$  bileşiğinin etkin bir şekilde iyonik iletkenliğinin arttığı gözlenmiştir [89].

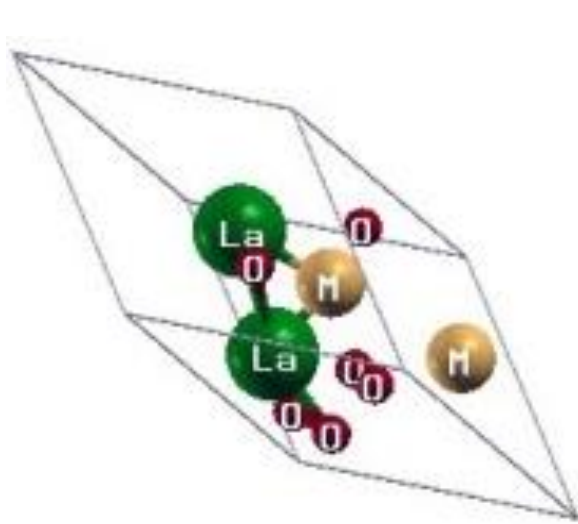
$LaMO_3$  (M = Ga, In ve Tl) perovskite yapıların katkılanmadıklarında yarıiletken veya yalıtkan olmasına karşın, Fe, Mg gibi atomlarla katkılandıkları zaman yüksek iyonik iletkenliğe sahip oldukları bilinmektedir. Ayrıca bu yapıların belli koşullar altında kübik ( $Pm-3m$ ) →tetragonal ( $P4mm$ ) →rombohedral ( $R3$ ) →ortorombik ( $Pbnm$ ) fazlara geçişleri de oldukça ilgi çekmektedir. Yukarıda anlatılan teknolojik önemlerinden dolayı tezin üçüncü ve son aşamasında  $LaMO_3$  (M = Ga, In ve Tl) perovskite yapıları kübik ( $Pm-3m$ ), tetragonal ( $P4mm$ ), rombohedral ( $R3$ ) ve ortorombik ( $Pbnm$ ) fazlarda yapısal olarak incelenmiştir. Daha sonra bu fazlardaki enerji durumlarına bakılarak malzemelerin en kararlı oldukları faz ve faz geçiş basınçları tespit edilmiştir. şekil 2.14'de, söz konusu kompozit yapıların XCRYSDEN adlı program yardımıyla çizilen bu fazlardaki kristal yapıları gösterilmiştir.



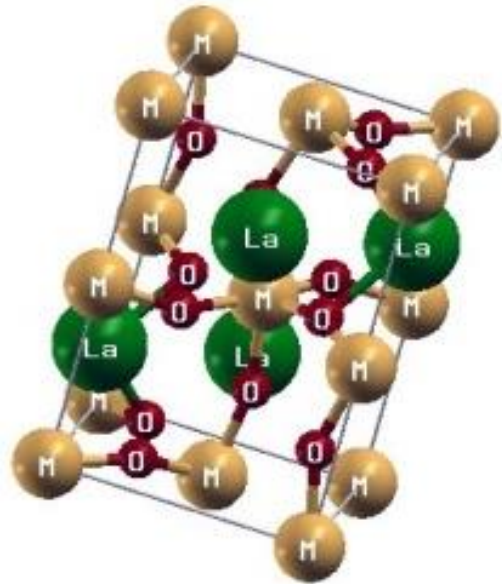
(a)



(b)



(c)



(d)

**Şekil 2.14.** a. Kübik ( $Pm-3m$ ) fazda  $LaMO_3$  ( $M=Ga, In$  ve  $Tl$ ) perovskite yapı  
b. Tetragonal ( $P4mm$ ) fazda  $LaMO_3$  ( $M=Ga, In$  ve  $Tl$ ) perovskite yapı  
c. Rombohedral ( $R3$ ) fazda  $LaMO_3$  ( $M=Ga, In$  ve  $Tl$ ) perovskite yapı  
d. Ortorombik ( $Pbnm$ ) fazda  $LaMO_3$  ( $M=Ga, In$  ve  $Tl$ ) perovskite yapı

### 3. KURAMSAL TEMELLER VE HESAPLAMA YÖNTEMİ

#### 3.1. Çok Cisim Problemi ve Schrödinger Denkleminin Çözümü

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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - k \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} k \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_I^2}{M_I} + \frac{1}{2} k \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (3.1)$$

Burada, elektronlar küçük harfli indislerle, çekirdekler ise büyük harfli indislerle gösterilir. Birinci ve dördüncü terimler; sırasıyla elektron ve çekirdeğin kinetik enerjilerini, ikinci terim; çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb çekim etkileşimini, üçüncü terim elektronlar arasındaki ve beşinci terim de çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşimini göstermektedir. Yukarıda tanımlanan sistem zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüyle belirlenir:

$$H\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \quad (3.2)$$

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

##### 3.1.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Kuantum kimyasının ilk yıllarında Born ve Oppenheimer tarafından önerilmiş olan bu yaklaşım, 1927 yılından beri vazgeçilmez bir şekilde kullanılmaktadır [90]. Born-



Oppenheimer yaklaşımı esas olarak çekirdeğin kütesinin elektronun kütesinden çok daha ağır olduğunu ve bu yüzden çekirdeğin hareketinin ihmal edilebilecek kadar, elektronun hareketine oranla çok daha yavaş olduğunu ifade etmektedir. Diğer bir ifadeyle, bu yaklaşımda,  $N_e$  adet elektronun, hareketsiz kabul edilen  $N_n$  adet çekirdeğin etrafında hareket ettiği düşünülür.

Katılarda çekirdeğin titreşim modlarının hesaplanması gibi pek çok amaç için kullanılabilen bu yaklaşım, aynı zamanda elektron-fonon etkileşmelerinde pertürbasyon kuramı için başlangıç noktasını oluşturur ve ayrıca metallerdeki elektriksel iletkenlik, yalıtkanlarda polaron oluşumu, belli metal-yalıtkan geçişleri ve süper iletkenlikteki BCS teorisinin anlaşılmasında önemlidir.

İki basamaktan oluşan Born-Oppenheimer yaklaşımının ilk basamağında, Eşitlik 3.1'de verilen  $1/M_I$  teriminin çok küçük bir değer olmasından ötürü çekirdeğin kinetik enerjisini temsil eden ve  $T_n$  operatörü olarak gösterilen dördüncü terim ihmal edilerek sistemin toplam hamiltoniyeninden çıkarılır. Çekirdeğin pozisyonlarının sabit olarak kabul edildiği hamiltoniyende sadece  $H_e$  operatörü ile gösterilen elektronlar ile ilgili terimler kalır. Elektronlar pozisyonu sabit kabul edilen çekirdeğin potansiyelinden etkilenirler ve bu yüzden elektron-çekirdek etkileşmeleri denklemden kaldırılmaz.  $E_e$  olarak gösterilen elektronik enerji özdeğeri,  $\vec{R}$ 'ye yani çekirdeğin konumlarına bağlıdır. Bu konumları azar azar değiştirerek ve elektronik Schrödinger denklemini çözerek, elektronik enerji özdeğeri,  $\vec{R}$ 'nin bir fonksiyonu olarak bulunur. Hartree atomik birimlerinde  $\hbar = m_e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$  alarak kısaltma yapılırsa sistemin hamiltoniyeni,

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.3)$$

şeklini alır. Burada elektronik hamiltoniyeni de içine alan Schrödinger denkleminin çözümü

$$H_e \Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = E_e(\{\vec{R}_I\}) \Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \quad (3.4)$$

şeklindedir ve Eşitlik 3.4'deki  $\Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$  ise elektronik dalga fonksiyonudur. Çekirdeğin kinetik enerjisinin tekrar geri yazıldığı Born-Oppenheimer yaklaşımında ikinci basamakta çekirdek hareketi için,

$$(T_n + E_e(\vec{R})) \phi(\vec{R}) = E \phi(\vec{R}) \quad (3.5)$$

şeklinde olan Schrödinger denklemi çözülür ve çekirdeğin hamiltoniyeni;

$$\begin{aligned} H_n &= - \sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \left\langle -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\rangle + \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \\ &= - \sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_e(\{\vec{R}_I\}) + \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \\ &= - \sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_{\text{top}}(\{\vec{R}_I\}) \end{aligned} \quad (3.6)$$

halini alır. Çekirdekler arası etkileşmeyi de içine alan toplam enerji  $E_{\text{top}}(\{\vec{R}_I\})$ ,

$$E_{\text{top}}(\{\vec{R}_I\}) = E_e(\{\vec{R}_I\}) + \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (3.7)$$

şeklindedir. Yaklaşımın bu ikinci basamağı, çekirdeğin dönme, titreşim ve ötelenme durumlarını içerir. Çalışılan bu tezde ise, çekirdeğin hareketleri ihmal edilerek sadece elektronik etkileşmeler esas alınmıştır. Yani yaklaşımın birinci basamağı kullanılmıştır.

Born-Oppenheimer yaklaşımı günümüzde halen çok geniş bir şekilde kullanılmasına rağmen, her zaman geçerli olmayabilir. Bu yaklaşım uyarılmış moleküllerde olduğu gibi çekirdeğin çok hızlı hareket ettiği ve elektronun da bu hareketi aynı anda farkedemediği yani başka bir deyişle elektron ile çekirdeğin hareketinin birbirinden ayrılmadığı durumlarda geçersizdir [91]. Eşitlik 3.5'de verilen denklemin çözümü için bir çok farklı yaklaşım kullanılır. Bu yaklaşımlardan bir tanesi kuantum

kimyasında kullanılan Hartree-Fock yaklaşımıdır. Tek elektron dalga fonksiyonu içeren bir Slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanması ise Hartree-Fock yaklaşımının avantajıdır. Bunun yanında Hartree-Fock metodunun elektronlar arasındaki korelasyonu (ilişkiyi) gözönüne almaması ise yaklaşımın dezavantajıdır.

### 3.1.2. Hartree-Fock Yaklaşımı

1928 yılında Hartree tarafından atomların dalga fonksiyonlarını türetmek için ilk başarılı adım atılmıştır [92]. Sistemin dalga fonksiyonu bu yaklaşımla,  $N_e$  adet elektronun her biri için tek elektron fonksiyonlarının çarpımı şeklinde aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (3.8)$$

Bu yaklaşımda, atomdaki elektronların birbirinden bağımsız olarak hareket ettiği, fakat bunun yanında her elektronunda diğer elektronların ortalama alanı ile etkileştiği ifade edilir. Coulomb potansiyeli yüzünden elektronların hareketlerinin birbirlerine bağlı olmasından dolayı bu tam olarak doğru değildir. Ayrıca, bu fonksiyon elektronların indislerinin değiş-tokuşunda antisimetri özelliğine sahip değildir. Oysa çok elektron dalga fonksiyonu komşu indislerin değiş-tokuşuna göre Pauli dışarlama ilkesinden ötürü antisimetrik olmalıdır. Bu yüzden bu yaklaşım sadece tek elektronlu atomlar için çok kullanışlıdır.

Fock ve Slater tarafından bu yaklaşıma 1930 yılında, aynı zamanda sistemin dalga fonksiyonunun antisimetri özelliğini de sağlaması için ilave bir değişiklik önerilmiştir [93].

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots) = \frac{1}{(N_e!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_1(\vec{r}_{N_e}) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_2(\vec{r}_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_{N_e}(\vec{r}_1) & \phi_{N_e}(\vec{r}_2) & \dots & \phi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (3.9)$$

Elektronlar arasındaki korelasyonu (ilişkiyi) gözönüne almamasının yanı sıra bazı geometrilere oldukça başarılı iken bağ oluşumu ya da kırılmasında başarısız olması ise Hartree-Fock metodunun dezavantajıdır. Bu yüzden uzun yıllardan bu yana çok elektronlu sistemler, dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğu kullanılarak tanımlanır.

### **3.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT)**

Çok elektronlu bir sistemin taban durumu yoğunluğu olan  $n_0(\vec{r})$ 'ye bağlı olarak sistemin taban durumu özelliklerini belirlemek, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nin en büyük amacıdır [94,95]. Taban durumu yoğunluğu  $n_0(\vec{r})$ , konumun skaler bir fonksiyonu olmasının yanısıra, taban ve tüm uyarılmış durumlar için yazılan çok cisim dalga fonksiyonlarında içindeki bütün bilgiyi içermektedir.

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, parçacıklar arasındaki etkileşme ve korelasyon terimlerini içeren ve aynı zamanda bağımsız parçacık yaklaşımlarının geliştirilmesini de olanaklı kılan çok pratik ve kullanışlı bir teori olup çok sayıda kitap ve makalede oldukça detaylı olarak incelenmiştir [96-101]. Bu nedenle bileşiklerin elektronik yapı hesaplamalarında önemli bir araç haline gelmiştir. Ayrıca moleküllerin ve diğer sonlu sistemlerin nicel olarak incelenmesinde de giderek artan bir öneme sahiptir. Daha sonra anlatacağımız Kohn-Sham yaklaşımında varolan YYY (Yerel Yoğunluk Yaklaşımı) ve GGY (Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı) fonksiyonellerinin oldukça başarılı sonuçlar vermesi, malzeme biliminde YFT'ye olan ilgiyi dikkate değer bir şekilde arttırmıştır [95].

#### **3.2.1. Thomas-Fermi-Dirac Yaklaşımı**

Thomas ve Fermi tarafından 1927 yılında kuantum sistemlerinin ilk yoğunluk fonksiyonel teorisi önerilmiştir [102-105]. Bu yaklaşım günümüzdeki elektronik özelliklerin hesaplanmasında yeterli derecede hassas olmamasına rağmen YFT'nin nasıl çalıştığını izah eder. Thomas-Fermi sisteminde kinetik enerji elektron yoğunluğunun açık bir fonksiyoneldir. Bu yaklaşımda yoğunluk, verilen herhangi

bir noktadaki yerel yoğunluğa eşit olan ve birbirleri ile etkileşmeyen elektronların oluşturduğu bir homojen gaz şeklinde düşünülmüştür. Bunun yanısıra Thomas ve Fermi elektronlar arasındaki değiş-tokuş ve korelasyonu dikkate almamışlardır. Bunun üzerine Dirac, günümüzde halen kullanılmakta olan değiş-tokuş için yerel yaklaşımı ortaya atmıştır [106]. Dış potansiyel altında hareket eden elektronlar için;

$$E_{TF}[n] = C_1 \int d^3\vec{r} n(\vec{r})^{(5/3)} + \int d^3\vec{r} V_{\text{ext}}(\vec{r}) n(\vec{r}) + C_2 \int d^3\vec{r} n(\vec{r})^{(4/3)} + \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (3.10)$$

şeklinde bir enerji fonksiyoneli öngörülür.

Yukarıdaki eşitlikte kinetik enerjiyi temsil eden ilk terimdeki  $C_1$  sabiti,  $C_1 = (3/10)(3\pi^2)^{(2/3)} = 2.871$ , yerel değiş-tokuşu temsil eden üçüncü terimdeki  $C_2$  sabiti ise,  $C_2 = -(3/4)(3/\pi)^{(1/3)} = -0.739$  şeklindedir. Dördüncü ve son terim ise bilinen klasik elektrostatik Hartree enerjisidir.

Burada sistemin taban durum yoğunluğu ve enerjisi,  $E[n]$  fonksiyoneli minimize edilebilir ve tüm olası  $n(\vec{r})$ 'lere toplam elektron sayısı üzerinden,

$$\int d^3\vec{r} n(\vec{r}) = N \quad (3.11)$$

şeklinde bir kısıtlama getirilebilir. Böylece Lagrange çarpanlar metodu yardımı ile fonksiyonel minimize edilerek çözüm bulunabilir.

$$\Omega_{TF}[n] = E_{TF}[n] - \mu \left\{ \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) - N \right\} \quad (3.12)$$

Burada Lagrange çarpanı olan  $\mu$ , Fermi enerjisidir.

YFT'nin ilgi çekmesinin nedeni; yoğunluk için tek bir eşitlik yazmanın,  $3N$  serbestlik derecesine sahip  $N$  adet elektronun Schrödinger denklemini yazmaktan daha kolay olmasındandır. Thomas-Fermi yaklaşımı elementlerin durum denklemine

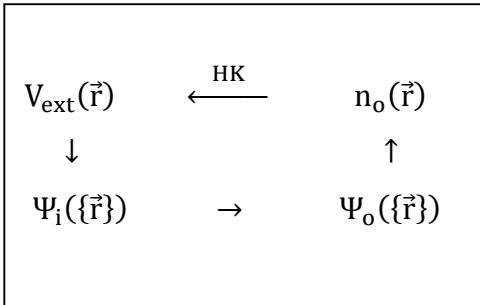
uygulandığında başarılı iken, moleküllerin bağlanması ve atomların kabuk yapıları gibi bazı fiziksel ve kimyasal gerçeklerden yoksun olduğu için elektronların tam olarak tanımlanmasında başarısız olur.

### 3.2.2. Hohenberg-Kohn teoremleri

Hohenberg ve Kohn tarafından 1964 yılında, çok elektronlu bir sistemi tam olarak çözebilen ve sabitlenmiş bir çekirdek alanında bir  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  dış potansiyeli altında hareket eden elektronların etkileştiği herhangi bir sisteme uygulanabilen yoğunluk fonksiyoneli teorisi formüle edilmiştir [94]. Böylece sistemin hamiltoniyeni,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2}k \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.13)$$

halini alır. Hohenberg ve Kohn, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisini, Şekil 3.1'de de şematik olarak gösterildiği gibi iki teorem üzerine oturtmuşlardır.



**Şekil 3.1.** Hohenberg ve Kohn teoreminin şematik gösterimi

Şekil 3.1'de gösterilen küçük oklarla,  $\Psi_o(\{\vec{r}\})$  taban durumuna ve  $n_o(\vec{r})$  taban durum yoğunluğuna sahip  $\Psi_i(\{\vec{r}\})$  sisteminin tüm olası durumlarını belirleyen ve aynı zamanda  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  dış potansiyelininde içinde olduğu Schrödinger denkleminin genel

çözümü ifade edilmektedir. HK olarak adlandırılan büyük ok ise döngüyü tamamlayan Hohenberg-Kohn teoremini ifade etmektedir.

**1.Teorem :** Bir  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  dış potansiyeli altında etkileşen çok elektronlu sistem için, bu potansiyel, taban durum yoğunluğu  $n_0(\vec{r})$  tarafından net bir biçimde tanımlanır.

**1.Sonuç :** Böylece sistemin hamiltoniyeni tam olarak belirlendiği için taban ve uyarılmış haldeki tüm durumlar için çok-cisim dalga fonksiyonları yazılabilir ve bu nedenle sadece verilen taban durum yoğunluğu  $n_0(\vec{r})$  tarafından sistemin tüm özellikleri belirlenebilir.

**2.Teorem :** Herhangi bir  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  dış potansiyeli için geçerli olan  $n(\vec{r})$  yoğunluğuna bağlı olarak enerji için geçerli bir  $E[n]$  fonksiyoneli tanımlanabilir. Bu dış potansiyel için sistemin taban durumu enerjisi, bu fonksiyonelin global minimum değeridir ve fonksiyoneli minimize yapan  $n(\vec{r})$ , sistemin taban durum yoğunluğu  $n_0(\vec{r})$ 'dir.

**2.Sonuç :**  $E[n]$  fonksiyoneli kendi başına taban durumu enerjisi ve yoğunluğunu belirlemek için gayet yeterlidir.

Hohenberg-Kohn teoremi genellikle elektronların uyarılmış durumlarını belirlemede zorlanır.

### 3.2.3. Kohn-Sham Yaklaşımı

Eşitlik 3.1'de verilen hamiltoniyeni sağlayan çok elektronlu bir sistemi, daha farklı ve daha rahat çözülebilen bir sistemle yer değiştirmek Kohn-Sham yaklaşımında temel hedeftir [95]. Bu yaklaşımda, etkileşmenin olduğu orjinal sistemin taban durum yoğunluğu, etkileşmenin olmadığı bir sistem seçilerek bu yapay sistemin taban durum yoğunluğuna eşit kabul edilir. Bu olay, etkileşmenin olmadığı yapay bir sistem için birbirinden bağımsız parçacık denklemlerine yol açar ve bu denklemler, yoğunluğa bağlı bir değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli içine yerleştirilmiş olan çok-cisim terimleri ile tam olarak çözülebilir. Denklemlerin çözümü ile orijinal

sistemin taban durum yoğunluğu ve enerjisi, değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinde kullanılan yaklaşımlarla sınırlı bir doğruluk içerisinde bulunabilir. Kohn ve Sham büyük moleküler sistemlerin ve yoğun maddenin, ilk prensiplerden yola çıkılarak, özelliklerinin tahmin edilmesi yönünde çok kullanışlı yaklaşımlar önermiştir. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY), grup IV ve II-V yarıiletkenleri için, Na ve Al gibi sp-bağlı metaller ile elmas gibi yalıtkanlar için ve ayrıca kovalent ve iyonik bağlı moleküller gibi geniş bant sistemleri için kayda değer bir şekilde doğru sonuçlar vermektedir. Bunun yanında geçiş metalleri gibi elektronların daha güçlü korelasyon etkileri gösterdiği sistemlerde de başarılıdır. Bununla beraber bu yaklaşımlar elektronların çok güçlü korelasyon özelliği gösterdiği sistemler için başarısız sonuçlar vermektedir [107]. Kohn-Sham yaklaşımı iki kabul üzerine kuruludur:

**1.** Taban durum yoğunluğu, etkileşmenin olmadığı parçacıklardan oluşan yapay sistemin taban durum yoğunluğu ile tam olarak ifade edilebilir. Bu, Şekil 3.2’de gösterildiği gibi orijinal ve yapay sistemler arasında bir ilişkiye yol açar.

**2.** Yapay sistemin hamiltoniyeni, genel kinetik enerji operatörüne ve r noktasında spini  $\sigma$  olan elektrona etki eden etkin bir yerel potansiyel  $V_{\text{eff}}^{\sigma}(\vec{r})$ ’e sahip olacak şekilde seçilir. Bu, problemin çözümünü son derece basitleştirir.

Hesaplamalar, Eşitlik 3.14’de verilen yapay sistemin hamiltoniyeni ile tanımlanan yapay bağımsız parçacık sistemi üzerinde gerçekleştirilir.

$$\hat{H}_{\text{yrd}}^{\sigma} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}^{\sigma}(\vec{r}) \quad (3.14)$$

Yardımcı sistemin yoğunluğu aşığıdaki gibi her bir spin orbitallerin karelerinin toplamı şeklinde verilir.

$$n(\vec{r}) = \sum_{\sigma} n(\vec{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\Psi_i^{\sigma}(\vec{r})|^2 \quad (3.15)$$



Bunun yanında bağımsız parçacıkların kinetik enerjileri,

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \langle \Psi_i^{\sigma} | \nabla^2 | \Psi_i^{\sigma} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \int d^3\vec{r} |\nabla \Psi_i^{\sigma}(\vec{r})|^2 \quad (3.16)$$

şeklinde verilirken ve Hartree enerjisi olarak adlandırılan klasik Coulomb etkileşme enerjisi  $n(\vec{r})$  yoğunluğuna bağlı olarak;

$$E_{\text{Hartree}}[n] = \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (3.17)$$

şeklinde tanımlanır. Kohn-Sham yaklaşımındaki asıl amaç, Hohenberg-Kohn ifadesini, etkileşmenin bütünüyle var olduğu çok elektronlu bir sistemin taban durumu enerji fonksiyoneli için,

$$E_{\text{KS}} = T_s[n] + \int d^3\vec{r} V_{\text{ext}}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_{\text{Hartree}}[n] + E_{\text{II}} + E_{\text{XC}}[n] \quad (3.18)$$

şeklinde yazmaktır. Eşitlik 3.18'deki  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ , çekirdek ve diğer alanlar için bir dış potansiyeli ve  $E_{\text{II}}$ 'de çekirdekler arası etkileşim enerjisini temsil etmektedir. Bağımsız-parçacıkların kinetik enerjisi  $T_s$  ise açıkça orbitallerin bir fonksiyoneli şeklinde verilir. Bununla birlikte  $T_s$  her bir spin için, Eşitlik 3.14 ile verilen hamiltoniyene Hohenberg-Kohn yaklaşımının uygulanması ile  $n(\vec{r}, \sigma)$  yoğunluğunun bir fonksiyoneli olmak zorundadır.

Değiş-tokuş korelasyon enerjisi  $E_{\text{XC}}$  içerisinde elektronların değiş-tokuş ve korelasyondan kaynaklanan tüm etkileri mevcuttur. Toplam enerji için yazılan ifadeler ışığında,  $E_{\text{XC}}$  Hohenberg-Kohn fonksiyoneli şeklinde aşağıdaki gibi,

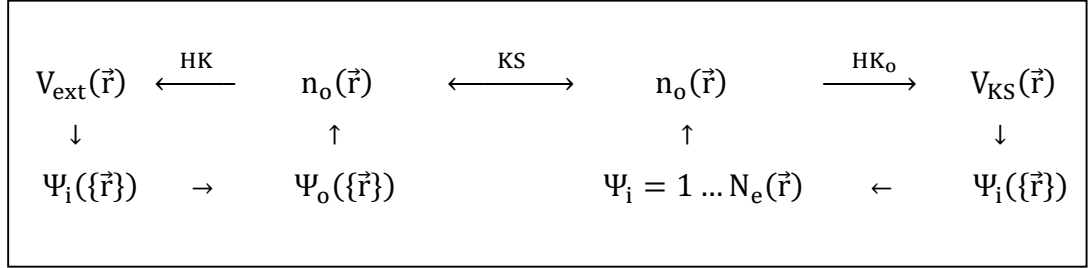
$$E_{\text{XC}}[n] = F_{\text{HK}}[n] - (T_s[n] + E_{\text{Hartree}}[n]) \quad (3.19)$$

ya da daha açık olarak

$$E_{\text{XC}}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_s[n] + \langle \hat{V}_{\text{int}} \rangle - E_{\text{Hartree}}[n] \quad (3.20)$$

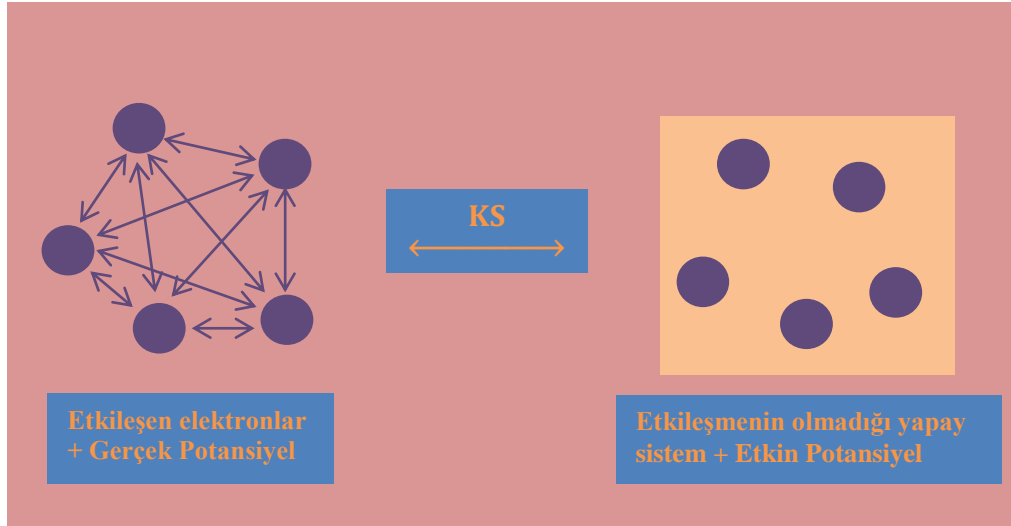
şeklinde yazılabilir. Burada  $[n]$ , koordinat  $\vec{r}$  ve spin  $\sigma$ 'ya bağlı olan  $n(\vec{r}, \sigma)$  yoğunluk fonksiyoneli temsil etmektedir. Eşitlik 3.19'un sağ tarafında fonksiyonel denklemler olduğu için sol taraftaki  $E_{XC}[n]$ 'nin de fonksiyonel olması gerektiği görülebilir. Eşitlik 3.20'de ise,  $E_{XC}[n]$ 'nin açık bir şekilde, etkileşmenin tümüyle var olduğu orijinal sistem ile yapay sistemin kinetik ve iç etkileşme enerjilerinin farkı olduğu gösterilmektedir.

Eşitlik 3.20 ile verilen  $E_{XC}[n]$  evrensel fonksiyoneli biliniyor olsaydı, o zaman taban durum enerjisi ve çok elektronlu sistemin yoğunluğu tam anlamıyla, Kohn-Sham denklemlerinin bağımsız-parçacıklar için çözülmesiyle bulunabilirdi. Bunu biraz daha açarsak,  $E_{XC}[n]$  fonksiyoneli için belirlenen yaklaşık bir form doğru değiş-tokuş korelasyon enerjisini tarif eder ve bununla birlikte Kohn-Sham metodu da, çok elektronlu sistemin taban durumu özelliklerini hesaplamak için kabul edilebilir bir yaklaşım olanağı sunar.



**Şekil 3.2.** Kohn-Sham yaklaşımının şematik gösterimi

Şekil 3.2'deki  $\text{HK}_0$  gösterimi, Hohenberg-Kohn yaklaşımının etkileşmenin olmadığı yapay sisteme uygulandığı durumdaki halini gösterir. KS olarak adlandırılan ok ise, etkileşmenin tümüyle var olduğu çok elektronlu sistem ile etkileşmenin var olmadığı yapay sistem arasındaki bağlantıyı sağlar. Bu nedenle prensipte yapay sistemin Kohn-Sham denklemleriyle çözümü, çok elektronlu sistemin tüm özelliklerini tam olarak belirler.



**Şekil 3.3.** Kohn-Sham yaklaşımının görsel bir şekilde gösterimi.

### 3.2.4. Varyasyonel Kohn-Sham Denklemleri

Çok elektronlu sistemin taban durumunu belirlemek için kullanılan yapay veya başka bir deyişle yardımcı sistemin, Kohn-Sham denklemleri yardımıyla ya  $n(\vec{r}, \sigma)$  yoğunluğuna ya da  $V_{\text{eff}}^{\sigma}(\vec{r})$  etkin potansiyeline uyularak denklem minimize edilmek suretiyle çözümü yapılabilir.  $T_s$  açık bir biçimde Eşitlik 3.16'da görüldüğü gibi orbitallerin bir fonksiyoneli olarak verildiği için, diğer tüm terimler yoğunluğun fonksiyonelleri olarak düşünülebilir. Burada dalga fonksiyonları değiştirilebilir ve varyasyonel denklemi türetmek adına zincir kuralı kullanılabilir.

$$\frac{\delta E_{\text{KS}}}{\delta \Psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \Psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} + \left[ \frac{\delta E_{\text{ext}}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{\text{Hartree}}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} \right] \frac{\delta n(\vec{r}, \sigma)}{\delta \Psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} \quad (3.21)$$

Aynı zamanda burada tabii ki ortonormalizasyon şartları da sağlanmalıdır.

$$\langle \Psi_i^{\sigma} | \Psi_j^{\sigma'} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\sigma, \sigma'} \quad (3.22)$$

Bu Rayleigh-Ritz prensibine göre [108,109] Eşitlik 3.15 ve Eşitlik 3.16'yı  $n^{\sigma}(\vec{r})$  ve  $T_s$  için kullanılarak ilk olarak,

$$\frac{\delta T_s}{\delta \Psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_i^{\sigma}(\vec{r}); \quad \frac{\delta n^{\sigma}(\vec{r})}{\delta \Psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = \Psi_i^{\sigma}(\vec{r}) \quad (3.23)$$

yazılabilir. Daha sonra Lagrange çarpan metoduda kullanılarak Kohn-Sham denklemi Schrödinger'e benzer denklemlere dönüştürülebilir.

$$(H_{KS}^{\sigma} - \varepsilon_i^{\sigma}) \Psi_i^{\sigma}(\vec{r}) = 0 \quad (3.24)$$

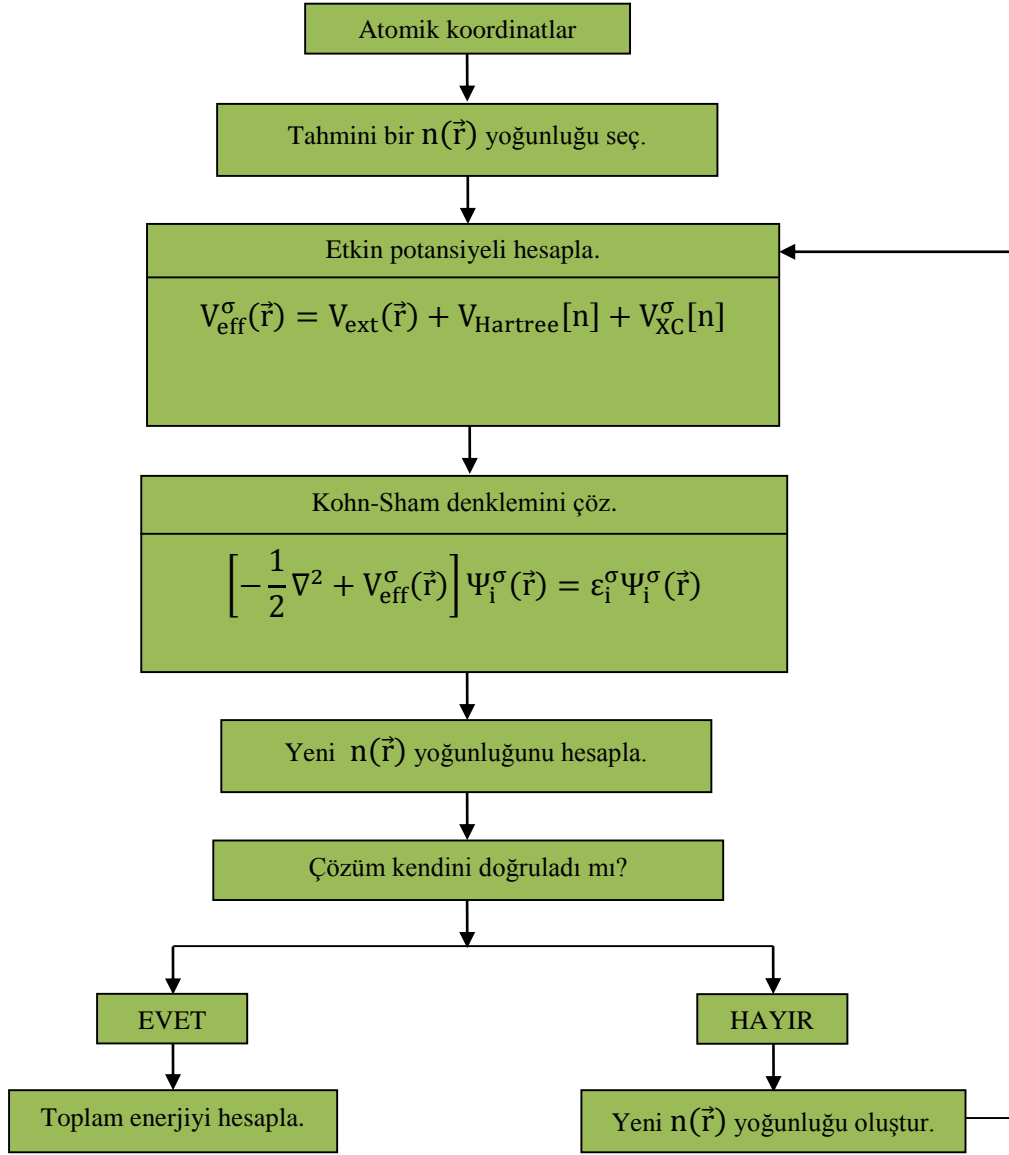
Burada  $\varepsilon_i^{\sigma}$  değerleri özdeğerler,  $H_{KS}^{\sigma}$  terimide Hartree atomik birimlerini içinde barındıran etkin hamiltoniyendir. Böylece  $H_{KS}^{\sigma}$  ve  $V_{KS}^{\sigma}$ ,

$$H_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} V_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) &= V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{\text{Hartree}}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} \\ &= V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_{\text{Hartree}}[n] + V_{\text{XC}}^{\sigma}[n] \end{aligned} \quad (3.26)$$

şeklinde yazılabilir.

Eşitlik 3.24 ve Eşitlik 3.26 ile verilen denklemler, Kohn-Sham denklemleri olarak bilinir. Bu denklemler, yoğunluk ve kendi içinde tutarlı olması gereken bir potansiyel ile bağımsız-parçacık denklemlerinden oluşmaktadır. Kohn-Sham denklemleri sayesinde, herhangi bir yaklaşımdan bağımsız olan  $E_{\text{XC}}[n]$  fonksiyoneli biliniyorsa, etkileşmenin olduğu sistemler için taban durum yoğunluğu ve enerjisi tam olarak bulunabilir. Böylelikle Hohenberg-Kohn teoremlerinden yola çıkılarak bulunan taban durum yoğunluğu, etkin potansiyelin minimum değerini mükemmel bir şekilde belirler ve sonuç olarak etkileşmenin var olduğu çok elektronlu bir sistem ile ilişkilendirilen  $V_{\text{eff}}^{\sigma}(\vec{r})|_{\text{min}} \equiv V_{KS}^{\sigma}(\vec{r})$  şeklinde tek bir Kohn-Sham potansiyeli yazılabilir.



**Şekil 3.4.** İterasyon başka bir deyişle kendini doğrulama metodu ile bir kristalin toplam enerjisini hesaplayan bilgisayar programının akış diyagramı

### 3.2.5. Değiş-Tokuş Korelasyon Potansiyeli ( $V_{XC}$ )

$V_{XC}^{\sigma}(\vec{r})$  olarak verilen değiş-tokuş korelasyon potansiyeli, değiş-tokuş korelasyon enerjisi  $E_{XC}$  'nin fonksiyonel türevidir. Bu değiş-tokuş korelasyon enerjisi;

$$E_{XC}[n] \cong \int d\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{XC}([n], \vec{r}) \quad (3.27)$$

şeklinde tanımlanır. Buradaki  $\epsilon_{XC}([n], \vec{r})$  terimi,  $n(\vec{r}, \sigma)$  yoğunluğuna bağlı olan ve  $\vec{r}$  noktasındaki elektron başına düşen enerjidir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli  $V_{XC}^\sigma(\vec{r})$  ise;

$$V_{XC}^\sigma(\vec{r}) \cong \epsilon_{XC}([n], \vec{r}) + n(\vec{r}) \frac{\delta \epsilon_{XC}([n], \vec{r})}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} \quad (3.28)$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki  $\epsilon_{XC}([n], \vec{r})$  terimi Eşitlik 3.27’de tanımlanmıştır.  $V_{XC}^\sigma(\vec{r})$  potansiyeli ise, parçacıklar arasındaki etkileşimle tanımlanabilen bir potansiyel değildir ve zaman zaman çelişkili gibi görünen davranışlar gösterir. Eşitlik 3.28’de, kimi zaman “tepki potansiyeli” olarak da adlandırılan ikinci terim, yoğunluğa bağlı değiş-tokuş enerjisinin yoğunluğa göre değişiminden meydana gelmektedir. Bu türev, bir yalıtkan için, sanki yoğunluğun bir fonksiyonu gibi, kesikli olarak değişen durumların olduğu bir bant aralığında kesiklidir. Bu olay, bir kristaldeki tüm elektronlar için belirlenen tek bir Kohn-Sham potansiyelinin, sisteme bir tane daha elektron eklendiğinde dahi az bir miktar değişmesi sayesinde olan bir “türev kesikliliğine” sebep olur [110,111]. Sonuç olarak Kohn-Sham teorisinde, en yüksek dolu ve en düşük dolu olmayan enerji özdeğerleri arasındaki fark kristalin gerçek bant aralığına eşit olmamalıdır. Benzer şekilde, bir molekülün enerji durumlarında, başka bir molekülün uzakta olması nedeniyle kaymalar olabilir [112].

Yoğunluğun bir fonksiyonu olarak verilen Kohn-Sham potansiyeli çelişkili gibi görünür. O zaman sisteme dışarıdan bir elektronu nasıl ekleyebiliriz? Cevap fonksiyonelin tanımı içindedir ve davranış kinetik enerjinin test edilmesi ile anlaşılabilir. Kinetik enerjiyi tarif etmek için orbitallerin birleştirilmesi, Kohn-Sham yaklaşımını Thomas-Fermi yaklaşımına göre üstün kılar. Orbital terimleri açısından,  $T_s$  kinetik enerjisinin dolu bir banttı boş bir banda kesikli bir şekilde değiştiğini görmek kolaydır. Bu yüzden  $\Psi_i^\sigma(\vec{r})$  dalga fonksiyonları farklı bantlar için birbirinden farklıdır. Bu durum, yoğunluğa bağlı  $T_s[n]$  fonksiyonelinin, dolu bantlara karşılık gelen yoğunluklarda kesikli türevlerinin olduğunu bize söyler. Kuantum mekaniğinin doğrudan bir sonucu olan bu durum çelişkili değildir. Açıkça söylemek gerekirse doğru değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli kesikli olarak değişmek zorundadır.

### 3.3. Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyoneli

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, kullanışlı ve yaklaşık fonksiyonellerin başarısından dolayı günümüzde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Yoğunluğa bağlı olarak tanımlanan  $E_{XC}[n]$  enerjisi, Kohn-Sham yaklaşımı içerisinde büyük önem taşımaktadır.

Kohn-Sham yaklaşımının diğer yaklaşımlara göre iki temel üstünlüğü vardır: Bunlardan ilki, yaklaşımın, etkileşme halindeki çok elektronlu bir sistemin denklemini, bağımsız parçacık denklemlerine oranla daha kolay çözmeye olanak tanınmasıdır. İkincisi ve belkide daha önemlisi ise, bağımsız-parçacık kinetik enerjisi ve uzun Hartree terimlerini birbirinden ayırmak ve kalan değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli  $E_{XC}[n]$ 'yi kabul edilebilir bir biçimde hemen hemen yerel bir fonksiyonele yaklaştırılabilmesidir.  $E_{XC}[n]$  fonksiyonelinin kesin hali oldukça karmaşık olmasına rağmen, asıl işlem kayda değer basit yaklaşımlar kullanılarak yapılır. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) ve Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı (GGY) bu basit yaklaşımlardan çok bilinen ve sıklıkla kullanılan iki tanesidir.

#### 3.3.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)

Kohn ve Sham'ın birlikte bu konu hakkında yazdıkları makalede de belirttikleri gibi, katılar genellikle kapalı bir kap içerisinde homojen elektron gazı gibi düşünülebilir. Bu sınırlama içerisinde, değiş-tokuş ve korelasyonun yerel bir karakterde olduğu bilinir. Homojen bir elektron gazına benzer şekilde her bir noktada aynı olarak kabul edilen değiş-tokuş korelasyon enerjisi tüm uzay üzerinden alınan basit bir integralle ifade edilebilir.

$$\begin{aligned} E_{XC}^{YYY}[n] &= \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{\text{hom}}(n(\vec{r})) \\ &= \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) [\epsilon_X^{\text{hom}}(n(\vec{r})) + \epsilon_C^{\text{hom}}(n(\vec{r}))] \end{aligned} \quad (3.29)$$

Burada  $\epsilon_{XC}^{\text{hom}}(n(\vec{r}))$  enerjisi değiş-tokuş ve korelasyon şeklinde iki kısma ayrılmıştır. Değiş-tokuş kısmı tam olarak Thomas-Fermi-Dirac tarafından verilmiştir. Bu fonksiyonel,

$$\epsilon_X^{\text{hom}} n(\vec{r}) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n(\vec{r})^{1/3} \quad (3.30)$$

şeklindedir [113]. Korelasyon kısmı olan  $\epsilon_C^{\text{hom}}(n(\vec{r}))$  enerjisi için ise kesin değerler mevcuttur ve Ceperly ve Alder tarafından Quantum Monte Carlo (QMC) hesaplamalarında verilmiştir [114,115].

$E_{XC}[n]$  fonksiyoneli evrensel olduğu için, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY), homojen gaz ile tam olarak aynıdır. Sadece homojen gazın yoğunluğa bağlı değiş-tokuş korelasyon enerjisine ihtiyaç duyulur. Hesaplamaların içinde başka yaklaşımlar olmaması yüzünden, YYY hesaplarından elde edilen sonuçlar kendi içinde yerel yaklaşımın testleri gibi düşünülebilir. Yani yerel yaklaşım, elde edilen sonuçların deneysel sonuçlarla ne şekilde uyum içinde olduğuna bağlı olarak çalışır veya çalışmaz.

Yerel yaklaşımdaki temel mantık, yoğunluğun katılar içinde yavaş değişmesi ve değiş-tokuş ile korelasyon etkilerinin aralığının kısa olmasıdır. Yine de bu tam olarak doğrulanmaz ve bu nedenle bazı küçük parametreler içinde uygun değişiklikler yapılarak asıl uygulamalarla test edilmek zorundadır. Sonuçta homojen bir gaza yakın katılar için en iyi sonuçlar umulurken, yoğunluğun, atomların dışında sürekli olarak sıfıra gitmesinin gerektiği çok homojen olmayan durumlarda da en kötü sonuçların alınması muhtemeldir.

En bilinen hatalardan biri ise sahte öz-etkileşim terimidir. Hartree-Fock yaklaşımında Hartree etkileşimindeki fiziksel olmayan öz-terim, yerel olmayan değiş-tokuş etkileşimi tarafından tam olarak çıkarılır. Bununla beraber, yerel yaklaşımda eleme sadece yaklaşıktır ve homojen gaz içinde ihmal edilebilir olan sahte öz-etkileşim terimleri kalır. Buna rağmen Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY), çok homojen olmayan durumlarda bile önemli bir ölçüde iyi çalışır.



### 3.3.2. Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı (GGY)

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı'nın başarısı, bu konu hakkında daha farklı yaklaşımların geliştirilmesine olanak tanımıştır. Geniş bir kesim tarafından kullanılan ve şimdilerde kimyacılar tarafından oldukça benimsenmiş olan YFT için yeterli doğrulukla sonuç veren Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı (GGY) bu yaklaşımlardan en bilinenidir. Bu bölümde, GGY'nın temel mantığından kısaca bahsedilecektir. İlk adım ise YYY'nda olmayan yoğunluk gradientinin  $|\nabla n|$  kullanılmasıdır. Bu şekilde yapılan bir Gradient Açılımı Yaklaşımı (GAY) Kohn ve Sham'ın orjinal çalışmasında önerilmiş ve Herman ve diğerleri tarafından geliştirilmiştir [116]. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerinin düşük mertebeden açılımları bilinmektedir [117]. Bununla birlikte GAY, YYY'ndan daha fazla bir avantaj sağlamamaktadır. Çünkü toplama kuralları ve diğer ilgili bazı koşulları ihmal eder ve bu yüzden genellikle daha kötü sonuçlara neden olur [116]. Temel problem, gerçek malzemelerde gradientlerin çok büyük olmasından ve açılımın bozulmasından kaynaklanır.

Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı, istenilen özellikleri korumak amacıyla büyük gradientlerdeki davranışları düzenlemek için fonksiyonlara çeşitli yollar önerir. Enerji fonksiyoneli, genelleştirilmiş bir şekilde;

$$E_{XC}^{GGY}[n] = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{XC}(n, |\nabla n|) \\ \equiv \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{hom}(n) F_{XC}(n, |\nabla n|) \dots \dots \quad (3.31)$$

ifade edilebilir [118]. Burada  $F_{XC}$  niceliği boyutsuz ve  $\epsilon_{XC}^{hom}(n)$  terimide polarize olmamış gazın değiş-tokuş enerjisidir. Burada aşağıdaki gibi;

$$s_m = \frac{|\nabla^m n|}{(2k_F)^m n} = \frac{|\nabla^m n|}{2^m (3\pi^2)^{m/3} (n)^{(1+m/3)}} \quad (3.32)$$

şeklinde tanımlanan  $m$ . mertebeden boyutsuz indirgenmiş yoğunluk gradient terimleri ile çalışmak daha uygun olur. Eşitlik 3.32'de  $k_F = 3(2\pi/3)^{1/3} r_s^{-1}$  şeklinde olup,  $s_m$ , elektronlar arasındaki ortalama uzaklığı tarif eden  $r_s$ 'ye normalize edilmiş

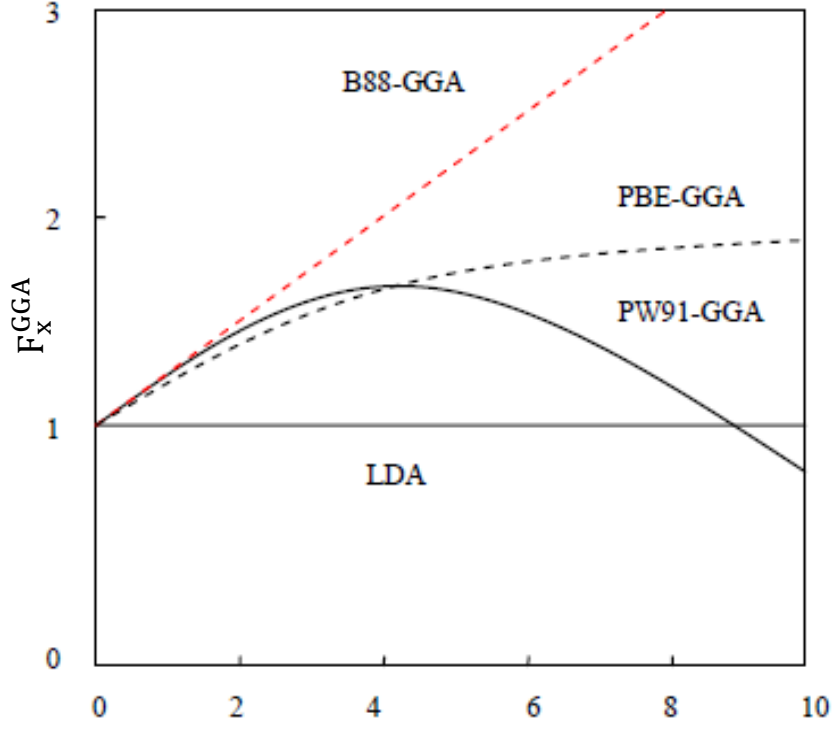
yoğunluğun, m. mertebe oransal değişimi ile orantılıdır. Birinci dereceden gradientlerin açık ifadesi,

$$S_1 \equiv S = \frac{|\nabla n|}{(2k_F)n} = \frac{|\nabla r_s|}{2(2\pi/3)^{1/3}r_s} \quad (3.33)$$

şeklinde yazılabilir.  $F_X$  fonksiyonu açıldığında en düşük mertebeli terimler analitik olarak hesaplanabilir [117,118].

$$F_X = 1 + \frac{10}{81}s_1^2 + \frac{146}{2025}s_2^2 + \dots \quad (3.34)$$

$F_X(n, s)$  fonksiyonu için, en yaygın kullanılan üç yaklaşım Becke(B88) [114], Perdew ve Wang (PW91) [119] ve Perdew-Burke-Enzerhof (PBE) [120] tarafından önerilmiştir. Şekil 3.5’de bu üç yaklaşım için  $F_X$  faktörleri karşılaştırılmıştır. Burada GGY, küçük  $s$  ( $0 < s < 3$ ) ve büyük  $s$  ( $s > 3$ ) olmak üzere iki bölgeye ayrılabilir. Pek çok fiziksel uygulama için yeterli olan küçük  $s$  bölgesinde farklı yaklaşımlarla bulunan  $F_X$  değerleri oldukça benzerdir. Sonuç olarak GGY’ler bu bölgede küçük yoğunluk gradientinin etkisinin çok küçük olduğu çoğu sistem için benzer sonuçlar verir. Büyük  $s$  yani  $s > 3$  bölgesinde ise, üç farklı yaklaşımla bulunan  $F_X$  değerlerinin oldukça farklı davranışları görülmektedir. Belli fiziksel özellikler için GGY’nin hangi şeklinin daha doğru sonuç vereceği kesin olarak belli değildir. Korelasyon enerjisini bir fonksiyonel şekilde ifade etmek daha zordur, fakat toplam enerjiye katkısı değiş-tokuş enerjisinden çok daha küçüktür.



**Şekil 3.5.** Farklı GGY yaklaşımları için değiş-tokuş iyileştirme faktörü  $F_x$ 'in boyutsuz yoğunluk gradienti  $s$ 'in fonksiyonu olarak gösterilmesi [121]

### 3.4. Pseudopotansiyel (Sahte Potansiyel) Metodu Ve Düzlem-Dalga Baz Setleri

#### 3.4.1. Bloch teoremi

Bloch teoremi, periyodik bir potansiyel içinde hareket eden elektronu temsil eden elektronik dalga fonksiyonunun, bir düzlem dalga ile kristal örgünün periyoduna sahip özel bir fonksiyonun çarpımı şeklinde yazılabileceğini söyler [122,123].

$$\Psi_i(\vec{r}) = \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] f_i(\vec{r}) \quad (3.35)$$

Dalga fonksiyonunun hücre periyodik kısmı olan özel fonksiyon, kristalin ters örgü vektörleri cinsinden düzlem dalgaların, farklı bir setini ihtiva eden bir baz seti kullanarak açılabilir,

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] \quad (3.36)$$

Burada  $\vec{G}$  ters örgü vektörleri olarak adlandırılır. Ters örgü vektörü  $\vec{G} \cdot \vec{a} = 2\pi m$  şeklinde tanımlanır. Burada  $\vec{a}$  kristalin bir örgü vektörü olup ve m ise bir tamsayıdır. Sonuç olarak herbir elektronun dalga fonksiyonu düzlem dalgaların toplamı şeklinde

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (3.37)$$

yazılabilir.

### 3.4.2. Düzlem-Dalga Baz Setleri

Bloch teoremi her bir  $\vec{k}$  noktasındaki elektronik dalga fonksiyonlarının, ayrı ayrı bir düzlem-dalga baz seti şeklinde açılabileceğini ifade eder. Aslında, elektronik dalga fonksiyonlarını açmak için sonsuz sayıda düzlem-dalga baz setine gereksinim vardır. Bununla beraber, kinetik enerjisi  $(\hbar^2/2m)|\vec{k} + \vec{G}|^2$  şeklinde olan küçük kinetik enerjili düzlem-dalgaların  $c_{i,\vec{k}+\vec{G}}$  katsayıları, çoğunlukla büyük kinetik enerjili olanlarından çok daha önemlidir. Bu nedenden ötürü, sadece, belirli bir kesme enerjisinden daha az kinetik enerjiye sahip olan düzlem-dalgaları barındıran düzlem-dalga baz seti alınabilir. Her bir elektronik dalga fonksiyonunu açmak için düzlem-dalga baz setlerinin sürekli olmasına ihtiyaç duyulsaydı, baz seti, kesme enerjisi ne kadar küçük olursa olsun tarifsiz bir şekilde büyük olabilirdi. Düzlem-dalga baz seti içindeki kesme enerjisinin değerine göre çok çok büyük olan baz seti yeterli derecede küçültülerek daha kısa zamanda sonuç alınabilir.

Belirlenen bir kesme enerjisi için düzlem-dalga baz setinin kesilmesi, hesaplanan toplam enerjide görece bir hataya sebep olacaktır. Bununla birlikte, kesme enerjisinin değeri artırılarak hata miktarını azaltmak mümkündür. Prensip olarak, daha hassas ve doğru sonuç almak için hesaplanan toplam enerji yakınsak oluncaya kadar kesme

enerjisi arttırılmalıdır. Fakat aynı zamanda düşük kesme enerjilerinde de toplam enerjinin hesaplanabildiği bilinmektedir. Bu yüzden öncelikle hesaplama yapılacak kristal için kesme enerjisi testi yapmak uygun olacaktır.

Düzlem-dalga baz setleri ile çalışmanın zor olmasının nedenlerinden biri, baz setlerinin bir kısmının belirlenen kesme enerjisiyle aralıklı olarak değişmesidir. Genellikle bu aralıklar, farklı  $\vec{k}$  noktaları için farklı kesme enerjilerinde meydana gelir. Bu problem daha fazla  $\vec{k}$  noktası kullanılarak azaltılabilir ve böylelikle belirlenen herhangi bir düzlem-dalga baz setine iliştilen sorumluluk azaltılır. Buna rağmen, az miktarda da olsa seçilen  $\vec{k}$ -nokta setinden ileri gelen problem hala mevcuttur. Sonsuz sayıda  $\vec{k}$  noktası içeren bir baz setinin durumlarının sayısı ile hesaplamada asıl olarak kullanılan baz setlerinin sayısı arasındaki farkın yerini tutan bir düzeltme faktörü ile bu sorun giderilebilir [124].

Bir pseudopotansiyelin özelliklerinden biri, düzlem-dalga baz setleri için gerekli olan kesme enerjisinin değerinin potansiyel üretme işlemi sırasında dikkate alınmamasıdır. Bu kesme enerjisi değerinin küçük alınması, herhangi bir hesaplama için gerekli olan baz setinin küçülmesini ve hesaplamanın hızlanmasını sağlar. Daha hızlı bir şekilde yakınsak potansiyel üretmek amacı ile bazı bilim adamları pseudopotansiyel üretme işlemine ek sınırlamalar getirmişlerdir. Diğer bir seçenek ise, standart tekniklerden biri kullanılarak üretilen bir pseudopotansiyelden sonra uygulanan başka bir optimizasyon prosedürüdür [122].

### 3.4.3. Düzlem-Dalga Gösterimi Ve Kohn-Sham Denklemleri

Elektronik dalga fonksiyonlarını açmak için bir düzlem dalga baz seti kullanıldığı zaman, Kohn-Sham denklemleri daha basit bir hale bürünür. Eşitlik 3.37 Kohn-Sham denklemleri içinde kullanılır ve  $\vec{r}$  üzerinden integral alınırsa;

$$\sum_{\vec{G}'} c_{i,\vec{k}+\vec{G}'} \left( \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}'|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{iyon}(\vec{G} - \vec{G}') + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') \right) = \epsilon_i c_{i,\vec{k}+\vec{G}} \quad (3.38)$$

şeklinde bir denklem meydana gelir. Burada kinetik enerji diyagonaldir ve Fourier dönüşümleri şeklinde değişik potansiyeller tanımlanır. Eşitlik 3.38'in çözümü, parantez içindeki terimlerle verilen ve matris elemanları  $H_{\vec{k}+\vec{G},\vec{k}+\vec{G}'}$  şeklinde olan bir hamiltoniyen matrisinin diyagonalizasyonu ile yapılabilir. Matrisin büyüklüğü,  $(\hbar^2/2m)|\vec{k} + \vec{G}_c|^2$  kesme enerjisinin seçimi ile belirlenir. Seçilen bu matris hem valans hem de kor elektronlarını barındıran sistemler için etkileşim olasılığının oldukça yüksek olduğu bir matris olacaktır. Bu dikkate alınması gereken ciddi bir problemdir, fakat pseudopotansiyel yaklaşımı kullanılarak üstesinden gelinebilir [122].

#### 3.4.4. Pseudopotansiyel metodu (PP)

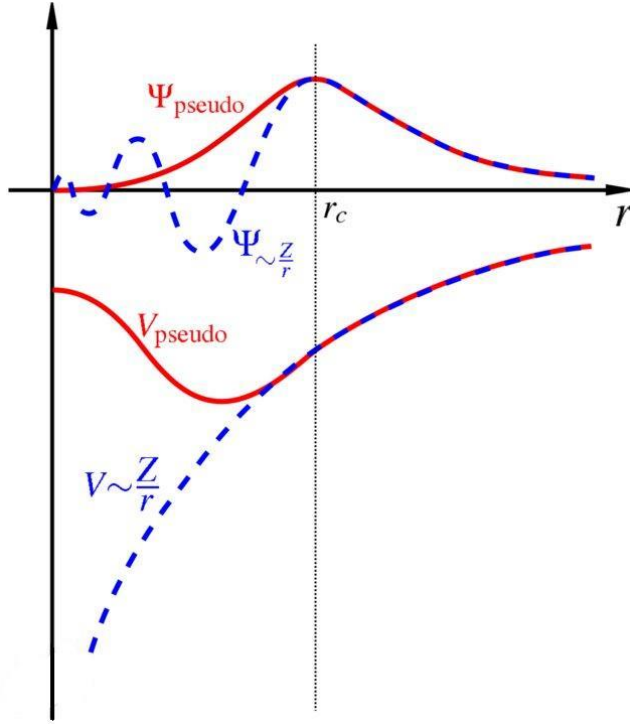
Bloch teoremi elektronik dalga fonksiyonlarının, düzlem dalgaların ayrık bir seti kullanılarak açılabilceğini söylemesine rağmen, çekirdeğe yakın olan ve oldukça sıkı bağlı kor orbitallerini açmak ve kor bölgesindeki valans elektronlarının dalga fonksiyonlarının hızlı titreşimlerini takip etmek için çok fazla sayıda düzlem dalgaya ihtiyaç duyulur. Bu durumda kor elektronlarının dalga fonksiyonlarını düzlem dalga bazlarının toplamı şeklinde yazmak iyi bir fikir değildir. Böyle yapılırsa, hesaplamalar için oldukça geniş bir düzlem dalga baz setine gereksinim duyulacak ve elektronik dalga fonksiyonlarını bilgisayarda hesaplamak için de çok zaman gerekecektir. Pseudopotansiyel yaklaşımı ise çok daha az sayıda düzlem-dalga baz seti kullanarak elektronik dalga fonksiyonlarının açılabilmesine izin verir.

Bir çok katı malzemenin çoğu fiziksel özelliklerinin, kor elektronlarından daha fazla valans elektronlarına bağlı olduğu bilinen bir gerçektir. Pseudopotansiyel yaklaşımında kor elektronları alınır ve güçlü iyonik potansiyel yerine gerçek valans

dalga fonksiyonlarına oranla daha çok pseudo dalga fonksiyonları üzerine etki eden daha zayıf bir pseudopotansiyel alınır. Şekil 3.6'da pseudopotansiyel ve pseudo-dalga fonksiyonu şematik olarak gösterilmiştir. Valans dalga fonksiyonları güçlü iyonik potansiyel yüzünden, kor elektronlarının bulunduğu bölgede başka bir deyişle kor bölgesinde çok hızlı titreşirler. Bu titreşimler, Pauli dışarılama ilkesi gereği kor dalga fonksiyonları ve valans dalga fonksiyonları arasındaki ortogonalliği korur. Pseudopotansiyel ideal olarak üretilir ve böylece pseudo dalga fonksiyonlarının saçılma özellikleri veya faz kaymaları, valans dalga fonksiyonlarının iyon ve kor elektronlarının saçılma özelliklerine denktir. Fakat böyle bir yolla üretilen pseudo dalga fonksiyonlarının kor bölgesinde radyal düğümleri yoktur. Kor bölgesinde, iyon ve kor elektronları tarafından üretilen toplam faz kayması, bu bölgedeki valans fonksiyonlarının sahip olduğu her bir düğüm için, iyon ve valans elektronları tarafından üretilen faz kaymasından  $\pi$  kadar büyük olacaktır. Kor bölgesinin dışında ise iki potansiyel birbirine denktir ve iki potansiyeli birbirinden ayırmak zordur. İyon kor tarafından üretilen faz kayması, valans dalga fonksiyonunun her bir açısız momentum bileşeni için farklıdır. Bu sebeple pseudopotansiyelden saçılma, açısız momentuma bağlı olmak zorundadır. Bir pseudopotansiyel için en genel olarak;

$$V_{NL} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm| \quad (3.39)$$

şeklinde yazılabilir. Burada,  $|lm\rangle$  küresel harmonikler olup,  $V_l$ 'de l açısız momentumu için pseudopotansiyeldir. Bu operatör ile elektronik dalga fonksiyonu üzerine etki edilerek, dalga fonksiyonu, her biri daha sonra uygun pseudopotansiyel  $V_l$  ile çarpılan küresel harmonikler içerisinde ayrılır.

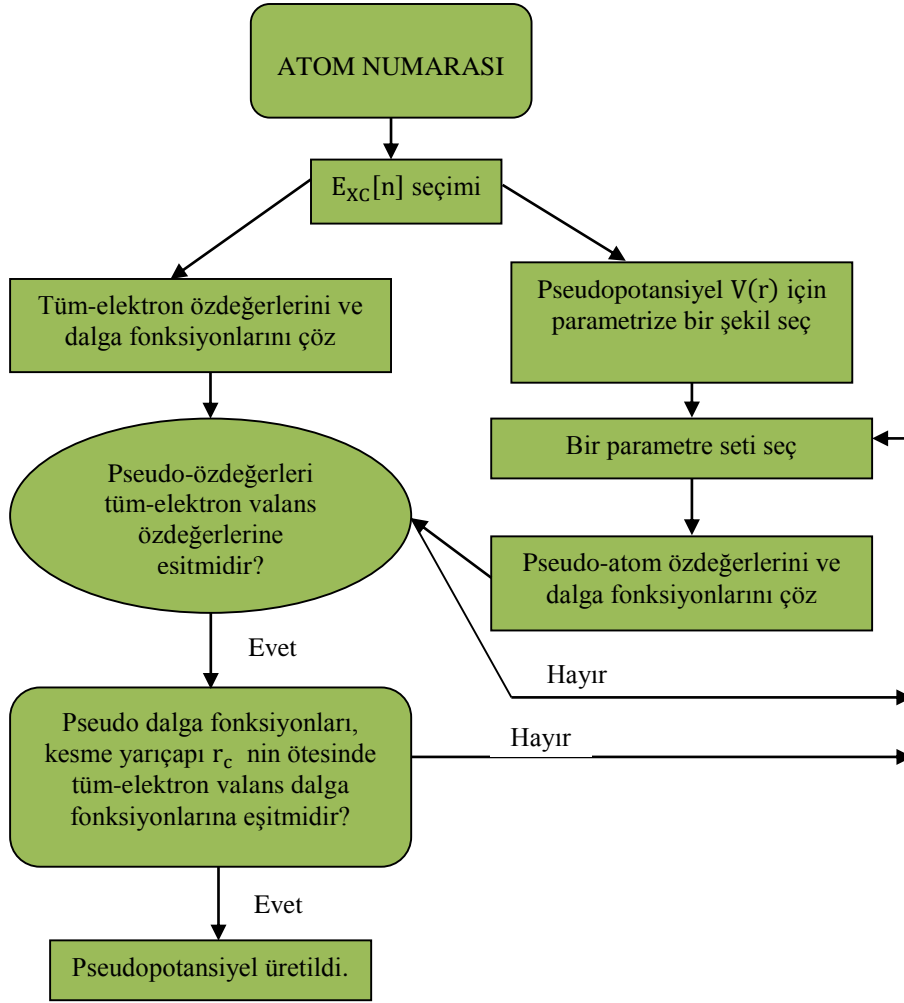


**Şekil 3.6.** Pseudopotansiyel ve pseudo dalga fonksiyonunun şematik gösterimi

Kırmızı ile gösterilen devamlı çizgiler gerçek dalga fonksiyonu ve potansiyeli, mavi ile gösterilen kesikli çizgiler ise sahte dalga fonksiyonu ve potansiyeli temsil eder. Buradaki  $r_c$  ise kor yarıçapıdır.

Dalga fonksiyonunun tüm açısal momentum bileşenleri için aynı potansiyeli kullanan pseudopotansiyel, yerel pseudopotansiyel şeklinde adlandırılır. Bir yerel pseudopotansiyel, sadece çekirdeğe olan uzaklığın bir fonksiyonudur. Yerel potansiyeli olan her bir açısal momentum durumu için, keyfi ve önceden belirlenmiş faz kaymalarını üretmek mümkündür. Fakat pseudopotansiyel için çok önemli olan yumuşaklığı ve düzgünlüğü korumak için farklı açısal momentum durumlarında ayarlanabilen faz kaymalarının miktarında sınırlamalar vardır. Düzgün ve yumuşak bir pseudopotansiyel olmadan, dalga fonksiyonlarını yeterli bir sayıda düzlem-dalga bazı kullanarak açmak oldukça zordur [122].





Şekil 3.7. Pseudopotansiyel üretimini tarif eden akış diyagramı

#### 4. KATILARIN ÖRGÜ DİNAMİĞİ VE ELEKTRONİK BANT YAPILARI

Katı hal fiziğinin başlıca ilgi alanı kristaller ve bu kristallerdeki elektronların durumlarıdır. Katı hal fiziğinin başlangıcı, bu yüzyılın başlarında X-ışınları kırınımı olayının keşfedilmesi ve kristal özelliklerini başarıyla öngören bir dizi basit model hesapların yapılması ile olmuştur.

Bir kristal kararlı bir ortamda büyütülmeye başladığı zaman meydana gelen yapı, birbirine özdeş yapıtaşlarının peşi sıra eklenmesi ile oluşur. Bu yapıtaşları tek atomlar veya atom grupları olabilir. O halde kristale, atom gruplarından oluşan üç boyutlu bir örgü denmesi gayet mantıklıdır.

İdeal bir kristal, özdeş yapıtaşlarının uzayda sonsuza kadar dizilişi ile oluşturulur. Basit kristallerde (bakır, gümüş, altın, demir, alüminyum ve alkali metal) tek atomlar en küçük yapısal birimlerdir. Ancak, en küçük yapısal birim çoğu zaman birkaç atom veya molekül de olabilir.

Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Bu örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna baz adı verilir ve bu bazın uzayda tekrarlanması ile kristal yapı oluşur.

$$\text{Örgü} + \text{Baz} = \text{Kristal yapı} \quad (4.1)$$

Bir örgü örnek vermek gerekirse  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlanır. Buna göre, atomların dizilişi  $\vec{r}$  konumlu bir yerde nasıl ise,

$$\vec{r}' = \vec{r} + u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (4.2)$$

$\vec{r}'$  konumlu bir yerde de aynı olur. Burada  $u$ ,  $v$ ,  $w$  her değeri alabilen üç tamsayıdır. Eşitlik 4.2 ile tanımlanan  $\vec{r}'$  noktalarının oluşturduğu kümeye örgü adı verilir.

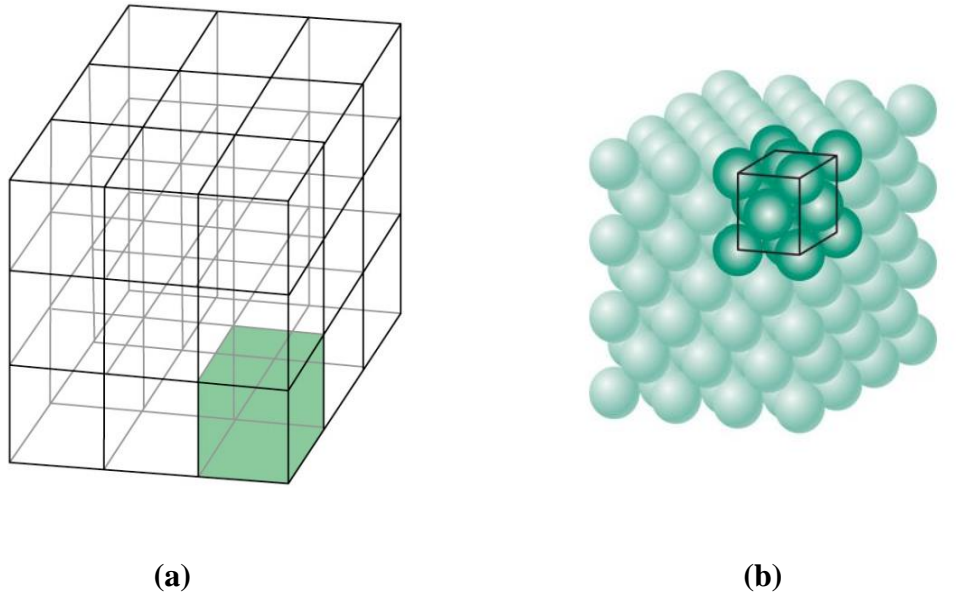
Seçilen herhangi iki  $\vec{r}$  ve  $\vec{r}'$  noktalarından bakıldığında atomların dizilişini aynı kılan bir  $\{u, v, w\}$  tamsayı üçlüsü her zaman bulunabilirse  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  vektörlerine ilkel öteleme vektörleri adı verilir. Buradan hareketle, kristalin yapıtaşı olan en küçük hücre bu ilkel öteleme vektörleri ile oluşur. Bir örgü öteleme işlemi,

$$\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (4.3)$$

şeklinde gösterilen kristal öteleme vektörü ile tanımlanır. Örgü üzerindeki herhangi iki nokta bu tür vektörlerle birbirine ötelenebilir.  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  ilkel vektörleri ile tanımlanan paralelkenar prizmaya ilkel hücre denir. Bir ilkel hücrenin hacmi ise,

$$V = |\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})| \quad (4.4)$$

şeklinde verilir. Ayrıca ilkel hücre içindeki baza da ilkel baz adı verilir ve ilkel bazdan daha az sayıda atom içeren bir baz olamaz.



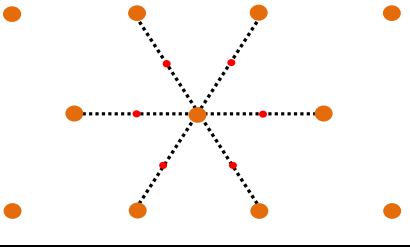
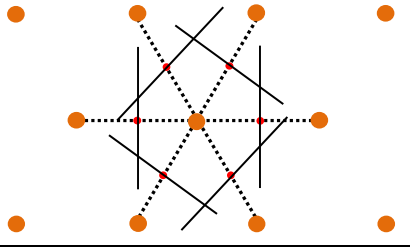
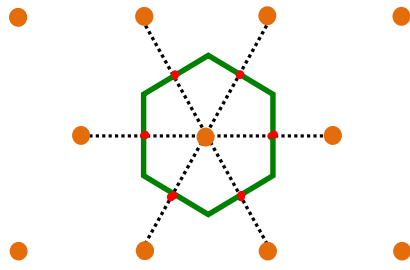
**Şekil 4.1. a.** Üç boyutlu bir örgünün birim hücresi

**b.** Bir grup atomun oluşturduğu bir hacim ve bu hacmin bir köşesinde birim hücrenin gösterimi

İlkel hücre kristal öteleme işleminin tekrarlanması sonucunda tüm uzayı doldurur. İlkel hücre aynı zamanda kristalin minimum hacimli hücresidir.

İlkel hücrede her zaman bir örgü noktası vardır. Bir paralelkenar prizma şeklindeki ilkel hücre sekiz köşesinde de birer örgü noktasından oluşuyorsa, her bir örgü noktası sekiz ilkel hücre tarafından paylaşılmış olacağından, hücredeki toplam örgü noktası sayısı  $8 \times 1/8 = 1$  işlemine göre bir olur.

İki tip ilkel hücre vardır. Bunlardan biri; her bir en yakın örgü noktasının birim vektörler çizilmesi yoluyla bir araya getirilerek oluşturulan ve köşelerindeki örgü noktalarının hücreye katkısının toplam 1 olduğu ilkel hücre tipi; ikincisi ise Şekil 4.2'de görüldüğü gibi bir örgü noktası ile en yakın komşu noktaları birleştiren çizgileri dik olarak ortalarından kesen çizgilerin (3 boyutlu durumda düzlemlerin) oluşturduğu ve sadece merkezinde bir örgü noktası içeren Wigner-Seitz tipi hücre olarak adlandırılan hücredir. Tüm uzay bu hücreler ile tamamen doldurulabilir [125].

	Bir örgü noktası seçilir ve buna en yakın komşularını birleştiren çizgiler çizilir.
	Daha sonra çizgilere dik olan ve ortalarından geçen çizgiler çizilir.
	Böylece oluşan en küçük kapalı alan Wigner-Seitz ilkel hücresidir.

Şekil 4.2. Wigner-Seitz ilkel hücresi

#### 4.1. Ters Örgü Ve Brillouin Bölgesi

Bir atomun elektron yoğunluğu, atom başına düşen elektron sayısı, bağlanma türü ve örgü yapısına bağlıdır. Elektron yoğunluğu  $n(\vec{r})$ ,  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  birim vektörleri ile gösterilen  $\vec{r}$  konumuna bağlı periyodik bir fonksiyondur. O halde elektron yoğunluğu için,

$$n(\vec{r} + \vec{R}) = n(\vec{r}) \quad (4.5)$$

yazılabilir ve böyle periyodik fonksiyonlara Fourier analizi yapılabilir. Fourier analizini yapabilmek için Fourier toplamındaki  $\vec{G}$  vektörlerinin toplamını bulmak gerekir.  $\vec{G}$  vektörü ters örgü vektörlerinden elde edilir. Üç boyutlu bir sistem için Fourier açılımı yapılacak olursa,

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_G e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \rightarrow n_G = \frac{1}{V} \int_0^a dV n(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (4.6)$$

şeklinde olur. Burada  $\vec{G}$ , ters örgü vektörü olarak adlandırılır. Ters örgü vektörü kristalin Fourier uzayı ile ilişkilidir. Fourier uzayında her pozisyon bir dalgayı tanımlamak için anlamlıdır. Ters örgü vektörleri hangi düzlemlerde x-ışını yansımaları (Bragg yansımaları) olacağını belirler. Yani x-ışını kırınım deneyinin bir sonucu da ters örgüdür denilebilir.

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (4.7)$$

Eşitlik 4.7'de verilen  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$ ,  $\vec{C}$  ters örgü vektörlerinin oluşturduğu eksenler üzerine kurulan örgüye ters örgü denilir. Verilen bir kristal örgünün ilkel örgü öteleme vektörleri  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  ve  $\vec{c}$  kullanılarak, aynı örgünün ters örgü noktalarını veren ifade,

$$\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} \quad (4.8)$$

şeklinde yazılır. Burada h, k ve l sabitleri birer tamsayıdır ve miller indisleri olarak adlandırılır.

Örnek vermek gerekirse, a örgü sabitine sahip olan yüzey merkezli kübik bir yapının ilkel öteleme vektörleri,

$$\vec{a} = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y}), \quad \vec{b} = \frac{1}{2}a(\hat{y} + \hat{z}), \quad \vec{c} = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{z}) \quad (4.9)$$

şeklindedir. İlkel hücrenin hacmi ise

$$V = |\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})| = \frac{1}{4}a^3 \quad (4.10)$$

olur. Aynı yapının ters örgü vektörleri Eşitlik 4.7'ye göre hesaplanırsa,

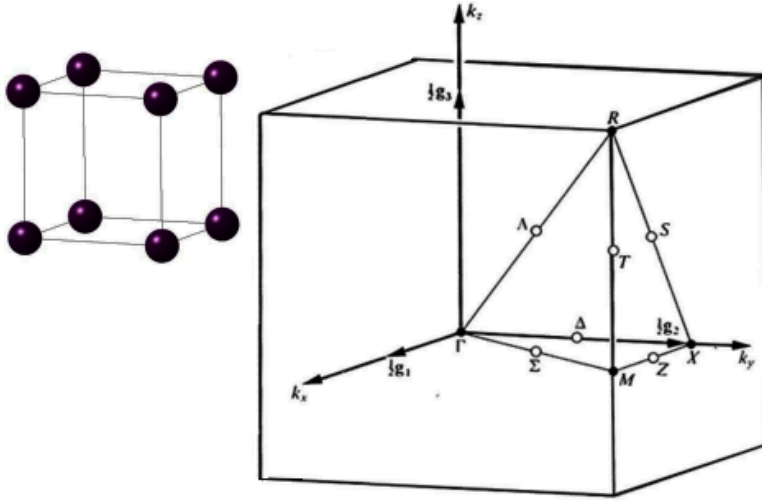
$$\vec{A} = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}), \quad \vec{B} = \frac{2\pi}{a}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \quad \vec{C} = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) \quad (4.11)$$

olur.

Her kristalin yapısına bağlı olarak, kristal örgü ve ters örgü şeklinde iki adet örgüsü vardır. Bir kristalde oluşan x-ışını kırınım desenleri, o kristalin ters örgüsünün bir resmidir. Bir kristal döndürüldüğünde hem gerçek örgü ve hem de ters örgü döndürülmüş olur.

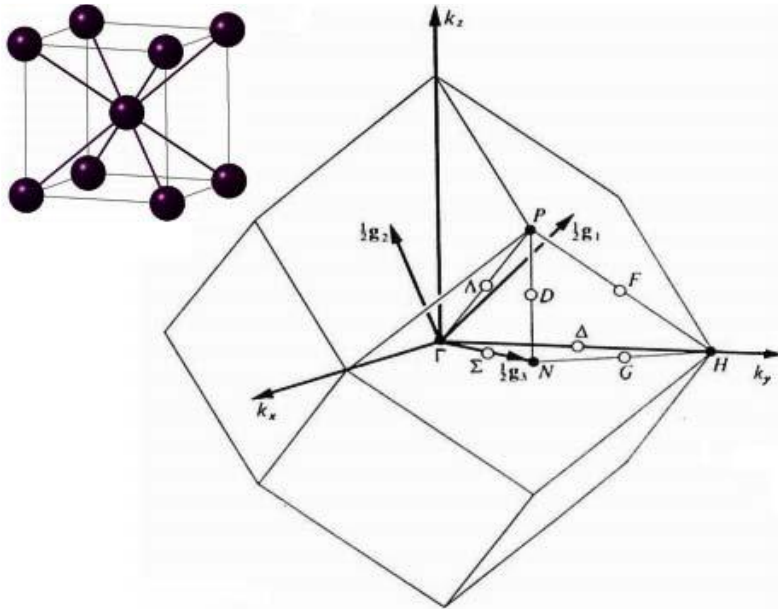
Katıhal fiziğinde en çok kullanılan kırınım koşulu Brillouin tarafından ifade edilmiştir. Bu koşul elektronların bant teorisi ve diğer temel uyarılmalar için çok yararlıdır.

Bir Brillouin Bölgesi ters uzayda Wigner-Seitz ilkel hücresi olarak tanımlanır. Birinci Brillouin Bölgesi, ters örgünün başlangıcından çizilen ve ters örgü vektörlerini ortadan kesen düzlemlerin oluşturduğu en küçük hacimdir. Lineer bir örgünün bu bölge sınırları  $k = \pm\pi/a$ 'da oluşur. Aşağıda bilinen bazı kristal yapılar için Birinci Brillouin Bölgeleri ve yüksek simetri noktaları gösterilmiştir.



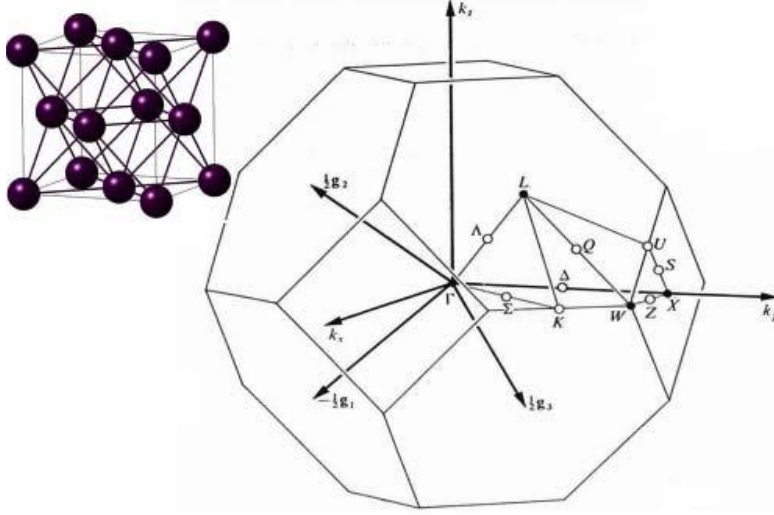
**Şekil 4.3.** Basit kübik yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları

Şekil 4.3.'de basit kübik yapının Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları gösterilmektedir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde  $\Gamma (0,0,0)$ ;  $X (0,1/2,0)$ ;  $M (1/2,1/2,0)$ ;  $R (1/2,1/2,1/2)$  şeklindedir [126,127].



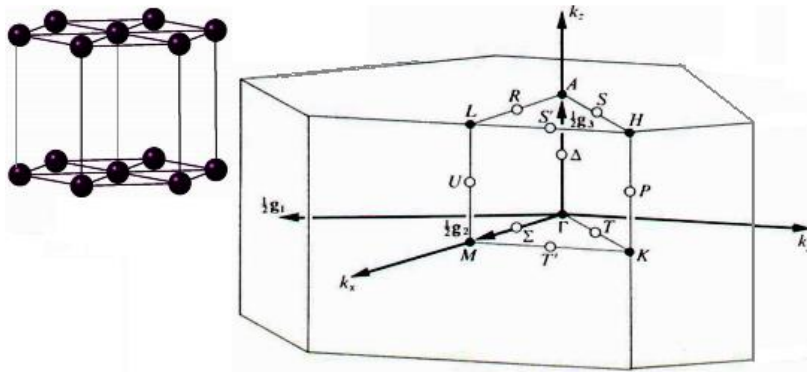
**Şekil 4.4.** Cisim merkezli kübik yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları

Şekil 4.4.'de cisim merkezli kübik yapının Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları gösterilmektedir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde  $\Gamma (0,0,0)$ ; H  $(1/2, -1/2, 1/2)$ ; P  $(1/4, 1/4, 1/4)$ ; N  $(0, 0, 1/2)$  şeklindedir [126,127].



Şekil 4.5. Yüzey merkezli kübik yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları

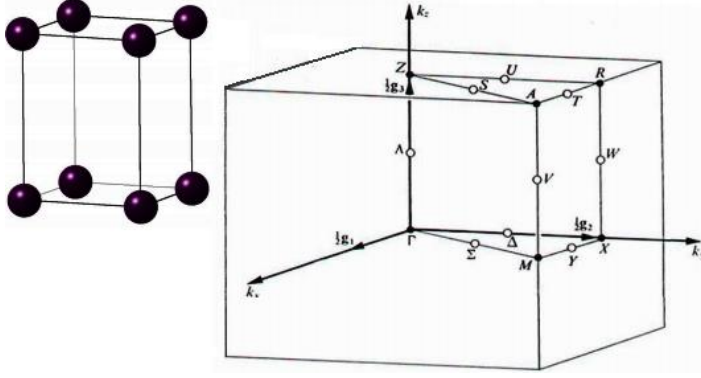
Şekil 4.5.'de yüzey merkezli kübik yapının Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları gösterilmektedir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde  $\Gamma (0,0,0)$ ; L  $(1/2, 1/2, 1/2)$ ; X  $(1/2, 0, 1/2)$ ; W  $(1/2, 1/4, 3/2)$ ; K  $(3/8, 3/8, 3/4)$  şeklindedir [126,127].



Şekil 4.6. Hexagonal yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları

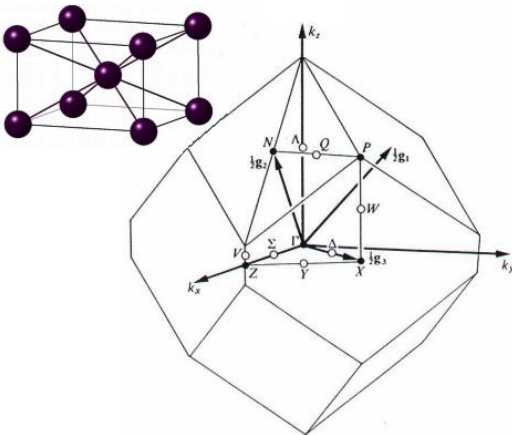


Şekil 4.6.'da hexagonal yapının Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları gösterilmektedir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde  $\Gamma (0,0,0)$ ;  $A (0,0,1/2)$ ;  $M (1/2,0,0)$ ;  $L (1/2,0,1/2)$ ;  $K (-1/3,2/3,0)$ ;  $H (-1/3,2/3,1/2)$  şeklindedir [126,127].



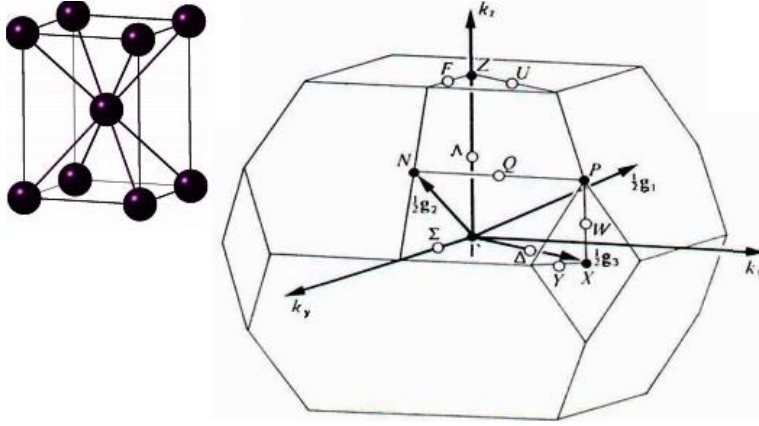
**Şekil 4.7.** Basit tetragonal yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları

Şekil 4.7.'de basit tetragonal yapının Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları gösterilmektedir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde  $\Gamma (0,0,0)$ ;  $M (1/2,1/2,0)$ ;  $Z (0,0,1/2)$ ;  $A (1/2,1/2,1/2)$ ;  $R (0,1/2,1/2)$ ;  $X (0,1/2,0)$  şeklindedir [126,127].



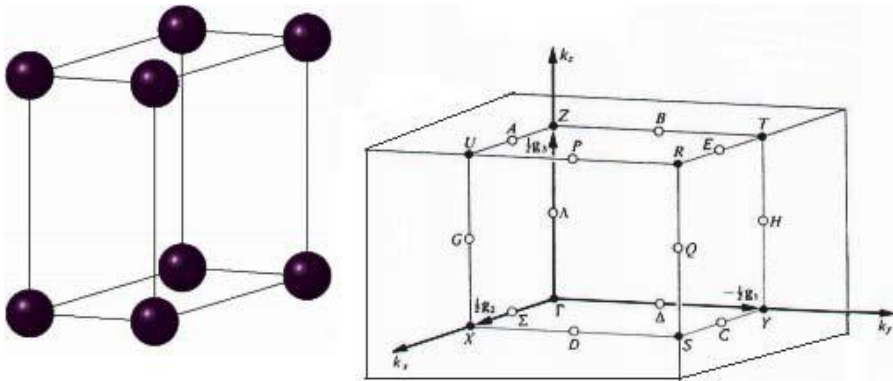
**Şekil 4.8.** Cisim merkezli tetragonal ( $c < a$ ) yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları

Şekil 4.8.'de cisim merkezli tetragonal ( $c < a$ ) yapının Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları gösterilmektedir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde  $\Gamma (0,0,0)$ ;  $N (0,1/2,0)$ ;  $X (0,0,1/2)$ ;  $Z (-1/2,1/2,1/2)$ ;  $P (1/4,1/4,1/4)$  şeklindedir [126,127].



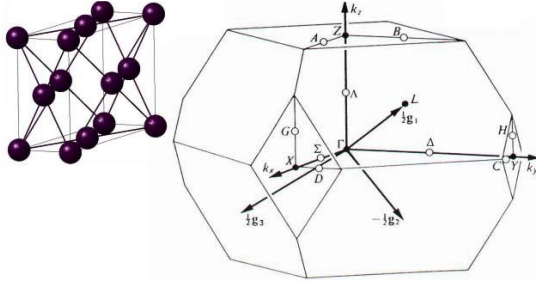
**Şekil 4.9.** Cisim merkezli tetragonal ( $c > a$ ) yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları

Şekil 4.9.'da cisim merkezli tetragonal ( $c > a$ ) yapının Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları gösterilmektedir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde  $\Gamma (0,0,0)$ ;  $N (0,1/2,0)$ ;  $X (0,0,1/2)$ ;  $Z (-1/2,1/2,1/2)$ ;  $P (1/4,1/4,1/4)$  şeklindedir [126,127].



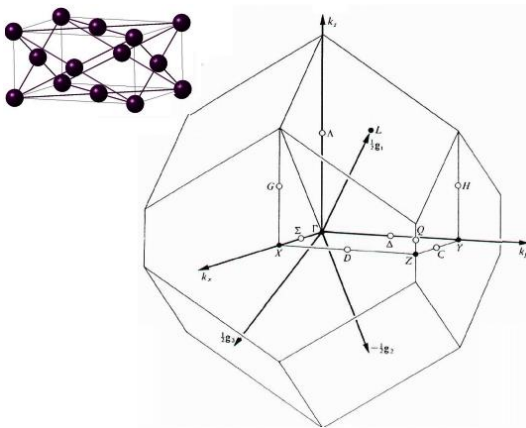
**Şekil 4.10.** Basit ortorombik yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları

Şekil 4.10.'da basit ortorombik yapının Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları gösterilmektedir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde  $\Gamma (0,0,0)$ ;  $Y (-1/2,0,0)$ ;  $X (0,1/2,0)$ ;  $Z (0,0,1/2)$ ;  $U (0,1/2,1/2)$ ;  $T (-1/2,0,1/2)$ ;  $S (-1/2,1/2,0)$ ;  $R (-1/2,1/2,1/2)$  şeklindedir [126,127].



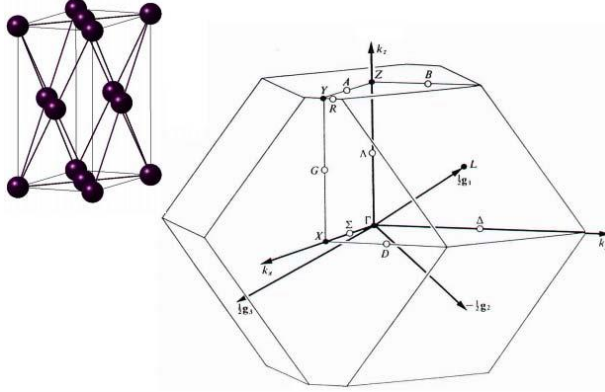
Şekil 4.11. Yüzey merkezli ortorombik yapı  $\left(\frac{1}{a^2} < \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}, \frac{1}{b^2} < \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \text{ ve } \frac{1}{c^2} < \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}\right)$  için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları

Şekil 4.11.'de  $\left(\frac{1}{a^2} < \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}, \frac{1}{b^2} < \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \text{ ve } \frac{1}{c^2} < \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}\right)$  şeklinde yüzey merkezli ortorombik yapının Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları gösterilmektedir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde  $\Gamma (0,0,0)$ ;  $Y (-1/2, -1/2, -1/2)$ ;  $X (1/2,0,1/2)$ ;  $Z (1/2,1/2,0)$ ;  $L (1/2,0,0)$  şeklindedir [126,127].



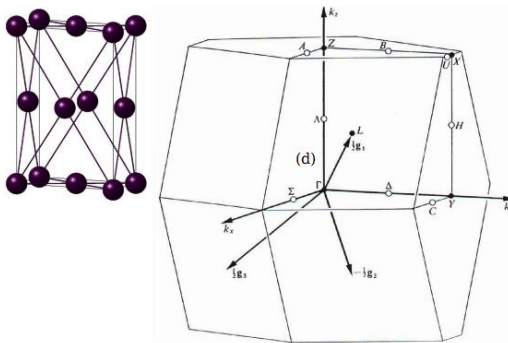
Şekil 4.12. Yüzey merkezli ortorombik yapı  $\left(\frac{1}{c^2} > \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}\right)$  için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları

Şekil 4.12.'de  $\left(\frac{1}{c^2} > \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}\right)$  şeklinde yüzey merkezli ortorombik yapının Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları gösterilmektedir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde  $\Gamma (0,0,0)$ ; Y  $(0,1/2,1/2)$ ; X  $(1/2,0,1/2)$ ; Z  $(1/2, -1/2,0)$ ; L  $(1/2,0,0)$  şeklindedir [126,127].



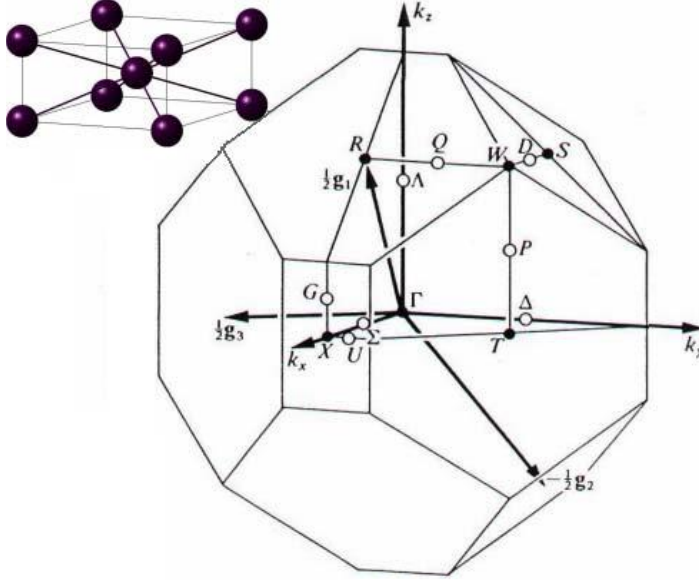
**Şekil 4.13.** Yüzey merkezli ortorombik yapı  $\left(\frac{1}{b^2} > \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2}\right)$  için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları

Şekil 4.13.'te  $\left(\frac{1}{b^2} > \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2}\right)$  şeklinde yüzey merkezli ortorombik yapının Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları gösterilmektedir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde  $\Gamma (0,0,0)$ ; Y  $(1,1/2,1/2)$ ; X  $(1/2,0,1/2)$ ; Z  $(1/2,1/2,0)$ ; L  $(1/2,0,0)$  şeklindedir [126,127].



**Şekil 4.14.** Yüzey merkezli ortorombik yapı  $\left(\frac{1}{a^2} > \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}\right)$  için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları

Şekil 4.14.'de  $\left(\frac{1}{a^2} > \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}\right)$  şeklinde yüzey merkezli ortorombik yapının Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları gösterilmektedir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde  $\Gamma (0,0,0)$ ;  $Y (0, -1/2, -1/2)$ ;  $X (1/2,0, -1/2)$ ;  $Z (1/2,1/2,0)$ ;  $L (1/2,0,0)$  şeklindedir [126,127].

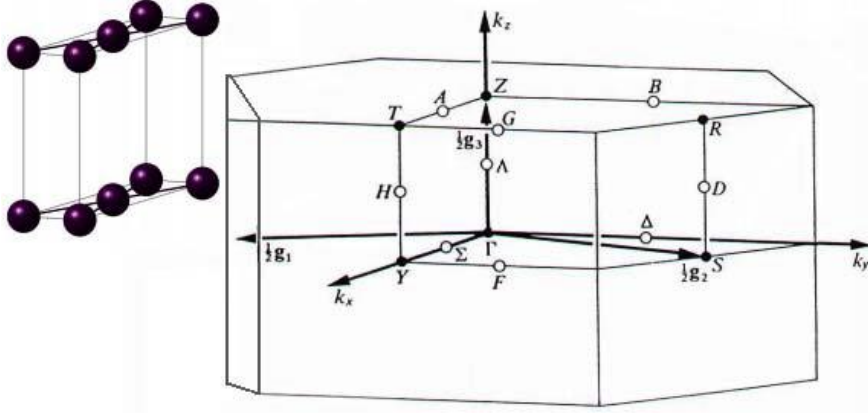


**Şekil 4.15.** Cisim merkezli ortorombik yapı ( $a > b > c$ ) veya ( $a > c > b$ ) için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları

Şekil 4.15.'de ( $a > b > c$ ) veya ( $a > c > b$ ) şeklinde cisim merkezli ortorombik yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları gösterilmektedir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde  $\Gamma (0,0,0)$ ;  $X (1/2, -1/2,1/2)$ ;  $R (1/2,0,0)$ ;  $S (1/2,0, -1/2)$ ;  $T (1/2, -1/2,0)$ ;  $W (3/4, -1/4, -1/4)$  şeklindedir [126,127].

( $b > a > c$ ) veya ( $b > c > a$ ) şeklinde cisim merkezli ortorombik yapı için ters örgüdeki yüksek simetri noktalarının koordinatları ise;  $\Gamma (0,0,0)$ ;  $X (1/2, -1/2, -1/2)$ ;  $R (1/2,0,0)$ ;  $S (1/2,0, -1/2)$ ;  $T (1/2, -1/2,0)$ ;  $W (3/4, -1/4, -1/4)$  şeklindedir [126,127].

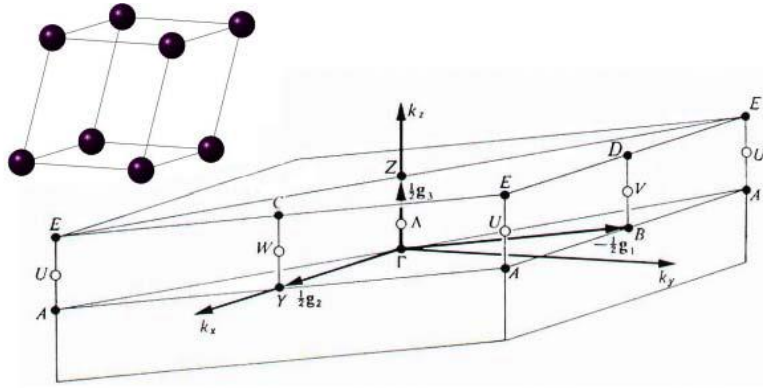
( $c > a > b$ ) veya ( $c > b > a$ ) şeklinde cisim merkezli ortorombik yapı için ters örgüdeki yüksek simetri noktalarının koordinatları ise;  $\Gamma (0,0,0)$ ;  $X (1/2,1/2, -1/2)$ ;  $R (1/2,0,0)$ ;  $S (1/2,0, -1/2)$ ;  $T (1/2, -1/2,0)$ ;  $W (3/4, -1/4, -1/4)$  şeklindedir [126,127].



**Şekil 4.16.** Cisim merkezli ortorombik yapı ( $a > b$ ) için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları

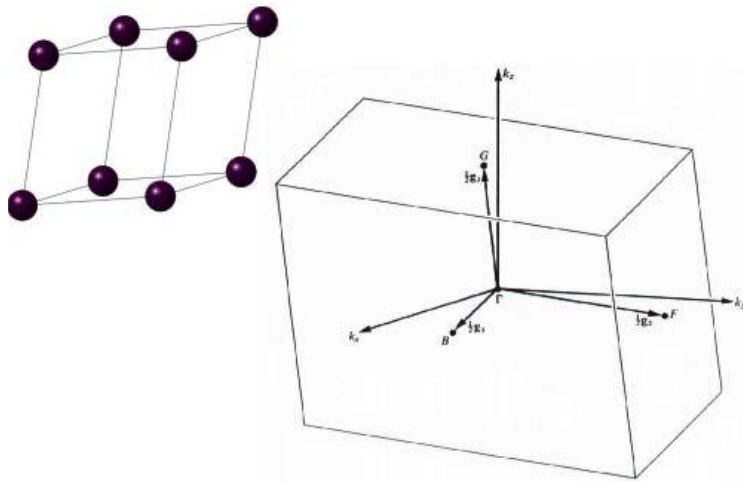
Şekil 4.16.'da ( $a > b$ ) şeklinde cisim merkezli ortorombik yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları gösterilmektedir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde  $\Gamma (0,0,0)$ ;  $Y (1/2,1/2,0)$ ;  $Z (0,0,1/2)$ ;  $T (1/2,1/2,1/2)$ ;  $S (0,1/2,0)$ ;  $R (0,1/2,1/2)$  şeklindedir [126,127].

( $b > a$ ) şeklinde cisim merkezli ortorombik yapı için ters örgüdeki yüksek simetri noktalarının koordinatları ise;  $\Gamma (0,0,0)$ ;  $Y (-1/2, 1/2, 0)$ ;  $Z (0,0, 1/2)$ ;  $T (1/2, 1/2, 1/2)$ ;  $S (0, 1/2, 0)$ ;  $R (0, 1/2, 1/2)$  şeklindedir [126,127].



**Şekil 4.17.** Basit monoklinik yapılar için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları

Şekil 4.17.'de Basit monoklinik yapıların Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları gösterilmektedir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde  $\Gamma (0,0,0)$ ;  $B (-1/2,0,0)$ ;  $Y (0,1/2,0)$ ;  $Z (0,0,1/2)$ ;  $C (0,1/2,1/2)$ ;  $D (-1/2,0,1/2)$ ;  $A (-1/2,1/2,0)$ ;  $(-1/2, -1/2,0)$ ; veya  $(1/2,1/2,0)$ ;  $E (-1/2,1/2,1/2)$ ,  $(-1/2, -1/2,1/2)$  veya  $(1/2,1/2,1/2)$  şeklindedir [126,127].



**Şekil 4.18.** Triklitik yapılar için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları

Şekil 4.18.'de triklinik yapıların Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları gösterilmektedir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde  $\Gamma (0,0,0)$ ; B  $(1/2,0,0)$ ; F  $(0,1/2,0)$ ; G  $(0,0,1/2)$  şeklindedir [126,127].

## 4.2. Katıların Elektronik Bant Yapısı

Bir atomdaki elektronlar beş adet kuantum sayısı ile temsil edilirler. Bunlar  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $s$ ,  $m_s$  'dir. Bunları tanımlayacak olursak,

**$n$** ; baş kuantum sayısı olarak adlandırılır ve 1, 2, 3, ... değerlerini alır. Orbitalin enerji ve büyüklüğünü belirler.

**$l$** ; 0, 1, 2, ..., (n-1) değerlerini alır ve yörünge açısız momentum kuantum sayısı olarak adlandırılır. Orbitalin şeklini belirler.

**$m_l$** ; - $l$ 'den + $l$ 'ye kadar (2 $l$ +1) tane değer alır ve yörünge açısız momentumunun manyetik kuantum sayısı olarak adlandırılır. Orbitalin yönelmesini belirler.

**$s$** ; 1/2 değerini alır ve spin açısız momentum kuantum sayısı olarak adlandırılır.

**$m_s$** ; +1/2 ve -1/2 değerini alır ve spin açısız momentumunun manyetik kuantum sayısı olarak adlandırılır. Elektronun dönme yönünü belirler.

Elektronlar, yukarıda tanımlanan  $n$  ve  $l$  değerleri ile belirlenen ayırık enerji seviyelerini işgal edebilirler.

Pauli dışarlama prensibine göre bir elektron aynı kuantum durumunda bulunamaz. Yani bu beş kuantum sayısından mutlaka birinin farklı olması gerekmektedir. Bununla birlikte enerji seviyelerinin işgalinde de Pauli prensibi geçerlidir.

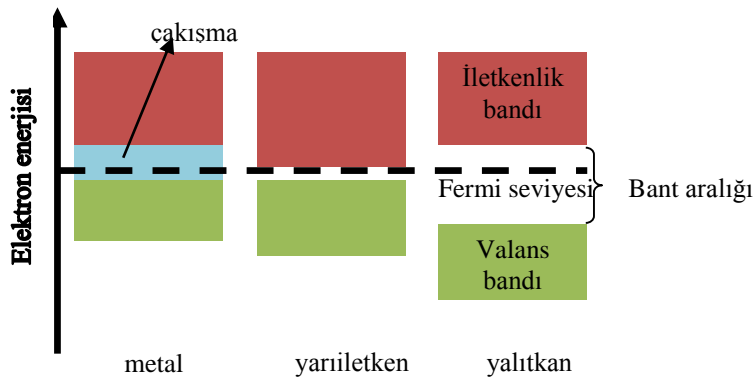
Katı içinde atomlar uyarılmış halde değildirler. Kapalı bir hacim içerisindeki çok sayıda atom birbirlerine yakın durumda bulunmaktadır. Atomlar birbirlerinden çok



uzakta olduklarında birer uyarılmış atom gibi davranırlar, fakat birbirlerine yaklaştıklarında en dış yörüngedeki elektronları birbirleriyle etkileşmeye başlar. Bu durum elektronların enerjilerini etkiler. Makroskobik bir kristalde atomların sayısı  $N$ , yaklaşık  $10^{23}$  mertebesinde ve enerji seviyelerinin kapladığı aralık birkaç eV'dur. Bunun sonucu olarak komşu seviyeler arasındaki mesafe o kadar küçüktür ki sürekli enerji bandı oluşur. Benzer durumlar iç yörüngedeki elektronlar için de meydana gelir, ama etkileşme çok zayıftır çünkü elektronlar kendi çekirdeklerine daha yakındır bunun sonucu olarak buna karşılık gelen bant daha küçük enerji aralığındadır.

Birbiriyle etkileşecek şekilde  $N$  tane atom birbirine yaklaştırılırsa, atomik enerji seviyelerinin her biri, birbirine yakın  $N$  alt seviyeye ayrılır.  $N$ , yaklaşık  $10^{23}$  gibi çok büyük bir sayı olduğundan, alt seviyeler birbirine o kadar yakındır ki artık kesikli enerji seviyeleri yerine sürekli bir enerji bandından söz etmek gerekir. Böylece atomdaki 1s, 2s ve 2p gibi kesikli enerji seviyeleri yerine katıda 1s, 2s ve 2p gibi sürekli enerji bantları oluşur.

1s, 2s ve 2p .... şeklinde devam eden enerji bantlarının tamamı katının spektrumunu oluşturur. Enerji bantlarını ayıran enerji bölgelerine yasak bölge veya yasak enerji aralığı adı verilir ve bu yasak bölgeler elektronlar tarafından işgal edilemez. Şekil 4.19'da yasak enerji aralıklarına göre katıların sınıflandırılmasının şematik bir gösterimi verilmiştir.



**Şekil 4.19.** Katıların basitçe yasak enerji aralıklarına göre sınıflandırılması

Şekil 4.19’da görüldüğü gibi metallerde, Fermi enerjisi ( $E_F$ ) izinli bir bant içinde bulunur ve iletkenlik bandı ile valans bandı arasındaki boşluk yani yasak aralık hemen hemen yok denecek kadar azdır. Bu yüzden elektriksel iletkenlikleri oldukça yüksektir. Yalıtkanlarda valans bandı elektronlar tarafından tam anlamıyla doldurulmuş olup bunun üzerindeki iletkenlik bandı tamamen boştur ve bu iki bant birbirinden mertebesi 3 eV veya daha fazla olan bir  $E_g$  yasak enerji aralığı ile ayrılmıştır.  $E_F$  bu yasak enerji aralığında yer alır. Bir yarıiletkenin bant yapısı ise yalıtkanın bant yapısıyla aynı olmasına rağmen yasak enerji aralığı (0- 3 eV) daha azdır. Bu yüzden örneğin termal yolla, valans bandından iletkenlik bandına elektron geçebilir. Böylece elektron iletkenlik bandında bir çok izinli enerji seviyesi bulunduğu yarıiletken elektriksel olarak iletken olur.

## 5. KATILARIN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN HESAPLANMASI

### 5.1. Elastik Sabitler, Mekanik Kararlılık Şartları Ve Reuss-Voigt-Hill Yaklaşımı

Çalışılan bir kristalin mekanik olarak kararlı olması, başka bir deyişle şeklini dış etkilere karşı koruyabilmesi veya dış etkilere karşı tepki gösteriyor olması istenen bir durumdur. Özellikle teorik olarak tasarlanan kristaller incelenirken mekanik kararlılık şartları ilk incelenmesi gereken durumlardır. Mekanik kararlılık şartları kristalin elastik sabitleri ile ilişkilidir ve her bir uzay grubu için bu şartlar literatürden bulunabilir.

Ayrıca, kristalin mekanik davranışını karakterize etmek veya mekanik kararlılık şartlarını test etmek amacı ile hesaplanan elastik sabitlerden yararlanılarak, bir kristalin bulk modülünün alabileceği en düşük ve en büyük değerler belirlenebilir. Reuss değeri modülün alabileceği en düşük değeri ifade ederken [128], Voigt değeri de modülün alabileceği en büyük değerdir [129]. Hesaplamalarda genellikle Reuss modülü dikkate alınmasına rağmen, çalışılan kristalin tek-kristal olmama durumu göz önüne alındığında, materyalin modülü Reuss ve Voigt değerlerinin aritmetik ortalaması alınarak bulunur, buna Reuss-Voigt-Hill yaklaşımı adı verilir [130,131].

Bir katının hesaplanan elastik sabitleri, Kayma modülü (Shear/ $C'$ ), Young modülü (E), Poisson oranı ( $\nu$ ) ve Zener anizotropi faktörleri (A) o katının mekanik özellikleri olarak adlandırılır.

Katıların elastik modülleri, onların temel fiziksel özellikleri arasındadır ve toplam enerjinin türevleri cinsinden [132-134] özetle aşağıda açıklanmıştır. Bu özellikler, bir katının mekanik ve dinamik davranışları hakkında bilgi verir. Malzemenin sertliğini, mekanik kararlılığını ve yapıyı oluşturan atomların en-yakın komşu atomları ile arasında oluşan bağ-şiddetleri incelenmek istenildiğinde malzemenin elastik hesabı yapılır. Bu hesap bir dış zorlanmaya karşı malzemenin gösterdiği tepkidir. Bir katının sıkışması veya gerilmesi, esneklik sınırı aşılmadıkça katının yüzeyine uygulanan kuvvetle orantılıdır. Birim alan başına uygulanan kuvvet, zor (stres) tensörü ile

katının şeklinde oluşan değişme zorlanma (strain) matrisi ile ifade edilir. Bu iki matris birbiri ile orantılıdır ve orantı katsayısına elastik sabiti adı verilir. Bir katının elastik özellikleri İlk Prensipler veya başka bir deyişle *Ab-initio* kuantum mekaniksel yöntemlerle çeşitli basınç ve sıcaklıklarda hesaplanabilir. Bir malzemenin, bilinen kristal yapılarından yola çıkılıp *Ab-initio* toplam enerji yöntemi kullanılarak, elastik sabitlerini hesaplamak için yaygın olarak kullanılan metotlar geliştirilmiştir. Bunlardan biri, birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde kristale belirli ve küçük bir deformasyon uygulamak (hacim korunumu yöntemi) [135], diğeri de elastik sabitlerini, zor-zorlanma (Hooke yasası) ilişkisinin orantı katsayısı olarak almaktır [136].

Hacim korunumlu elastik hesabında, birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde kristale belirli bir küçük deformasyon uygulanır ve uygulanan bu deformasyona karşı kristalin yaptığı iş, kristalde bir iç enerji artışına sebep olur. Einstein'ın "toplam kuralı" na göre bu ifadenin matematiksel ifadesi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$dW = \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij} = dU \equiv \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} d\varepsilon_{ij} \quad (5.1)$$

Bu eşitlikten de;

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (5.2)$$

olduğu görülür.

Zor-zorlanma ilişkisi ile elastik hesabı için ise; esnekliğin lineer olduğu varsayılırsa, zor tensörü ( $\sigma$ ) ile zorlanma tensörü ( $\varepsilon$ ) arasındaki ilişki

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (5.3)$$

şeklinde ifade edilir. Zor tensöründeki  $\sigma_{ij}$ 'de ilk indis kuvvetin yönünü, ikinci indis ise uygulandığı yüzeyi gösterir. Zorun büyüklüğü kuvvetin yüzey alanına oranıdır. Zor tensörünün diagonal elemanları numuneyi germe eğiliminde ise pozitif,

sıkıştırma eğiliminde ise negatif olur. Negatif bir diagonal eleman basıncı temsil eder. Katıdaki deformasyonlar zorlanma matrisi ile tanımlanır. Numune zorlandığında madde  $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{u}$  kadar hareket eder. Eşitlik 5.3 ile verilen ifadenin  $\varepsilon_{ijkl}$ ' ye göre diferansiyelini alıp, Eşitlik 5.2'den elde edilen  $\sigma_{ij}$  yerine konursa,

$$C_{ijkl} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (5.4)$$

elde edilir. Eşitlikte yer alan C esneklik tensörü olup 81 elemanlıdır. Fakat zor ve zorlanma tensörleri simetrik olduğundan  $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk}$  olarak yazılabilir. Bu durumda C'nin bağımsız eleman sayısı 36'ya düşer. Ayrıca, elastik deformasyon sırasında yapılan iş, sadece zorlanmanın fonksiyonu ve yoldan bağımsız olduğundan,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (5.5)$$

şeklinde yazılabilir [132-134]. Bu sonuç Eşitlik 5.4 ile birlikte düşünüldüğünde  $C_{ijkl} = C_{klij}$  olacağı anlamına gelir. Bu da C'nin bağımsız eleman sayısını 21'e düşürür. Sistemin simetrisine bağlı olarak,  $C_{\alpha\beta}$ 'nin bağımsız eleman sayısı azalır. Örneğin; kübik kristaller için üç elastik sabiti ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  ve  $C_{44}$ ), hekzagonal kristaller için beş elastik sabiti ( $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{12}$ , ve  $C_{13}$ ), tetragonal kristaller için altı elastik sabiti ( $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$ , ve  $C_{13}$ ), ortorombik kristaller için dokuz elastik sabiti ( $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  ve  $C_{23}$ ) ve trigonal kristaller için de altı elastik sabiti ( $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  ve  $C_{14}$ ) olabilir. Bu elemanlar çoğu kez kısaca 6x6'lık  $C_{\alpha\beta}$  matrisi şeklinde gösterilir. Aşağıda bilinen bazı kristal yapılar için kapsamlı bir şekilde 6x6'lık  $C_{\alpha\beta}$  matris elemanları verilmiştir [134,137,138].

Kübik kristal yapılar için 6x6'lık  $C_{\alpha\beta}$  matrisi;

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (5.6)$$

şeklinde verilir ve elastik sabitler ise,

$$C_{11} = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33}), C_{12} = \frac{1}{3}(C_{12} + C_{23} + C_{31}) \text{ ve}$$

$$C_{44} = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (5.7)$$

eşitliklerinden elde edilebilir.

Tetragonal kristal yapılar için 6x6'lık  $C_{\alpha\beta}$  matrisi;

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(C_{11} + C_{22}) & C_{12} & \frac{1}{2}(C_{13} + C_{23}) & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & \frac{1}{2}(C_{11} + C_{22}) & \frac{1}{2}(C_{13} + C_{23}) & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2}(C_{13} + C_{23}) & \frac{1}{2}(C_{13} + C_{23}) & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{44} + C_{55}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{44} + C_{55}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (5.8)$$

şeklinde elde edilir.

Trigonal ve hekzagonal kristal yapılar için 6x6'lık  $C_{\alpha\beta}$  matrisi;

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & \sqrt{2}C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}C_{14} & C_{11} - C_{12} \end{bmatrix} \quad (5.9)$$

şeklinde verilir. Trigonal simetri matrisi hekzagonal simetri ile benzer özellik gösterir sadece hekzagonal simetride  $C_{14} = 0$  dir. Bu simetride elastik sabitler,

$$C_{11} = \frac{1}{8}(3C_{11} + 2C_{12} + 3C_{22} + 2C_{66}), C_{13} = \frac{1}{2}(C_{13} + C_{23}) \text{ ve } C_{44} = \frac{1}{2}(C_{44} + C_{55})$$

$$C_{12} = \frac{1}{8}(C_{11} + 6C_{12} + C_{22} - 2C_{66}), C_{14} = \frac{1}{4}(C_{14} - C_{24} + \sqrt{2}C_{56}) \quad (5.10)$$

eşitliklerinden elde edilebilir.

Ortorombik kristal yapılar için ise 6x6'lık  $C_{\alpha\beta}$  matrisi;

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (5.11)$$

olarak bulunur.

Bir kristalin mekanik olarak kararlı olabilmesi için ikinci mertebeden elastik sabitlerinin pozitif olması gerekir. Born kararlılık kriteri olarak bilinen bu tanıma göre, örneğin;

Kübik kristal yapılar için;

$$\begin{aligned} C_{11} &> 0, \\ C_{12} &> 0, \\ C_{44} &> 0, \\ C_{12} &> C_{44}, \\ C_{11} + 2C_{12} &> 0, \\ C_{11} - C_{12} &> 0 \end{aligned} \quad (5.12)$$

olmalıdır [139].

Hekzagonal kristal yapılar için;

$$\begin{aligned} C_{11} &> 0, \\ C_{11} - C_{12} &> 0, \\ C_{44} &> 0, \\ (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2 &> 0 \end{aligned} \quad (5.13)$$

olmalıdır [140].

Tetragonal kristal yapılar için;

$$\begin{aligned}C_{11}-C_{12}>0, \\C_{11}-2C_{13}+C_{33}>0, \\C_{11}>0, \\C_{33}>0, \\C_{44}>0, \\C_{66}>0, \\2C_{11}+2C_{12}+4C_{13}+C_{33}>0\end{aligned}\tag{5.14}$$

olmalıdır [141].

Ortorombik kristal yapılar için ise;

$$\begin{aligned}C_{ii}>0, \quad i=1-6, \\(C_{11}+C_{22}-2C_{12}>0), \\(C_{11}+C_{33}-2C_{13}>0), \\(C_{22}+C_{33}-2C_{23}>0), \\(C_{11}+C_{22}+C_{33}+2(C_{12}+C_{13}+C_{23}>0))\end{aligned}\tag{5.15}$$

olmalıdır [142].

Hacmi koruyarak bir kristalin elastik sabitlerinin nasıl hesaplanacağı aşağıda kısaca özetlenmiştir. Birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde kristale belirli küçük bir deformasyon uygulayıp bu deformasyona karşılık meydana gelen enerji değişiminden yararlanarak elastik sabitler hesaplanabilir. Bir zorlanma altındaki katının elastik enerjisi;

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{\text{top}} - E_0 \\&= \frac{V}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} e_i e_j\end{aligned}\tag{5.16}$$



şeklinde ifade edilir [143,144]. Burada V, birim hücrenin deformasyona uğramamış durumundaki hacmi; C, elastik sabitleri matrisi ve  $\Delta E$  ise  $e = (e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$  zorlanmadan kaynaklanan enerji değişimidir.

Kayma modülü (tetragonal kayma modülü) bir malzemenin sertlik ölçüsünü belirleyen en önemli parametrelerden biri olup, yüzey üzerine başka bir malzemenin girginliğine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür ve C' ile gösterilir ve

$$C' = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) \quad (5.17)$$

eşitliğiyle bulunur. İzotropik kayma modülü ise G değerlerinin üst sınırına karşılık gelen Voigt's kayma modülleri ( $G_V$ ) ve alt sınırına karşılık gelen Reuss's kayma modüllerinin ( $G_R$ ) ortalamasıyla ifade edilir.

$$G = \frac{1}{2} (G_R + G_V) \quad (5.18)$$

Şimdi de kübik, hekzagonal, tetragonal ve ortorombik yapılar için  $B_V$ ,  $B_R$ ,  $G_V$  ve  $G_R$  değerlerini vermek gerekirse;

Kübik kristal yapılar için;

$$\begin{aligned} B_V = B_R &= \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}), \\ G_V &= \frac{1}{5} (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}), \\ G_R &= 5(C_{11} - C_{12})C_{44} / (4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})) \end{aligned} \quad (5.19)$$

Hekzagonal kristal yapılar için;

$$\begin{aligned} B_V &= \frac{1}{9} (2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}), \\ B_R &= A^2/B, \\ G_V &= \frac{1}{30} (B + 12C_{44} + 12C_{66}), \\ G_R &= \frac{5}{2} (A^2 C_{44} C_{66}) / (3B_V C_{44} C_{66} + A^2 (C_{44} + C_{66})), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B &= C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}, \\
A^2 &= (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2
\end{aligned} \tag{5.20}$$

Tetragonal kristal yapılar için;

$$\begin{aligned}
B_V &= \frac{1}{9}(2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}), \\
B_R &= ((C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)/(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}), \\
G_V &= \frac{1}{30}(4C_{11} - 2C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 6C_{66}), \\
G_R &= 15/\left((18B_V/A^2) + (6/(C_{11} - C_{12})) + (6/C_{44}) + (3/C_{66})\right), \\
A^2 &= (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2
\end{aligned} \tag{5.21}$$

Ortorombik kristal yapılar için;

$$\begin{aligned}
B_V &= \frac{1}{9}(2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) + C_{11} + C_{22} + C_{33}), \\
G_V &= \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})), \\
B_R &= \Delta(C_{11}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) + C_{22}(C_{33} - 2C_{13}) - 2C_{33}C_{12} \\
&\quad + C_{12}(2C_{23} - C_{12}) + C_{13}(2C_{12} - C_{13}) + C_{23}(2C_{13} - C_{23}))^{-1} \\
G_R &= 15/\{4[C_{11}(C_{22} + C_{33} + C_{23}) + C_{22}(C_{33} + C_{13}) + C_{33}C_{12} - C_{12}(C_{23} + C_{12}) - \\
&\quad C_{13}(C_{12} + C_{13}) - C_{23}(C_{13} + C_{23})]/\Delta + 3[(1/C_{44}) + (1/C_{55}) + \\
&\quad (1/C_{66})]\}, \\
\Delta &= (C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22})C_{13} + (C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11})C_{23} + (C_{11}C_{22} - C_{12}^2)C_{33}
\end{aligned} \tag{5.22}$$

şeklindedir [127,145].

Poisson oranı serbest yanal yüzeye sahip bir numunenin, tek-yönlü (tek-eksenli) bir zor altında iken kesit çapındaki azalma olarak tanımlanır. Genellikle, Poisson oranı 0.1 olan malzemeler kovalent, 0.25 olan malzemeler iyonik ve 0.5 olan malzemeler de metalik karakterli olarak bilinir [146,147]. Bu nedenle Poisson oranı bir numunenin bağ kuvvetleri hakkında diğer elastik sabitlerine göre daha çok bilgi verir. Poisson oranı yaygın olarak aşağıdaki formüllerden biri ile hesaplanmaktadır.

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11}+C_{12}} \quad (5.23)$$

veya

$$\nu = \frac{1}{2} \left[ \frac{B \cdot \frac{2}{3}G}{B + \frac{1}{3}G} \right] \quad (5.24)$$

Young modülü, malzemeye bir gerilme veya sıkışma kuvveti uygulanması halinde oluşan zor/zorlanma oranı olarak tanımlanır. Bulk modülü ve Poisson oranının hesaplanan değerlerinden  $E = 3B(1 - 2\nu)$  hesaplanabileceği gibi

$$E = \frac{9GB}{G+3B} \quad (5.25)$$

eşitliği ile de hesaplanabilir [127,145,148,149].

Zener anizotropi çarpanı, elastik anizotropi derecesinin bir ölçüsüdür. Madde elastik olarak izotrop ise Zener anizotropi çarpanının değeri 1, aksi durumda 1'den farklı olur.  $A_1$  (100) düzlemi için,  $A_2$  (010) düzlemi için ve  $A_3$ 'te (001) düzlemi için, anizotropi çarpanları olmak üzere elastik sabitleri cinsinden sırasıyla aşağıdaki eşitlikler ile ifade edilir [150].

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11}+C_{33}-2C_{13}} \quad (5.26)$$

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22}+C_{33}-2C_{23}} \quad (5.27)$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11}+C_{22}-2C_{12}} \quad (5.28)$$

Kübik yapılar için  $A_1$ ,  $A_2$ , ve  $A_3$  sabitleri eşit olup A olarak gösterilir.

B/G oranı ise malzemeler için çok önemli bir kriterdir ve bu oran 1,75 değerinden küçük ise malzemenin kırılğan, büyük ise esnek olduğu söylenir [151,152].

Bunun yanında Pugh's oranı olarak bilinen  $k=G/B$  oranı ise malzemelerin sertlik sınıflandırmasında önemli bir rol oynar. Bu oran 0.5'ten küçükse malzeme sündürülebilir, 0.5'ten büyükse malzemenin kırılğan olduğu söylenebilir. Bununla birlikte bilindiği gibi doğadaki en sert malzeme elmas olup  $k$  değeri 1.2'dir ve yine bilinirki bir malzemenin  $k$  değeri 1'den büyükse süper sert (super hardness) malzeme olarak adlandırılır [151-154].

Son olarak Vickers sertliği olarak bilinen sertlik hesabı ise

$$H_v = 2(k^2G)^{0.585} - 3 \quad (5.29)$$

şeklinde yapılır [155].

## 5.2. Kristal İçinde Ses Hızı Ve Debye Sıcaklığı

Eğer bir kristal yapı için bulk modülü ve makaslama modülleri hesaplanabiliyorsa, kristal içindeki enine, boyuna ve ortalama ses hızları bulunabilir [156]. Bunlar ve diğer kristal parametreleri yardımıyla Debye sıcaklığı hesaplanabilir [149]. Enine ( $v_t$ ) ve boyuna ( $v_l$ ) ses hızları, izotropik kayma modülü, bulk modülü ve kristalin yoğunluğuna bağlı olarak,

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{1/2} \quad (5.30)$$

ve

$$v_l = \left(\frac{3B+4G}{3\rho}\right)^{1/2} \quad (5.31)$$

ile verilir [157]. Ortalama ses hızı  $v_m$  ise bu iki ses hızına bağlı olarak,

$$v_m = \left[\frac{1}{3}\left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}\right)\right]^{-1/3} \quad (5.32)$$

şeklinde verilir. Son olarak Debye sıcaklığı da,

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left( \frac{3n\rho N_A}{4\pi M} \right)^{1/3} v_m \quad (5.33)$$

şeklinde ifade edilir [81]. Burada  $h$  Planck sabiti,  $k_B$  Boltzmann sabiti,  $n$  birim hücredeki atom sayısı,  $N_A$  Avagadro sayısı,  $M$  bileşiğin moleküler kütlesi ve  $\rho$  da bileşiğin moleküler yoğunluğudur [131].

### 5.3. Kohesif Enerji Ve Oluşum Enerjisi

Bir kristalin kararlılığı kohesif enerjisi yardımıyla belirlenebilir ve kohesif enerjisinin mutlak değeri daha büyük olan yapının daha kararlı olduğu söylenir [158,159]. Bununla birlikte oluşum enerjisi de kristal kararlılığını belirlemek için kullanılabilir [160].  $A_xB_y$  kimyasal formülüne sahip katı bir bileşiğin kohesif enerjisi ve oluşum enerjisi sırasıyla,

$$E_{koh} = E_{top} - (xE_A + yE_B) \quad (5.34)$$

ve

$$E_{for} = E_{top} - (xE_A^{bulk} + yE_B^{bulk}) \quad (5.35)$$

şeklinde hesaplanır. Burada,  $E_{top}$  birim hücrenin toplam enerjisidir.  $E_A$  ve  $E_B$  ise sırasıyla izole edilmiş A ve B atomlarının enerjileridir.  $E_A^{bulk}$  ve  $E_B^{bulk}$  ise sırası ile A ve B atomlarının taban durum kristal yapılarındaki enerjileridir [131].

#### 5.4. Bulk Modülü Ve Hal Denklemleri

Bir malzemenin hidrostatik basınç altında sıkıştırılması ile malzemenin hacminde oluşacak değişim karşısında gösterdiği dirence veya hacimde bir deformasyon oluşturmak için gerekli enerjinin bir ölçüsüne *Bulk Modülü* adı verilir. Bulk Modülü, bir malzemenin sertliği hakkında önemli bilgiler verir. Bir malzemenin bulk modülü,

$$B = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{\chi} \quad (5.36)$$

şeklinde verilir. Burada  $\chi$  terimi sıkışabilirlik olarak adlandırılır. Mutlak sıfırda entropi sabit olduğundan ve

$$\partial \phi = -P \partial V \quad (5.37)$$

termodinamik eşitliğinden yararlanarak,

$$\frac{\partial P}{\partial V} = - \frac{\partial^2 \phi}{\partial V^2} \quad (5.38)$$

ve

$$B = V \frac{\partial^2 \phi}{\partial V^2} \quad (5.39)$$

elde edilir. Bulk modülü, malzemenin sertliği ile doğrudan ilişkili olduğu için basınç ile değişimi önemlidir. Bulk modülünün basınç ile değişimi hacime bağlı olarak,

$$\left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial V}{\partial P} \frac{\partial B}{\partial V} \quad (5.40)$$

şeklinde yazılabilir. Bulk modülü katıların hal denklemleri için de önemli bir parametredir. Bunun için incelenen yapı optimize edilir ve farklı hacimlere karşı gelen enerji değerleri hesaplanır. Hesaplanan enerji ve hacim değerleri Murnaghan [161], Vinet [162] veya Birch-Murnaghan [163] gibi hal denklemlerinden birine fit

edilir. Elde edilen hacim–enerji eğrisinin minimum değeri teorik olarak örgü sabitini verir. Bununla beraber bu hal denklemleri yardımıyla bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi de hesaplanabilir. Murnaghan hal denkleminin analitik bir ifadesi

$$P = \frac{3B(1-X)}{X^2} \exp \left[ \left( \frac{3}{2} B' - 1 \right) (1 - X) \right] \quad (5.41)$$

şeklindedir. Burada B bulk modülü, B' bulk modülünün basınca göre birinci türevi ve X'de  $\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3}$  şeklindedir. Literatürde farklı şekilde ifade edilen Murnaghan hal denklemlerini görmekte mümkündür. Örneğin Eşitlik 5.41 ile verilen denklem,

$$P = \frac{B_0}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (5.42)$$

şeklinde de ifade edilebilmektedir. Bununla birlikte aynı hesapları yapabileceğimiz Vinet hal denklemini olarak ise ,

$$E(V) = E(0) + \frac{9BV_0}{\xi^2} \left[ 1 + (\xi(1-x) - 1) \exp(\xi(1-x)) \right]; \xi = \frac{3}{2}(B' - 1) \quad (5.43)$$

eşitliği verilebilir.

#### 5.4.1. İkinci Derece Birch-Murnaghan Hal Denklemini

Sonlu bir Euler gerinimi (f),

$$f = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \Rightarrow 1 + 2f = \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \quad (5.44)$$

şeklinde verilir [95]. Takip eden adımlardaki matematiksel işlemleri biraz daha basitleştirmek için f'in kuvvetlerini ve hacim türevini hesaplırsak,

$$(1 + 2f)^{3/2} = \frac{V_0}{V}, \quad (1 + 2f)^{5/2} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3}, \quad (5.45)$$

$$(1 + 2f)^{7/2} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{7/3}, \quad (1 + 2f)^{n/2} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{n/3}, \quad (5.46)$$

$$\frac{df}{dV} = \frac{1}{2} \frac{2}{3} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{-1/3} \left(-\frac{V_0}{V^2}\right) = -\frac{1}{3} \frac{V_0^{2/3}}{V^{5/3}} = -\frac{1}{3V_0} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3} \quad (5.47)$$

şeklinde olur. Şimdi de gerinim enerjisini ikinci dereceye kadar Taylor serisine açarsak,

$$F = a + bf + cf^2 \quad (5.48)$$

olur. Dengedeki bir sistem için yani  $f=0$  durumunda  $F=0$  olmalıdır. Bunun için  $a$  sabitinin de sıfıra eşit olması gerekir. Böylece Eşitlik 5.48  $F = bf + cf^2$  şeklini alır. Şimdi  $P = -dF/dV$  bağıntısı kullanılırsa,

$$P = -\frac{dF}{dV} = -\frac{dF}{df} \frac{df}{dV} = (b + 2cf) \frac{1}{3V_0} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3} \quad (5.49)$$

bulunur.  $f=0$  durumunda  $P=0$  olması gerektiği için  $b=0$  olmalıdır ve dolayısıyla,

$$P = \frac{2cf}{3V_0} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3} = \frac{2cf}{3V_0} (1 + 2f)^{5/2} \quad (5.50)$$

olur. Böylece  $P$  biliniyorsa termodinamik bağıntı yardımıyla bulk modülü bulunabilir.

$$B = -V \frac{dP}{dV} = -V \frac{dP}{df} \frac{df}{dV} = V \left\{ \frac{2c}{3V_0} \left[ (1 + 2f)^{5/2} + f \frac{5}{2} (1 + 2f)^{3/2} \cdot 2 \right] \right\} \frac{1}{3V_0} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3}$$

$$B = \frac{2cV}{9V_0^2} (1 + 2f)^{5/2} \left[ (1 + 2f)^{5/2} + 5f(1 + 2f)^{3/2} \right] \quad (5.51)$$



$V = V_0$  olduğunda  $B = B_0$  olmalıdır. O zaman,  $B_0 = 2cV_0/9V_0^2$  ve  $c = 9B_0V_0/2$  bulunur. Bu değerler Eşitlik 5.50'de yerine yazılırsa, ikinci derece Birch-Murnaghan hal denklemi elde edilir [163]:

$$P = 3B_0f(1 + 2f)^{5/2} = \frac{3B_0}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \quad (5.52)$$

Aynı zamanda, bu eşitlik yardımıyla bulk modülü gerinime bağlı olarak ifade edilebilir.

$$B = -V \frac{dP}{dV} = -V \frac{dP}{df} \frac{df}{dV} = V \left( \frac{1}{3V_0} \left( \frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right) 3B_0 [(1 + 2f)^{5/2} + 5f(1 + 2f)^{3/2}]$$

$$B = \frac{V}{V_0} \left( \frac{V_0}{V} \right)^{5/3} B_0 [(1 + 2f)^{5/2} + 5f(1 + 2f)^{3/2}]$$

$$B = (1 + 2f)^{-3/2} (1 + 2f)^{5/2} B_0 [(1 + 2f)^{5/2} + 5f(1 + 2f)^{3/2}]$$

$$B = (1 + 2f) B_0 (1 + 2f)^{3/2} [1 + 2f + 5f]$$

$$B = B_0 (1 + 7f) (1 + 2f)^{5/2} \quad (5.53)$$

Böylece, bulk modülünün basınca göre türevi de hesaplanabilir.

$$B' = \frac{dB}{dV} \frac{dV}{dP} = \frac{dB}{dP} \frac{dV}{dV} = \frac{dB}{dP} \frac{df}{df} \frac{dV}{dV}$$

Eşitliğin sağ tarafındaki ifadede birinci türevler alınıp yerine yazılırsa,

$$B' = \frac{12+49f}{3+21f} \quad (5.54)$$

bulunur. Bu ifadeden de anlaşıldığı gibi  $f = 0$  olduğunda  $B' = B'_0 = 4$  olmalıdır [131].

Bu tez çalışmasında örgü sabitlerini bulmak için yapılan fit işlemleri sırasında  $\text{PbMO}_3$  (M=Fe, Co ve Ni) ve  $\text{PbMNbO}_3$  (M=Fe, Co ve Ni) bileşikleri için Murnaghan [161] ve Vinet hal denklemleri [162],  $\text{LaMO}_3$  (M=Ga, In ve Tl) bileşikleri için ise ikinci derece Birch-Murnaghan hal denklemi [163] kullanılmıştır.

## 6. HESAPLAMALARDA KULLANILAN PAKET PROGRAMLAR

Bu bölümde, hesaplamaları yapmak için kullanılan paket programlardan kısaca bahsedilecektir. Bu tez çalışması sırasında  $\text{PbMO}_3$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}$  ve  $\text{Ni}$ ) ve  $\text{PbMnNbO}_3$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}$  ve  $\text{Ni}$ ) bileşikleri için yapılan hesaplamalarda PWscf kodlu Quantum Espresso-5.0-GPU paket programı [164,165],  $\text{LaMO}_3$  ( $M=\text{Ga}, \text{In}$  ve  $\text{Tl}$ ) bileşikleri için yapılan hesaplamalarda ise Vasp-5.2 (*Vienna Ab Initio Simulation Package*) paket programı [166] kullanılmıştır. Ayrıca grafiklerin çiziminde Gnuplot-4.4 [167] grafik programı, kullanılırken, krsital çizimleri için Xcrysden-1.41 [168] ve yük yoğunluklarını çizmek için de VESTA 3.2.1 [169] programlarından yararlanılmıştır.

### 6.1. Düzlem Dalga Öz-Uyum Alan Programı (PWscf)

S. Baroni ve arkadaşları [170] tarafından geliştirilen PWSCF (Plane Wave Self Consistent Field) programı, pek çok kristal yapıdaki metallere ve yalıtkanların, verilen Bravais örgüsü ve grup simetrisiyle YFT içerisinde düzlem-dalga baz setlerini ve klasik (Hamann-Schlüter-Chiang) [171] ve Vanderbilt [172] ultrasoft pseudo-potansiyelleri kullanarak, elektronik band yapısını, elektronik durum yoğunluğunu ve toplam enerjisini hesaplayan bir programdır. Bu program;

- ❖ Taban durum enerjisi ve tek-elektron (K-S) orbitallerinin hesaplanmasında,
- ❖ Atomik kuvvetlerin, zorlanmaların, yapısal kararlı durumların belirlenmesinde,
- ❖ Taban-durum Born-Oppenheimer yüzeyindeki moleküler dinamik çalışmalarında,
- ❖ Kararsız-hücre moleküler dinamik çalışmalarında,
- ❖ Fonon frekansları ve herhangi bir genel dalga vektöründeki özvektörlerin hesaplanmasında,
- ❖ Metallerde elektron-fonon katsayısı hesaplamalarında,
- ❖ Gerçek uzayda atomlar arası kuvvet sabitleri hesaplamalarında,
- ❖ Üçüncü derecede harmonik olmayan fonon ömrü hesaplamalarında,

çok başarılı sonuçlar vermektedir. PWSCF programı, Şekil 3.4'te şematik olarak verilen akış diyagramında olduğu gibi, periyodik örgü kolları ve diğer valans elektronlarının oluşturduğu potansiyel içindeki bir valans elektron için, öz-uyum'dan K-S denklemlerini çözer. K-S denklemleri, orbitalleri sınırlı bir düzlem dalga baz setiyle genişletilir ve bu işlem iterasyon tekniğiyle çözülen özdeğer problemini kolaylaştırır.

Program, katının nokta grup simetrisi, yük yoğunluğu ve toplam enerjiyi hesaplamak için gerekli olan işlem sayısına indirger. Bu niceliklerin hesabı, yapısal (örgü sabitleri, hacim modülü ve elastik sabitleri) ve dinamiksel (fonon frekansları) özelliklerini, yapısal faz geçişlerini ve katı üzerindeki basınç etkilerini açıklamaya izin verir.

Hesaplamalarda kullanılan GGY yaklaşımı, deneysel bir parametreye ihtiyaç duymadan değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini ifade eder. Bu yaklaşım kovalent ve metalik sistemler için oldukça iyi sonuçlar verir ve ab-initio yaklaşımının güçlü bir koludur. Dış potansiyel  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  olmak üzere, K-S denklemleri ile YFT formülasyonu içinde etkileşen bir elektronik sistemin toplam enerjisi,

$$E_{\text{tot}} = -\frac{1}{2} \sum_i \int \Psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int n(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int n(\vec{r}) \varepsilon_{\text{xc}}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (6.1)$$

şeklinde verilir. Burada  $n(\vec{r})$ , elektronik yük yoğunluğudur.  $\varepsilon_{\text{xc}}$  ise GGY yaklaşımının içinde bulunan değiş-tokuş korelasyon enerjisidir ve yoğunluğun bir fonksiyonudur. PWSCF kodları, yük yoğunluğunu ve bunun sonucunda toplam enerjiyi hesaplamak için Eşitlik 3.27'yi kullanarak Eşitlik 3.26' yı çözer. Bunlar için Eşitlik 6.1'e eşit bir formül kullanılır. Bu formül K-S denklemlerinin  $\Psi_i(\vec{r})$  ile çarpımıdır.

$$E_{\text{tot}} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int n(\vec{r}) \left( \varepsilon_{\text{xc}}(n(\vec{r})) - \mu_{\text{xc}}(n(\vec{r})) \right) d\vec{r} \quad (6.2)$$

$\Psi_i(\vec{r})$  için K-S denklemleri, tek-elektron için Schrödinger denklemine özdeştir. Burada dış potansiyel, diğer bütün denklemlerin çözümleri üzerinde öz-uyum (SC) ifadesine bağlıdır. Bu denklemlerin çözümleri iterasyon ile belirlenir. Keyfi bir  $V_{gir}^0(\vec{r})$  iç potansiyel ile iterasyon başlatılarak aşağıdaki yol izlenir.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{gir}^{(n)}(\vec{r})\right]\Psi_{gir}^{(n)}(\vec{r}) = \epsilon_i^{(n)}\Psi_{gir}^{(n)}(\vec{r}) \quad (6.3)$$

$$n^n(\vec{r}) = \sum |\Psi_i^{(n)}(\vec{r})|^2 \quad (6.4)$$

$$V_{çık}^n(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n^{(r)}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \mu_{xc}(n^{(n)}(\vec{r})) \quad (6.5)$$

Bu çözümlerden yeni bir ( $V_{gir}^{n+1}$ ) başlangıç potansiyeli oluşturulur. Öz-uyum potansiyel  $V_{SCF}$  ifadesine yaklaştırılır ki bu ifade  $V_{gir} = V_{çık}$  potansiyeline denktir. En basit iterasyon  $V_{gir}^{n+1}$ ' in,  $V_{çık}^n$  'a eşit olduğu durumdur. Bu problemi kararsız yapar ve öz-uyum olmayan çözüme ulaşılır. En iyi çözüm ise giriş ve çıkış potansiyellerinin

$$V_{gir}^{n+1} = (1 - \beta)V_{gir}^{(n)} + \beta V_{çık}^n \quad (6.6)$$

karışımıdır. Burada  $\beta$ , 0 ile 1 arasında bir sayıdır. Bu parametre küçük sistemler için büyük tutulmalıdır ( $\cong 0.7$ ). Çalıştığımız tüm sistemler için  $\beta$  değeri 0,7 olarak alınmıştır. Fakat yakınsamanın zor olduğu durumlarda daha küçük bir değer alınabilir.

## 6.2. VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*) Paket Programı

VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*) paket programı; yoğunluk fonksiyoneli teorisi çerçevesinde PAW metodu, pseudopotansiyeller, düzlem dalga baz setleri ve izdüşümsel birleştirilmiş dalga (Projector augmented-wave, PAW) kullanarak ab initio kuantum mekaniksel ve moleküler dinamik simülasyonları yapabilen kompleks bir paket programdır [166]. VASP temel olarak Mike Payne'in yazdığı bir programa

dayanır, bundan dolayı da CASTEP program kodlarıyla aynı temellere sahip olmasına rağmen daha ilk aşamalarda bu kökten ayrı bir dallanma gösterir.

VASP paket programı CASTEP gibi yerel yoğunluk yaklaşımını (LDA) ve geliştirilmiş gradyent yaklaşımını (GGA) kullanır ve elektron-iyon etkileşmelerini tanımlamak için de ultra-soft Vanderbilt pseudo potansiyeli (US-PP) veya PAW metodu kullanır. Kullanılan bu yöntemler atom başına düşen düzlem dalga sayısında büyük bir azalma sağlar.

VASP, bir kristal yapının taban elektronik durumlarını tespit ederken geleneksel öz uyumlu alan (SCF) ve geometrik optimizasyonda en hızlı algoritma olarak kabul edilen RMM-DISS ve Blocked Davidson algoritmalarını kullanır. Ayrıca, tasarlanan bir kristal yapının simetri özelliklerini de otomatik olarak tanır.

VASP paket programı; “toplam enerji, geometri optimizasyonu, elastik sabitler ve mekanik özellikler, elektronik bant yapısı, kısmi ve toplam durum yoğunluğu, atomik kuvvetler, yük yoğunluğu, manyetik moment, fonon dağılım eğrileri, termodinamik özellikler, optik özellikler, moleküler dinamik ve geçiş-durum araştırması, Born etkin yük tensörü, durgun dielektrik tensör, iç zorlanma tensörü ve piezoelektrik tensör” gibi temel fiziksel özellikleri başarılı bir şekilde hesaplayabilir [173].

## 7. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, Tübitak-Ulakbim bünyesinde bulunan Tr-grid hesaplama altyapısı kullanılarak YFT altında LSDA ve LSDA+U yöntemleri ile Quantum Espresso-5.0-GPU paket programı kullanılarak  $PbMO_3$  (M=Fe, Co ve Ni) ve  $PbMNbO_3$  (M = Fe, Co ve Ni) bileşiklerinin yapısal, manyetik ve elektronik özellikleri ve Hacettepe Üniversitesi bünyesinde bulunan yüksek bellek gücüne sahip bilgisayarlar yardımı ile YFT altında GGA yöntemi ile VASP-5.2 paket programı kullanılarak  $LaMO_3$  (M=Ga, In ve Tl) bileşiklerinin yapısal, mekanik ve elektronik özellikleri incelenmiştir.

### 7.1. $PbMO_3$ (M=Fe, Co ve Ni) Bileşiklerinin LSDA Ve LSDA+U Yöntemi İle Yapısal, Manyetik ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi

Tezin bu kısmındaki tüm hesaplamalar PWscf kodu ve Quantum ESPRESSO-5.0-GPU paket programı kullanılarak yapılmıştır [164,165]. Değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeline Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi içinde Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı ( $U_{etkin} = 0eV$ ) ve Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı + Etkin Potansiyel ( $U_{etkin} = 7eV$ ) ile yaklaşım yapılmıştır. Kompozit yapılardaki tüm atomlar için ultra yumuşak (ultrasoft) pseudo potansiyeller kullanılmıştır. Oksijen atomu için skaler relativistik pseudo potansiyel yaklaşımı kullanılırken, diğer atomlar için relativistik olmayan pseudo potansiyel yaklaşımı kullanılmıştır.  $PbMO_3$  (M = Fe, Co ve Ni) kompozit yapılarda adı geçen atomların elektronik konfigürasyonları sırası ile,

**Pb:**  $6s^26p^25d^{10}$ , **O:**  $2s^22p^4$ , **Fe:**  $3s^23p^64s^23d^6$ , **Co:**  $4s^13d^8$ , **Ni:**  $4s^23d^8$

şeklindedir.

$PbMO_3$  (M = Fe, Co ve Ni) bileşikleri için öncelikle Goldschmidt tolerans faktörleri hesaplanmış ve sırasıyla 0.92, 0.95 ve 0.98 şeklinde bulunmuştur. Bu nedenle bu malzemeler  $E2_1$  simetrisi ve  $Pm\bar{3}m$  uzay grubuna ait kübik yapıda incelenmişlerdir.

Brillouin bölgesindeki integraller, zone merkezi olan  $\Gamma$ - noktasında otomatik olarak üretilen Monkhorst-Pack [174] tipi  $10 \times 10 \times 10$  k-noktası ile alınmıştır. Dalga fonksiyonları bir düzlem dalga baz seti içinde genişletilmiş ve kesme enerjisi ( $E_{\text{cutoff}}$ ) 80 Ryd olarak alınmıştır. 80 Ryd olan kesme enerjisi değerine, öz-uyumlu çözümler içinde farklı kesme enerjilerinde sistemlerin toplam enerji hesabı yapılarak ve yakınsama değeri görülerek karar verilmiştir.  $1 \times 10^{-8}$  Ry'lik eşik enerjisi değerine yakınsayınca kadar Kohn-Sham denklemlerini çözmek için Davidson tipi iteratif diagonalizasyon metodu [175] kullanılmıştır. Düzgün bir elektronik durum yoğunluğu (DOS) elde edebilmek için Fermi yüzeyine kadar Smearing Tekniği uygulanmış ve Smearing parametresi de  $\sigma = 0,02$  Ryd olarak alınmıştır. Kristal yapının optimizasyon işlemi, simetriyi yok etmeden iyonik koordinatları optimize eden Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [176] algoritması ile yapılmıştır. İyonik minimizasyon işlemine, atomların üzerindeki kuvvet  $1 \times 10^{-4}$  Ry/a.u. değerinden daha küçük oluncaya kadar ve atomlar arası mesafe 0,003 a.u. değerinden daha küçük bir değere yakınsayınca kadar devam edilmiştir.

Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı (LSDA) fonksiyonelleri, lokalize olmuş d ve f orbitallerine sahip sıkı bağlı elektron sistemlerini tarif etmekte başarısızdır. Bu genellikle geçiş metal oksitlerinde karşılaşılan bir durumdur. Böyle bir durumda, etkin bir Hubbard-U parametresi (LSDA+U) ile birlikte Coulomb etkileşimi hesaba dahil edilir. Coulomb (U) ve değiş tokuş (J) parametreleri Dudarev [177] yaklaşımı içinde ayrı ayrı hesaba katılmaz, fakat fiziki anlamı olan  $U - J$  farkı uygulanır. Daha sonra Fe, Co ve Ni atomlarının sıkı bağlı 3d elektronlarının birbirleri ile etkileşiminden kaynaklanan ilave terim,

$$E(\text{LSDA} + U) = E(\text{LSDA}) + \frac{U - J}{2} \sum_{\sigma} [\text{Tr} \rho^{\sigma} - \text{Tr}(\rho^{\sigma} \rho^{\sigma})] \quad (7.1)$$

şeklindedir. Eşitlik 7.1'de  $\rho$ ,  $\sigma$  spinli Fe, Co ve Ni atomlarının 3d durumlarının yoğunluk matrisidir. Böylece  $(U - J)$  farkını  $U_{\text{etkin}}$  şeklinde tek bir parametere olarak gösterebiliriz.



### 7.1.1. Yapısal ve Manyetik Özellikler

İlk olarak, kübik  $PbMO_3$  ( $M = Fe, Co$  ve  $Ni$ ) bileşiklerinin 5 atomlu ilkel hücresi için yirmiden fazla farklı hacim değerinde toplam enerjilerini hesaplayarak ferromanyetik fazdaki kararlı olduğu kristal yapısı incelenmiştir. Aynı işlem G-tipi antiferromanyetik yapı için  $E2_1$  kristal yapısında uygulanmıştır. G-tipi antiferromanyetik yapının ilkel hücresi, özdeş en yakın komşu altı atomun manyetik momentleri ile 3d geçiş metal katyonunun ( $Fe, Co$  ve  $Ni$ ) manyetik momenti zıt yönde olacak şekilde 10 atomdan oluşturulmuştur. Daha sonra, taban durum enerjilerini ve yapısal parametreleri hesaplayabilmek için Eşitlik 5.43 ile verilen Vinet hal denklemi kullanılmıştır [162]. Hesapların duyarlılığını belirleyen asimtotik standart hatalar, fit etme işlemi sırasında yaklaşık olarak %2'den küçüktür. Murnaghan hal denklemi de yaklaşık %1 farklılıkla benzer sonuçları vermiştir. Şekil 7.1, Şekil 7.2 ve Şekil 7.3'te  $PbMO_3$  ( $M=Fe, Co$  ve  $Ni$ ) bileşiklerinin LSDA yöntemi ile hesaplanan fit grafikleri, Şekil 7.4'te ise LSDA+U yöntemi ile yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen ferromanyetik ve G-tipi antiferromanyetik düzendeki statik hal denklemleri gösterilmiştir. LSDA+U yöntemi ile yapılan hesaplamalar sonucunda,  $PbFeO_3$ ,  $PbCoO_3$  ve  $PbNiO_3$  bileşiklerinin ferromanyetik fazdaki taban enerjilerinin G-tipi antiferromanyetik fazda hesaplanan taban enerjilerinden daha düşük ve sırasıyla 29.41 mRy, 44.14 mRy ve 19.85 mRy olduğu anlaşılmıştır. Bu durum, çalışılan komplike yapıların taban enerji değerlerine bakıldığında G-tipi antiferromanyetik faza oranla ferromanyetik fazda daha kararlı olduğuna işaret etmektedir. Çizelge 7.1 ve Çizelge 7.2'de LSDA ve LSDA+U yöntemi ile yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen örgü sabitleri, bulk modülleri, bulk modüllerinin basınca karşı birinci türevleri ile kısmi ve toplam manyetik momentleri gösterilmektedir. Çizelge 7.3'de ise aynı malzemelerin bu sefer G-tipi antiferromanyetik fazda LSDA+U yöntemi ile yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen örgü sabitleri, bulk modülleri, bulk modüllerinin basınca karşı birinci türevleri ile kısmi ve toplam manyetik momentleri gösterilmektedir.  $U_{etkin}=0$  iken LSDA ile yapılan hesaplamalar sonucunda denge durumundaki örgü parametreleri küçük farklılıklarla yaklaşık 7 a.u. olarak bulunmuştur. Çalışılan bütün bileşiklerin bulk modülü (B) değerlerinin yüksek çıkması sert malzemeler oldukları kanaatine varmamızı sağlamıştır. Üstelik,  $PbFeO_3$  bileşiğinin bulk modülünün

basınca göre birinci türevinin (dB/dP) yüksek çıkması, bulk modülünün kararlı yapı durumunda basıncın artan fonksiyonu olmasından dolayı, basınca karşı yüksek hassasiyette olduğunu söylemektedir. Coulomb etkileşimi, tıpkı elektronik bant yapısı ve elektronik durum yoğunluklarında olduğu gibi yapısal parametrelerde de gözle görülür bir değişim meydana getirmiştir.  $U_{\text{etkin}}$  parametresi çalıştığımız sistemlerde tüm 3d geçiş metalleri için 7 eV olarak alınmıştır.  $\text{PbCoO}_3$  dışında sistemlerin örgü parametrelerinde önemsiz bir artış olmasına karşın bulk modüllerinde azalma görülmüştür. Aynı zamanda toplam ve kısmi manyetik momentlerde de dikkate değer bir değişim meydana gelmiştir.  $\text{PbFeO}_3$  bileşiğindeki Fe atomlarının manyetik momentleri Hubbard potansiyeli uygulanması sonucunda büyük oranda artmıştır.

**Çizelge 7.1.** Ferromanyetik fazda  $\text{PbMO}_3$  (M=Fe, Co ve Ni) bileşikleri için LSDA yaklaşımı ile hesaplanan örgü sabitleri, bulk modülleri, bulk modüllerinin basınca karşı birinci türevleri ile kısmi ve toplam manyetik momentleri

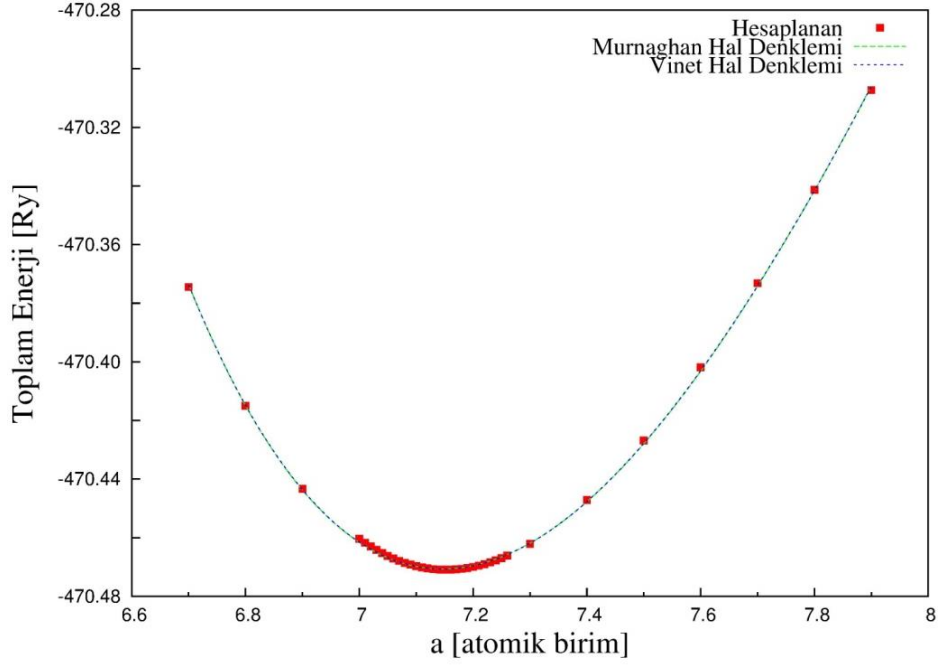
Malzeme	a (a.u.)	B (GPa)	B'	$\mu_{\text{tot}}(\mu_B)$	$\mu_{\text{atom}}(\mu_B)$
$\text{PbFeO}_3$	7.164	183.1	4.10	3.30	$\mu_{\text{Fe}} = 2.55$
$\text{PbCoO}_3$	7.060	172.0	1.77	1.78	$\mu_{\text{Co}} = 1.26$
$\text{PbNiO}_3$	7.038	183.5	1.42	0.14	$\mu_{\text{Ni}} = 0.09$

**Çizelge 7.2.** Ferromanyetik fazda  $\text{PbMO}_3$  (M=Fe, Co ve Ni) bileşikleri için LSDA + U yaklaşımı ile hesaplanan örgü sabitleri, bulk modülleri, bulk modüllerinin basınca karşı birinci türevleri ile kısmi ve toplam manyetik momentleri

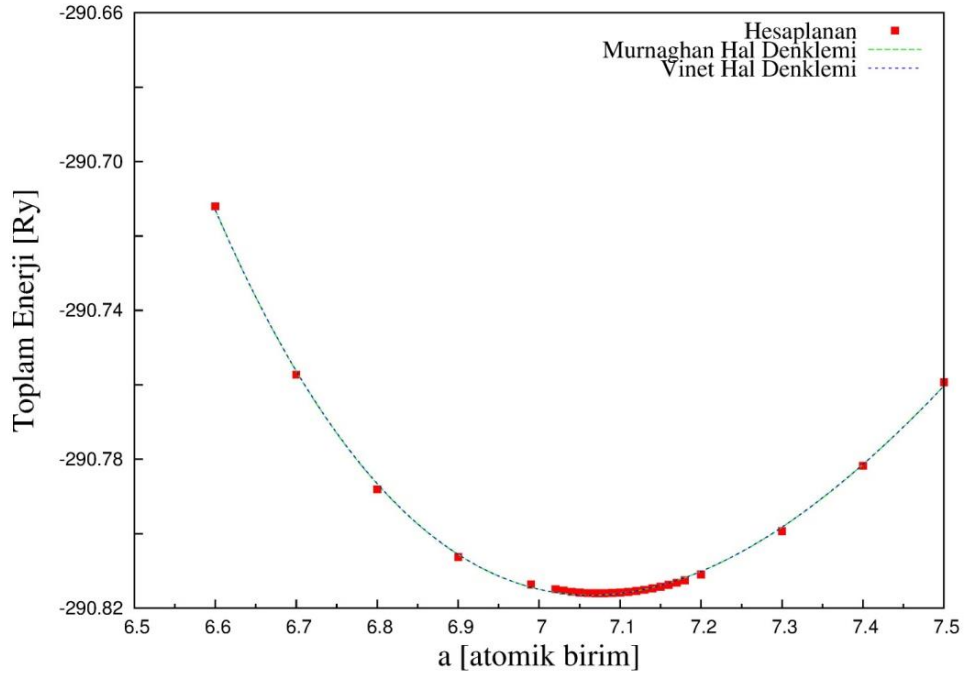
Malzeme	a (a.u.)	B (GPa)	B'	$\mu_{\text{tot}}(\mu_B)$	$\mu_{\text{atom}}(\mu_B)$
$\text{PbFeO}_3$	7.288	156.5	3.73	4.04	$\mu_{\text{Fe}} = 3.78$
$\text{PbCoO}_3$	7.010	208.1	4.83	0.24	$\mu_{\text{Co}} = 0.43$
$\text{PbNiO}_3$	7.095	177.8	5.27	0.92	$\mu_{\text{Ni}} = 1.05$

**Çizelge 7.3.** G-tipi antiferromanyetik fazda  $\text{PbMO}_3$  (M=Fe, Co ve Ni) bileşikleri için LSDA+U yaklaşımı ile hesaplanan örgü sabitleri, bulk modülleri, bulk modüllerinin basınca karşı birinci türevleri

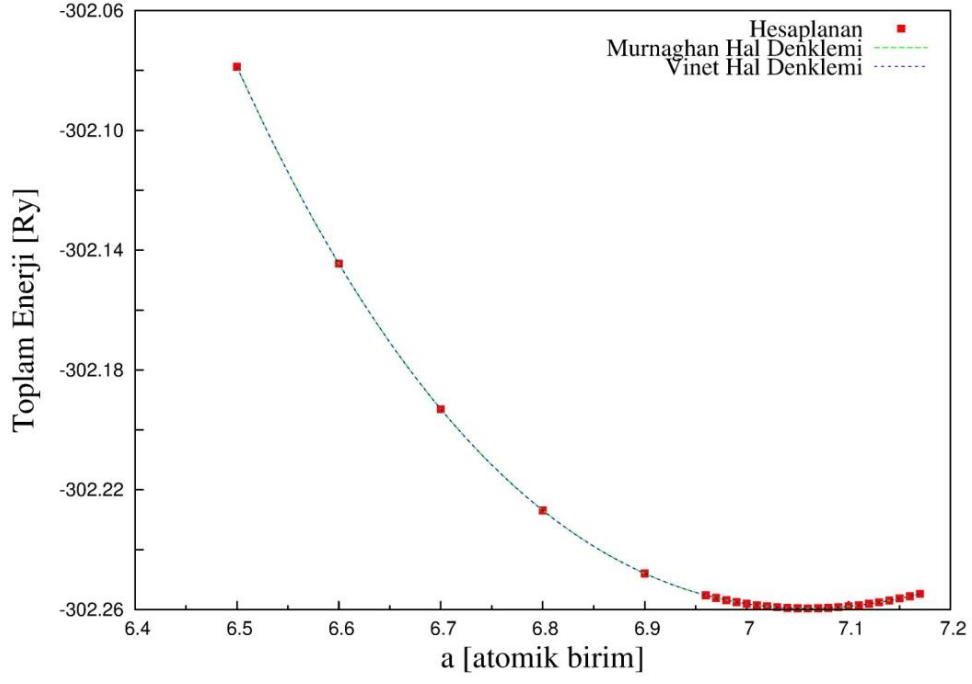
Malzeme	a (a.u.)	B (GPa)	B'
$\text{PbFeO}_3$	7.295	153.5	6.21
$\text{PbCoO}_3$	7.023	193.4	4.63
$\text{PbNiO}_3$	7.065	181.3	5.79



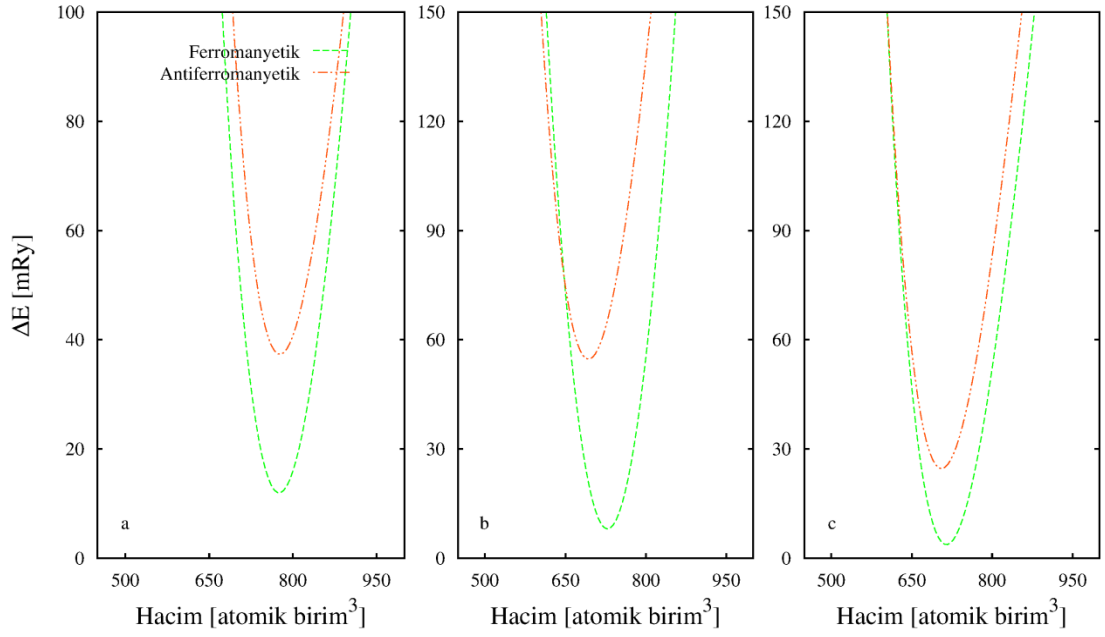
Şekil 7.1. PbFeO<sub>3</sub> bileşiğinin LSDA yöntemi ile hesaplanan fit grafiği



Şekil 7.2. PbCoO<sub>3</sub> bileşiğinin LSDA yöntemi ile hesaplanan fit grafiği



Şekil 7.3. PbNiO<sub>3</sub> bileşiğinin LSDA yöntemi ile hesaplanan fit grafiği



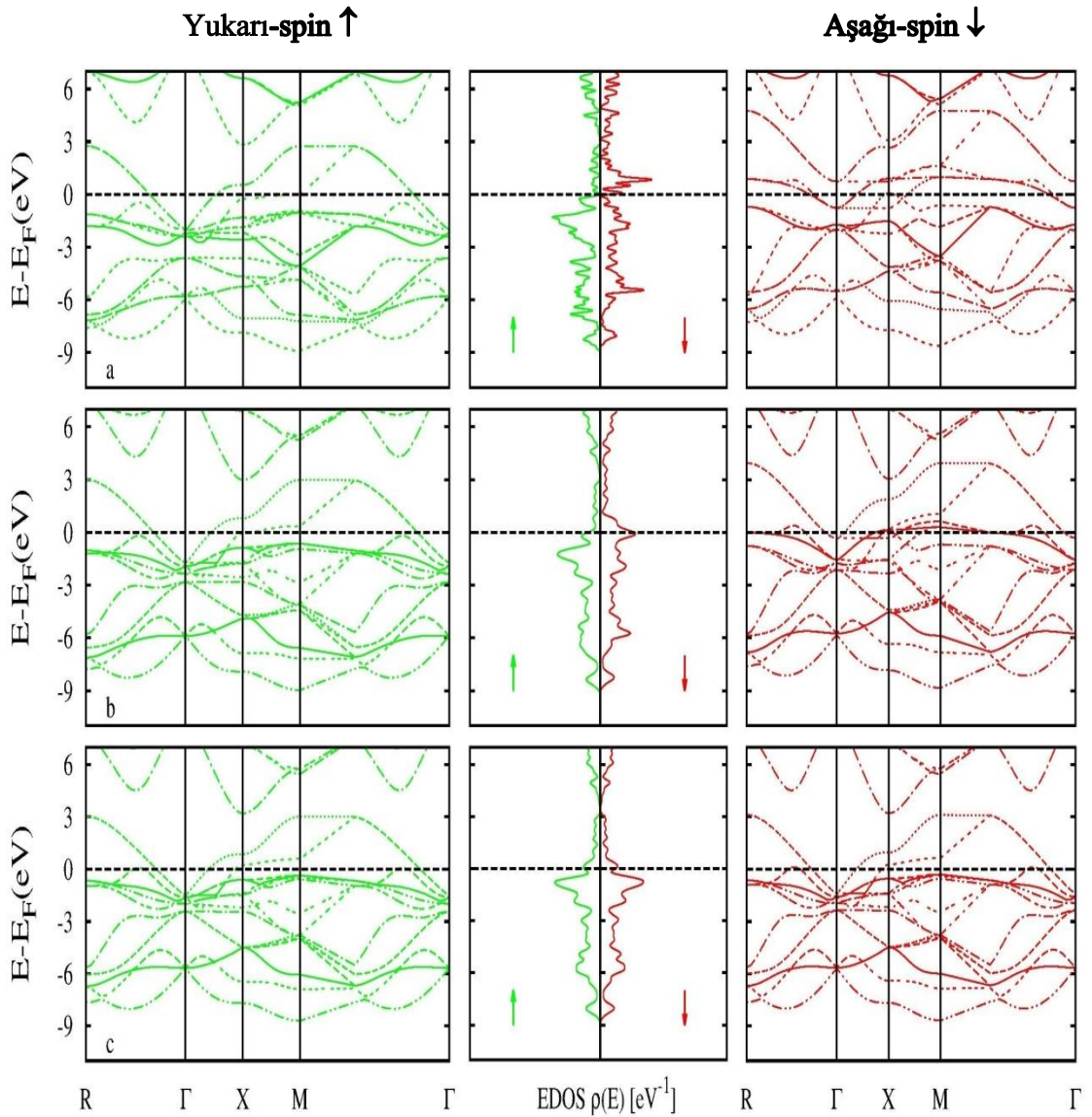
Şekil 7.4. (a) PbFeO<sub>3</sub>, (b) PbCoO<sub>3</sub> ve (c) PbNiO<sub>3</sub> bileşiklerinin LSDA+U yöntemi ile hesaplanan ferromanyetik ve G-tipi antiferromanyetik fazlardaki statik hal denklemleri

### 7.1.2. Elektronik Özellikler

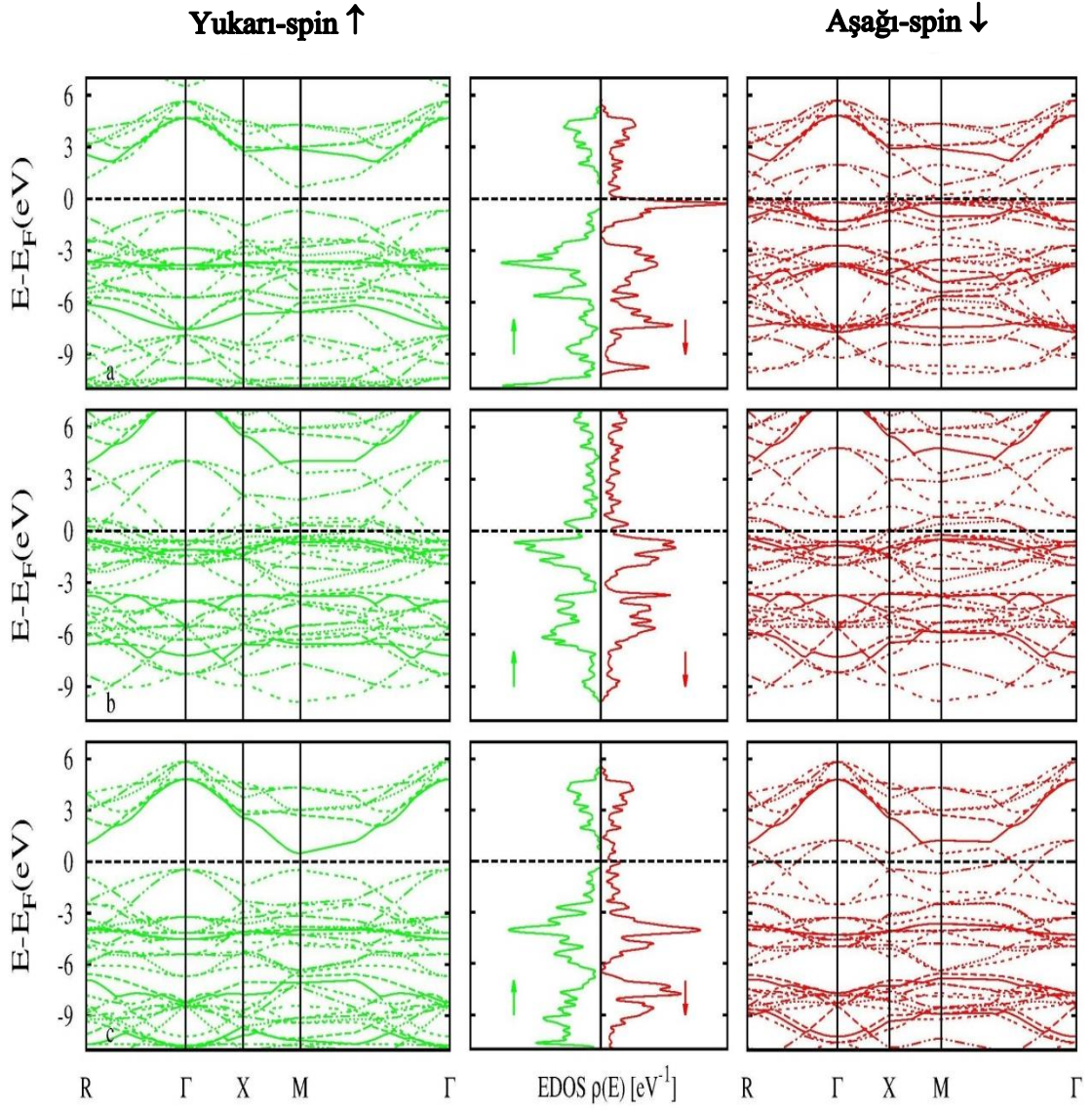
Hubbard potansiyeli uygulandığı ( $U_{\text{etkin}}=7$  eV) ve uygulanmadığı ( $U_{\text{etkin}}=0$  eV) durumlarda oluşan etkileşimler, sistemlerin elektronik bant yapıları ve parçalı durum yoğunlukları göz önüne alındığında elektronik yapılarıdaki farklılık daha belirgin bir hal almıştır. Spin polarize edilmiş  $\text{PbMO}_3$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}$  ve  $\text{Ni}$ ) bileşiklerinin ferromanyetik fazda LSDA ve LSDA+U yöntemi ile Birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca çizilen elektronik bant yapıları ve toplam durum yoğunlukları sırası ile Şekil 7.5 ve Şekil 7.6'da gösterilmiştir. LSDA yöntemi ile yapılan çalışmalar sonucunda tüm  $\text{PbMO}_3$  ( $M=\text{Fe}, \text{Co}$  ve  $\text{Ni}$ ) bileşiklerinin taban durumlarının metalik karakter gösterdiği görülmüştür. Parçalı durum yoğunluklarının gösterildiği Şekil 7.7'de görüldüğü gibi Fe, Co ve Ni atomlarının 3d durumlarındaki bantlar Fermi seviyesini ( $E_F$ ) kesmektedir. Aynı zamanda oksijen atomunun p durumları da Fermi seviyesi ( $E_F$ ) civarında katkı yapmaktadır. Pb atomlarının elektronik durumlarının dikkate değer bir şekilde yüksek enerji seviyelerinde olduğu ve bağ özellikleri üzerinde açık bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Çok küçük bir manyetik momente sahip olan  $\text{PbNiO}_3$  bileşiğinin yukarı-spin ve aşağı-spin durumlarında da çok benzer karakteristikler görülmektedir. Manyetik geçiş metalinin 3d elektronik durumları çalışılan bu sistemlerin metalik olmasına neden olmuştur.

Şekil 7.8'de ise spin polarize edilmiş sistemlerin LSDA+U yöntemi ile çizilmiş parçalı elektronik durum yoğunlukları verilmiştir. Açıkça görüldüğü gibi, Hubbard U etkileşiminin elektronik yapı üzerinde kayda değer etkilerinin olduğu görülmektedir.  $\text{PbFeO}_3$  ve  $\text{PbNiO}_3$  bileşiklerinin spin-yukarı durumlarında  $U_{\text{etkin}}$  parametresi yüzünden enerji aralığı görülmektedir. M noktasından hesaplanan  $\text{PbFeO}_3$  ve  $\text{PbNiO}_3$  bileşiklerinin bu enerji aralıkları sırasıyla 1.36 eV ve 0.96 eV'tur. Bu malzemeler spin-yukarı durumunda yarı iletken, spin-aşağı durumunda ise metalik bir bant yapısı olan yarı-metalik karakterdedir. Bu sistemlerin toplam manyetik momentleri ( $\mu_{\text{PbFeO}_3} = 4.04 \mu_B$  ve  $\mu_{\text{PbNiO}_3} = 0.92 \mu_B$ ), Fermi seviyesi civarındaki ( $E_F$ ) elektronik durumların sadece aşağı spinler tarafından işgal edilmesi yüzünden yarı-metallerin tipik bir özelliği olarak tamsayı değerlere oldukça yakındır. Hubbard U etkileşimi Fermi enerjisini değiştirerek elektronik durumları daha düşük seviyelere doğru iter. Özellikle  $\text{PbFeO}_3$  bileşiğinde Fe-3d durumlarının yukarı spin ve aşağı

spinleri arasındaki enerji farkı, Fermi seviyesinde yukarı spin durumları hemen hemen sıfır yoğunlukta olacak şekilde genişletilmiştir. Bunun nedeni Fe atomunun manyetik momentinin büyük bir oranda artmasıdır. Aynı zamanda oksijen atomunun p orbitali ise  $U_{\text{etkin}}$  parametresi tarafından hafifçe bozulmuştur. Esasen tüm yapıların bağ özellikleri, geçiş metal atomlarının d-durumları ile oksijen atomunun p-durumları arasındaki hibridizasyonlar tarafından tanımlanmaktadır. Bağ ve iletkenlik özellikleri üzerinde açık bir etkisinin olmadığı görülen Pb atomunun p-durumları yüksek enerji seviyelerinde yer almaktadır.

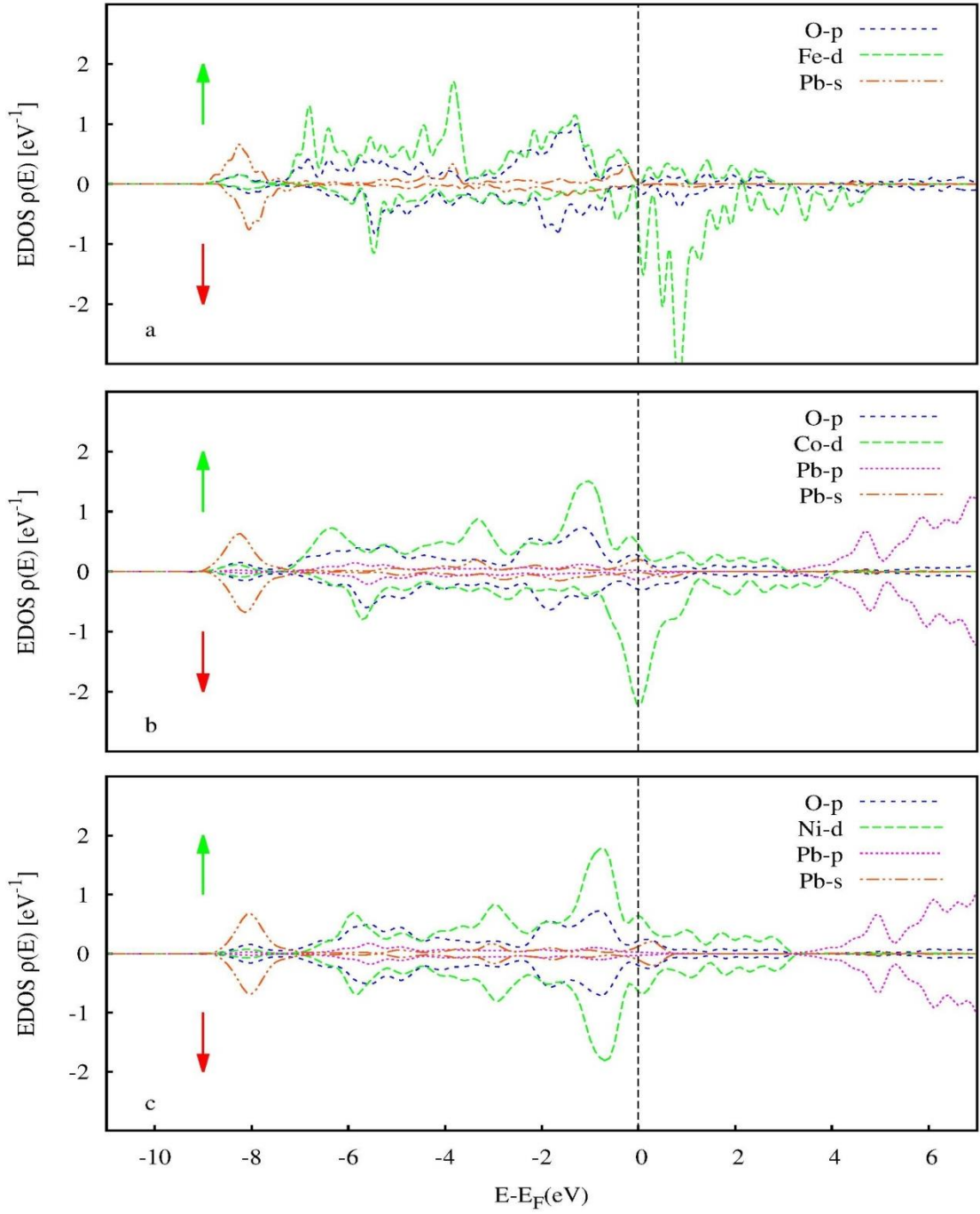


**Şekil 7.5.** Ferromanyetik fazda (a)  $\text{PbFeO}_3$  (b)  $\text{PbCoO}_3$  (c)  $\text{PbNiO}_3$  bileşiklerinin LSDA yöntemi ile hesaplanan elektronik bant yapıları ve toplam durum yoğunlukları

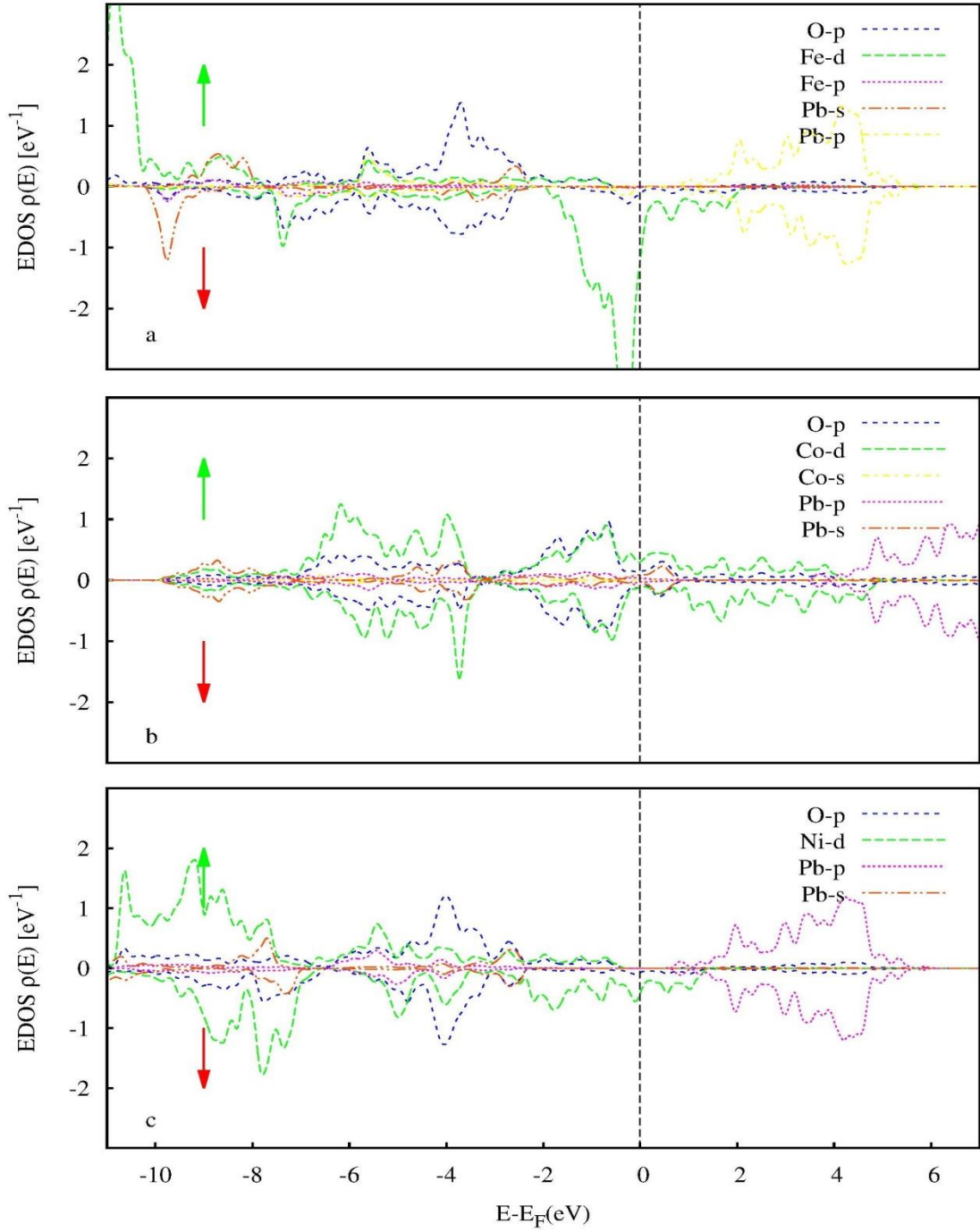


**Şekil 7.6.** Ferromanyetik fazda (a)  $\text{PbFeO}_3$  (b)  $\text{PbCoO}_3$  (c)  $\text{PbNiO}_3$  bileşiklerinin LSDA + U yöntemi ile hesaplanan elektronik bant yapıları ve toplam durum yoğunlukları





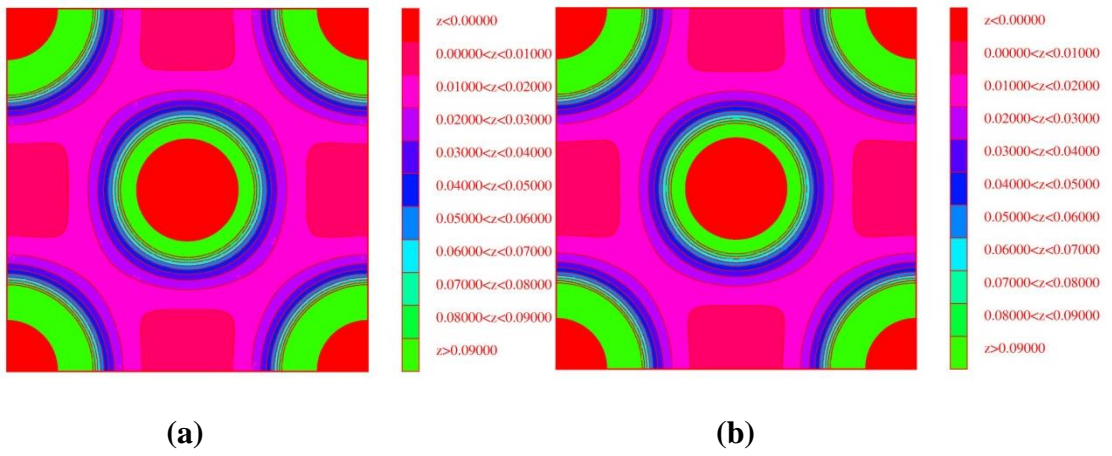
**Şekil 7.7.** Ferromanyetik fazda (a)  $\text{PbFeO}_3$  (b)  $\text{PbCoO}_3$  (c)  $\text{PbNiO}_3$  bileşiklerinin LSDA yöntemi ile hesaplanan parçalı durum yoğunlukları



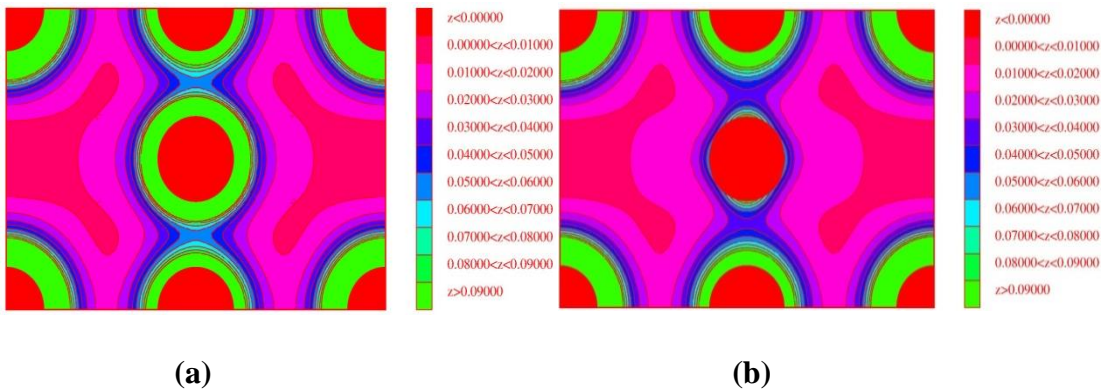
**Şekil 7.8.** Ferromanyetik fazda (a) PbFeO<sub>3</sub> (b) PbCoO<sub>3</sub> (c) PbNiO<sub>3</sub> bileşiklerinin LSDA + U yöntemi ile hesaplanan parçalı durum yoğunlukları

Şekil 7.9, Şekil 7.10, Şekil 7.11, Şekil 7.12, Şekil 7.13 ve Şekil 7.14'de ferromanyetik fazda PbMO<sub>3</sub> (M = Fe, Co ve Ni) bileşiklerinin (100) ve (110) düzlemlerinde hesaplanan yüzey yük yoğunlukları gösterilmektedir. Özellikle (110)

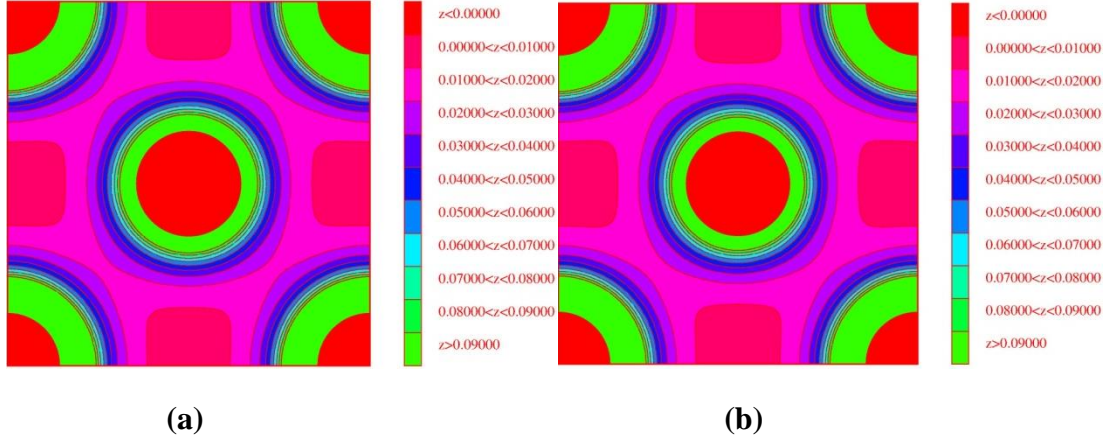
düzlemleri için hesaplanan yük yoğunluklarına bakıldığında ortada bulunan geçiş metal atomlarının d durumları ile kenarlarda bulunan oksijen atomunun p durumlarının güçlü bir etkileşim içinde oldukları ve bu iki atom arasında kovalent bağlanmanın var olduğu görülmektedir. Köşelerdeki Pb atomlarının ise kristale iyonik bağ yaptığı ve oksijen ve geçiş metal elementleri ile güçlü bir etkileşimde olmadığı ve elektronik bant sonuçlarını verdiğimiz bölümde de anlattığımız gibi malzemelerin iletkenlik özellikleri üzerine çok fazla bir etkisinin olmadığı görülmektedir.



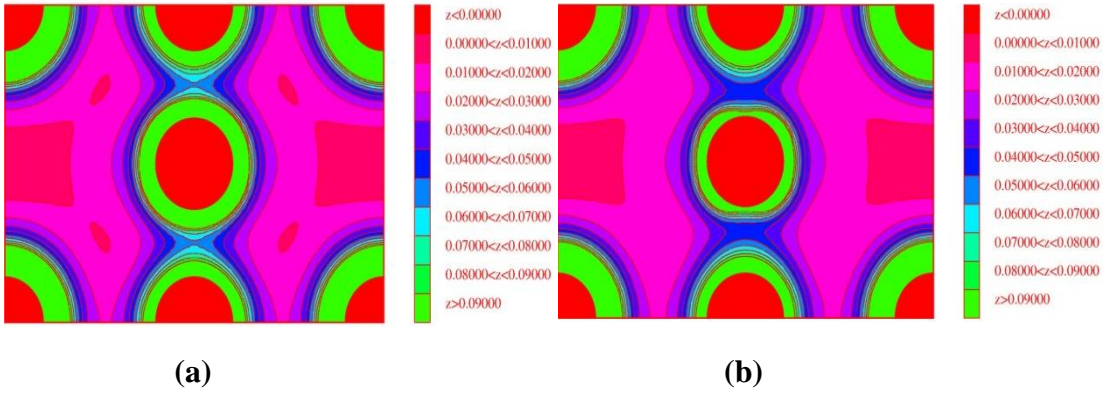
**Şekil 7.9.** PbFeO<sub>3</sub> bileşiğinin (100) düzleminde hesaplanan (a) yukarı-spin ve (b) aşağı-spin durumlarındaki yüzey yük yoğunluğu



**Şekil 7.10.** PbFeO<sub>3</sub> bileşiğinin (110) düzleminde hesaplanan (a) yukarı-spin ve (b) aşağı-spin durumlarındaki yüzey yük yoğunluğu

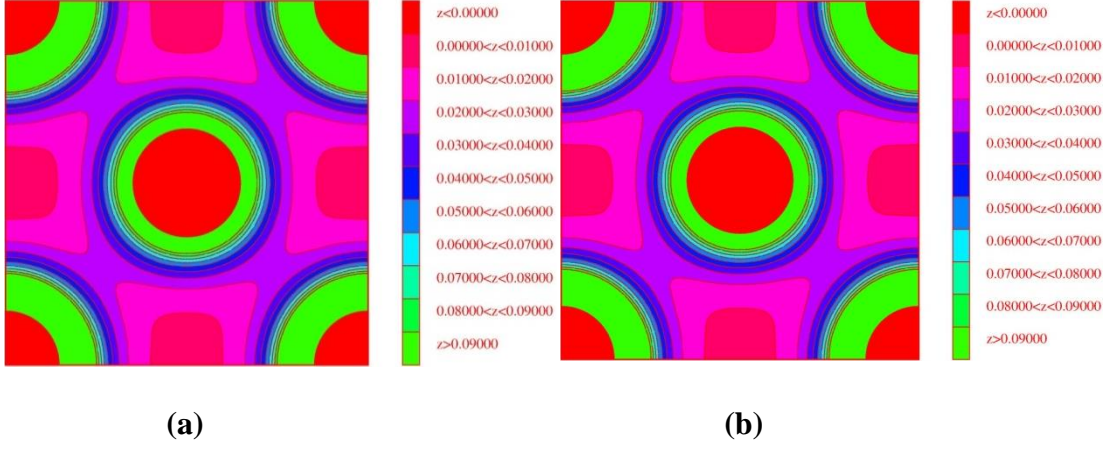


**Şekil 7.11.**  $\text{PbCoO}_3$  bileşiğinin (100) düzleminde hesaplanan (a) yukarı-spin ve (b) aşağı-spin durumlarındaki yüzey yük yoğunluğu

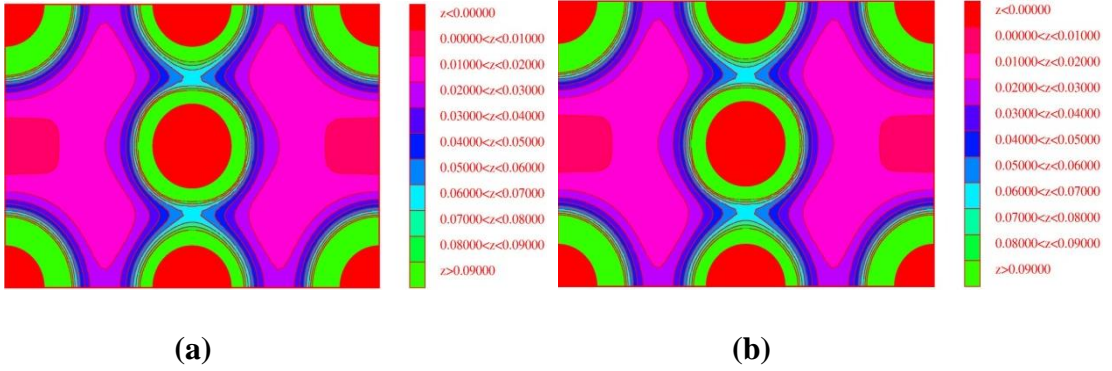


**Şekil 7.12.**  $\text{PbCoO}_3$  bileşiğinin (110) düzleminde hesaplanan (a) yukarı-spin ve (b) aşağı-spin durumlarındaki yüzey yük yoğunluğu





**Şekil 7.13.** PbNiO<sub>3</sub> bileşiğinin (100) düzleminde hesaplanan (a) yukarı-spin ve (b) aşağı-spin durumlarındaki yüzey yük yoğunluğu



**Şekil 7.14.** PbNiO<sub>3</sub> bileşiğinin (110) düzleminde hesaplanan (a) yukarı-spin ve (b) aşağı-spin durumlarındaki yüzey yük yoğunluğu

## 7.2. PbMNbO<sub>3</sub> (M=Fe, Co ve Ni) Bileşiklerinin LSDA Ve LSDA+U Yöntemi İle Yapısal, Manyetik ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi

Tezin ikinci kısmındaki hesaplamalar yine PWSCF kodu ve Quantum ESPRESSO paket programı kullanılarak yapılmıştır [164,165]. PbMNbO<sub>3</sub> (M = Fe, Co ve Ni) bileşikleri için değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeline Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) içinde Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı ( $U_{\text{etkin}} = 0$  eV) ve Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı + Etkin Potansiyel (LSDA+U) ile  $U_{\text{etkin}} = 7$  eV olacak şekilde

yapılmıştır. Kompozit yapılarıdaki tüm atomlar için ultra yumuşak (ultrasoft) pseudo potansiyeller kullanılmıştır.  $\text{PbMnNbO}_3$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}$  ve  $\text{Ni}$ ) kompozit yapılarında adı geçen atomların elektronik konfigürasyonları,

**Pb:**  $6s^2 6p^2 5d^{10}$ , **O:**  $2s^2 2p^4$ , **Fe:**  $3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ , **Co:**  $4s^1 3d^8$ , **Ni:**  $4s^2 3d^8$ , **Nb:**  $4d^3 5s^2$

şeklindedir.

Tetragonal fazdaki perovskite oksit  $\text{PbMnNbO}_3$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}$  ve  $\text{Ni}$ ) bileşiklerinin bulk yapısı  $P4mm$  uzay grubuna uymaktadır. Brillouin bölgesindeki integraller, zone merkezi olan  $\Gamma$ - noktasında otomatik olarak üretilen Monkhorst-Pack [174] tipi  $10 \times 10 \times 10$  k-noktası ile alınmıştır. Dalga fonksiyonları bir düzlem dalga baz seti içinde genişletilmiş ve kesme enerjisi ( $E_{\text{cutoff}}$ ) 70 Ryd olarak alınmıştır. 70 Ryd olan kesme enerjisi değerine, öz-uyumlu çözümler içinde farklı kesme enerjilerinde sistemlerin toplam enerji hesabı yapılarak ve yakınsama değeri görülerek karar verilmiştir.  $1 \times 10^{-8}$  Ry'lik eşik enerjisi değerine yakınsayınca kadar Kohn-Sham denklemlerini çözmek için Davidson tipi iteratif diagonalizasyon metodu [175] kullanılmıştır. Düzgün bir elektronik durum yoğunluğu (DOS) elde edebilmek için Fermi yüzeyine kadar Smearing Tekniği uygulanmış ve Smearing parametresi de  $\sigma = 0,02$  Ryd olarak alınmıştır. Kristal yapının optimizasyon işlemi, simetriyi yok etmeden iyonik koordinatları optimize eden Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [176] algoritması ile yapılmıştır. İyonik minimizasyon işlemi, atomların üzerindeki kuvvet  $1 \times 10^{-4}$  Ry/a.u. değerinden daha küçük oluncaya kadar ve atomlar arası mesafe 0,003 a.u. değerinden daha küçük bir değere yakınsayınca kadar yapılmıştır.

### 7.2.1. Yapısal ve Manyetik Özellikler

İlk olarak  $\text{PbMnNbO}_3$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}$  ve  $\text{Ni}$ ) bileşikleri için tetragonal yapıda 10 atomlu bir ilkel hücre oluşturularak, hem LSDA ( $U_{\text{etkin}}=0$  eV) hem de LSDA+U ( $U_{\text{etkin}}=7$  eV) yöntemleri ile bileşiklerin yapısal, manyetik ve elektronik özellikleri incelenmiştir. Daha sonra  $\text{PbMnNbO}_3$  ( $M=\text{Fe}, \text{Co}$  ve  $\text{Ni}$ ) bileşikleri için LSDA

yöntemi ile yirmiden fazla farklı hacim değerinde toplam enerjileri hesaplanmıştır. Aynı işlem daha sonra  $U_{\text{etkin}} = 7$  eV olacak şekilde LSDA+U yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. LSDA metodu ile taban durum enerjilerini ve yapısal parametreleri hesaplayabilmek için Eşitlik 5.43 ile verilen Vinet hal denklemi kullanılmıştır [162]. Hesapların duyarlılığını belirleyen asimtotik standart hatalar, fit etme işlemi sırasında yaklaşık olarak %2'den küçüktür. Murnaghan hal denklemi de yaklaşık %1 farklılıkla benzer sonuçları vermiştir. Çizelge 7.4 ve Çizelge 7.5'de LSDA ve LSDA+U yöntemi ile yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen bazı yapısal ve manyetik özellikler gösterilmiştir. Şekil 7.15, Şekil 7.16 ve Şekil 7.17'de ise  $\text{PbMNbO}_3$  ( $M = \text{Fe, Co ve Ni}$ ) bileşiklerinin LSDA yöntemi ile hesaplanan fit grafikleri gösterilmiştir. Söz konusu bileşiklerin LSDA ve LSDA+U yöntemleri ile elektronik özellikleri incelendiğinde kayda değer farklılıklar göze çarpmadığı için LSDA+U yöntemiyle bulk modülleri hesaplanmamış sadece toplam ve kısmi manyetik momentleri verilmiştir. LSDA+U yöntemi ile yapılan hesaplamalar sonucunda bileşiklerin örgü parametrelerinde sırasıyla %0.5, %1.3 ve %0.4 oranlarında yani çok küçük miktarlarda önemsiz azalmalar görülmüştür. Toplam ve kısmi manyetik momentlere bakıldığında ise,  $\text{PbFeNbO}_3$  ve  $\text{PbCoNbO}_3$  bileşiklerinin manyetik momentlerinde azalma görüldüğü halde  $\text{PbNiNbO}_3$  bileşiğinin manyetik momentinde artma görülmüştür. İlginç olan  $U_{\text{etkin}}=0$  eV olacak şekilde LSDA yöntemi ile yapılan hesaplamalar sonucunda  $\text{PbNiNbO}_3$  bileşiğinin sanki antiferromanyetikmiş gibi toplam manyetik momentinin sıfır çıkmasına rağmen,  $U_{\text{etkin}}=7$  eV olacak şekilde LSDA+U yöntemi ile yapılan hesaplamalar sonucunda kayda değer şekilde manyetik momentinin arttığı gözlenmiştir. Buradan anlaşıldığı üzere, LSDA+U hesaplamalarının bazı malzemelerin manyetik davranışları üzerinde oldukça belirgin bir etkisinin olduğu görülmektedir. Ayrıca bu bölümde çalışılan bütün bileşiklerin bulk modülü (B) değerleri  $\text{PbMO}_3$  ( $M=\text{Fe, Co ve Ni}$ ) bileşiklerine oranla daha yüksek çıkmış ve bu yüzden zaten sert olan malzemelerimizin Nb atomu katkılıandığında daha da sert malzemeler haline geldikleri görülmüştür. Bunun yanında, her üç bileşiğin bulk modülünün basınca göre birinci türevinin ( $dB/dP$ ) yüksek çıkması, bulk modülünün kararlı yapı durumunda basıncın artan fonksiyonu olmasından dolayı, basınca karşı yüksek hassasiyette olduklarını söylemektedir.

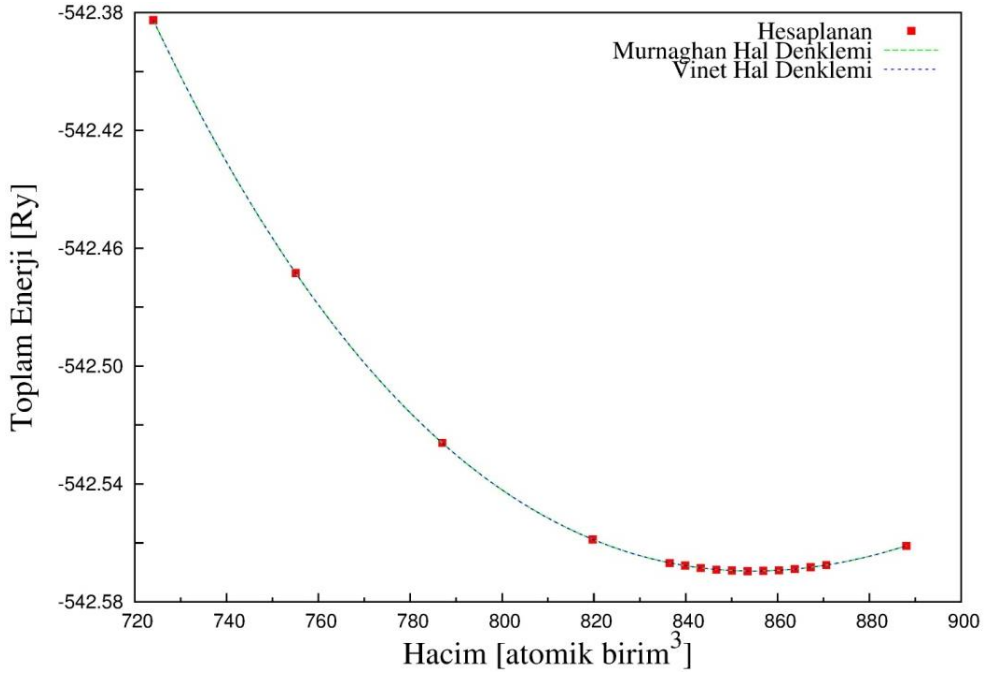
**Çizelge 7.4.**  $\text{PbMNbO}_3$  (M=Fe, Co ve Ni) bileşikleri için LSDA yaklaşımı ile hesaplanan örgü sabitleri, bulk modülleri, bulk modüllerinin basınca karşı birinci türevleri ile kısmi ve toplam manyetik momentleri

Malzeme	a (a.u.)	c (a.u.)	B (GPa)	B'	$\mu_{\text{tot}}(\mu_B)$	$\mu_{\text{atom}}(\mu_B)$
$\text{PbFeNbO}_3$	7.502	15.176	213.8	4.67	4.97	$\mu_{\text{Fe}} = 4.17$
$\text{PbCoNbO}_3$	7.462	14.902	208.4	4.17	2.73	$\mu_{\text{Co}} = 2.32$
$\text{PbNiNbO}_3$	7.443	14.644	200.9	4.06	0.00	$\mu_{\text{Ni}} = 0.00$

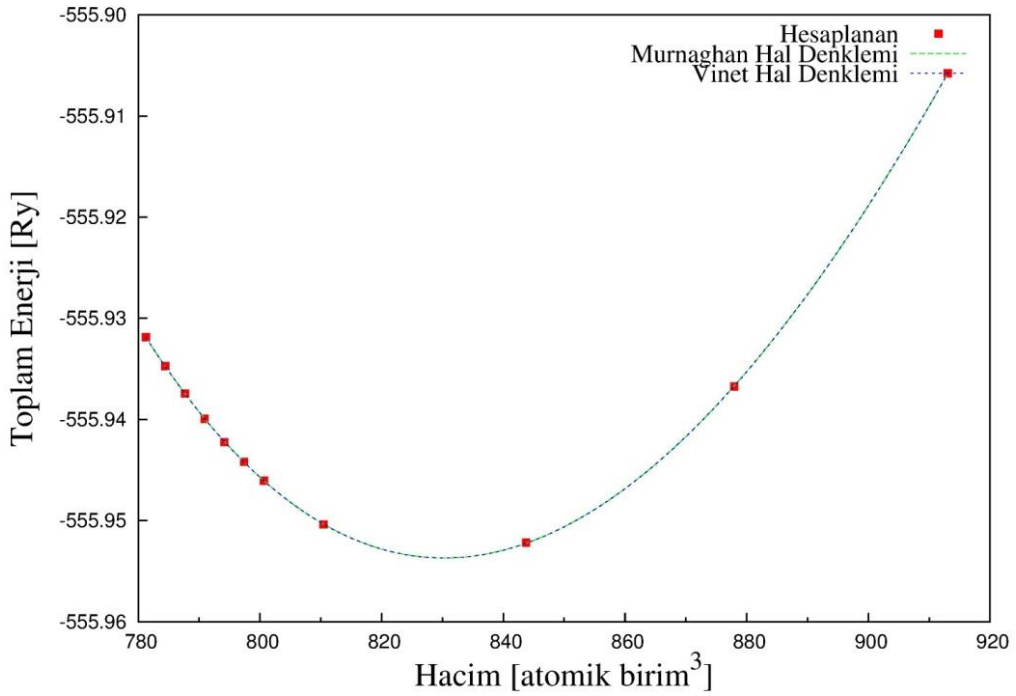
**Çizelge 7.5.**  $\text{PbMNbO}_3$  (M=Fe, Co ve Ni) bileşikleri için LSDA+U yaklaşımı ile hesaplanan örgü sabitleri ile kısmi ve toplam manyetik momentleri

Malzeme	a (a.u.)	c (a.u.)	$\mu_{\text{tot}}(\mu_B)$	$\mu_{\text{atom}}(\mu_B)$
$\text{PbFeNbO}_3$	7.459	15.089	4.64	$\mu_{\text{Fe}} = 4.03$
$\text{PbCoNbO}_3$	7.360	14.698	1.32	$\mu_{\text{Co}} = 1.37$
$\text{PbNiNbO}_3$	7.410	14.579	1.01	$\mu_{\text{Ni}} = 1.13$

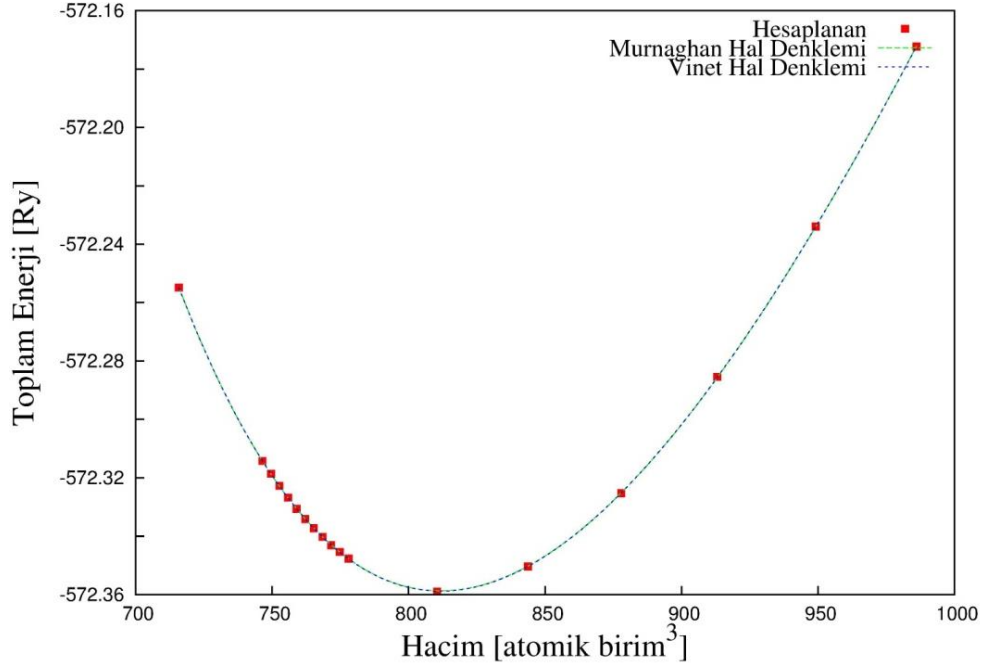




Şekil 7.15. PbFeNbO<sub>3</sub> bileşiğinin LSDA yöntemi ile hesaplanan hacim-enerji fit grafiği

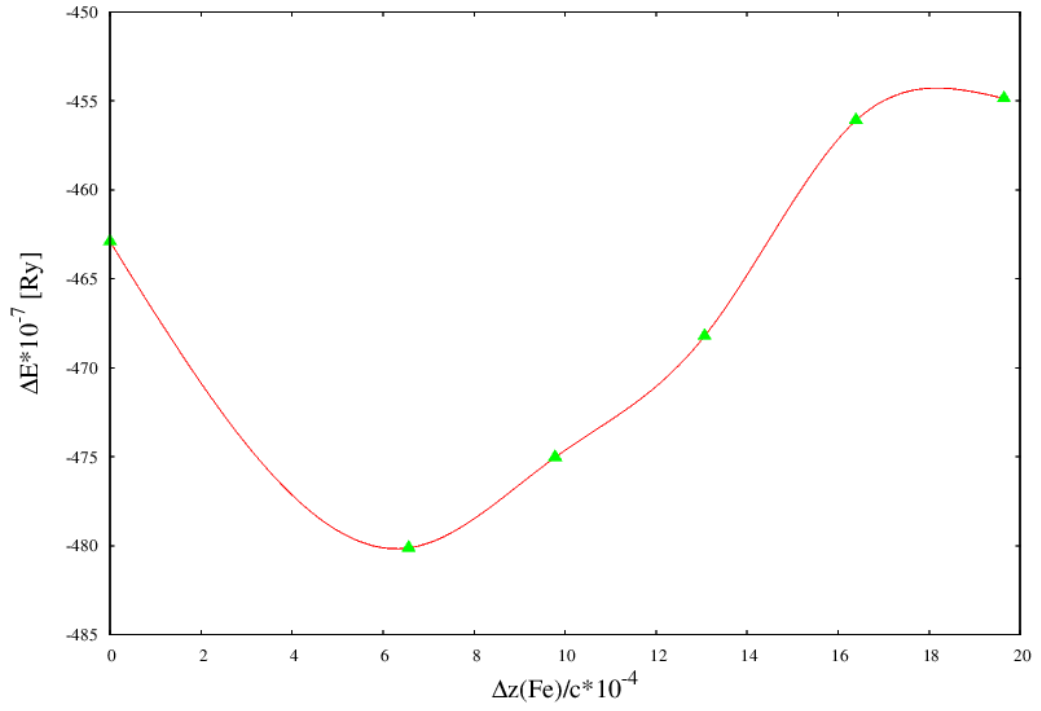


Şekil 7.16. PbCoNbO<sub>3</sub> bileşiğinin LSDA yöntemi ile hesaplanan hacim-enerji fit grafiği

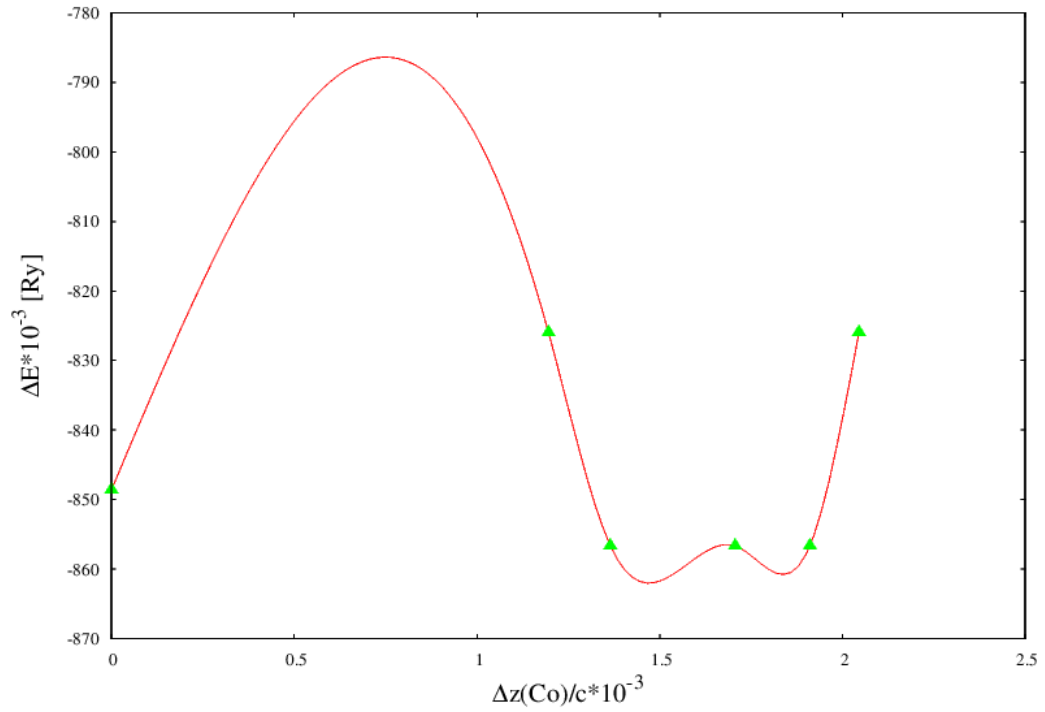


**Şekil 7.17.** PbNiNbO<sub>3</sub> bileşiğinin LSDA yöntemi ile hesaplanan hacim-enerji fit grafiği

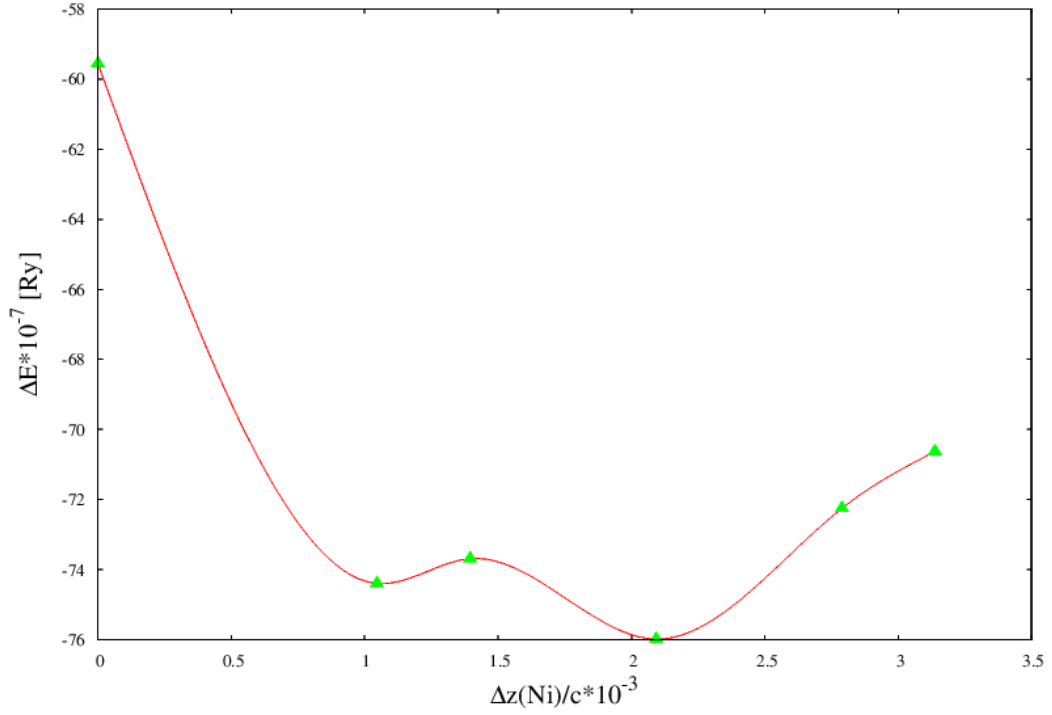
PbMnNbO<sub>3</sub> (M = Fe, Co ve Ni) bileşiklerinde manyetik geçiş metallerinin [001] doğrultusunda yerleri belli oranlarda değiştirilerek perovskite yapıların yeni durumlardaki enerjilerine bakılmıştır. Malzemelerdeki manyetik atomların yeri [001] doğrultusunda her değiştirildiğinde yapılar, üzerindeki kuvvet  $1 \times 10^{-4}$  Ry/a.u. değerinden daha küçük bir değer oluncaya ve basınç da sıfır kbar değerine oldukça yaklaşıncaya kadar relaks edilmiştir. Yapıların denge halindeki durumlarından sonra beş defa atomların yerleri değiştirilerek toplam altı değer için yer değiştirmenin bir fonksiyonu olarak toplam enerjiler hesaplanmıştır. Sonuçta bileşiklerin ferroelektrik değişkenliklerinin manyetik geçiş metallerinin [001] doğrultusunda yer değiştirmelerinden kaynaklandığı görülmüştür. Şekil 7.18, Şekil 7.19 ve Şekil 7.20'de PbMnNbO<sub>3</sub> (M = Fe, Co ve Ni) bileşiklerinin manyetik geçiş metallerinin [001] doğrultusunda yer değiştirilmesine karşı toplam enerjileri verilmiştir.



**Şekil 7.18.** PbFeNbO<sub>3</sub> bileşiğinde Fe atomunun [001] doğrultusunda yerdeğiştirmesine karşı toplam enerjinin fonksiyonu



**Şekil 7.19.** PbCoNbO<sub>3</sub> bileşiğinde Co atomunun [001] doğrultusunda yerdeğiştirmesine karşı toplam enerjinin fonksiyonu



**Şekil 7.20.** PbNiNbO<sub>3</sub> bileşiğinde Ni atomunun [001] doğrultusunda yerdeğiştirilmesine karşı toplam enerjinin fonksiyonu

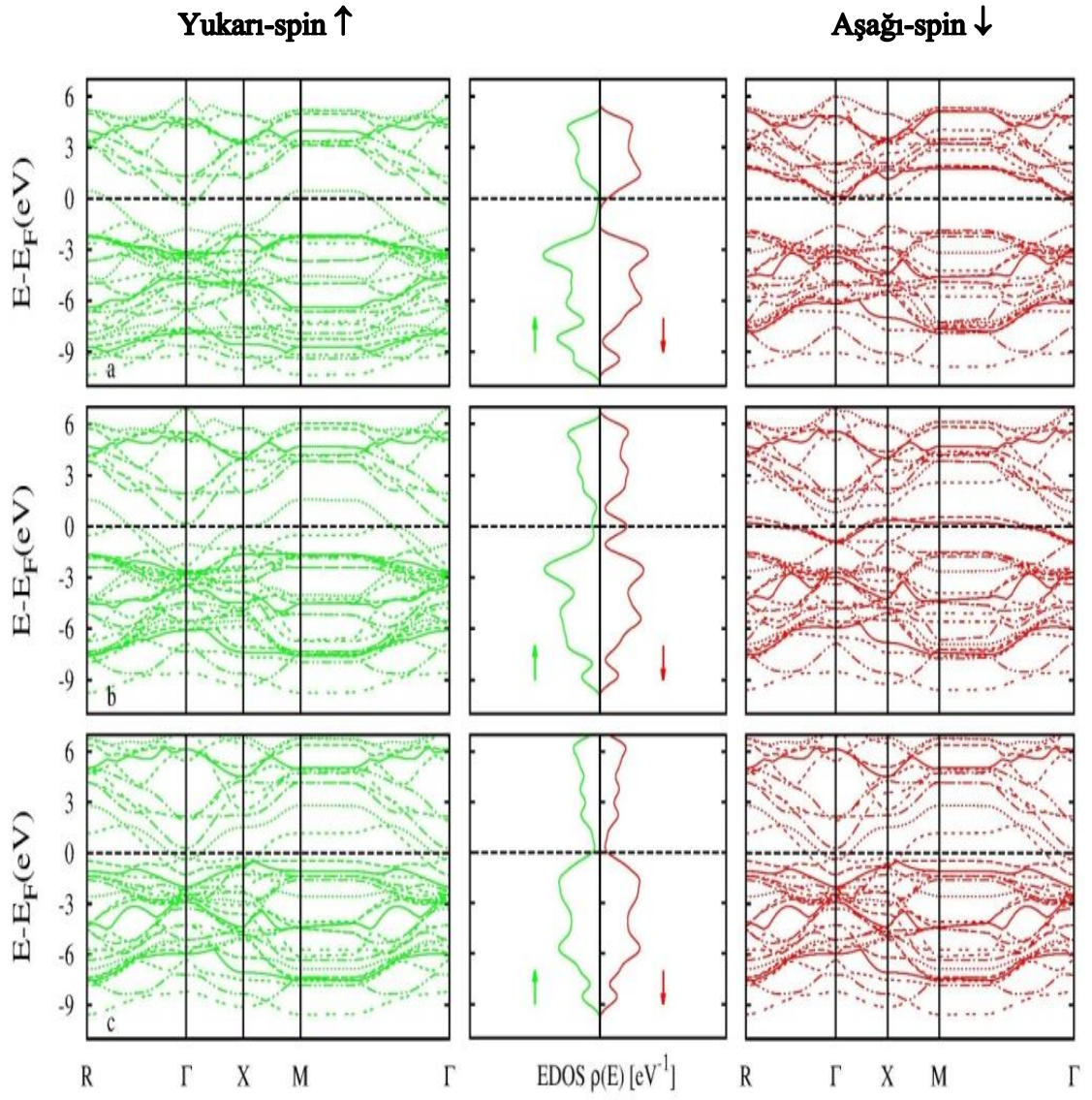
### 7.2.2. Elektronik Özellikler

Coulomb etkileşiminin, tıpkı yapısal parametrelerde olduğu gibi elektronik yapıyı da değiştirdiği artık bilinmektedir.  $U_{\text{etkin}}$  parametresi çalıştığımız sistemlerde tüm 3d geçiş metalleri için tıpkı PbMO<sub>3</sub> (M = Fe, Co ve Ni) bileşiklerinde olduğu gibi 7 eV olarak alınmıştır. Spin polarize edilmiş PbMNbO<sub>3</sub> (M = Fe, Co ve Ni) bileşiklerinin ferromanyetik fazda LSDA ve LSDA+U yöntemi ile Birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca çizilen elektronik bant yapıları ve toplam durum yoğunlukları Şekil 7.21, ve Şekil 7.22’de, parçalı durum yoğunlukları ise Şekil 7.23, ve Şekil 7.24’de gösterilmiştir.

LSDA metodu ile yapılan çalışmalar sonucunda bileşiklerimizin taban durumlarının metalik karakter gösterdiği görülmüştür. Elektronik bant konfigürasyonlarından görüldüğü üzere bantlar özellikle O-p ve B-d (M-d ve Nb-d) durumlarından kaynaklanmaktadır. Bunun anlamı O-p ve B-d (M-d ve Nb-d) durumları arasında

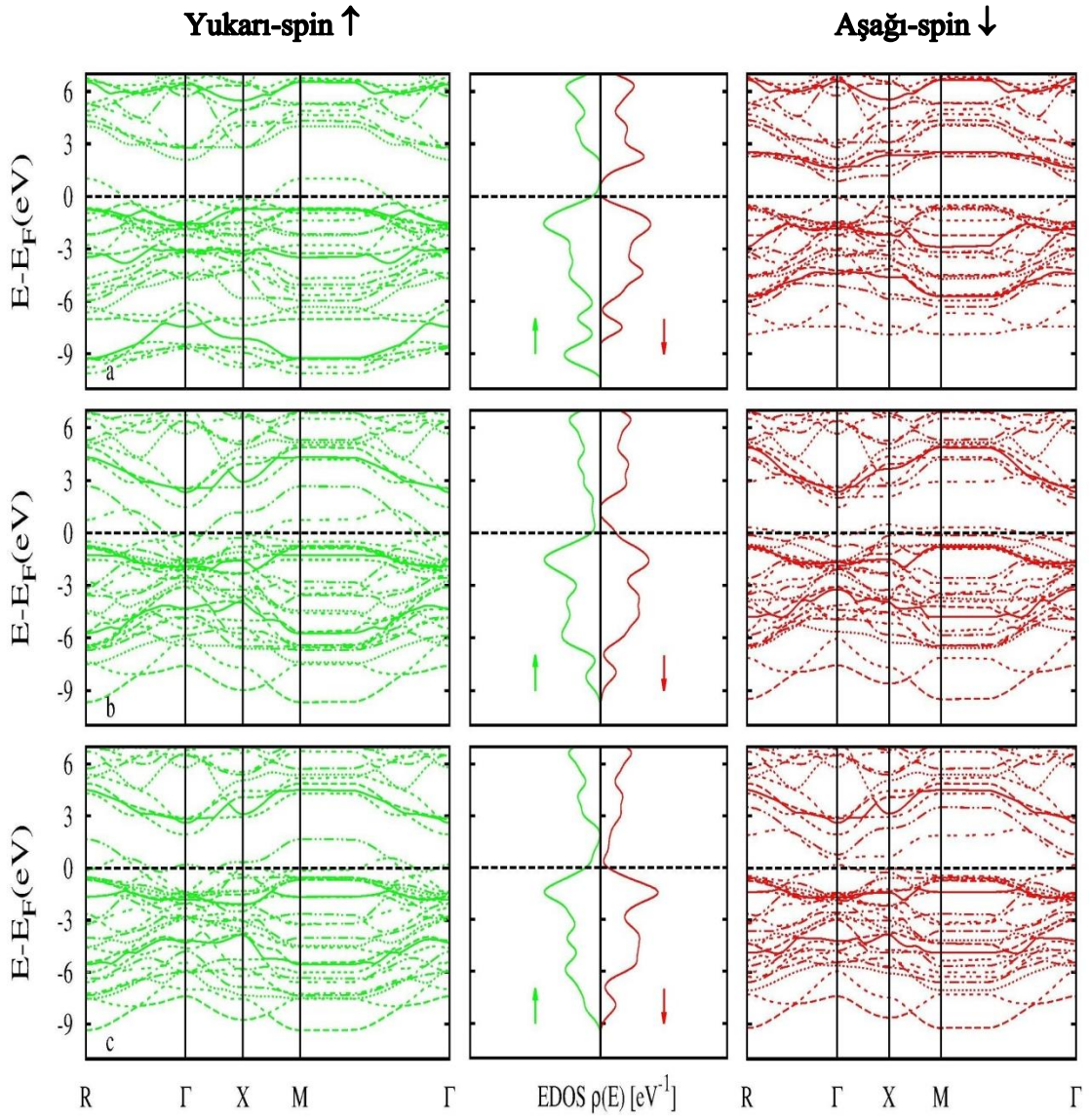
hibritleşme olduğudur. Fermi enerjisi civarında ve biraz üstünde bazı iletkenlik bantları mevcuttur. Bu bantlar özellikle B-d ve az da olsa yine O-p durumlarından ileri gelmektedir. Bu bantların varlığı bize,  $PbMNbO_3$  (M=Fe, Co ve Ni) bileşiklerinin normal ferroelektrik bileşiklere göre iletkenlik özelliğinin daha yüksek olduğunu söyler. Tüm bu söylediklerimizin ışığında M-d ile O-p durumları arasında ve Nb-d ile O-p durumları arasında çok güçlü etkileşme olduğunu söyleyebiliriz.

LSDA+U metodu ile yapılan çalışmalardan açıkça görüldüğü gibi, Hubbard potansiyeli uygulanması sonucunda bileşiklerimizin elektronik yapıları üzerinde  $PbMO_3$  (M=Fe, Co ve Ni) bileşiklerindeki kadar olmasa da yine de kayda değer etkilerinin olduğu görülmektedir. Her üç bileşiğin her iki spin durumlarında bir bant aralığı gözlenmiş olmasına karşın sadece  $PbFeNbO_3$  bileşiğinin spin-aşağı durumunda  $U_{etkin}$  parametresi yüzünden Fermi enerji seviyesini kesen bir bant görülmemiştir. Bu yüzden Hubbard U etkileşimi sonucunda  $PbCoNbO_3$  ve  $PbNiNbO_3$  bileşiklerinin yine metalik, ancak  $PbFeNbO_3$  bileşiğinin ise yarımetalik davrandığı görülmüştür.  $\Gamma$  noktasından hesaplanan  $PbFeNbO_3$  bileşiğinin bu enerji aralığı 0.96 eV'tur.  $PbFeNbO_3$  ve  $PbCoNbO_3$  bileşiklerinin toplam ve kısmi manyetik momentlerinde azalma görülürken  $PbNiNbO_3$  bileşiğinin toplam ve kısmi manyetik momentlerinde artma görülmüştür. Hubbard U etkileşimi bileşiklerin Fermi enerjilerini değiştirerek elektronik durumlarını daha düşük seviyelere doğru iter. Sonuç olarak tüm malzemelerimizin bağ özellikleri, B-d-durumları ile oksijen atomunun p-durumları arasındaki hibridizasyonlar tarafından tanımlanmaktadır.

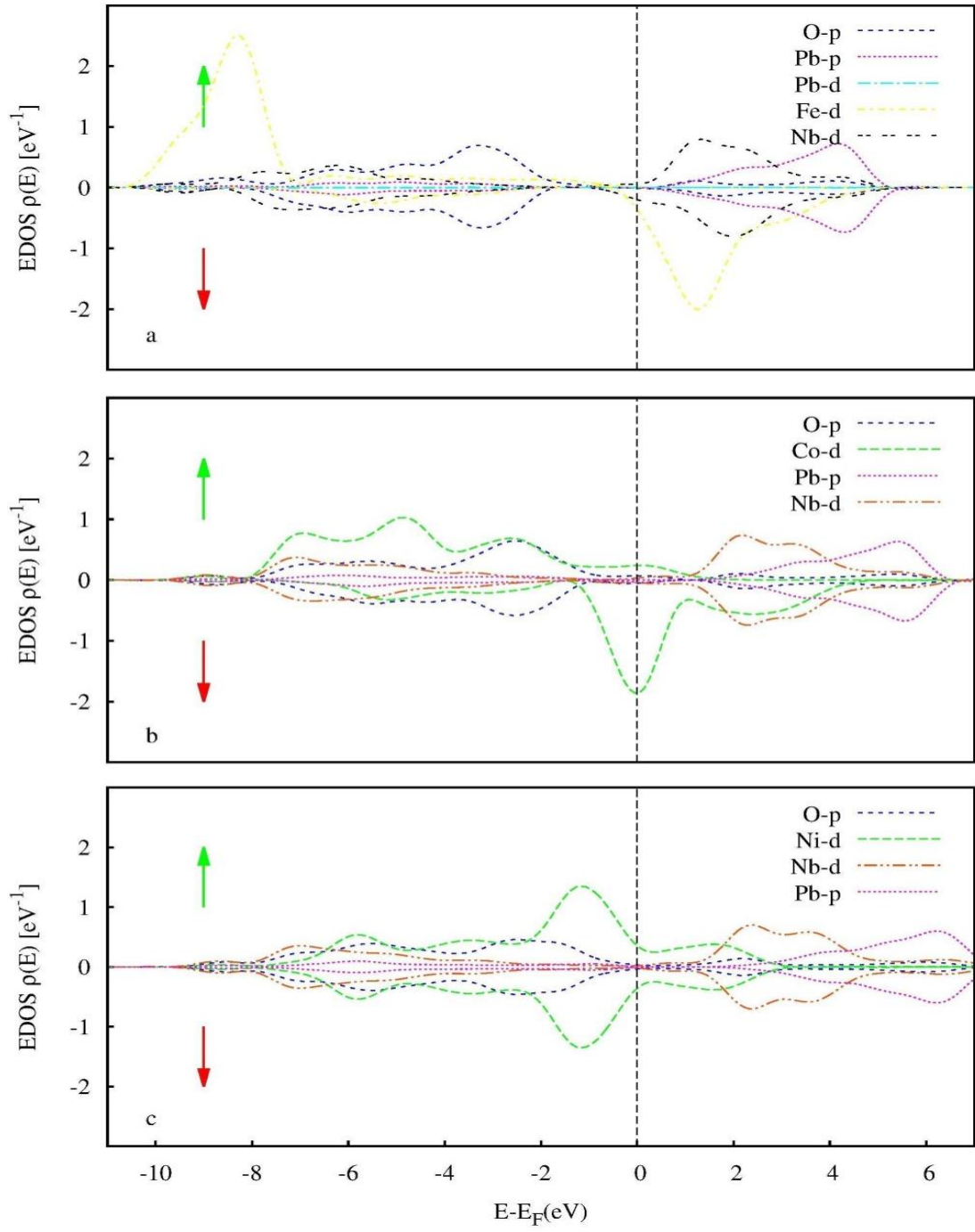


**Şekil 7.21.** Ferromanyetik fazda (a)  $\text{PbFeNbO}_3$  (b)  $\text{PbCoNbO}_3$  (c)  $\text{PbNiNbO}_3$  bileşiklerinin LSDA yöntemi ile hesaplanan elektronik bant yapıları ve toplam durum yoğunlukları



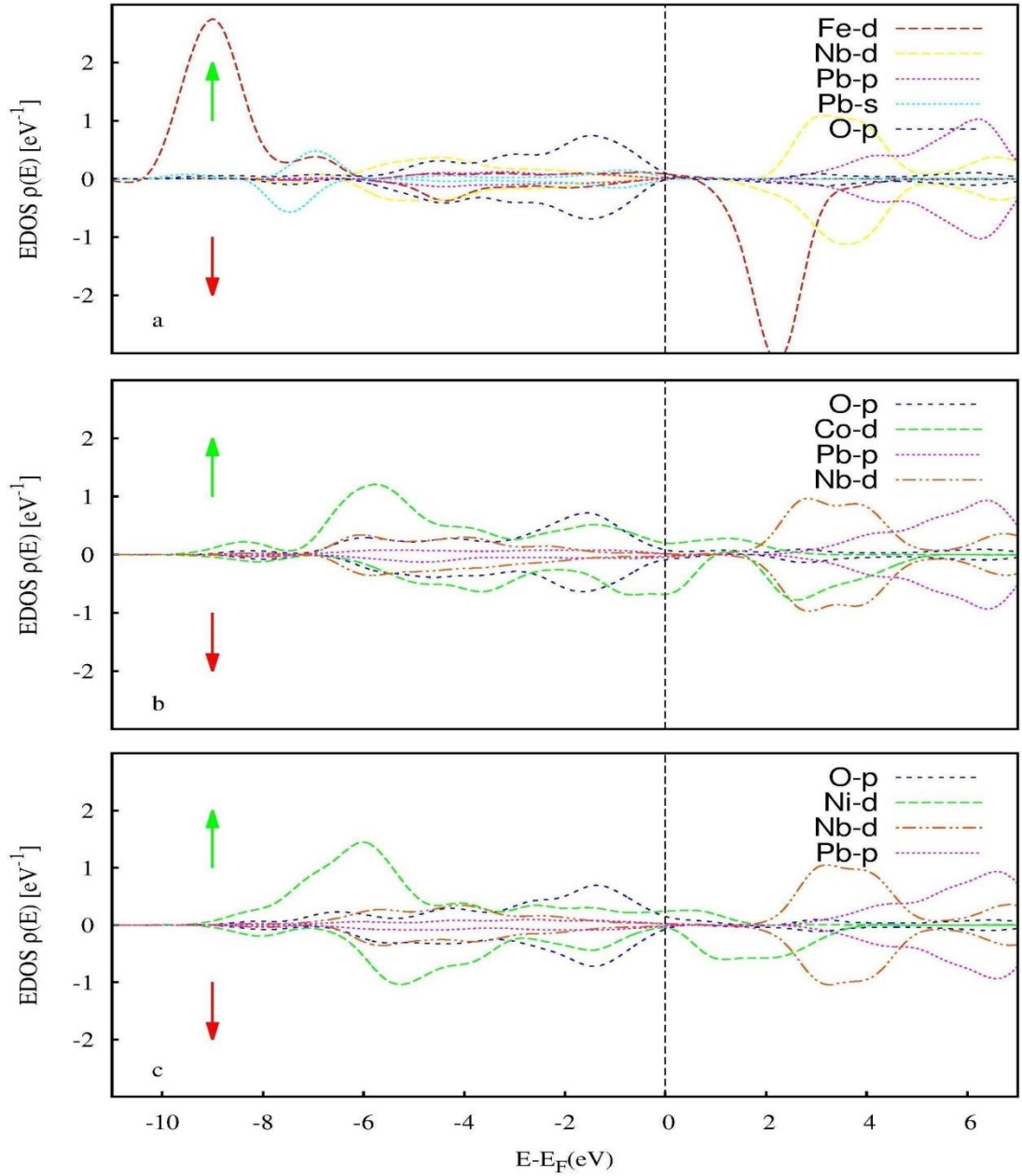


**Şekil 7.22.** Ferromanyetik fazda (a)  $\text{PbFeNbO}_3$  (b)  $\text{PbCoNbO}_3$  (c)  $\text{PbNiNbO}_3$  bileşiklerinin LSDA+U yöntemi ile hesaplanan elektronik bant yapıları ve toplam durum yoğunlukları



**Şekil 7.23.** Ferromanyetik fazda (a)  $\text{PbFeNbO}_3$  (b)  $\text{PbCoNbO}_3$  (c)  $\text{PbNiNbO}_3$  bileşiklerinin LSDA yöntemi ile hesaplanan parçalı durum yoğunlukları.

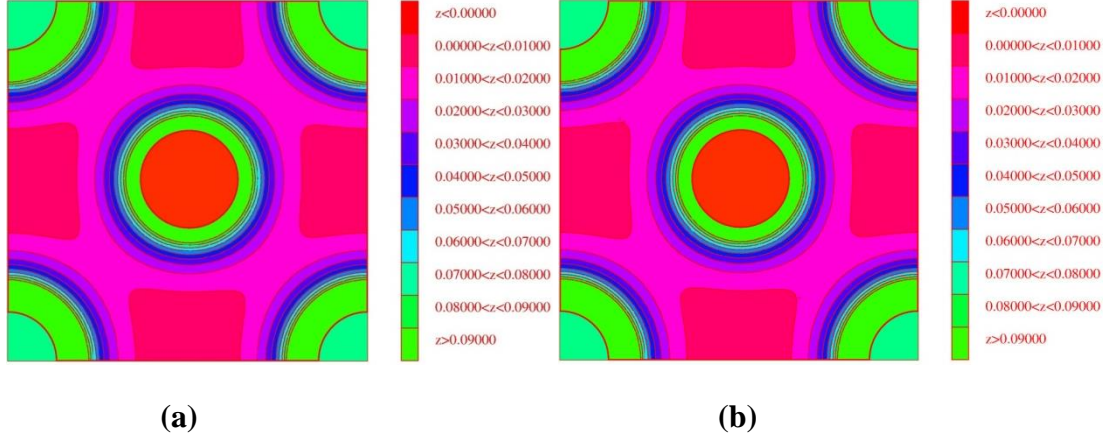




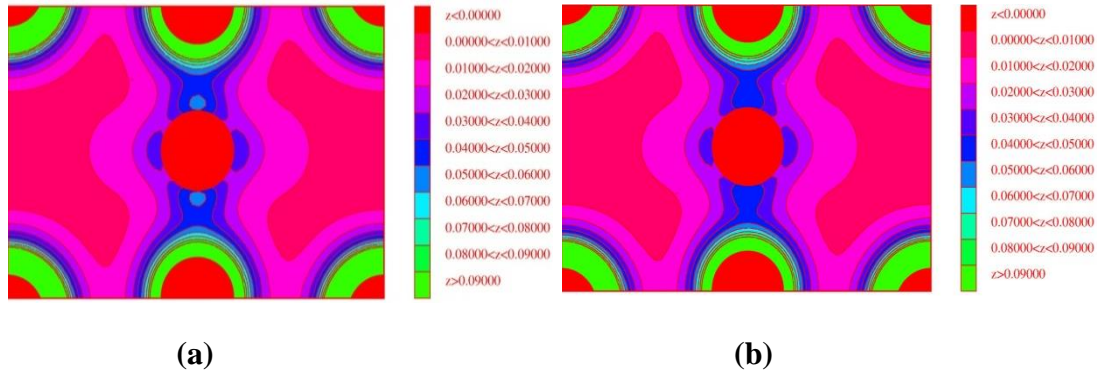
**Şekil 7.24.** Ferromanyetik fazda (a)  $\text{PbFeNbO}_3$  (b)  $\text{PbCoNbO}_3$  (c)  $\text{PbNiNbO}_3$  bileşiklerinin LSDA+U yöntemi ile hesaplanan parçalı durum yoğunlukları

Şekil 7.25, Şekil 7.26, Şekil 7.27, Şekil 7.28, Şekil 7.29 ve Şekil 7.30'da  $\text{PbMNbO}_3$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}$  ve  $\text{Ni}$ ) bileşiklerinin (100) ve (110) düzlemlerinde hesaplanan yüzey yük yoğunlukları gösterilmektedir. Daha çok bilginin olduğu özellikle (110) düzlemleri için hesaplanan yük yoğunluklarına bakıldığında ortada bulunan geçiş metal atomları ile kenarlarda bulunan oksijen atomlarının güçlü bir etkileşim içinde

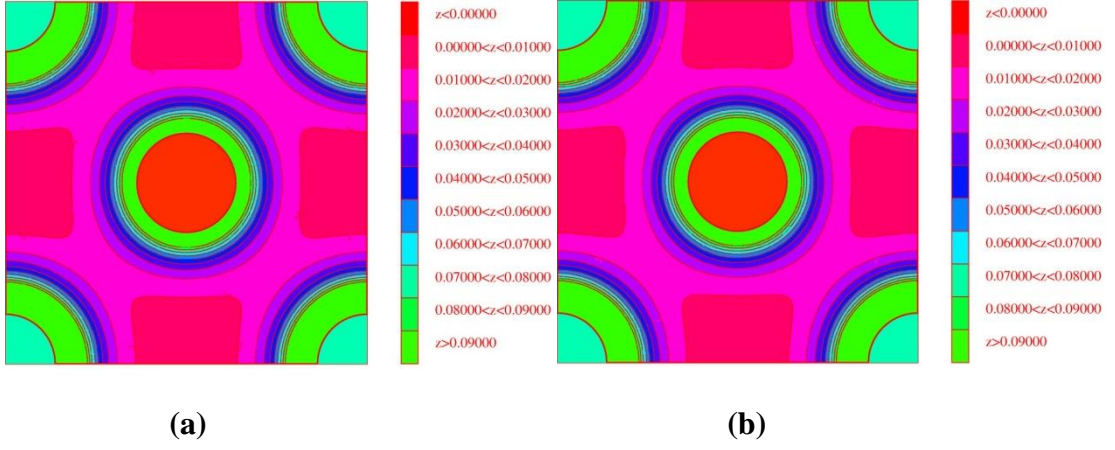
oldukları ve köşelerdeki Pb atomlarının ise oksijen ve geçiş metal elementleri ile güçlü bir etkileşimde olmadığı ve elektronik bant sonuçlarını verdiğimiz bölümde de anlattığımız gibi malzemelerin iletkenlik özellikleri üzerine çok fazla bir etkisinin olmadığı görülmektedir.



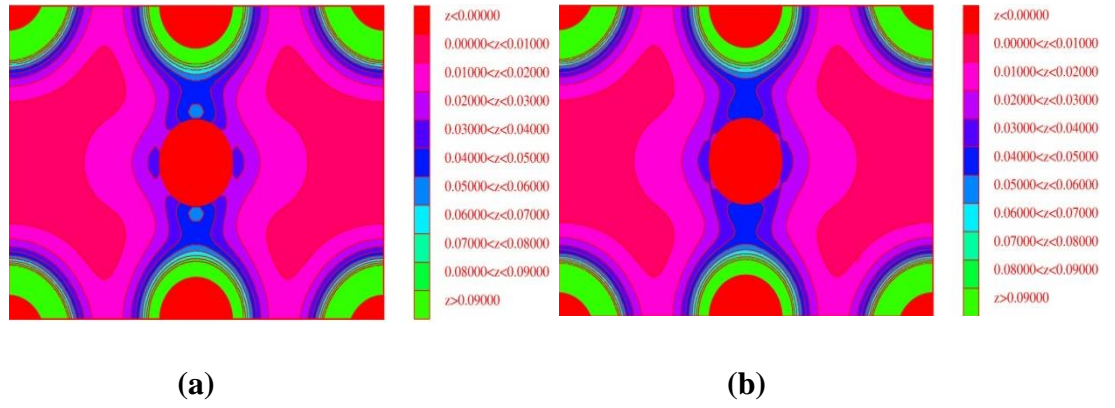
**Şekil 7.25.** PbFeNbO<sub>3</sub> bileşiğinin (100) düzleminde hesaplanan (a) yukarı-spin ve (b) aşağı-spin durumlarındaki yüzey yük yoğunluğu



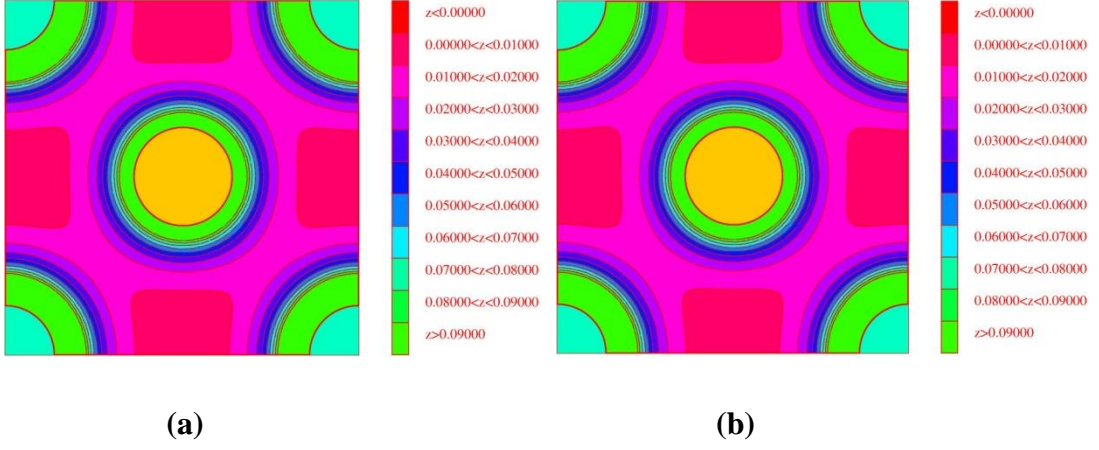
**Şekil 7.26.** PbFeNbO<sub>3</sub> bileşiğinin (110) düzleminde hesaplanan (a) yukarı-spin ve (b) aşağı-spin durumlarındaki yüzey yük yoğunluğu



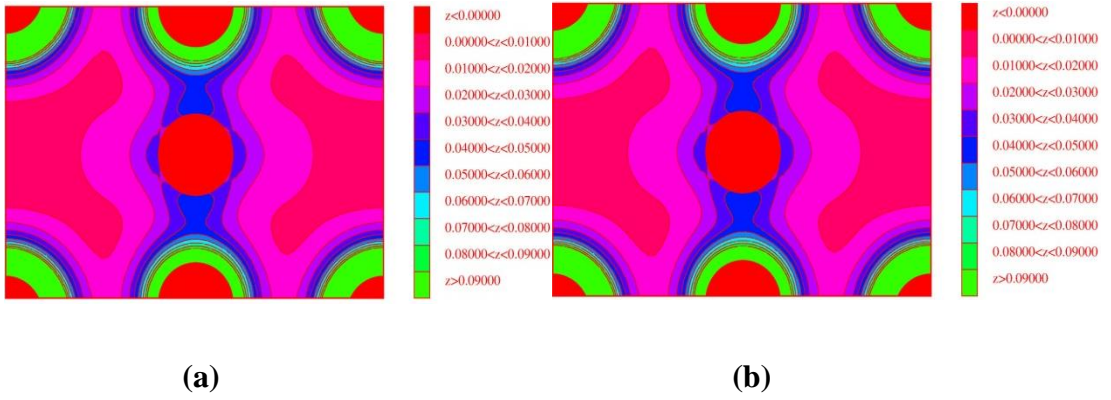
**Şekil 7.27.**  $\text{PbCoNbO}_3$  bileşiğinin (100) düzleminde hesaplanan (a) yukarı-spin ve (b) aşağı-spin durumlarındaki yüzey yük yoğunluğu



**Şekil 7.28.**  $\text{PbCoNbO}_3$  bileşiğinin (110) düzleminde hesaplanan (a) yukarı-spin ve (b) aşağı-spin durumlarındaki yüzey yük yoğunluğu



**Şekil 7.29.** PbNiNbO<sub>3</sub> bileşiğinin (100) düzleminde hesaplanan (a) yukarı-spin ve (b) aşağı-spin durumlarındaki yüzey yük yoğunluğu



**Şekil 7.30.** PbNiNbO<sub>3</sub> bileşiğinin (110) düzleminde hesaplanan (a) yukarı-spin ve (b) aşağı-spin durumlarındaki yüzey yük yoğunluğu.

### 7.3. LaMO<sub>3</sub> (M=Ga, In ve Tl) Bileşiklerinin GGA Yöntemi İle Yapısal, Mekanik ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi

LaMO<sub>3</sub> (M = Ga, In ve Tl) bileşikleri için öncelikle Goldschmidt tolerans faktörleri hesaplanmış ve sırasıyla 0.85, 0.78 ve 0.75 şeklinde bulunmuştur. Hesaplanan bu değerler ışığında yapıların büyük olasılıkla ortorombik fazda kararlı olacakları kanaatine varılmıştır.

Gerçekleştirilen hesaplamaların temeli olan yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) Kohn-Sham denklemlerinin [95] bilgisayarlar vasıtasıyla nümerik ve yinelemeli (iteratif) [122] olarak çözülmesine dayanmaktadır. Çözüm, düzlem dalga baz setleri [124] ve psuedopotansiyel yaklaşımı [122] altında *ab-initio* (ilk ilkeler) toplam enerji hesaplamaları yapan VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) paket programı kullanılarak yapılmıştır. LaMO<sub>3</sub> (M = Ga, In ve Tl) kompozit yapılarında adı geçen atomların elektronik konfigürasyonları ise,

**La:** 6s<sup>1</sup>5d<sup>1</sup>4f<sup>1</sup> **O:** 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>, **Ga:** 4s<sup>2</sup>4p<sup>1</sup>, **In:** 5s<sup>2</sup>5p<sup>1</sup>, **Tl:** 6s<sup>2</sup>6p<sup>1</sup>

şeklindedir.

Yapılar değişik fazlarda optimize edildikten sonra bu fazlardaki enerji-hacim eğrileri Eşitlik 5.52 ile verilen ikinci derece Birch-Murnaghan [163] hal denklemine fit edilerek bileşiklerin denge durumundaki kristal yapıları belirlenip örgü parametreleri, bulk modülleri, bulk modülünün basınca göre birinci türevleri, faz geçiş basınçları, kohesif ve formasyon enerjileri gibi yapısal özellikleri hesaplanmıştır. Yapıların kararlı oldukları fazlar tespit edilip yapısal özellikleri hesaplandıktan sonra, bulunan örgü parametreleri kullanılarak öncelikle mekanik özellikleri hesaplanmış daha sonra da yüksek simetri yönlerine karşılık gelen elektronik bant yapıları ve durum yoğunlukları incelenip iletken, yarı iletken veya yalıtkan olup olmadıklarına karar verilmiştir.

Yapıları optimize ederken Brillouin bölgesindeki integraller, zone merkezi olan  $\Gamma$ -noktasında otomatik olarak üretilen Monkhorst-Pack [174] tipi kübik ve tetragonal faz için 10x10x10, rombohedral faz için 10x10x8 ve ortorombik faz için 8x6x8 k-noktası ile alınmıştır. Elektron-elektron etkileşiminde değiş tokuş ve korelasyon terimi için, GGA yaklaşımı çerçevesinde Perdew, Burke and Ernzerhof tipi [120] fonksiyon kullanılmıştır. Dalga fonksiyonları bir düzlem dalga baz seti içinde genişletilmiş ve kesme enerjisi ( $E_{\text{cutoff}}$ ) 700 eV olarak alınmıştır. 700 eV olan kesme enerjisi değerine, öz-uyumlu çözümler içinde farklı kesme enerjilerinde sistemlerin toplam enerji hesabı yapılarak ve yakınsama değeri görülerek karar verilmiştir. Bu kompozit yapılar Gaussian yüzeyine kadar Smearing Tekniği uygulanarak

incelenmiş ve bu incelemeler sonucunda yapılarda yasak enerji aralıkları olduğu görülmüştür. Daha sonra  $\text{LaMO}_3$  ( $M = \text{Ga}, \text{In}$  ve  $\text{Tl}$ ) yapılarının herbiri için kararlı oldukları ortorombik ( $Pbnm$ ) fazda yasak enerji aralıkları ( $E_g$ ) bulunmuştur.

### 7.3.1. Yapısal Özellikler

$\text{LaMO}_3$  ( $M = \text{Ga}, \text{In}$  ve  $\text{Tl}$ ) bileşikleri için GGA yöntemi ile dört ayrı fazda optimizasyon işlemi yapıldıktan sonra enerji-hacim grafikleri çizilerek kararlı oldukları faz belirlenmiş daha sonra da entalpi-basınç grafikleri çizdirilerek faz geçiş basınçları hesaplanmıştır. GGA metodu ile taban durum enerjilerini ve yapısal parametreleri hesaplayabilmek için Eşitlik 5.52 ile verilen ikinci derece Birch-Murnaghan hal denklemi kullanılmıştır [163]. Bu işlemler sonucunda elde edilen örgü sabitleri Çizelge 7.6, Çizelge 7.7, Çizelge 7.8 ve Çizelge 7.9'da gösterilmektedir. Yaptığımız hesaplamalar sonucunda kübik ( $Pm-3m$ ) fazda  $\text{LaMO}_3$  ( $M=\text{Ga}$  ve  $\text{In}$ ) bileşikleri için örgü sabitleri, deneysel sonuçlardan sırasıyla %1.3 ve %2.5 farklılıklarla bulunmuştur. Ortorombik ( $Pbnm$ ) fazda ise  $\text{LaGaO}_3$  bileşiğinin a, b ve c örgü parametreleri deneysel sonuçlardan sırasıyla %1.6, %1.5 ve %1.3 farklılıklarla,  $\text{LaInO}_3$  bileşiğinin a, b ve c örgü parametreleri ise deneysel sonuçlardan sırasıyla %1.1, %2 ve %2.1 farklılıklarla bulunmuştur. Bu bileşiklerin tetragonal ( $P4mm$ ) ve rombohedral ( $R3$ ) fazları için literatürde deneysel veya teorik olarak daha önceden hesaplanmış örgü sabiti değerlerine rastlanamadığı için bu fazlar için karşılaştırma yapılamamıştır. Benzer şekilde  $\text{LaTlO}_3$  bileşiğinin de literatürde deneysel veya teorik olarak herhangi bir fazı için daha önceden hesaplanmış örgü sabiti değerlerine rastlanamadığı için bu bileşik için de karşılaştırma yapılamamıştır.

**Çizelge 7.6.** Kübik fazda  $\text{LaMO}_3$  (M=Ga, In ve Tl) bileşikleri için hesaplanan örgü sabitleri

Malzeme	Kaynak	a (Å)
LaGaO <sub>3</sub>	Bu çalışma	3.924
	Deneysel [178,179]	3.874
	Teorik [180]	3.866
	Teorik [178,179]	3.915
LaInO <sub>3</sub>	Bu çalışma	4.214
	Deneysel [178,179]	4.110
	Teorik [178]	4.105
LaTlO <sub>3</sub>	Bu çalışma	4.402

**Çizelge 7.7.** Tetragonal fazda  $\text{LaMO}_3$  (M=Ga, In ve Tl) bileşikleri için hesaplanan örgü sabitleri

Malzeme	Kaynak	a (Å)	c (Å)
LaGaO <sub>3</sub>	Bu çalışma	3.924	3.930
LaInO <sub>3</sub>	Bu çalışma	3.935	5.333
LaTlO <sub>3</sub>	Bu çalışma	3.994	5.662



**Çizelge 7.8.** Rombohedral fazda  $\text{LaMO}_3$  (M=Ga ve In) bileşikleri için hesaplanan örgü sabitleri

Malzeme	Kaynak	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$\text{LaGaO}_3$	Bu çalışma	4.584	4.930	6.035
$\text{LaInO}_3$	Bu çalışma	4.803	5.133	6.199

**Çizelge 7.9.** Ortorombik fazda  $\text{LaMO}_3$  (M=Ga, In ve Tl) bileşikleri için hesaplanan örgü sabitleri

Malzeme	Kaynak	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$\text{LaGaO}_3$	Bu çalışma	5.563	7.884	5.597
	Deneysel [181]	5.473	7.767	5.526
	Teorik[181]	5.465	7.737	5.561
	Teorik[182]	5.507	7.806	5.529
$\text{LaInO}_3$	Bu çalışma	5.787	8.372	6.039
	Deneysel [181]	5.723	8.207	5.914
	Teorik[181]	5.700	8.182	5.939
	Teorik[182]	5.804	8.227	5.828
$\text{LaTlO}_3$	Bu çalışma	5.902	8.689	6.259

Çizelge 7.10, Çizelge 7.11, Çizelge 7.12 ve Çizelge 7.13'de ise bileşiklerimizin ikinci derece Birch-Murnaghan hal denklemi yardımıyla hesaplanan Bulk modülleri ve basınca karşı birinci türevleri gösterilmektedir.



**Çizelge 7.10.** Kübik fazda  $\text{LaMO}_3$  (M=Ga, In ve Tl) bileşikleri için hesaplanan B ve B' değerleri

Malzeme	Kaynak	B (GPa)	B'
$\text{LaGaO}_3$	Bu çalışma Teorik [183]	189.57 194.40	4.072 -
$\text{LaInO}_3$	Bu çalışma Teorik [183]	154.14 158.00	3.888 -
$\text{LaTlO}_3$	Bu çalışma	133.22	3.907

**Çizelge 7.11.** Tetragonal fazda  $\text{LaMO}_3$  (M=Ga, In ve Tl) bileşikleri için hesaplanan B ve B' değerleri

Malzeme	Kaynak	B (GPa)	B'
$\text{LaGaO}_3$	Bu çalışma	87.43	4.076
$\text{LaInO}_3$	Bu çalışma	79.39	3.916
$\text{LaTlO}_3$	Bu çalışma	61.53	3.979

**Çizelge 7.12.** Rombohedral fazda  $\text{LaMO}_3$  (M=Ga ve In) bileşikleri için hesaplanan B ve B' değerleri

Malzeme	Kaynak	B (GPa)	B'
$\text{LaGaO}_3$	Bu çalışma	155.87	2.134
$\text{LaInO}_3$	Bu çalışma	138.58	3.301

**Çizelge 7.13.** Ortorombik fazda  $\text{LaMO}_3$  (M=Ga, In ve Tl) bileşikleri için hesaplanan B ve B' değerleri

Malzeme	Kaynak	B (GPa)	B'
$\text{LaGaO}_3$	Bu çalışma	112.72	4.067
$\text{LaInO}_3$	Bu çalışma	93.37	5.71
$\text{LaTlO}_3$	Bu çalışma	71.92	4.073

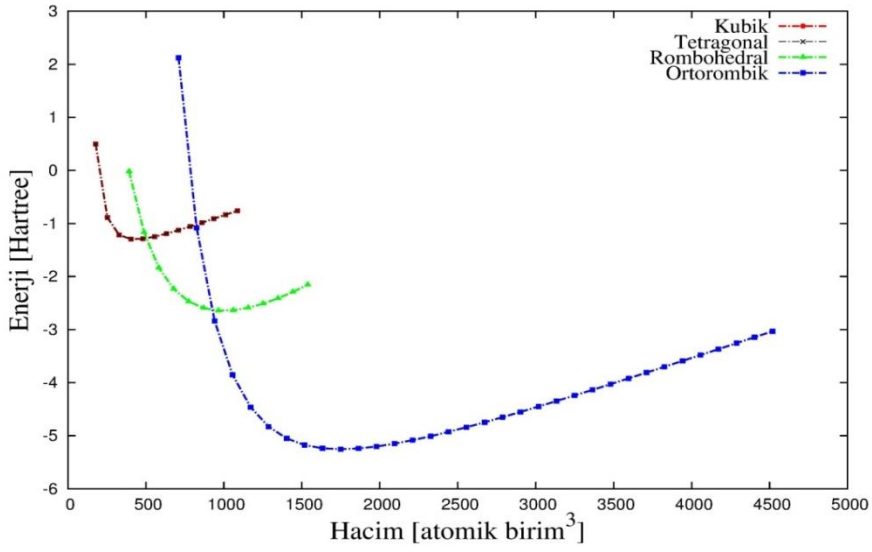
Çizelge 7.14'de ise söz konusu bileşiklerin hesaplanan kohesif ve oluşum (formation) enerjileri gösterilmektedir. Bu değerlerden, hem kohesif enerjiler arasında  $E_{\text{koh-ortorombik}} < E_{\text{koh-rombohedral}} < E_{\text{koh-tetragonal}} < E_{\text{koh-kubik}}$  hem de oluşum (formation) enerjileri arasında  $E_{\text{for-ortorombik}} < E_{\text{for-rombohedral}} < E_{\text{for-tetragonal}} < E_{\text{for-kubik}}$  ilişkisi olduğu görülmekte ve bu nedenle en kararlı fazın ortorombik (*Pbnm*) faz olduğu anlaşılmaktadır.

**Çizelge 7.14.**  $\text{LaMO}_3$  (M=Ga, In ve Tl) bileşikleri için hesaplanan kohesif ve oluşum enerjileri

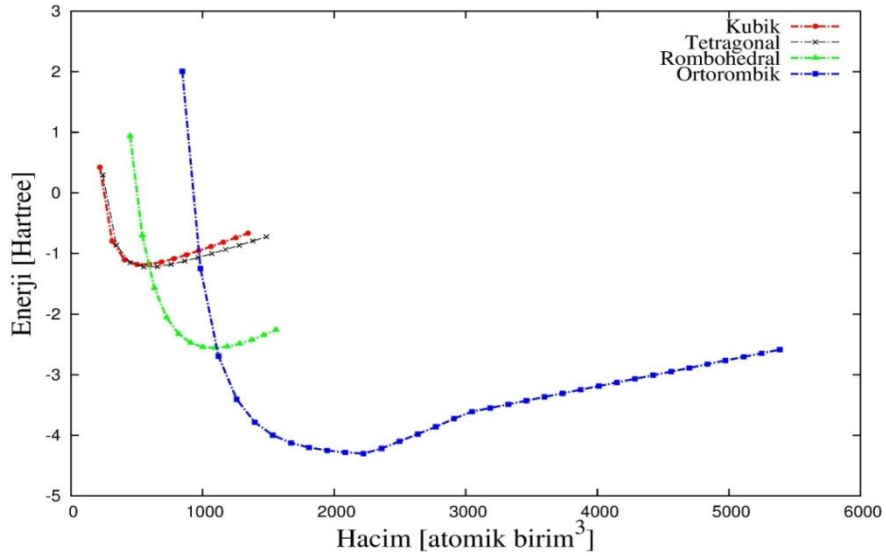
Malzeme	Kristal Yapı	$E_{\text{koh}}$ (eV)	$E_{\text{for}}$ (eV)
$\text{LaGaO}_3$	Kübik ( $Pm-3m$ )	-35.9107	-13.820
	Tetragonal ( $P4mm$ )	-35.9109	-13.820
	Rombohedral ( $R3$ )	-71.0912	-26.590
	Ortorombik ( $Pbnm$ )	-146.0149	-56.692
$\text{LaInO}_3$	Kübik ( $Pm-3m$ )	-32.8989	-11.165
	Tetragonal ( $P4mm$ )	-33.9043	-12.171
	Rombohedral ( $R3$ )	-69.0002	-25.213
	Ortorombik ( $Pbnm$ )	-139.7036	-51.810
$\text{LaTlO}_3$	Kübik ( $Pm-3m$ )	-28.1483	-7.313
	Tetragonal ( $P4mm$ )	-30.4459	-9.611
	Ortorombik ( $Pbnm$ )	-127.4263	-41.312

Şekil 7.31, Şekil 7.32 ve Şekil 7.33'de  $\text{LaMO}_3$  (M=Ga, In ve Tl) bileşiklerinin ikinci derece Birch-Murnaghan hal denkleminde göre fit edilerek çizilen enerji-hacim

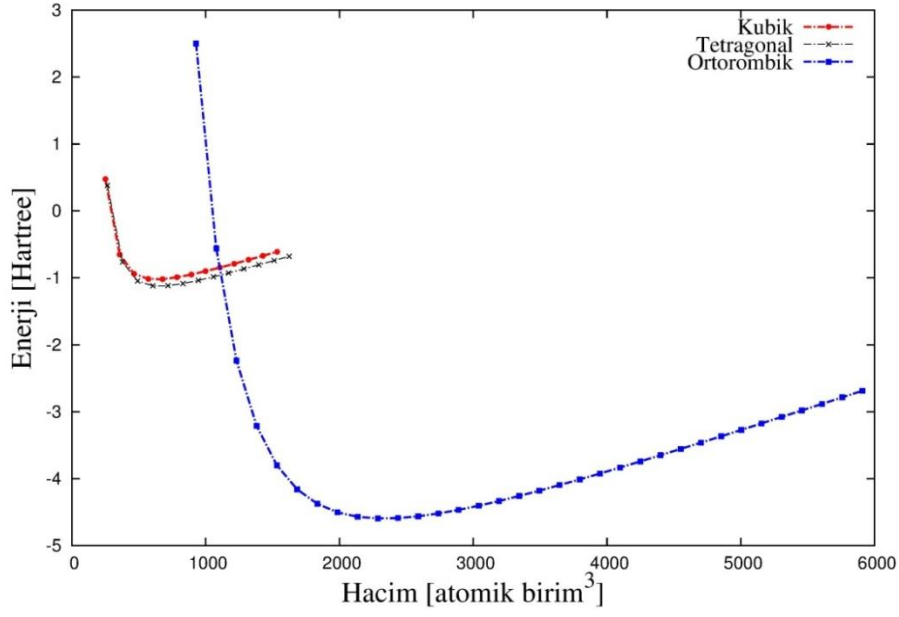
grafikleri verilmiştir.  $\text{LaGaO}_3$  bileşiğinin özellikle  $E_{\text{koh}}$  ve  $E_{\text{for}}$  enerji değerlerine bakıldığında enerjilerin bu fazlarda birbirlerine çok yakın değerler olduğu görülmekte ve bu yüzden de Şekil 7.31'deki grafikten de görüldüğü gibi kübik ve tetragonal fazlardaki enerji-hacim grafikleri sanki aynıymış gibi üst üste çıkmaktadır. Bu nedenle Şekil 7.34'deki grafik  $\text{LaGaO}_3$  bileşiğinin sadece kübik ve tetragonal fazları arasındaki farkı biraz daha belirginleştirmek için çizilen bir grafikdir.



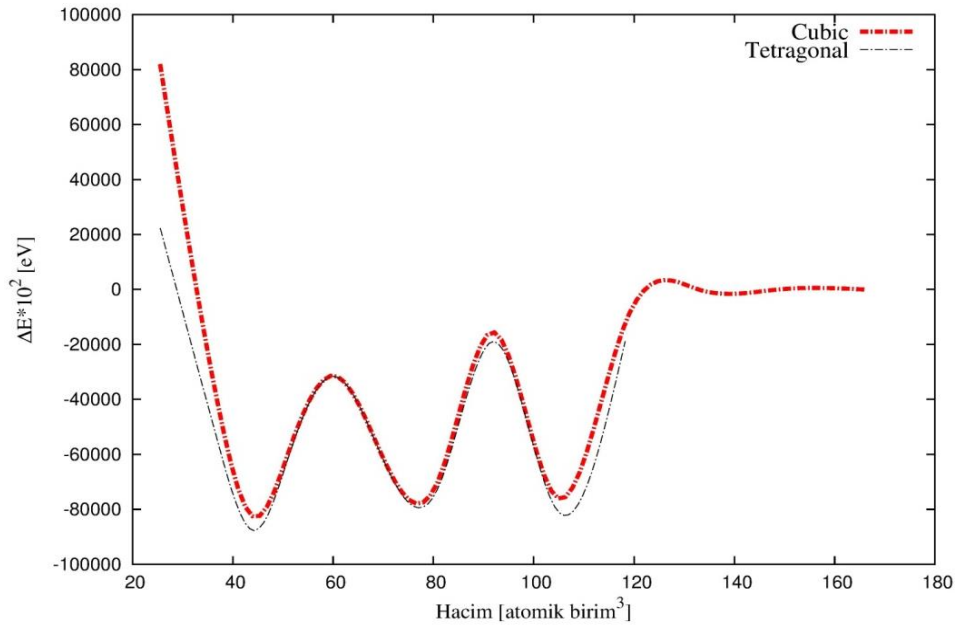
Şekil 7.31.  $\text{LaGaO}_3$  bileşiğinin GGA yöntemi ile hesaplanan fit grafiği



Şekil 7.32.  $\text{LaInO}_3$  bileşiğinin GGA yöntemi ile hesaplanan fit grafiği



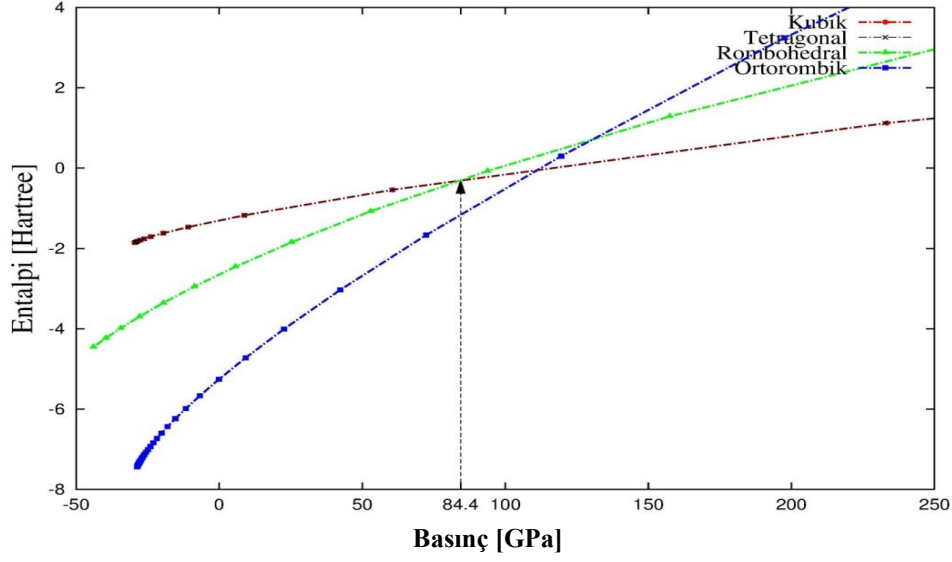
**Şekil 7.33.** LaTiO<sub>3</sub> bileşiğinin GGA yöntemi ile hesaplanan fit grafiği



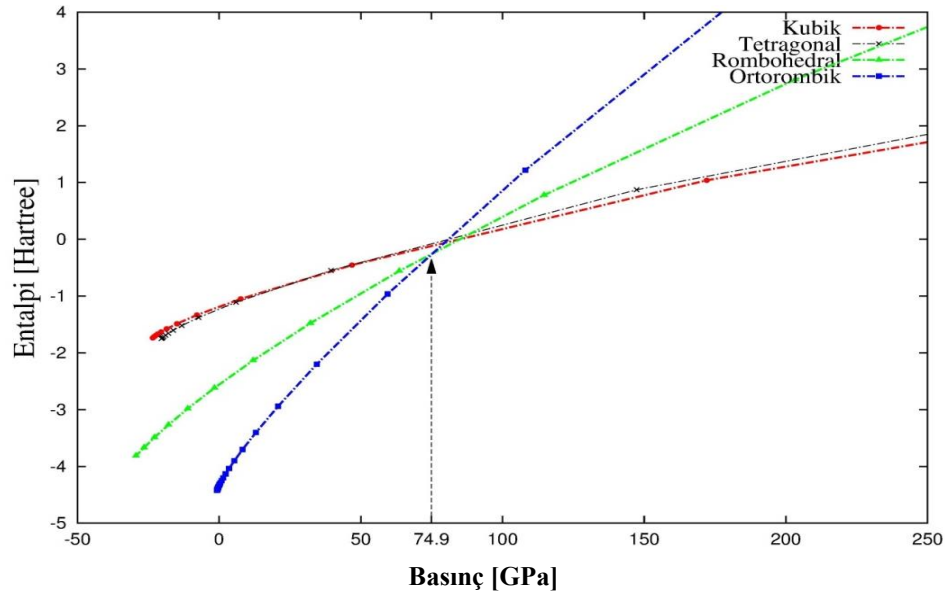
**Şekil 7.34.** LaGaO<sub>3</sub> bileşiğinin kübik ve tetragonal fazları arasındaki fark grafiği

Şekil 7.35, Şekil 7.36 ve Şekil 7.37’de verilmiş olan LaMO<sub>3</sub> (M = Ga, In ve Tl) bileşiklerinin ikinci derece Birch-Murnaghan hal denkleminde göre fit edilerek çizilen entalpi-basınç grafikleri yardımıyla LaGaO<sub>3</sub> bileşiğinin tetragonal fazdan

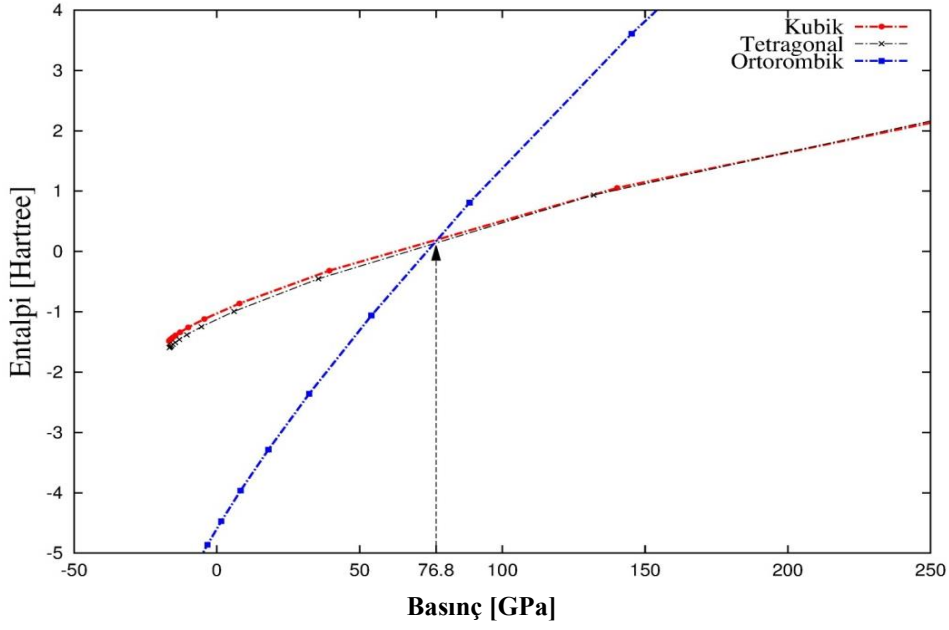
rombohedral faza geçiş basıncı yaklaşık 84.4 GPa, LaInO<sub>3</sub> bileşiğinin rombohedral fazdan ortorombik faza geçiş basıncı yaklaşık 74.9 GPa ve LaTlO<sub>3</sub> bileşiğinin tetragonal fazdan ortorombik faza geçiş basıncı ise yaklaşık 76.8 GPa olarak bulunmuştur. Burada kübik ve tetragonal fazlar neredeyse aynı çıktıkları için rombohedral veya ortorombik faza geçişler dikkate alınmıştır.



Şekil 7.35. LaGaO<sub>3</sub> bileşiği için entalpi-basınç grafiği



Şekil 7.36. LaInO<sub>3</sub> bileşiği için entalpi-basınç grafiği



**Şekil 7.37.** LaTiO<sub>3</sub> bileşiği için entalpi-basınç grafiği

### 7.3.2. Mekanik Özellikler

LaMO<sub>3</sub> (M = Ga, In ve Tl) bileşiklerinin enerji-hacim eğrilerine bakılarak ortorombik (*Pbnm*) fazda kararlı olduklarına kanaat getirdikten sonra sadece bu faz için elastik sabitler ve bu elastik sabitler yardımı ile hesaplanan yapıların mekanik özellikleri incelenmiştir. Çizelge 7.15’de bu bileşiklerin ortorombik (*Pbnm*) faz için hesaplanan elastik sabitleri, Çizelge 7.16’da ise bu elastik sabitler yardımı ile hesaplanan diğer mekanik özellikleri verilmiştir.

Hesaplanan elastik sabitlerin Bölüm 5.1’de verilen Born kararlılık şartlarını sağladığı görülmektedir. Bu sonuçlar  $\Gamma$  noktasında akustik modların fonon frekanslarının pozitif olduğunu vurgular.

**Çizelge 7.15.** Ortorombik ( $Pbnm$ ) fazda  $LaMO_3$  (M=Ga, In ve Tl) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitleri

	LaGaO <sub>3</sub>	LaInO <sub>3</sub>	LaTlO <sub>3</sub>
C <sub>11</sub> (GPa)	295.98	226.14	177.51
C <sub>12</sub> (GPa)	136.31	104.81	88.78
C <sub>13</sub> (GPa)	117.73	122.80	110.49
C <sub>22</sub> (GPa)	265.25	192.97	121.24
C <sub>23</sub> (GPa)	110.37	111.60	103.50
C <sub>33</sub> (GPa)	241.83	244.15	220.90
C <sub>44</sub> (GPa)	71.53	57.85	39.82
C <sub>55</sub> (GPa)	97.26	68.37	46.16
C <sub>66</sub> (GPa)	89.03	51.23	20.35



**Çizelge 7.16.** Ortorombik ( $Pbnm$ ) fazda  $LaMO_3$  ( $M=Ga, In$  ve  $Tl$ ) bileşikleri için hesaplanan mekanik özellikler

	LaGaO <sub>3</sub>	LaInO <sub>3</sub>	LaTlO <sub>3</sub>
$B_V$ (GPa)	170.21	149.07	125.02
$B_R$ (GPa)	55.21	37.66	18.81
$G_V$ (GPa)	80.81	57.09	35.72
$G_R$ (GPa)	79.28	56.26	31.60
$G$ (GPa)	80.04	56.68	33.66
$A_1$ (100)	0.946	1.029	0.897
$A_2$ (010)	1.358	1.278	1.366
$A_3$ (001)	1.233	0.978	0.671
$E$ (GPa)	194.17	141.43	87.36
$\nu$	0.212	0.247	0.297
$v_1$ (m/s)	4571.59	3699.33	2701.11
$v_t$ (m/s)	2761.06	2142.74	1450.09
$v_m$ (m/s)	3052.43	2378.16	1619.22
$\Theta_D$ (K)	452.2	352.4	239.9

Katıların ne derece anizotropik olduğunu gösteren ve dayanıklılık ve sertliğinin bir ölçüsü olarak gösterilen Zener Anizotropi Çarpanı (A) her üç malzeme için (100) ( $A_1$ ), (010) ( $A_2$ ) ve (001) ( $A_3$ ) düzlemleri için hesaplanmıştır. Her üç malzeme için de zener anizotropi çarpanları 1'den farklı olduğu için malzemelerin anizotropik karakterli oldukları görülmektedir. Ayrıca malzemelerin Bulk modüllerine (B), Kayma modüllerine (G) ve Young modüllerine (E) bakıldıklarında oldukça sert malzemeler oldukları da aşıkardır.

$LaMO_3$  ( M = Ga, In ve Tl) bileşikleri için B/G değerleri sırası ile 1.41, 1.65 ve 2.14 olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere bakılarak Bölüm 5.1'de anlatıldığı üzere  $LaGaO_3$  ve  $LaInO_3$  bileşiklerinin kırılğan,  $LaTlO_3$  bileşiğinin ise diğer ikisine oranla daha esnek olduğu söylenebilir.

Bunun yanında Pugh's oranı olarak bilinen  $k=G/B$  oranı ise çalıştığımız malzemelerimiz için yine sırası ile 0.71, 0.61 ve 0.47 olarak hesaplanmıştır. Malzemelerimizin bu oranlarından da Bölüm 5.1'de anlatıldığı üzere,  $LaGaO_3$  ve  $LaInO_3$  bileşiklerinin sert ve kırılğan,  $LaTlO_3$  bileşiğinin ise diğer ikisine oranla daha yumuşak ve esnek olduğu anlaşılmaktadır.

Vickers sertliği olarak bilinen sertlik hesaplarına göre ise yine sırası ile malzemelerimizin sertlikleri 14.39 GPa, 8.9 GPa ve 3.47 GPa olarak hesaplanmıştır. Malzemelerimizin bu sertlik hesapları Çizelge 7.17'de tablo halinde verilmiştir.

**Çizelge 7.17.** Ortorombik (*Pbnm*) fazda  $\text{LaMO}_3$  (M=Ga, In ve Tl) bileşikleri için bulunan sertlik hesapları

	$\text{LaGaO}_3$	$\text{LaInO}_3$	$\text{LaTlO}_3$
B/G	1.41	1.65	2.14
$k=G/B$	0.71	0.61	0.47
$H_V$ (GPa)	14.39	8.90	3.47

Genellikle, Poisson oranı 0.1 olan malzemeler kovalent, 0.25 olan malzemeler iyonik ve 0.5 olan malzemeler de metalik karakterli olarak bilindiği Bölüm 5.1’de anlatılmıştı. Malzemelerimizin Poisson oranlarına ( $\nu$ ) bakıldığında bu oranların 0.25 civarında oldukları görülmektedir. Buna göre iyonik karaktere en yakın malzememizin  $\text{LaInO}_3$  olduğu ama bunun yanında diğer malzemelerimizde de iyonik karakterin kovalent karaktere oranla çok daha baskın olduğu söylenebilir. Bu iyonik karakterin baskınlığı ileride sunacağımız yük yoğunlukları grafiklerinde de görülecektir.

### 7.3.3. Elektronik Özellikler

Bu bölümde Brillouin bölgesinin yüksek simetri yönleri boyunca ortorombik (*Pbnm*) fazdaki  $\text{LaMO}_3$  (M = Ga, In ve Tl) bileşiklerinin elektronik bant yapıları ile toplam ve parçalı durum yoğunlukları hesaplanmıştır. Hesaplamalar 700 eV’luk kesme enerjisinde ve daha önce hesaplanan örgü sabitleri kullanılarak yapılmıştır.

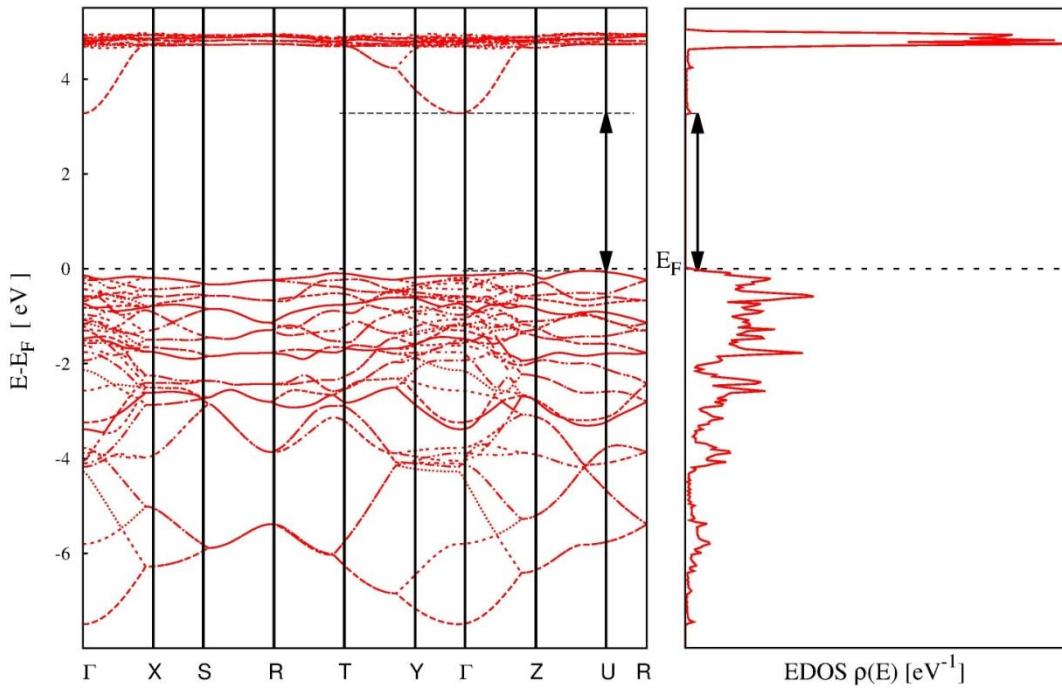
Söz konusu bileşikler için yasak enerji aralıkları ( $E_g$ ) sırası ile yaklaşık olarak 3.321 eV, 2.697 eV ve 1.098 eV olarak bulunmuştur. Yüksek simetri yönleri boyunca çizilen enerji bant grafikleri ve toplam durum yoğunlukları Şekil 7.38, Şekil 7.39 ve Şekil 7.40’da, parçalı durum yoğunlukları ise Şekil 7.41, Şekil 7.42 ve Şekil 7.43’de

verilmiştir. Hesaplanan yasak enerji aralıklarından da anlaşıldığı gibi ortorombik (*Pbnm*) fazda LaGaO<sub>3</sub> ( $E_g = 3.321$  eV) bileşiği ve LaInO<sub>3</sub> ( $E_g = 2.697$  eV) bileşiğinin yalıtıkana biraz daha yakın ve  $\Gamma$ -U yüksek simetri noktaları arasında indirekt band aralığına sahip oldukları, LaTlO<sub>3</sub> ( $E_g = 1.098$  eV) bileşiğinin ise yarıiletkenene daha yakın özellik gösterdiği ve  $\Gamma$ - $\Gamma$  yüksek simetri noktaları arasında direkt band aralığına sahip olduğu görülmüştür. Bu malzemelerde, daha önce üzerinde çalıştığımız kübik (*Pm-3m*) faz ile daha kararlı bir yapı sergilediklerini gördüğümüz ortorombik (*Pbnm*) faz arasında elektronik bant yapıları açısından farklılıklar gözükmemektedir. Daha önce yaptığımız bir çalışmada, kübik (*Pm-3m*) fazda LaMO<sub>3</sub> (M=Ga, In ve Tl) bileşiklerinin yasak enerji aralıklarını sırası ile 3.072 eV, 1.901 eV ve 1.801 eV olarak bulmuştuk. Bu değerlere göre özellikle yasak enerji aralıkları açısından karşılaştırma yapıldığında LaGaO<sub>3</sub> ve LaInO<sub>3</sub> bileşiklerinin yasak enerji aralıklarının kübik fazdakine göre biraz arttığı, LaTlO<sub>3</sub> bileşiğinin yasak enerji aralığının ise biraz azaldığı görülmüştür. Bileşiklerimiz için ortorombik (*Pbnm*) fazda bulunan yasak enerji aralık değerleri Çizelge 7.18'de tablo halinde verilmiştir.

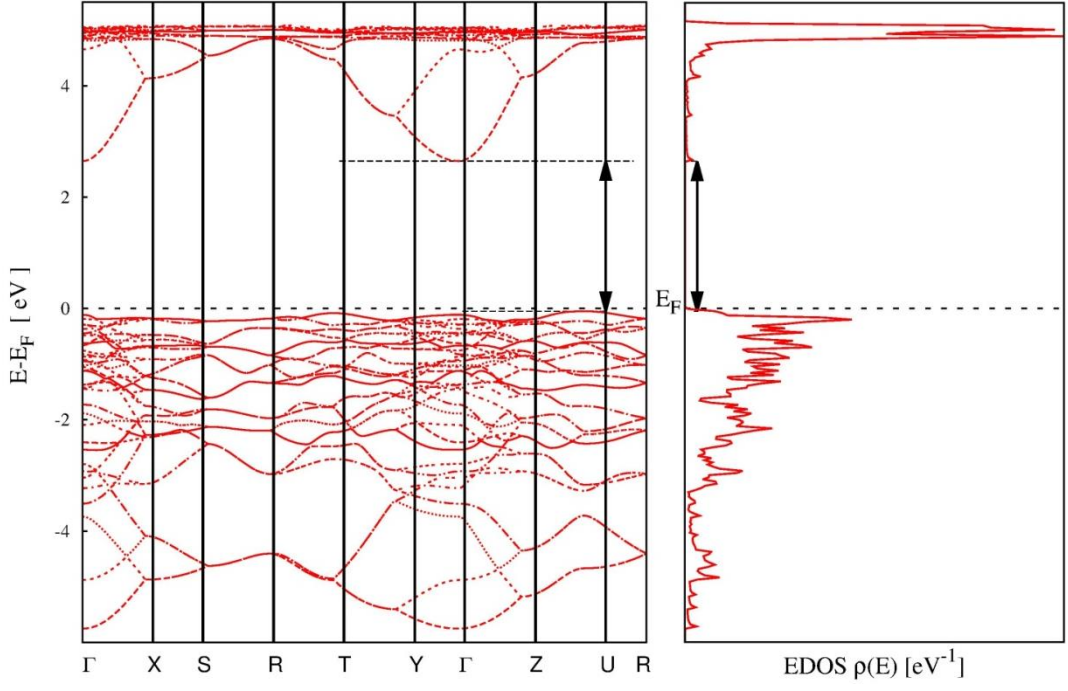
Parçalı durum yoğunluklarına bakıldığında her üç bileşik içinde Fermi enerji seviyesinin hemen altında O-p durumlarının oldukça baskın olduğu görülmektedir. Fermi enerji seviyesinin altındaki valans bandında ve Fermi enerji seviyesinin üstündeki iletkenlik bandında 3A grubu elementlerinden Ga, In ve Tl atomlarının elektronik bant konfigürasyonu üzerinde çok fazla etkilerinin olmadığı görülmektedir. Fermi enerji seviyesinin üstünde 5.5 eV civarında La atomlarının La-f durumlarının baskın olduğu görülmektedir. Ayrıca Fermi enerji seviyesinin hemen altındaki O-p, M-d (M=Ga, In ve Tl) ve La-d durumlarında ve benzer şekilde Fermi enerji seviyesinin üstündeki iletkenlik bandında O-p, La-d ve La-f ile B atomlarının s ve d durumları arasında hibritleşme olduğu bariz bir şekilde görülmektedir.

**Çizelge 7.18.** Ortorombik ( $Pbnm$ ) fazda  $\text{LaMO}_3$  ( $M=\text{Ga, In ve Tl}$ ) bileşikleri için bulunan enerji değerleri

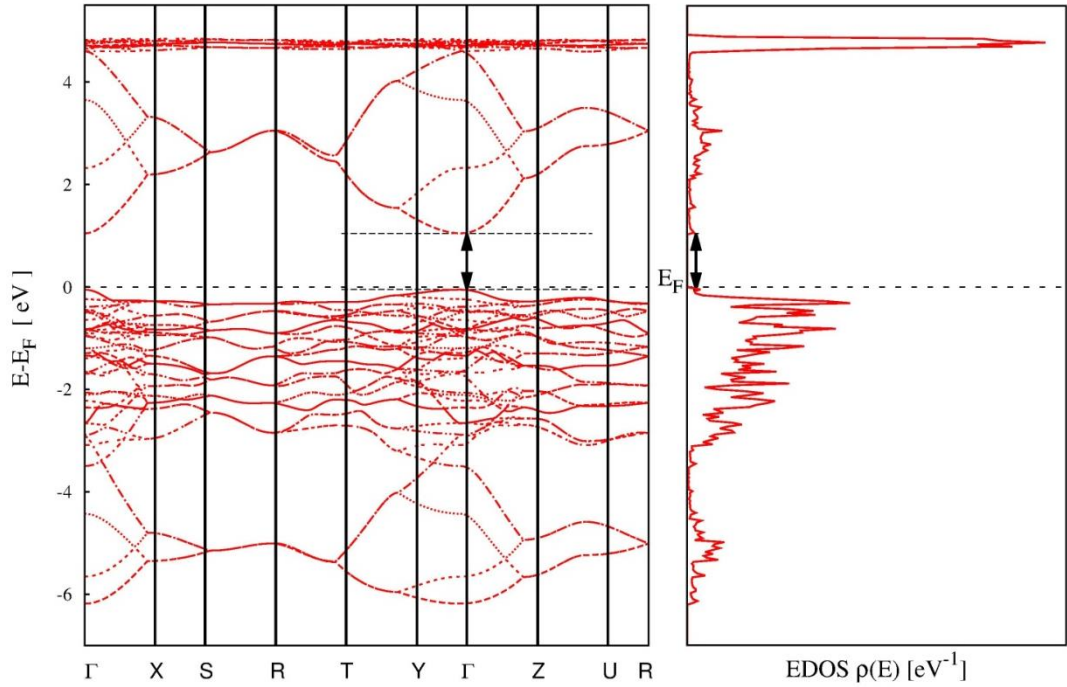
Malzeme	LUMO (eV)	HOMO (eV)	$E_g$ (eV)
$\text{LaGaO}_3$	8.6019	5.2804	3.321
$\text{LaInO}_3$	7.5036	4.8065	2.697
$\text{LaTlO}_3$	5.3025	4.2036	1.098



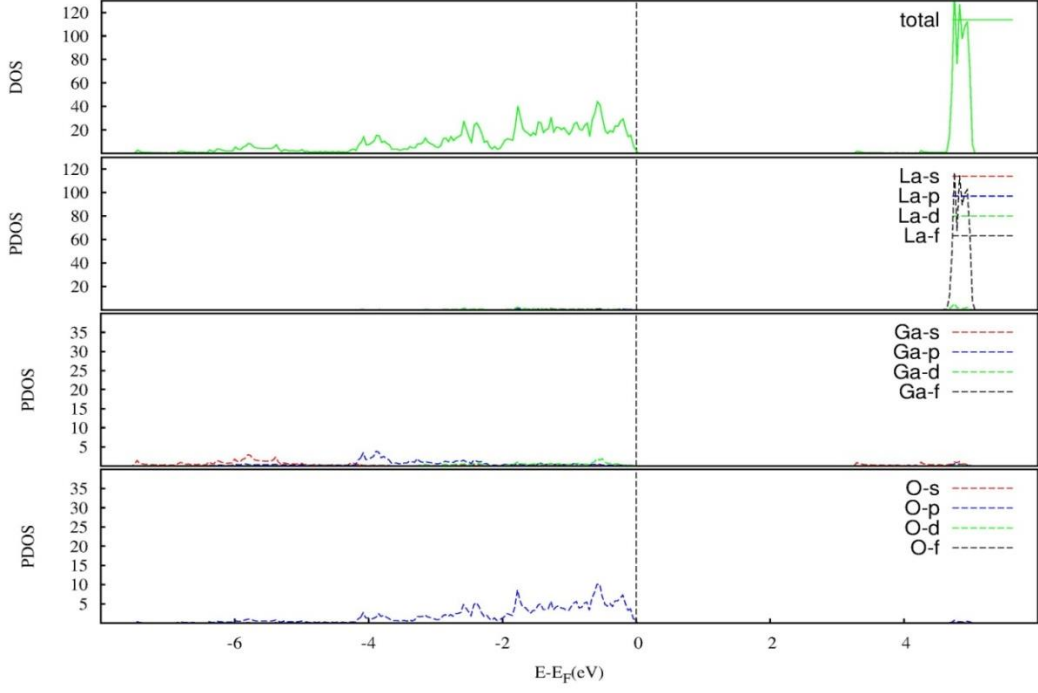
**Şekil 7.38.** Ortorombik ( $Pbnm$ ) fazdaki  $\text{LaGaO}_3$  bileşiğinin için elektronik bant ve toplam durum yoğunluğu grafiği



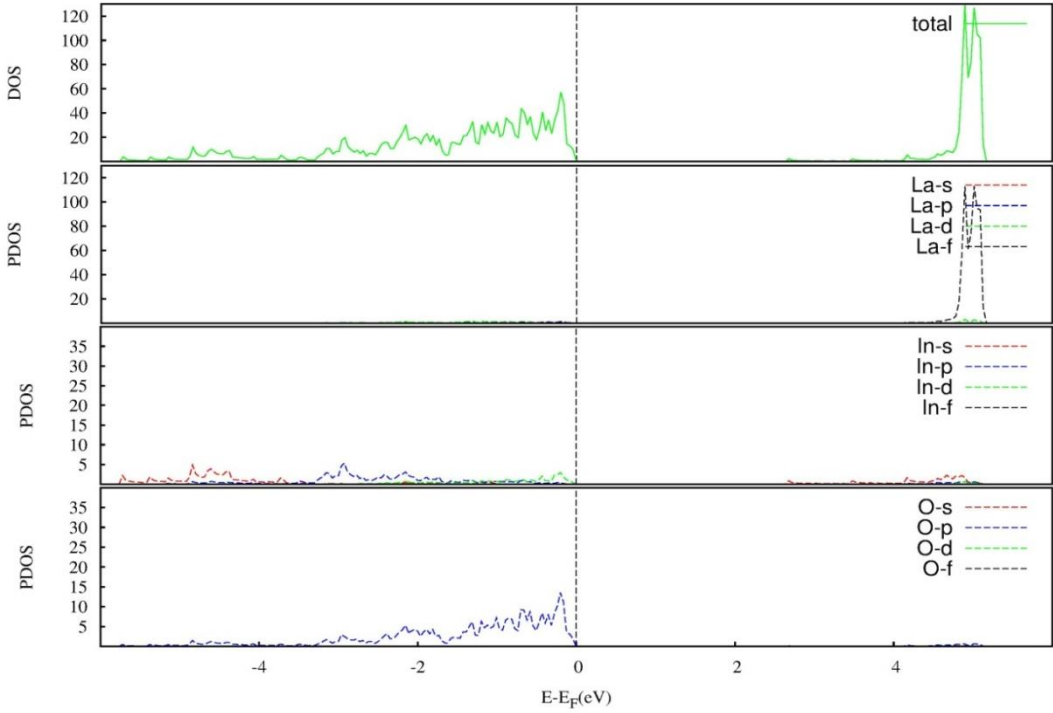
**Şekil 7.39.** Ortorombik (*Pbnm*) fazdaki  $\text{LaInO}_3$  bileşiğinin elektronik bant ve toplam durum yoğunluğu grafiği



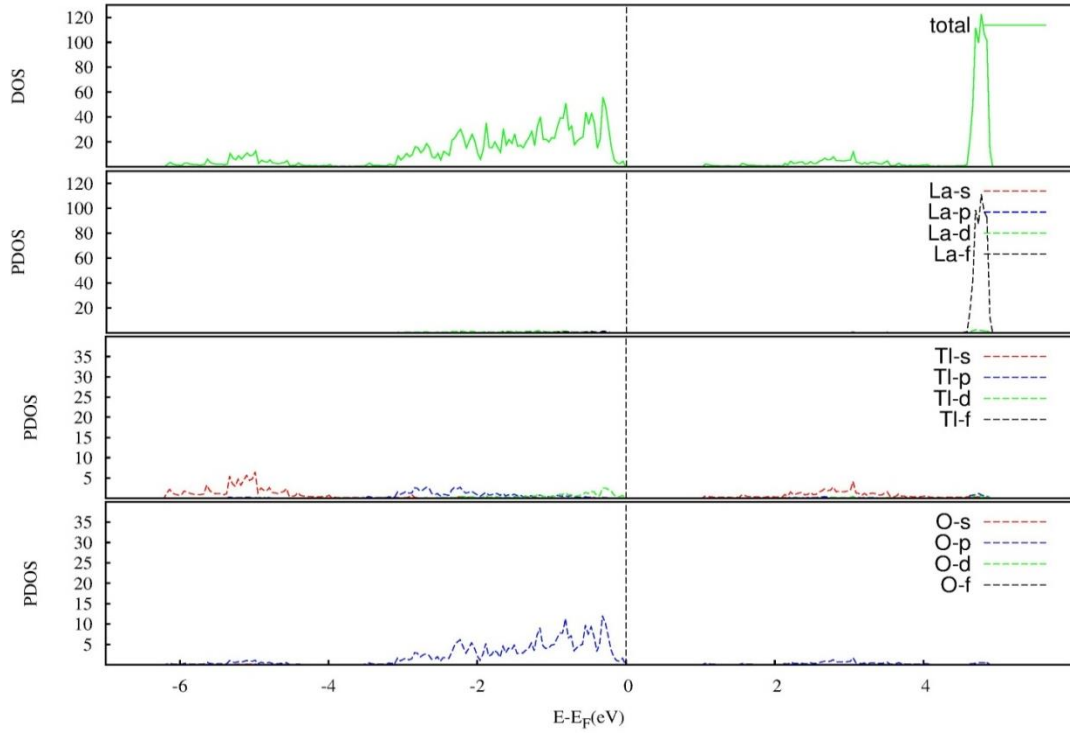
**Şekil 7.40.** Ortorombik (*Pbnm*) fazdaki  $\text{LaTiO}_3$  bileşiğinin elektronik bant ve toplam durum yoğunluğu grafiği



**Şekil 7.41.** Ortorombik ( $Pbnm$ ) fazdaki  $\text{LaGaO}_3$  bileşiği için parçalı durum yoğunluğu grafiği



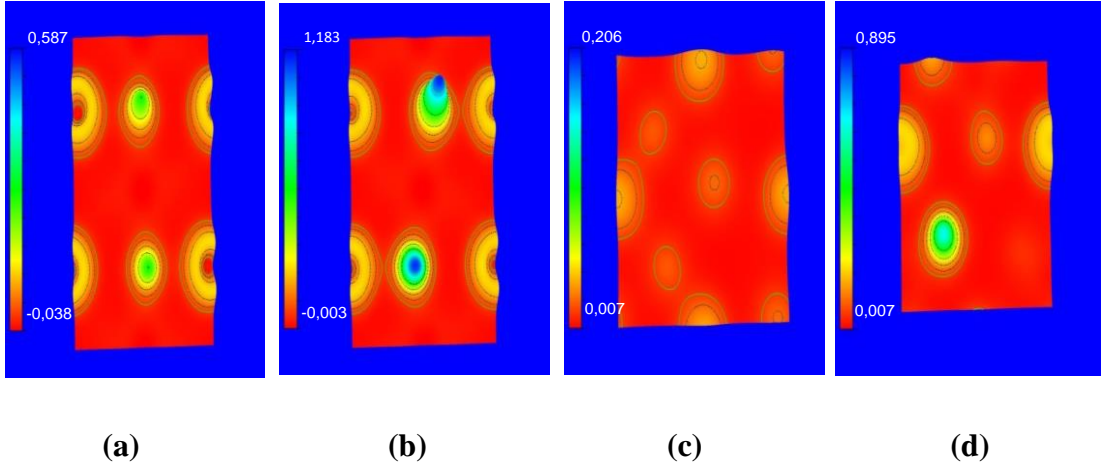
**Şekil 7.42.** Ortorombik ( $Pbnm$ ) fazdaki  $\text{LaInO}_3$  bileşiği için parçalı durum yoğunluğu grafiği



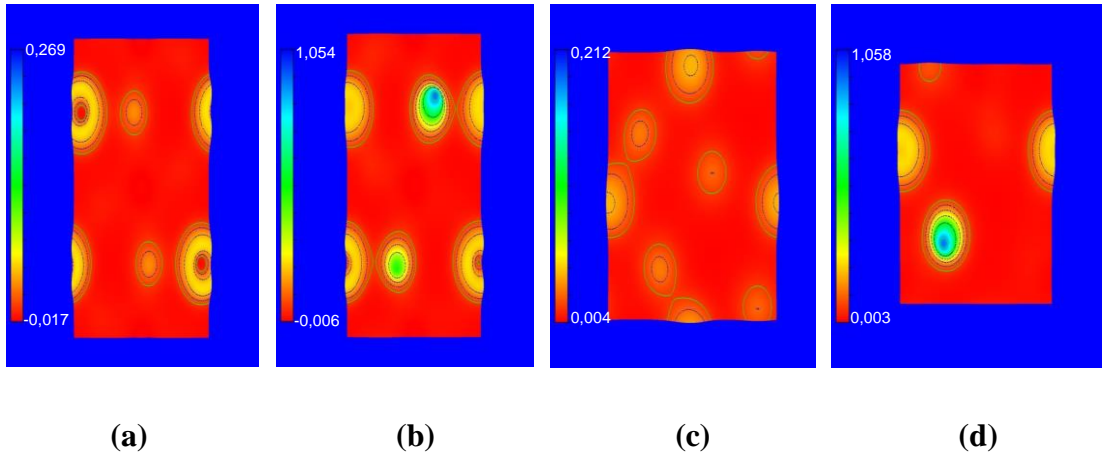
**Şekil 7.43.** Ortorombik ( $Pbnm$ ) fazdaki  $\text{LaTiO}_3$  bileşiği için parçalı durum yoğunluğu grafiği

Ayrıca yük yoğunluğu grafikleri incelendiğinde de, daha önceden Poisson oranlarına bakarak söylediğimiz gibi malzemelerimizde iyonik karakterin oldukça baskın olduğu gözükmektedir. Şekil 7.44, Şekil 7.45 ve Şekil 7.46’da, çizilen bu yük yoğunlukları gösterilmektedir.

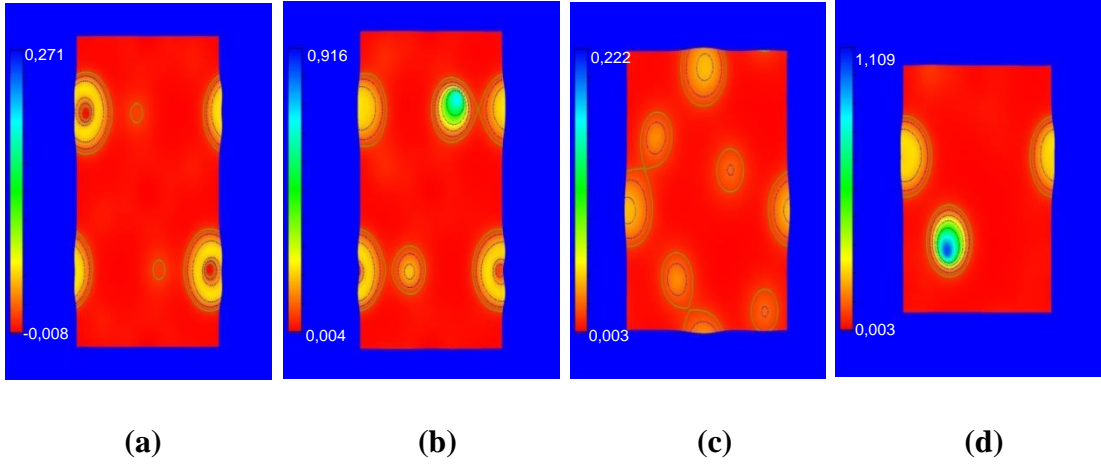




**Şekil 7.44.** Ortorombik fazda  $\text{LaGaO}_3$  bileşiğinin (a) (001), (b) (100) , (c) (010) ve (d) (110) düzlemleri için çizdirilen yüzey yük yoğunlukları



**Şekil 7.45.** Ortorombik fazda  $\text{LaInO}_3$  bileşiğinin (a) (001), (b) (100) , (c) (010) ve (d) (110) düzlemleri için çizdirilen yüzey yük yoğunlukları



**Şekil 7.46.** Ortorombik fazda  $\text{LaTiO}_3$  bileşiğinin (a) (001), (b) (100) , (c) (010) ve (d) (110) düzlemleri için çizdirilen yüzey yük yoğunlukları

## 8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kübik yapıdaki manyetik geçiş oksitleri olan  $PbMO_3$  ( $M = Fe, Co$  ve  $Ni$ ) bileşiklerinin yapısal, manyetik ve elektronik özellikleri, farklı manyetik düzenler göz önüne alınarak detaylı bir şekilde incelenmiştir. Coulomb etkileşimi, geçiş metal oksitleri gibi sıkı bağlı elektron sistemlerinin incelenmesinde büyük bir öneme sahip LSDA+U hesaplamalarının içine dahil edilmiştir. Ayrıca ferromanyetik ve G-tipi antiferromanyetik düzende çalışılmıştır. Çalışılan tüm yapılar enerji değerlerine bakıldığında ferromanyetik fazda G-tipi antiferromanyetik faza ve manyetik olmayan faza oranla daha kararlı çıkmıştır. Spin polarize edilmiş sistemlerin Hubbard U etkileşimi hesaplara dahil edilmeden yani  $U_{etkin}=0$  olacak şekilde hesaplanan elektronik bant yapıları ferromanyetik fazda metalik bir karakter sergilemektedir. Fakat, LSDA+U hesaplamaları çok daha ilginç sonuçlar vermiştir. Coulomb etkileşiminin ( $U_{etkin}=7$  eV),  $PbFeO_3$  ve  $PbNiO_3$  bileşiklerinin yukarı spin durumlarında bir elektronik bant aralığına sebep olması bu malzemelerin yarı-metalik bileşikler olduğu sonucuna varmamızı sağlamıştır. Bunun yanında yarı-metalik bileşiklerin tipik bir özelliği olarak yarı-metalik  $PbFeO_3$  ve  $PbNiO_3$  bileşiklerinin toplam manyetik momentlerinin de tamsayı değerlere çok yakın olduğu görülmüştür. Bu yüzden bu yapıların yarı-metal iletkenlik ve büyük manyetodirenç özellikleri ile spintronik uygulamalarda kullanılabileceğine kanaat getirilmiştir. Çalışmalarımızın bu bölümü International Journal of Modern Physics B dergisinde yayınlanmıştır [184].

Çalışmanın devamı niteliğinde, bileşiklerimize Nb atomu katkılayarak,  $PbMNbO_3$  ( $M = Fe, Co$  ve  $Ni$ ) bileşiklerinin yapısal, manyetik ve elektronik özellikleri LSDA ve LSDA + U yöntemi ile incelenerek farklılıklar karşılaştırılmıştır. Yapılara Hubbard potansiyeli uygulanması sonucunda özellikle manyetik özelliklerinde değişim gözlenmiş, buna karşın Fermi enerjisini biraz düşürmesine rağmen  $PbFeNbO_3$  bileşiği hariç diğer bileşiklerin elektronik özelliklerinde fazlaca değişim gözlenmemiştir. Malzemelerimize  $U_{etkin}=7$  eV olacak şekilde LSDA + U yöntemi ile yaklaşım yapıldığında sadece  $PbFeNbO_3$  bileşiğinde yarımetale yakın özellik görülmüş,  $PbCoNbO_3$  ve  $PbNiNbO_3$  bileşiklerinde LSDA yöntemi ile yapılan

hesaplamalarda olduğu gibi yine metalik davranış gözlenmiştir. Ayrıca bileşiklerimizdeki manyetik atomların yerlerini [001] doğrultusunda belli miktarlarda değiştirdiğimizde yapıların enerjilerinin kayda değer bir şekilde değiştirdiği görülmüştür. Bu da bize malzemelerimizin, daha önce  $PbMO_3$  ( $M = Fe, Co$  ve  $Ni$ ) bileşikleriyle çalışırken tespit ettiğimiz ferromanyetik özelliğe ek olarak aynı zamanda ferroelektrik özelliğe de sahip olduklarını ve bu nedenle multiferroik malzemeler olduklarını göstermektedir. Multiferroik malzemeler olarak bilinen bu yapıların, hem elektrik hem de manyetik özelliklerinden ötürü çok katlı seramik kapasitörlerde, indüktörlerde, çok katlı rezonans cihazlarında ve filtrelerde ve hafıza depolama cihazlarında kullanılabilecekleri konusunda fikir oluşmuştur.

Çalışmanın bu son bölümünde  $LaMO_3$  ( $M = Ga, In$  ve  $Tl$ ) bileşiklerinin yapısal, mekanik ve elektronik özellikleri YFT altında GGA yöntemi ile VASP paket programı kullanılarak incelenmiştir. Yapılarımızın en kararlı fazı ortorombik ( $Pbnm$ ) faz olarak tespit edilmiş ve daha sonra bu kararlı oldukları fazda mekanik ve elektronik özellikleri incelenmiştir. Yapısal özellikleri incelediğimiz kısımda örgü parametreleri ve bulk modülleri deneysel olarak bulunan değerlere oldukça yakın çıkmış olup, kırılğan yapıya sahip oldukları görülmüştür. Bileşiklerin elektronik özellikleri incelendiğinde ise yasak enerji aralıkları tespit edilmiştir. Sr ve Mg elementleri katkılıandığında çok yaygın bir şekilde katı-oksit yakıt hücrelerinde (SOFC) oksit iyonik elektrolit olarak kullanılabilen bu malzemelerin literatürde mekanik ve elektronik özellikleri üzerine bu derece kapsamlı bir çalışma yapılmamış olması nedeniyle, yaptığımız bu çalışmaların teknolojik açıdan geleceğe ışık tutacağı fikri bizde oluşmuştur. Son bölümde yapılan bu çalışmalar bu yıl Hacettepe Üniversitesinde düzenlenmiş olan 20. YMF Ankara toplantısında sunulmuştur [185]. Ayrıca uluslararası bilimsel bir dergide yayınlanması için de çalışmalarımız sürmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Davidson, M. W., and Lofgren, G. F., Photomicrography in the geological sciences. *Journal of Geological Education* 39 : 403–422, 1991.
- [2] Itoh, M., Hinatsu, Y., Crystal structures and magnetic properties of  $Ba_{1-y}Sr_yPrO_3$  ( $0 \leq y \leq 1.0$ ). *Journal of Alloys and Compounds* 264 : 119-124, 1998.
- [3] Wolfram, T., Ellialtıoğlu, Ő., Electronic and Optical Properties of d-Band Perovskites. New York, Cambridge, 2006.
- [4] Müller, K.A., vd. Photochromic  $Fe^{5+}(3d^3)$  in  $SrTiO_3$  evidence from paramagnetic resonance. *Solid State Communications* 9 : 1097-1101, 1971.
- [5] Kamimura, S., vd. Purple photochromism in  $Sr_2SnO_4:Eu^{3+}$  with layered perovskite-related structure. *Applied Physics Letters* 102 : 031110-031114, 2013.
- [6] Granqvist, C.G., Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 60 : 201-262, 2000.
- [7] Rao, M.C., Structure and properties of  $WO_3$  thin films for electrochromic device application. *Journal of Non-Oxide Glasses* 5 : 1-8, 2013.
- [8] Busico, V., vd. The layer perovskites as thermal energy storage systems. *Solar Energy* 24 : 575-579, 1980.
- [9] Liu, C., vd. Advanced Materials for Energy Storage. *Advanced Materials* 22 : E28-E62, 2010.
- [10] Chandler, C.D., vd. Chemical aspects of solution routes to perovskite-phase

- mixed-metal oxides from metal-organic precursors. *Chemical Review* 93 : 1205-1241, 1993.
- [11] Hill, N.A., Why are there so few magnetic ferroelectrics?. *Journal of Physical Chemistry B* 104 : 6694-6709, 2000.
- [12] Scott, J.F., The physics of ferroelectric ceramic thin films for memory applications. *Ferroelectrics* 1 : 1-82, 1998.
- [13] Millis, A.J., Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites. *Nature* 392 : 147-151, 1998.
- [14] Sato, S., vd. Basic properties of rare earth oxides. *Applied Catalysis A: General* 356 : 57-63, 2009.
- [15] Yao, Y-F.Y., The oxidation of hydrocarbons and CO over metal oxides: IV. Perovskite-type oxides. *Journal of Catalysis* 36 : 266-275, 1975.
- [16] Pirogova, G.N., vd. Catalytic oxidation of CO, hydrocarbons, and ethyl acetate over perovskite-type complex oxides. *Russian Chemical Bulletin* 43 : 551-554, 1994.
- [17] Harada, T., Perovskite-type oxides as catalysts for selective reduction of nitric oxide by ethylene. *Applied Surface Science* 121-122 : 505-508, 1997.
- [18] Hansen, K.K., Electrochemical reduction of nitrous oxide on  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  perovskites. *Materials Research Bulletin* 45 : 1334-1337, 2010.
- [19] Mavroides, J.G., vd. Photoelectrolysis of water in cells with  $\text{SrTiO}_3$  anodes. *Applied Physics Letters* 28 : 241-243, 1976.
- [20] Shi, S., Guo, L.,  $\text{ABO}_3$ -based photocatalysts for water splitting. *Progress in Natural Science: Materials International* 22 : 592-615, 2012.

- [21] Yıldız, B., vd. In situ X-ray and electrochemical studies of solid oxide fuel cell/electrolyzer oxygen electrodes. *Advances in Solid Oxide Fuel Cells III: Ceramic and Engineering Science Proceeding*, 28 (4) : 153-164, 2008.
- [22] Christen, H.M., vd. Dielectric and optical properties of epitaxial rare-earth scandate films and their crystallization behavior. *Applied Physics Letters* 88 : 262906, 2006.
- [23] Afanas'ev, V.V., vd. Band alignment between (100) Si and complex rare earth/transition metal oxides. *Applied Physics Letters* 85 : 5917, 2004.
- [24] Zhao, C., vd. Ternary rare-earth metal oxide high-*k* layers on silicon oxide. *Applied Physics Letters* 86 : 132903, 2005.
- [25] Heeg, T., vd. Growth and properties of epitaxial rare-earth scandate thin films. *Applied Physics A* 83 : 103-106, 2006.
- [26] Edge, L.F., vd. Detection of nanocrystallinity by X-ray absorption spectroscopy in thin film transition metal/rare-earth atom, elemental and complex oxides. *Radiation Physics and Chemistry* 75 : 1608-1612, 2006.
- [27] Edge, L.F., vd. Thermal stability of amorphous LaScO<sub>3</sub> films on silicon. *Applied Physics Letters* 89 : 062902, 2006.
- [28] Cicerrella, E., vd. Optical properties of La-based high-K dielectric films. *Journal of Vacuum Science and Thecnology A* 23, 1676, 2005.
- [29] Afanas'ev, V.V., vd. Band alignment between (100) Si and amorphous LaAlO<sub>3</sub>, LaScO<sub>3</sub>, and Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Atomically abrupt versus interlayer-containing interfaces. *Applied Physics Letters* 88 : 032104, 2006.
- [30] Sivasubramani, P., vd. Thermal stability of lanthanum scandate dielectrics

on Si(100). Applied Physics Letters 89 : 242907, 2006.

- [31] Lopes, J.M.J., vd. La-based ternary rare-earth oxides as alternative high- $\kappa$  dielectrics. Microelectronic Engineering 84 : 1890-1893, 2007.
- [32] Wang, M., vd. Electron tunneling spectroscopy study of amorphous films of the gate dielectric candidates LaAlO<sub>3</sub> and LaScO<sub>3</sub>. Applied Physics Letters 90 : 053502, 2007.
- [33] Edge, L.F., vd. Growth and Characterization of Alternative Gate Dielectrics by Molecular-Beam Epitaxy. ECS Transactions 16 : 213-227, 2008.
- [34] Özben, E.D., vd. SmScO<sub>3</sub> thin films as an alternative gate dielectric. Applied Physics Letters 93 : 052902, 2008.
- [35] Roeckerath, M., vd. Gadolinium scandate as an alternative gate dielectric in field effect transistors on conventional and strained silicon. Applied Physics A 94 : 521-524, 2009.
- [36] Wagner, M., vd. Preparation and characterization of rare earth scandates as alternative gate oxide materials. Solid-State Electronics 50 : 58-62, 2006.
- [37] Myllymaki, P., vd. Characterization and electrical properties of high-k GdScO<sub>3</sub> thin films grown by atomic layer deposition. Applied Physics A 88 : 633-637, 2007.
- [38] Kim, K.H., vd. Atomic layer deposition of gadolinium scandate films with high dielectric constant and low leakage current. Applied Physics Letters 89 : 133512, 2006.
- [39] Thomas, R., vd. Liquid Injection MOCVD of Dysprosium Scandate: Films Deposition Characteristics and High-k Applications. Journal of the Electrochemical Society 154 : G147-G154, 2007.



- [40] Heeg, T., vd. 2007. "Epitaxially stabilized growth of orthorhombic LuScO<sub>3</sub> thin films", Applied Physics Letters 90, 192901-.
- [41] Wersing, W., Microwave ceramics for resonators and filters. Current Opinion in Solid State and Materials Science 1 : 715-731, 1996.
- [42] Ian, M.R., vd. Dielectric and Structural Characteristics of Ba- and Sr-based Complex Perovskites as a Function of Tolerance Factor. Japanese Journal of Applied Physics 33 : 3984-3990, 1994.
- [43] Vanderah, T.A., Talking Ceramics. Science 298 : 1182-1184, 2002.
- [44] Zhang, L., Madej, C., Pedrini, C., Moine, B., Dujardin, C., Petrosyan, A., Belsky, A.N., Elaboration and spectroscopic properties of new dense cerium-doped lutetium based scintillator materials. Chemical Physics Letters 268 : 408-412, 1997.
- [45] Bünzli, J-C.G., vd. New opportunities for lanthanide luminescence. Journal of Rare Earths 25 : 257-274, 2007.
- [46] Zhang, L., Han, P., Han, Y., Lu, Z., Yang, H., Wang, L., Zhang, Q., Structure evolution and tunable luminescence of (Sr<sub>0.98-m</sub>Ba<sub>m</sub>Eu<sub>0.02</sub>)<sub>2</sub>Ca(Mo<sub>1-n</sub>W<sub>n</sub>)O<sub>6</sub> phosphor with ultraviolet excitation for white LEDs. Journal of Alloys and Compounds 558 : 229-235, 2013.
- [47] Nomura, K., Takeuchi, T., Kageyama, H., Miyazaki, Y., High temperature crystallographic study of (La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>)M<sup>III</sup>O<sub>3-δ</sub> (M<sup>III</sup> = Sc, In, and Lu) perovskite proton conductor. Solid State Ionics 162-163 : 99-104, 2003.
- [48] Marezio, M., Remeika, J.P., Dernier, P.D., The crystal chemistry of the rare earth orthoferrites. Acta Crystallographica - Section B: Structural Crystallography & Crystal Chemistry 26 : 2008-2022, 1970.
- [49] Coh, S., vd. Si-compatible candidates for high-κ dielectrics with the *Pbnm*

perovskite structure. *Physical Review B* 82 : 064101-064116, 2010.

- [50] Shannon, R.D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst. A* 32 : 751, 1976.
- [51] Ito, K., Tezuka, K., Hinatsu, Y., Preparation, Magnetic Susceptibility, and Specific Heat on Interlanthanide Perovskites  $ABO_3$  ( $A = \text{La-Nd}$ ,  $B = \text{Dy-Lu}$ ). *Journal of Solid State Chemistry* 157 : 173-179, 2001.
- [52] Goldschmidt, V.M., Die Gesetze der Krystallochemie. *Die Naturwissenschaften* 21 : 477–485, 1926.
- [53] Bharathy, M., Fox, A.H, Mugavero, S.J, Zur Loye, H.C., Crystal growth of inter-lanthanide  $\text{LaLn}'\text{O}_3$  ( $\text{Ln}' = \text{Y, Ho-Lu}$  ) perovskites from hydroxide fluxes. *Solid State Sciences* 11 : 651-654, 2009.
- [54] Binasch, G., Grünberg, P., Saurenbach, F., and Zinn W., Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B* 39 : 4828, 1989.
- [55] Fuxiang Han, A Modern Course In The Quantum Theory Of Solids. World Scientific, 375- 380, 2013.
- [56] Coey, J.M.D., Venkatesan, M., Half-metallic ferromagnetism: Example of  $\text{CrO}_2$ . *Journal of Applied Physics* 91 (10) : 8345–8350, 2002.
- [57] Schmid, H., Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics* 162 : 317-338, 1994.
- [58] Sanchez, D.A., Ortega, N., Kumar, A., Roque-Malherbe, R., Polanco, R., Scott, J.F., and Ram, S.K., Symmetries and multiferroic properties of novel room-temperature magnetoelectrics: Lead iron tantalate –lead zirconate

titanate (PFT/PZT). AIP Advances 1 : 042169, 2011.

- [59] Evans, D.M., Schilling, A., Kumar, A., Sanchez, D.A., Ortega, N., Arredondo, M., Katiyar, R.S., Gregg, J.M., & Scott, J.F., Magnetic switching of ferroelectric domains at room temperature in multiferroic PZTFT. Nature Communications 4 : 1534, 2013.
- [60] Ascher, E., Rieder, H., Schmid, H., and Stossel, H., Some Properties of Ferromagnetolectric Nickel-Iodine Boracite,  $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ . Journal of Applied Physics 37(3) : 1404-1405, 1966.
- [61] Smolenskii, G.A., Isupov, U.A., and Agronovskaya, A.I., New Ferroelectrics of Complex Composition of the Type  $\text{A}_2^{2+}(\text{B}_I^{3+}\text{B}_{II}^{5+})\text{O}_6$ . Soviet Physics-Solid State 1(1) : 150-151, 1959.
- [62] Meyer, B., Padilla, J., Vanderbilt, D., Theory of  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , and  $\text{SrTiO}_3$  surfaces. Faraday Discussions 114 : 395-405, 1999.
- [63] Gökoğlu, G., Yıldırım, H., Electronic structure and surface properties of cubic perovskite oxide  $\text{BaMnO}_3$ . Comput. Mater. Sci. 50 : 1212, 2011.
- [64] Michel, C., Moreau, J.M., Achenbach, G.D., Gerson, R., James, W.J., The atomic structure of  $\text{BiFeO}_3$ . Solid State Communications 7 : 701-704, 1969.
- [65] Abakumov, A.M., Batuk, D., Hadermann, J., Rozova, M.G., Sheptyakov, D.V., Tsirlin, A.A., Niermann, D., Waschkowski, F., Hemberger, J., Van T.G., Antipov, E.V., Antiferroelectric  $(\text{Pb,Bi})_{(1-x)}\text{Fe}_{(1+x)}\text{O}_{(3-y)}$  Perovskites Modulated by Crystallographic Shear Planes. Chemistry of Materials 23 (2) : 255-265, 2011.
- [66] Catalan, G., Scott, J.F., Physics and Applications of Bismuth Ferrite. Advanced Materials 21 (24) : 2463-2485, 2009.

- [67] Cai, M-Q., Liu, J-C., Yang, G-W., Cao, Y-L., Tan, X., Chen, X-Y., Wang, Y-G., Wang, L-L., Hu, W-Y., First Principles study of structural, electronic and multiferroic properties of BiCoO<sub>3</sub>. *The Journal of Chemical Physics* 126 : 154708, 2007.
- [68] Smolensky, G.A., Agronovskaya, A.I., Popov, S.N., and Isupov, V.A., Ferroelectrics of complex composition II: Pb<sub>2</sub>Fe(III)-NbO<sub>6</sub> and Pb<sub>2</sub>YbNbO<sub>6</sub>. *Sov. Phys. Tech. Phys.* 3 : 1981, 1958.
- [69] Yokosuka, M., Jpn. Electrical and electromechanical properties of hot-pressed Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> ferroelectric ceramics. *J. Appl. Lett.* 32 : 1142, 1993.
- [70] Darlington, C.N.W., Studies of transitions in ordered and disordered perovskites: X-ray and Mossbauer scattering experiments. *J. Phys. Condens. Matter* 3 : 4173, 1991.
- [71] Lee, M.H., Choo, W.K., A phase analysis in pseudobinary Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> - Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> solid solution. *J. Appl. Phys.* 52 : 5767, 1981.
- [72] Gao, X.S., Chen, X.Y., Yin, J., Wu, J., Liu, Z.G., Wang, M., Ferroelectric and dielectric properties of ferroelectromagnet Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> ceramics and thin films. *J. Mater. Sci.* 35 : 5421-5425, 2000.
- [73] Aizu, K., Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals. *Phys. Rev. B* 2 : 754, 1970.
- [74] Brunskill, I.H., Boutellier, R., Depmeier, W., Schmid, H., Scheel, H.J., High-temperature solution growth of Pb(Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> and Pb(Mn<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> crystals. *Journal of Crystal Growth* 56 : 541-546, 1982.
- [75] Kolesova, R., Kupriyanov, M., Structural Study of PbFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> Crystal in the Paraelectric Phase. *Phase Trans.* 45 : 271-276, 1993.

- [76] Bonny, V., Bonin, M., Sciau, Ph., Schenk, K.J., Chapuis, G., Phase transitions in disordered lead iron niobate: X-ray and synchrotron radiation diffraction experiments. *Solid State Communications* 102 : 347, 1997.
- [77] Minh, N.Q., Ceramic Fuel Cells. *Journal of the American Ceramic Society* 76 (3) : 563–588, 1993.
- [78] Badwal, P.S., Foger, K., Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review. *Ceramics International* 22 : 257–265, 1996.
- [79] Pratt, J.N., Applications of solid electrolytes in thermodynamic studies of materials: A review. *Metallurgical and Materials Transactions A-physical Metallurgy and Materials Science* 21A : 1223–1250, 1990.
- [80] Inaba, H., Tagawa, H., Ceria-based electrolytes. *Solid State Ionics* 83 : 1–16, 1996.
- [81] Ishihara, T., Matsuda, H., Takita, Y., Doped LaGaO<sub>3</sub> Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor. *Journal of the American Ceramic Society* 116 : 3801–3803, 1994.
- [82] Stevenson, J.W., Armstrong, T.R., McCready, D.E., Pederson, L.R., Weber, W.J., Processing and Electrical Properties of Alkaline Earth-Doped Lanthanum Gallate. *Journal of the Electrochemical Society* 144 (10) : 3613–3620, 1997.
- [83] Huang, P., and Petric, A., Superior Oxygen Ion Conductivity of Lanthanum Gallate Doped with Strontium and Magnesium. *Journal of the Electrochemical Society* 143 (5) : 1644–1648, 1996.
- [84] Huang, K.Q., Tichy, R.S., and Goodenough, J.B., Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO<sub>3</sub>: I, Phase

Relationships and Electrical Properties. *Journal of the American Ceramic Society* 81 : 2565–2575, 1998.

- [85] Huang, K., Feng, M., and Goodenough, J.B., Sol-Gel Synthesis of a New Oxide-Ion Conductor Sr- and Mg-Doped LaGaO<sub>3</sub> Perovskite. *Journal of the American Ceramic Society* 79 (4) : 1100-1104, 1996.
- [86] Huang, K., Feng, M., Goodenough, J.B., and Schmerling, M., Characterisation of Sr-Doped LaMnO<sub>3</sub> and LaCoO<sub>3</sub> as Cathode Materials for Doped LaGaO<sub>3</sub> Ceramic Full Cell. *J. Electrochem. Soc.* 143 : 3630-3636, 1996.
- [87] Horita, T., Yamaji, K., Sakai, N., Yokokawa, H., Weber, A., and Ivers-Tiffée, E., Electrode reaction of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-d</sub> cathodes on La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-y</sub> electrolyte in solid oxide fuel cells. *J. Electrochem. Soc.* 148 (5) : A456-A462, 2001.
- [88] Mizusaki, J., Yasuda, I., Shimoyama, J., Yamauchi, S., Fueki, K., Electrical conductivity, defect equilibrium and oxygen vacancy diffusion coefficient of La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>AlO<sub>3-δ</sub> single crystals. *J. Electrochem. Soc.* 140 (2) : 467–471, 1993.
- [89] Te-Yuan Chen, Kuan-Zong Fung, A and B-site substitution of the solid electrolyte LaGaO<sub>3</sub> and LaAlO<sub>3</sub> with the alkaline-earth oxides MgO and SrO. *Journal of Alloys and Compounds* 368 : 106–115, 2004.
- [90] Born, M., and Oppenheimer, J.R., Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Physik* 84 : 457-484, 1927.
- [91] Szabo, A., and Ostlund, N.S., *Modern Quantum Chemistry* 1<sup>st</sup> ed. McGraw-Hill, New York, 43-44, 1989.
- [92] Hartree, D.R., The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field: parts I, II, III,. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24 : 89, 111, 426, 1928.

- [93] Fock, V., Näherungsmethode zur Lösung des quanten-mechanischen Mehrkörperprobleme. *Z. Phys* 61 : 126-148, 1930.
- [94] Hohenberg, P., and Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* 136 : B864-B871, 1964.
- [95] Kohn, W., and Sham, L.J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.A* 140 : 1133-1138, 1965.
- [96] Jones, R.O., and Gunnarsson, O., The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.* 61 : 689-746, 1989.
- [97] Dreizler, R.M., da Providencia, J., *Density Functional Methods In Physics.* Plenum, New York, 50-60, 1985.
- [98] Kryachko, E.S., and Ludena, E.V., *Energy Density Functional Theory of Many Electron Systems.* Kluwer Academic-Boston, 110-120, 1990.
- [99] Von Barth, U., *Many Body Phenomena At Surfaces.* Academic New York, 90-100, 1984.
- [100] Harrison, W.A., *Electronic Structure and the Properties of Solids.* W.H. Freeman and company, San Francisco, 359-360, 1980.
- [101] Koch, W., Holthausen, M.C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory.* Wiley-VCH 1-89, 2000.
- [102] Lundqvist, S., and March, N.H., *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas.* Plenum Press, New York, 115-142, 1983.
- [103] Fermi, E., A statistical method for determining some properties of the atom. *I. Rend. Accad.*, 6 : 602-7, 1927.

- [104] Thomas, L.H., The calculation of atomic fields. Proc. Cam. Phil. Soc., 23 : 542-550, 1927.
- [105] Fermi, E., A statistical method for the determination of some properties of atoms. II. Application to the periodic system of the elements. Z. Phys. 48 : 73-79, 1928.
- [106] Dirac, P.A.M., Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 26 : 376-385, 1930.
- [107] Imada, M., Fujimori, A., and Tokura, Y., Metal-insulator transitions. Rev. Mod. Phys. 70 : 1039-1263, 1998.
- [108] Strutt, J.W., (Lord Rayleigh) Theory of Sound. Reprint: Dover Publications, New York, 1 : 88, 1945.
- [109] Ritz, W., Über eine neue Methode zur Lösung Gewisser Variationprobleme der mathematischen Physik. Reine Angew. Math., 135 : 1-61, 1908.
- [110] Perdew, J.P., and Levy, M., Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: Band gaps and derivative discontinuities. Phys. Rev. Lett., 51 : 1884-1887, 1983.
- [111] Sham, L.J., and Schlüter, M., Density-functional theory of the energy gap. Phys. Rev. Lett., 51 : 1888-1891, 1983.
- [112] Almbladh, C., and Von Barth, U., Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues. Phys. Rev. B 31 : 3231-3244, 1985.
- [113] Perdew, J.P., and Zunger, A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Phys. Rev. B 23 :



5048–5079, 1981.

- [114] Becke, A.D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* 38 : 3098-3100, 1988.
- [115] Ceperley, D.M., and Alder, B.J., Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.* 45 : 566-569, 1980.
- [116] Herman, F., Van Dyke, J.P., and Ortenburger, I.P., Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron system. *Phys. Rev. Lett.* 22 : 807-811, 1969.
- [117] Svendsen, P.S., and Von Barth, U., Gradient expansion of the exchange energy from second-order density response theory. *Phys. Rev. B* 54 : 17402-17413, 1996.
- [118] Perdew, J.P., and Burke, K., Comparison shopping for a gradient-corrected density functional. *Int. J. Quant. Chem.*, 57 : 309-319, 1996.
- [119] Perdew, J.P., and Wang, Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45 : 13244-13249, 1992.
- [120] Perdew, J.P., Burke, K., and Ernzenhof M., Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77 : 3865-3868, 1996.
- [121] Martin, R.M., *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 119-159, 2004.
- [122] Payne, M.C., Teter, M.P., and Allan, D.C., Arias, T.A., and Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics* 64 (4) : 1052-1056, 1992.

- [123] Ashcroft, N.W., and Mermin, N.D., Solid State Physics, Thomson Learning, 8 : 134, 1976.
- [124] Francis, G.P., and Payne, M.C., Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations. J. Phys.: Cond. Matter, 2 : 4395-4404, 1990.
- [125] Kittel, C., Introduction to Solid State Physics. John Wiley Sons, Inc., 63-72, 1986.
- [126] İnternet : GoVASP dökümanları “(2009) brillouin zone”  
<http://docu.govasp.com/pdf-files/brillouin.pdf> (2009). (Erişim tarihi: 03.12.2014)
- [127] G. Sürücü, Bazı  $A_3B(L1_2)$  Tipi Alaşımların Yapısal, Elektronik, Elastik, Termodinamik Ve Titreşimsel Özelliklerinin AB Initio Yöntemlerle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2009.
- [128] Reuss, A., Berechnung der Fliessgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. Z.Angew. Math.Mech. 9 : 49-58, 1929.
- [129] Voigt, W., Lehrburch der Kristallphysik. Teubner, Leipzig, 1 : 978, 1928.
- [130] Hill, R., The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. Proc.Phys.Soc.A 65 : 349, 1952.
- [131] A. Sezgin, Bor Tabanlı Kristal Yapıların Fiziksel Özellikleri. Doktora Tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010.
- [132] Murnaghan, F.D., The compressibility of media under extreme pressures. Proceedings of the National Academy of Sciences USA 50 : 244-247, 1944.

- [133] E. Deligöz, Bazı ikili (CdS, CdSe, CdTe, CdF<sub>2</sub>, AlBi ,BBi) bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik, ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi. Doktora Tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
- [134] Grimvall, G., Thermophysical Properties of Materials. Amsterdam: North-Holland, 1986.
- [135] Mehl, M.J., Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds. Physical Review B 47 : 2493-2500, 1993.
- [136] Nielsen, O.H., Martin, R.C., First-Principles Calculation of Stress. Physical Review Letters 50 : 697-700, 1983.
- [137] Nguyen-Manh, D., Pettifor, D.G., Electronic structure, phase stability and elastic moduli of AB transition metal aluminides. Intermetallics 7 : 1095–1106, 1999.
- [138] Cowin, S.C., vd. Bounds on the Effective Anisotropic Elastic Constants. Journal of Elasticity 57 : 1–24, 1999.
- [139] Wang, J., vd. Crystal instabilities at finite strain. Physical Review Letters 71 : 4182-4185, 1993.
- [140] Shein, I.R., Alexander, L.I., Elastic properties of mono- and polycrystalline hexagonal AlB<sub>2</sub>-like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations. Journal of Physics: Condensed Matter 20 : 415218-415226, 2008.
- [141] Wallace D.C., Thermodynamics of Crystals. New York, John Wiley and Sons., 1972.
- [142] Chenliang, L., vd. First-principles study of structural, elastic, electronic, and

- optical properties of orthorhombic BiGaO<sub>3</sub>. Computational Materials Science 42 : 614–618, 2008.
- [143] Wang, S.Q., Ye, H.Q., First-principles study on elastic properties and phase stability of III-V compounds. Physical Status Solidi B 240 : 45-54, 2003.
- [144] Mehl, M.J., vd. Properties of ordered intermetallic alloys: first-principles and approximate methods. Materials Science and Engineering A 170 : 49-57, 1993.
- [145] H. Özışık, NaIn, NaTl, Na-As, K-As ve Rb-As Bileşiklerinin Yapısal, Mekanik Ve Elektronik Özelliklerinin AB Initio Yöntemlerle İncelenmesi. Doktora Tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2012.
- [146] Bannikov, V.V., Shein, I.R., Ivanovskii, A.L., Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite TaThN<sub>3</sub>. Physica Status Solidi (RRL) 1 (3) : 89-91, 2007.
- [147] Fu, H., Li, D., Peng, F., Gao, T., Cheng, X., Ab initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of NiAl under high pressures. Computational Materials Science 44 : 774-778, 2008.
- [148] Panda, K.B., Chandran, K.S.R., First principles determination of elastic constants and chemical bonding of titanium boride (TiB) on the basis of density functional theory. Acta materialia 54 : 1641-1657, 2006.
- [149] Ravindran, P., Fast, L., Korzhavyi, P.A., Johansson, B., Wills, J., Eriksson, O., Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi<sub>2</sub>. Journal of Applied Physics 84 : 4891-4904, 1998.
- [150] Tvergaard, V., Hutchinson, J.W., Microcracking in Ceramics Induced by Thermal Expansion or Elastic Anisotropy. Journal of the American Ceramic

Society 71 : 157-166, 1988.

- [151] Shein, I.R., Ivanovskii, A.L., Elastic properties of mono- and polycrystalline hexagonal  $AlB_2$ -like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 : 415218.1-415218.9, 2008.
- [152] Pugh, S.F., Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philosophical Magazine* 45 : 823-843, 1954.
- [153] Born, M., Huang, K., *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford, Clarendon, 1956.
- [154] Shein, I.R., Ivanovskii, A.L., Ab initio study of the elastic and electronic properties of tetragonal  $Th_2NiC_2$ . Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620990 Ekaterinburg, Russia, 1-8, 2012.
- [155] Chen, X-Q., Niu, H., Li, D., Li, Y., Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics* 19 : 1275-1281, 2011.
- [156] Hao, X., Xu, Y., Wu, Z., Zhou, D., Liu, X., Cao, X., Meng, J., Lowcompressibility and hard materials  $ReB_2$  and  $WB_2$ : Prediction from firstprinciples study. *Phys. Rev. B* 74 : 224112, 2006.
- [157] Gao, F., Hardness estimation of complex oxide materials. *Phys.Rev.B* 69 : 094113, 2004.
- [158] Feng, J., Xiao, B., Chen, J.C., Zhou, C.T., Theoretical study on the stability and electronic property of  $Ag_2SnO_3$ . *Solid State Sci.* 11 : 259-264, 2009.
- [159] Matar, S.F., Weihrich, R., Kurowski, D., Pfitzner, A., DFT calculations on the electronic structure of  $CuTe_2$  and  $Cu_7Te_4$ . *Solid State Sci.* 6 : 15, 2004.

- [160] Zhao, E., Wu, Z., Electronic and mechanical properties of 5d transition metal mononitrides via first-principles. *J.Solid State Chem.* 181 : 2814-2827, 2008.
- [161] Murnaghan, F.D., The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 50 : 244-247, 1944.
- [162] Vinet, P., et al., A universal equation of state for solids. *J. Phys. C* 19 (20) : L467, 1986.
- [163] Poirier, J.P., Tarantola, A., A logarithmic equation of state. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 109 : 1–8, 1998.
- [164] <http://www.quantum-espresso.org> (Erişim tarihi: 07.10.2014)  
<http://www.pwscf.org>. (Erişim tarihi: 07.10.2014)
- [165] Giannozzi, P., et al., QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (39) : 395502, 2009.
- [166] <http://cms.mpi.univie.ac.at/marsweb/> (Erişim tarihi: 20.12.2014)
- [167] <http://www.gnuplot.info/> (Erişim tarihi: 01.12.2014)
- [168] <http://www.xcrysden.org/> (Erişim tarihi: 05.12.2014)
- [169] <http://jp-minerals.org/vesta/en/> (Erişim tarihi: 15.12.2014)
- [170] Baroni, S., Giannozzi, P., and Testa, A., Green's-function approach to linear response in solids. *Phys. Rev. Lett.* 58 : 1861-1864, 1987.
- [171] Haman, D.R., Schlüter, M., Chiang, C., Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* 43 : 1494-1497, 1979.

- [172] Vanderbilt, D., Soft Self Consistent Pseudopotentials In A Generalized Eigenvalue Formalism. *Phys. Rev. B* 41 : 7892-7895, 1990.
- [173] G. Sürücü,  $W_{1-x}Tc_xB_2$  ( $x = 0.1 \sim 0.9$ ),  $Pd_3X$  ( $x = Ti, Zr, Hf$ ) Alaşımlarının Ve  $Ti_{n+1}GaN_n$  ( $n=1,2,3$ ) Bileşiklerinin Ab Initio Yöntemlerle Hesaplanması. Doktora Tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2014.
- [174] Monkhorst, H.J., and Pack, J.D., Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* 13 : 5188, 1976.
- [175] Davidson, E. R., The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices. *J. Comput. Phys.* 17 (1) : 87-94, 1975.
- [176] Schlegel, H.B., Optimization of equilibrium geometries and transition structures. *J. Comput. Chem.* 3 (2) : 214-218, 1982.
- [177] Dudarev, S.L., Botton, G.A., Savrasov, S.Y., Humphreys, C.J., and Sutton, A.P., Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys. Rev. B* 57 : 1505, 1998.
- [178] Verma, A.S., Jindal, V.K., Lattice constant of cubic perovskites. *Journal of Alloys and Compounds* 485 : 514–518, 2009.
- [179] Moreira, R.L., Dias, A.J., Comment on Prediction of lattice constant in cubic perovskites. *Phys. and Chem. Solids* 68 (8) : 1617-1622, 2007.
- [180] Jiang, L.Q., Guo, J.K., Liu, H.B., Zhu, M., Zhou, X., Wu, P., Li, C.H., Prediction of lattice constant in cubic perovskites. *J. Phys. and Chem. Solids* 67 (7) : 1531-1536, 2006.
- [181] Ubig, R., Subodh, G., The prediction of lattice constants in orthorhombic

perovskites. *Journal of Alloys and Compounds* 488 : 374–379, 2009.

- [182] Kumar, A., Verma, A.S., Lattice constant of orthorhombic perovskite solids. *Journal of Alloys and Compounds* 480 : 650–657, 2009 .
- [183] Verma, A.S., Kumar, A., Bulk modulus of cubic perovskites. *Journal of Alloys and Compounds* 541 : 210–214, 2012.
- [184] Erkisi, A., Yıldırım, E.K., Gökoğlu, G., Electronic structure and magnetic properties of  $\text{PbMO}_3$  (M = Fe, Co, Ni) magnetic perovskites: An ab initio study. *International Journal of Modern Physics B* 28 : 1450205, 2014.
- [185] Erkişi, A., Yıldırım, E.K., Sürücü, G., Ellialtıoğlu, R.,  $\text{LaMO}_3$  (M=Ga,In ve Tl) Lantanit Perovskit Oksitlerinin Ab-Initio Yöntemi İle Yapısal, Mekanik ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi. YMF 20. Ankara Toplantısı, Ankara, P06, 2014.



## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Aytaç ERKİŞİ  
Doğum Tarihi : 25.10.1971  
Yabancı Dil : İngilizce

### Eğitim Durumu

Lisans H. Ü. Fizik Müh. Bölümü 1995  
Yüksek Lisans G. Ü. Fizik Bölümü 2007

### Çalıştığı Kurumlar ve Yıllar

1997-1998 Beteks Atermit A.Ş. Satış Uzmanı  
1998-1999 Egefaks A.Ş. Tek. Ser. Sor.  
2000-2004 Hacettepe Üniversitesi Arş. Gör.  
2004- Hacettepe Üniversitesi Uzman

### Yayımları (SCI)

1. Uğur, G., Erkişi, A., Uğur, Ş., ve Soyalp, F., Structural, electronic and phonon properties of LaX compounds (X=P,As). International Journal of Modern Physics B 22 : 5027-5033, 2008.
2. Gökoğlu, G., Erkişi, A., Lattice Dynamics and Elastic Properties of Lanthanum Monopnictides. Solid State Commun. 147 : 221, 2008.
3. Erkişi, A., Yıldırım, E.K., Gökoğlu, G., Electronic structure and magnetic properties of PbMO<sub>3</sub> (M = Fe, Co, Ni) magnetic perovskites: An ab initio study. International Journal of Modern Physics B 28 : 1450205, 2014.

### Bilimsel Kongreler

1. Uğur, G., Erkişi, A., Uğur, Ş. ve Soyalp, F., Electronic Structure of Lanthanum Pnictides. Türk Fizik Derneği 24. Uluslararası Fizik Kongresi, Malatya, 433 2005.
2. Erkişi, A., Yıldırım, E.K., Sürücü, G., Ellialtıoğlu, R., LaMO<sub>3</sub> (M=Ga,In ve Tl) Lantanit Perovskit Oksitlerinin Ab-Initio Yöntemi İle Yapısal, Mekanik ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi. YMF 20. Ankara Toplantısı, Ankara, 2014.