



**LuXO<sub>3</sub> (X=Al, Ga, In) PEROVSKİT BİLEŞİKLERİNİN TEMEL FİZİKSEL  
ÖZELİKLERİNİN AB İNİTİO YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**Gökçe SÜRÜCÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2018**

Gökçe SÜRÜCÜ tarafından hazırlanan “LuXO<sub>3</sub> (X=Al, Ga, In) PEROVSKİT BİLEŞİKLERİNİN TEMEL FİZİKSEL ÖZELİKLERİNİN AB İNİTİO YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ” adlı bu tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Prof. Dr. Yasemin ÖZTEKİN ÇİFTÇİ

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

**Başkan:** Prof. Dr. Mehmet KABAK

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

**Üye:** Prof. Dr. H. Hilal YÜCEL KURT

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 22/02/2018

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Gökçe SÜRÜCÜ

22/02/2018

LuXO<sub>3</sub> (X=Al, Ga, In) PEROVSKİT BİLEŞİKLERİNİN TEMEL FİZİKSEL  
ÖZELİKLERİNİN AB İNİTİO YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Gökçe SÜRÜCÜ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Şubat 2018

ÖZET

Bu çalışmada LuXO<sub>3</sub> (X= Al, Ga, In) bileşiklerinin bazı yapısal, elektronik, optik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özellikleri GGA yaklaşımı kullanarak yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayalı ab-initio metotlarla hesaplandı. Bu bileşiklerin, ortorombik, tetragonal, rhombohedral, hekzagonal ve kübik yapıların enerji-hacim, entalpi-hacim eğrileri ve geçiş basıncı belirlendi. Spesifik olarak, incelenen bileşiklerin örgü parametreleri, bant yapıları, optik özellikleri (kompleks dielektrik fonksiyonu ve kompleks kırılma indisi), elastik sabitleri, shear modülü, Young's modülü ve Poison's oranı gibi bazı temel fiziksel parametreler hesaplandı. Ayrıca fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunlukları hesaplandı. Elde edilen bulgular mevcut deneysel ve teorik değerlerle karşılaştırıldı. Kullanılan yöntemin bileşiklerin özelliklerini belirlemede doğru sonuçlar verdiği görüldü.

Bilim Kodu : 20227  
Anahtar Kelimeler : Ab initio, LuAlO<sub>3</sub>, LuGaO<sub>3</sub>, LuInO<sub>3</sub>, Perovskit, Elektronik, Optik, Elastik, Fonon  
Sayfa Adedi : 107  
Danışman : Prof. Dr. Yasemin ÖZTEKİN ÇİFTÇİ

THE INVESTIGATION OF THE FUNDAMENTAL PHYSICAL PROPERTIES OF  
LuXO<sub>3</sub> (X=Al, Ga, In) PEROVSKIT COMPOUNDS USING AB INITIO METHOD

(M.Sc. Thesis)

Gökçe SÜRÜCÜ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

February 2018

ABSTRACT

In this study, some structural, electronic, optic, elastic, thermodynamic and vibrational properties of LuXO<sub>3</sub> (X= Al, Ga, In) compounds were calculated using the GGA approximation by ab-initio method based on density functional theory. Energy-volume, enthalpy-pressure curves and transition pressures of orthorombic, tetragonal, rhombohedral, hexagonal, and cubic structures that belong to these compounds were determined. Specifically, some fundamental physical quantities such as lattice parameters, band structures, optical properties (complex dielectric function and complex refractive index), elastic constants, Shear modulus, Youngs modulus and Poissons ratio of the investigated compounds were extracted. Also, the phonon dispersion curves and density of states were calculated. The obtained data were compared with the existing experimental and theoretical ones. The results showed that the used method gave the accurate results for the determination of the properties for these compounds.

Science Code : 20227

Key Words : Ab initio, LuAlO<sub>3</sub>, LuGaO<sub>3</sub>, LuInO<sub>3</sub>, Perovskite, Electronic, Optic,  
Elastic, Phonon

Page Number : 107

Supervisor : Prof. Dr. Yasemin ÖZTEKİN ÇİFTÇİ

## TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın hazırlanmasında ve yüksek lisans öğrenimim boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen; bilgi ve deneyimini sabırla benimle paylaşan çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Yasemin ÖZTEKİN ÇİFTÇİ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımın her aşamasında benden bilgi ve yardımını esirgemeyen, her alanda desteğini yanımda hissettiğim Sayın Yrd. Doç. Dr. Gökhan SÜRÜCÜ'ye teşekkür ederim.

Bugüne kadar bana maddi ve manevi her konuda destek vererek sabırlarını esirgemeyen kıymetli aileme sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.



## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL ÖZELLİKLER.....	3
2.1. Perovskit Kristal Yapıları .....	3
2.2. Elektronik ve Manyetik Özellikler .....	5
2.3. Optik Özellikler .....	7
2.4. Mekanik Özellikler .....	8
2.4.1. Bulk modülü.....	8
2.4.2. Elastik özelliklerin hesaplanması .....	9
2.4.3. Poisson oranı .....	13
2.4.4. Young modülü.....	14
2.4.5. Kayma modülü (Shear modülü, G) .....	14
2.4.6. Zener anizotropi faktörü.....	14
2.4.7. Debye sıcaklığı.....	15
2.5. Titreşimsel Özellikler .....	16
2.5.1. Fonon durum yoğunluğu .....	18
2.6. Termodinamik Özelliklerin Hesaplanması .....	19
2.7. Oluşum Enerjisinin Hesaplanması.....	20



3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT).....	21
3.1. Çok Cisim Problemi.....	21
3.2. Dalga Fonksiyonu Metotları .....	22
3.2.1. Hartree metodu.....	22
3.2.2. Hartree-Fock (HF) metodu.....	23
3.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları.....	25
3.3.1. Yerel yoğunluk yaklaşıklığı (LDA) .....	25
3.3.2. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşıklığı (GGA) .....	26
3.3.3. Düzlem dalgalar .....	26
3.3.4. Perdew-Burke-Ernzerhof yaklaşımı (PBE).....	28
3.3.5. Pseudopotansiyel metodu.....	29
3.4.1. PAW metodu (Projector-augmented wave method) .....	31
4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....	35
4.1. Yapısal Özellikler .....	35
4.2. Elektronik Özellikler.....	41
4.3. Optik Özellikler .....	46
4.4. Mekaniksel Özellikler.....	50
4.4.1. Elastik sabitler.....	51
4.5. Dinamiksel Özellikler .....	54
4.5.1. Fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu .....	54
4.5.2. Termodinamik özellikler.....	56
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	59
KAYNAKLAR .....	63
EKLER.....	73
EK-1. LuAlO <sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki elektronik band yapıları .....	76
EK-2. LuGaO <sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki elektronik band yapıları.....	78

**Sayfa**

EK-3. LuInO <sub>3</sub> bileşiminin farklı fazlardaki elektronik band yapıları .....	80
EK-4. LuAlO <sub>3</sub> bileşiminin farklı fazlardaki toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	82
EK-5. LuGaO <sub>3</sub> bileşiminin farklı fazlardaki toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri .....	84
EK-6. LuInO <sub>3</sub> bileşiminin farklı fazlardaki toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	86
EK-7. LuAlO <sub>3</sub> bileşiminin farklı fazlardaki optik özellikleri .....	88
EK-8. LuGaO <sub>3</sub> bileşiminin farklı fazlardaki optik özellikleri.....	92
EK-9. LuInO <sub>3</sub> bileşiminin farklı fazlardaki optik özellikleri.....	96
EK-10. LuAlO <sub>3</sub> bileşiminin farklı fazlardaki fonon dağılım eğrileri.....	100
EK-11. LuGaO <sub>3</sub> bileşiminin farklı fazlardaki fonon dağılım eğrileri.....	102
EK-12. LuInO <sub>3</sub> bileşiminin farklı fazlardaki fonon dağılım eğrileri .....	104
ÖZGEÇMİŞ .....	106

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Kristal simetrilerine göre Born mekanik kararlılık kriterleri.....	11
Çizelge 4.1. LuXO <sub>3</sub> (X=Al, Ga, In) bileşiklerinin oluşum entalpileri .....	39
Çizelge 4.2. LuXO <sub>3</sub> (X=Al, Ga, In) bileşiklerinin örgü sabitleri (a, b, c) ve örgü parametreleri olan açılar ( $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ ) ilgili deneysel ve teorik çalışmalar .....	40
Çizelge 4.3. LuXO <sub>3</sub> (X=Al, Ga, In) bileşiklerinin yasak bant aralığı.....	43
Çizelge 4.4. LuXO <sub>3</sub> (X=Al, Ga, In) bileşiklerinin statik dielektrik sabiti $\epsilon_1(0)$ Değerleri .....	47
Çizelge 4.5. LuXO <sub>3</sub> (X= Al, Ga, In) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitleri C <sub>ij</sub> (GPa) .....	51
Çizelge 4.6. LuAlO <sub>3</sub> bileşiği için hesaplanan Bulk modülü B (GPa), Shear modülü G (GPa), Young modülü E (GPa), Poisson oranı $\nu$ , B/G oranları, Debye sıcaklığı $\Theta_D$ (K), enine, boyuna ve ortalama ses hızları ( $V_1$ , $V_t$ , $V_m$ , m/s), sertlik ( $H_v$ , GPa), farklı düzlemlerde elastik anisotropi faktörleri ( $A_1$ , $A_2$ ve $A_3$ ).....	53
Çizelge 4.7. LuGaO <sub>3</sub> bileşiği için hesaplanan Bulk modülü B (GPa), Shear modülü G (GPa), Young modülü E (GPa), Poisson oranı $\nu$ , B/G oranları, Debye sıcaklığı $\Theta_D$ (K), enine, boyuna ve ortalama ses hızları ( $V_1$ , $V_t$ , $V_m$ , m/s) ve ilgili teorik çalışmalar .....	53
Çizelge 4.8. LuAlO <sub>3</sub> bileşiği için hesaplanan Bulk modülü B (GPa), Shear modülü G (GPa), Young modülü E (GPa), Poisson oranı $\nu$ , B/G oranları, Debye sıcaklığı $\Theta_D$ (K), enine, boyuna ve ortalama ses hızları ( $V_1$ , $V_t$ , $V_m$ , m/s) ve ilgili teorik çalışmalar .....	54

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. $ABO_3$ bileşiğinin ortorombik (a), tetragonal (b), rhombohedral (c), hegzagonal (d) ve kübik (e) yapıdaki kristal yapısı.....	4
Şekil 2.2. İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri .....	6
Şekil 3.1. Pseudopotansiyel ve dalga fonksiyonu .....	32
Şekil 4.1. $LuAlO_3$ bileşiğinin farklı fazlardaki enerji-hacim eğrileri .....	35
Şekil 4.2. $LuGaO_3$ bileşiğinin farklı fazlardaki enerji-hacim eğrileri.....	36
Şekil 4.3. $LuInO_3$ bileşiğinin farklı fazlardaki enerji-hacim eğrileri .....	36
Şekil 4.4. $LuAlO_3$ bileşiğinin farklı fazlardaki basınç-entalpi eğrisi .....	37
Şekil 4.5. $LuGaO_3$ bileşiğinin farklı fazlardaki basınç-entalpi eğrisi .....	38
Şekil 4.6. $LuInO_3$ bileşiğinin farklı fazlardaki basınç-entalpi eğrisi .....	38
Şekil 4.7. $LuAlO_3$ bileşiğinin ortorombik fazının elektronik bant yapısı .....	41
Şekil 4.8. $LuGaO_3$ bileşiğinin ortorombik fazının elektronik bant yapısı .....	42
Şekil 4.9. $LuInO_3$ bileşiğinin ortorombik fazının elektronik bant yapısı .....	42
Şekil 4.10. $LuAlO_3$ bileşiğinin ortorombik fazının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri .....	45
Şekil 4.11. $LuGaO_3$ bileşiğinin ortorombik fazının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri .....	45
Şekil 4.12. $LuInO_3$ bileşiğinin ortorombik fazının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri .....	46
Şekil 4.13. $LuAlO_3$ bileşiğinin ortorombik fazı için; Dielektrik fonksiyonu reel $\epsilon_1(\omega)$ ve sanal $\epsilon_2(\omega)$ fonksiyonları, kırılma indisi $n(\omega)$ , sönüm katsayısı $k(\omega)$ ,soğurma katsayısı $I(\omega)$ ve enerji kayıp fonksiyonu $L(\omega)$ .....	48
Şekil 4.14. $LuAlO_3$ bileşiğinin ortorombik fazı için; Dielektrik fonksiyonu reel $\epsilon_1(\omega)$ ve sanal $\epsilon_2(\omega)$ fonksiyonları, kırılma indisi $n(\omega)$ , sönüm katsayısı $k(\omega)$ ,soğurma katsayısı $I(\omega)$ ve enerji kayıp fonksiyonu $L(\omega)$ .....	49
Şekil 4.15. $LuAlO_3$ bileşiğinin ortorombik fazı için; Dielektrik fonksiyonu reel $\epsilon_1(\omega)$ ve sanal $\epsilon_2(\omega)$ fonksiyonları, kırılma indisi $n(\omega)$ , sönüm katsayısı $k(\omega)$ ,soğurma katsayısı $I(\omega)$ ve enerji kayıp fonksiyonu $L(\omega)$ .....	50
Şekil 4.16. $LuAlO_3$ bileşiğinin ortorombik fazı için fonon dispersiyon ve yoğunluk eğrisi .....	55

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.17. LuGaO <sub>3</sub> bileşiğinin ortorombik fazı için fonon dispersiyon ve yoğunluk eğrisi .....	56
Şekil 4.18. LuInO <sub>3</sub> bileşiğinin ortorombik fazı için fonon dispersiyon ve yoğunluk eğrisi .....	56
Şekil 4.19. LuXO <sub>3</sub> (X=Al, Ga) bileşiklerinin serbest enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimi .....	57
Şekil 4.20. LuXO <sub>3</sub> (X=Al, Ga) bileşiklerinin entropisinin sıcaklığa bağlı değişimi .....	58
Şekil 4.21. LuXO <sub>3</sub> (X=Al, Ga) bileşiklerinin ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişimi .....	58



## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

### Simgeler

Simgeler	Açıklamalar
<b>A</b>	Zener anizotropi faktörü
<b>a<sub>0</sub></b>	Örgü sabiti
<b>B</b>	Bulk modülü
<b>C<sub>ij</sub></b>	Elastik sabitleri
<b>E</b>	Young modülü
<b>E<sub>f</sub></b>	Fermi enerjisi
<b>E<sub>g</sub></b>	Yasak enerji aralığı
<b>G</b>	İzotropik kayma modülü
<b>G<sub>R</sub></b>	Reuss's kayma modülü
<b>G<sub>v</sub></b>	Voigt's kayma modülü
<b>V</b>	Hacim
<b>v</b>	Poisson oranı
<b>ρ</b>	Yük yoğunluğu
<b>σ</b>	Zor tensörü
<b>θ<sub>D</sub></b>	Debye sıcaklığı

### Kısaltmalar

Kısaltmalar	Açıklamalar
<b>DFPT</b>	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Pertürbasyon Teorisi
<b>DFT</b>	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
<b>DOS</b>	Durum Yoğunluğu
<b>EOS</b>	Durum Denklemi
<b>GGA</b>	Genelleştirilmiş Grandyent Yaklaşıklığı
<b>LDA</b>	Yerel Yoğunluk Yaklaşıklığı
<b>PAW</b>	İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga

**Kısaltmalar**

**Açıklamalar**

**PBE**

Perdew-Burke-Ernzerhof Yaklaşımı

**VASP**

Vienna Ab initio Simulation Package



## 1.GİRİŞ

Bu tezin konusu olan Lantanit tabanlı Perovskit bileşikler, ilginç yapısal, elektronik, manyetik, optik ve titreşimsel özelliklerinden dolayı teknolojik uygulamalar için önemli malzemelerdendir [1-7]. Bu kapsamda  $\text{LuXO}_3$  ( $X= \text{Al, Ga ve In}$ ) perovskit bileşiklerinin incelenmesindeki amaç;  $\text{LuAlO}_3$  perovskit yapıları lazer ailesi için  $\text{Ce}^{3+}$  ile aktifleştirmede radyasyon dedektörleri için sintilatör olarak önemli bir ilgi alanına sahiptir [8-12]. Spektroskopik radyasyon tespitindeki sintilatörlerin performansının kontrolünde anahtar iki faktör vardır. Bunlar birim enerji birikimindeki foton sayısı gibi ışık üretme kabiliyeti ve  $\gamma$ -ışını enerjisi ile birlikte ışık çıktısının lineerliğini ölçen orantılılıktır [13,14]. Bu perovskitler iyi ışık üretme kabiliyetine ve özellikle  $\text{Ce}^{3+}$  ile aktifleşmiş  $\text{LuAlO}_3$  ise oldukça yüksek orantılılık tepkisinde dikkat çekicidir [14,15]. Günümüzde, ısı ışıltama deneylerinde kanıt olarak kullanılan yük tuzaklamaları önem kazanmıştır ki bunlar perovskit alimünatelerinin performansında kısıtlayıcı faktör olarak görülmektedir.

Yang ve diğerleri [16] tarafından teorik olarak yapılan çalışmada,  $\text{SrTiO}_3$  perovskit yapısı için alttaş olarak kullanılabilen ince film  $\text{LuXO}_3$  ( $X= \text{Al, Ga ve In}$ ) bileşiklerinin kübik fazda; örgü parametreleri, oluşum enerjileri ve elektronik bant yapıları araştırılmıştır. Bu yapıların negatif oluşum enerjilerine sahip olması deneysel olarak sentezlenebileceğini göstermiştir.  $\text{LuAlO}_3$  bileşimini için Shishido ve diğerleri [17] kübik fazda,  $\text{LuGaO}_3$  bileşimi için ise Marezio ve arkadaşları [18] ortorombik fazda bu bileşiklerin yapısal özelliklerini deneysel olarak çalışmışlardır. Ayrıca, Singh [19] tarafından ortorombik fazda  $\text{LuAlO}_3$  bileşiminin yapısal, elektronik bant özellikleri ve bağ yapıları teorik olarak incelenmiştir. Yine bu çalışmada içerik olarak sunulan, HASYLAB tarafından yapılan ancak yayınlanmamış deneysel karakterizasyon ve yapısal parametrelerine de yer verilmiştir.

Öte yandan, ince film  $\text{LuGaO}_3$  bileşimi üzerine  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CoO}$  ve  $\text{CuO}$  ince film yapıları büyütülerek hetero-yapının yapısal özellikleri Ogo ve diğerleri [20] deneysel olarak çalışmalar yapmışlardır. Teknolojide geniş uygulama alanlarına sahip olmasına rağmen bu zamana kadar detaylı bir çalışma sunulmamış olması tezimizin motivasyon kaynağı olmuştur.



Bu tez kapsamında,  $\text{LuXO}_3$  ( $X= \text{Al, Ga ve In}$ ) Perovskit bileşiklerinin muhtemel kristalleşeceği beş farklı fazda temel fiziksel özellikleri ab-initio yöntem kullanılarak hesaplanmıştır. Bir malzemeye ait kristal yapı özellikleri, oluşum enerjileri, elektronik ve optik özellikleri, bulk modülü, elastik sabitleri, fonon frekansları ve termodinamik özellikleri gibi temel fiziksel özelliklerinin bilinmesi fizikçi, kimyacı ve malzeme bilimcileri için hayati önem taşımaktadır.

Bu çalışmanın 2. bölümlerinde yoğun madde fiziğinin bazı temel kavramları kısaca özetlenmiş, hesaplamalarda kullanılan yöntemler hakkında bilgi verilmiştir. 3. Bölümde ise, hesaplamalarımızın temeli olan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ve teori kapsamında kullanılan yaklaşımlar hakkında bilgi verilmiştir. 4. bölümde elde edilen sonuçlar açıklanmış ve tartışılmıştır.

## 2. TEMEL ÖZELLİKLER

### 2.1. Perovskit Kristal Yapıları

Perovskit minerali doğada ilk defa 1839 yılında  $\text{CaTiO}_3$  minerali olarak keşfedilmiş ve Rus minerolojist Count Lev Aleksevich von Perovski tarafından isimlendirilmiştir [21].  $\text{CaTiO}_3$  ile benzer kristal yapı özelliği gösteren ve  $\text{ABC}_3$  formunda ifade edilen bazı kompozit yapılara da Perovskit isim verilmiştir.  $\text{ABC}_3$  formülündeki A ve B katyonları genellikle alkali metaller, toprak alkali metaller, geçiş metalleri ya da nadir toprak elementlerdir. Ayrıca,  $\text{ABC}_3$  formülündeki C anyonu yerine oksijen anyonu koyularak Perovskit oksit yapısı elde edilir.  $\text{ABO}_3$  perovskit oksit yapısında O iyonları A veya B katyonu etrafında oktahedron yapı meydana getirirler.

Perovskit yapılar genellikle ortorombik (a), tetragonal (b), rhombohedral (c), hekzagonal (d) ve kübik (e) yapılarda kristalleşir [22]. Bu kristal yapılara ait kristal gösterim Şekil 1'de verilmiştir. Ayrıca, bu yapıların uzay grubu ve Wycoff atomik pozisyonlar sırasıyla;

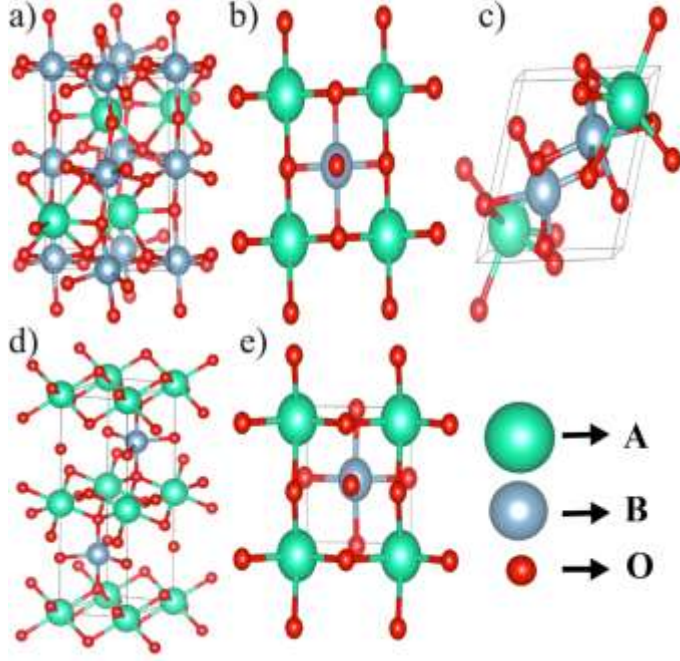
- Ortorombik yapı (62: Pnma) → A (4c), B (4b),  $\text{O}_1$  (4c),  $\text{O}_2$  (8c)
- Tetragonal yapı (99: P4mm) → A (1a), B (1b),  $\text{O}_1$  (1b),  $\text{O}_2$  (2c)
- Rhombohedral (R-3c) → A (6b), B (6a), O (18e)
- Hekzagonal (194:  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ) →  $\text{A}_1$  (2a),  $\text{A}_2$  (2c), B (4f),  $\text{O}_1$  (6g),  $\text{O}_2$  (6h)
- Kübik (221: Pm-3m) → A (1b), B (1a), O (3d)

'dır.

Perovskit oksit bileşikler elektronik özellikleri açısından metal, yarıiletken, yalıtkan ve süperiletkenlik gibi davranış gösterdiğinden teknolojik uygulamalar için önemli malzemelerdir. Bazı yapılarda lokalize elektronlar bazılarında delokalize enerji-bant durumları ve bazılarında ise bu iki davranış arasında geçişler görülür. Perovskitlerin çoğunda manyetik düzenlenme de tespit edilmiştir [23].

Wolfram ve Ellialtıoğlu tarafından yapılan ve geniş bir perovskit ailesini kapsayan detaylı kuramsal çalışmalarda daha çok dış yörüngelerinde s- ve d-elektronu olan katyonların oluşturduğu perovskit yapılara yer verilmiştir [24]. Daha sonraki yıllarda, özellikle deneysel

çalışmalara konu olan f-elektronlu nadir toprak elementlerinin de katyon olarak yer aldığı perovskitler kullanılmıştır [25].



şekil 2.1. ABO<sub>3</sub> bileşiğinin ortorombik (a), tetragonal (b), rhombohedral (c), hegzagonal (d) ve kübik (e) yapıdaki kristal yapısı

Oldukça geniş ve önemli uygulama alanına sahip olan perovskitler; fotokromik [25,26], elektrokromik [27,28] ve enerji depolama [29,30] aygıtlarında, piezoelektrik [31], ferroelektrik [32], dielektrik [33] ve piroelektrik [34] özellikler gösterenleri anahtarlama, mikrodalga uygulamalarında [35-37], filtreleme ve yüzey akustik dalga işaret işleme gibi aygıtlarda tercih edilmektedir. Katalitik aktiviteye sahip olan perovskitler ise [38], karbon monoksit ve hidrokarbonların oksidasyonunda [39,40], azot oksitlerin indirgenmesinde [41,42], fotoelektroliz ile sudan hidrojen elde etmede [43,44] ve diğer katıhal elektroliz hücrelerinde [45] yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Öte yandan, tümleşik devrelerin küçülmesi gereği kuantum tnellemesine bağlı olarak MOSFET yapılarıdaki SiO<sub>2</sub> dielektrik tabakası inceldikçe kaçak akım artmaktadır. Bunu önlemek için yüksek dielektrik sabitli ince film malzemesi olarak ortorombik (*Pbnm* uzay grubunda) yapıda kristalleşen Silisyum ile uyumlu bir seri perovskit oksitler kullanılmaktadır [46-48]. İnterlantanit perovskit oksitlerin önem kazandığı diğer uygulama alanları ise; ışıldayıcılar (scintillator) [49], ışıma (luminescence), OLED ve biyomedikal görüntü algılama [50], beyaz LED [51], proton iletimi [52] gibi uygulamalardır.

Perovskit yapıların enerji bantları iki boyutlu davranış gösterir ve bundan dolayı durum yoğunluğu, Fermi yüzeyi, dielektrik fonksiyonu, fonon dağılımı ve fotoişıma gibi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir [24]. Ayrıca, yukarıda belirtildiği gibi perovskitler; iletkenlik, manyetik, dielektrik, fotonik, piezoelektrik, piroelektrik gibi özellikler açısından çok farklı davranış sergilerler ve bu nedenle çok geniş bir uygulama alanına sahiptirler.

Bir perovskit yapı oluşturulmak istendiğinde; A ve B atomlarının değerlikleri toplamı +6 olacak şekilde farklı değerliklerde atomlar kullanılabilir. Dolayısıyla, A atomu geçiş metali, alkali metali, alkali toprak elementi veya nadir toprak elementi, B atomu ise; iyonik yarıçapı küçük, +3, +4 veya +5 değerliliğe sahip elementler olabilir. Örneğin, +3 değerlikli lantanitlerle oluşturulan  $\text{LaLnO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ ) perovskit yapısında A konumunda La bulunur, zira aynı değerliliğe sahip pozitif iyonlarda atom numarası büyüdükçe iyon yarıçapı küçülür; negatif iyonlarda ise bunun tersi doğrudur. Herhangi bir pozitif iyonun değeri arttıkça da iyonik yarıçapı küçülür. En kararlı oksitlenme durumunda lantanitler, +3 değerlikli olup, bunlardan Ce, Pr ve Tb atomları +4 değerlikli olarak da oksitlenebilmektedir.

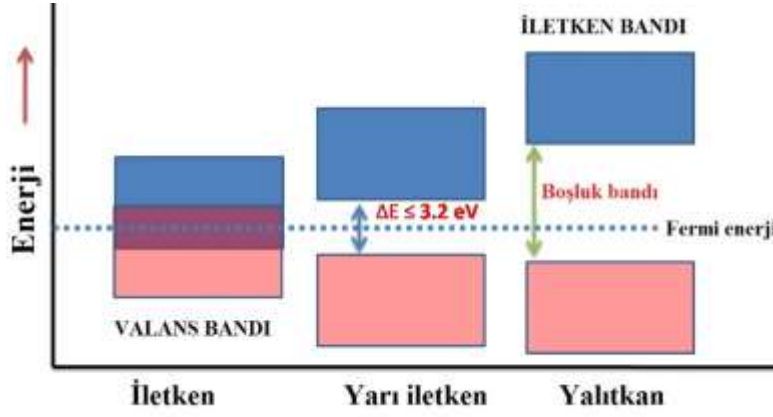
## 2.2. Elektronik ve Manyetik Özellikler

Bir kristalin elektronik bant yapısı serbest elektron modeli ile açıklanır. Bu model; bant elektronlarının iyon kolları tarafından çok zayıf olarak etkilendiğini kabul eder, elektronların bir malzemedeki davranışlarıyla ilgili tüm olayların anlaşılmasını sağlar.

Üzerinde herhangi bir etki bulunmayan serbest bir atomun elektronları kesikli enerji seviyelerine sahiptir. Birden fazla atom bir araya gelirse, bu elektronların işgal ettiği atomik orbitallerde yarılmalar oluşur. Bu durum, atomların sayıları ile orantılı olacak şekilde moleküler orbitalleri ve üst üste örtüşen dalga fonksiyonları meydana getirir.

Bir katı oluşturmak üzere çok sayıdaki atom ( $10^{20}$  mertebesinde veya daha fazla) bir araya geldiğinde ise orbitallerin sayısı çok çok büyük değerlere ulaşır ve bu enerji seviyeleri arasındaki fark çok çok küçük olur. Ancak, atom sayısı ne olursa olsun bazı enerji aralıkları orbitaller içermez ve bu enerji seviyeleri, ayırt edilemeyecek kadar çok olur. Bir katının enerji seviyeleri arasındaki fark, atomik titreşimlerin (fononların) enerjileri düzeyinde olan elektronların enerjileri mertebesinde olur. Ayrıca bu aralık, uzun bir zaman sürecinde,

Heisenberg ilkesi nedeni ile enerjideki belirsizlikle de kıyaslanabilir değerde olur. Bir kristal yapı, bir atomun sonsuz sayıda enerji seviyelerine sahip olması gibi çok sayıda bantlara sahiptir. Bir katının elektronik bant yapısı bir takım “yasak” ve “izinli” enerji bantları içerir.



Şekil 2.2. İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri

Şekil 2.2’de Fermi enerjisi ( $E_f$ ) metallerde izinli bir bant içinde bulunurken, yarı iletken ve yalıtkanlarda boşluk bandının işgal ettiği yasak enerji ( $E_g$ ) aralığında yer alır. Yalıtkanlar da bir elektronun yakınında geçebileceği izinli bir enerji düzeyi olmadığı için elektrik iletkenliği göstermezken, metaller için birçok izinli durum bulunduğu için elektrik iletkenliği gösterir. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı yalıtkanların yasak enerji aralığından daha az olmasından dolayı, valans bandından iletkenlik bandına elektron geçebilir. Ayrıca, bir spin durumunda elektronlara karşı iletken davranan, diğer spin durumunda yalıtkan veya yarıiletken gibi davranabilen malzemelere de yarı-metal denir. Bir kristalin elektronik bant yapısı o malzemenin elektronik iletkenliği, optik özellikleri, manyetik özellikleri gibi birçok özelliğin belirlenmesine yardımcı olur. Tüm yarı-metaller manyetik davranışları açısından ferromanyetik veya ferrimanyetik olduğu halde, birçok ferromıknatıs yarı-metal değildir. Yarı-metallere verilebilecek en bilindik örnekler; oksitler, sülfadlar ve yarı Huesler alaşımlarıdır [53].

Bir malzeme, nasıl ki elektronik bant yapılarına göre sınıflandırılıyorsa, dışarıdan uygulanan bir manyetik alan karşısında o malzemenin atomik seviyelerinde gösterdiği farklı tepkilere göre de sınıflandırılır. Atomik seviyelerdeki bu tepkiler; diyamanyetik, paramanyetik, ferromanyetik, ferrimanyetik ve antiferromanyetik olarak adlandırılır. Ayrıca, aynı fazda aynı anda birden fazla ferro davranış sergileyebilen malzemelere multiferroik bileşikler denir [54].

### 2.3. Optik Özellikler

Yarı iletken teknolojisinde, bir malzemeye ait optik özelliklerin (kompleks dielektrik fonksiyonu  $\varepsilon(\omega)$  ve kompleks kırılma indisi  $n^*(\omega)$ ) bilinmesi ve optik özellikler ile malzemenin elektronik bant yapısının ilişkilendirilmesi, o malzemenin elektronik yapısı hakkında önemli bilgiler elde edilmesini sağlar. Kompleks dielektrik fonksiyonu  $\varepsilon(\omega)$  ve kompleks kırılma indisi  $n^*(\omega)$  reel ve imajiner olmak üzere iki kısımdan oluşur. Bu ifadelerin alışılmış gösterimi sırasıyla;

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (2.1)$$

$$n^*(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (2.2)$$

dır. Burada kompleks dielektrik fonksiyonunun reel kısım  $\varepsilon_1(\omega)$  ve imajiner (sanal) kısmı  $\varepsilon_2(\omega)$ , kompleks kırılma indisindeki  $n(\omega)$  kırılma indisini ve  $k(\omega)$  sönüm katsayısını ifade eder. Bir yarı-iletkenin optiksel özellikleri için önemli ilişki

$$n^*(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \quad (2.3)$$

dir. Bu ifadeyi Eş 2.1 ve Eş. 2.2'de yerine koyarsak;  $\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2$ ,  $\varepsilon_2(\omega) = 2nk$  eşitliklerine dönüşür. Yani, bir malzemenin  $n$  ve  $k$  değerlerinin elde edilmesi durumunda  $\varepsilon_1$  ve  $\varepsilon_2$  değerleri kolayca elde edilebilir [56]. Dielektrik fonksiyonları hesaplanırken enerji öz değerleri ve elektron dalga fonksiyonunu içermesinden dolayı, bu tez kapsamında dielektrik fonksiyonunun elde edilmesinde Kramers-Kronig bağıntıları kullanılmıştır [57]. Kramers-Kronig bağıntıları yardımıyla; kırılma indisi  $n(\omega)$ , sönüm katsayısı  $k(\omega)$ , yansıma katsayısı  $R(\omega)$ , enerji kayıp fonksiyonu  $L(\omega)$  gibi önemli optik sabitler  $\varepsilon_1(\omega)$  ve  $\varepsilon_2(\omega)$  değerlerinden elde edilir [57-63].

Kramers-Kronig bağıntılarından elde edilen optik sabitler sırasıyla;

$$n(\omega) = \left( \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)}{2} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

$$k(\omega) = \left( \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

$$R(w) = \left( \frac{(n(w)-1)^2 + k(w)^2}{(n(w)+1)^2 + k(w)^2} \right) \quad (2.6)$$

$$L(w) = \left( \frac{\varepsilon_2(w)}{\varepsilon_1^2(w) + \varepsilon_2^2(\varepsilon)} \right) \quad (2.7)$$

denklemlerinden elde edilir [63].

## 2.4. Mekanik Özellikler

### 2.4.1. Bulk modülü

Bulk modülü, hidrostatik basınç altında bir malzemenin hacminde meydana gelen değişime karşı gösterdiği dirençtir. Bir başka ifadeyle, malzeme üzerinde bir deformasyon meydana getirecek enerjinin ölçüsüdür. Aynı zamanda, malzemelerin dayanıklılığının tespit edilmesinde de önemli bir faktördür. Bulk modülünü;

$$B = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{x} \quad (2.8)$$

ifadesi ile tanımlayacak olursak, buradaki  $x$  değeri sıkıştırılabilirliktir. Bir malzemenin entropi değeri mutlak sıfırda sabit olduğundan;

$$\partial \Phi = -P \partial V \quad (2.9)$$

termodinamik eşitliklerden faydalanarak

$$\frac{\partial P}{\partial V} = - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial V^2} \quad (2.10)$$

$$B = -V \frac{\partial^2 \Phi}{\partial V^2} \quad (2.11)$$

ifadesi elde edilir. Bulk modülünün kristal yapının sertliği ile direkt bağlantılı olduğundan basınç ile değişimi önemlidir. Bunun sonucu olarak Bulk modülünün uygulanan basınca karşılık gösterdiği değişimi hacme ( $V$ ) bağlı olarak;

$$\left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial V}{\partial P} \frac{\partial B}{\partial V} \quad (2.12)$$

şeklinde ifade edilir.

Bulk modülü; aynı zamanda katıların hal denklemi (*EOS*) için de önemli bir değişkendir ve hal denklemi için öncelikle yapı optimize edilir. Daha sonra verilen değişik hacimlere karşı elde edilen toplam enerji değerleri hesaplanır. Bu toplam enerji ile hacim değerleri Murnaghan hal denklemine fit edilir[64]. Buradan elde edilen hacim-enerji eğrisinin minimum değeri, teorik örgü sabitini ve ek olarak da Bulk modülü ve Bulk modülünün birinci türevi ( $B'$ ) verir. Murnaghan hal denkleminin analitik olarak gösterimi;

$$P = \frac{3B(1-x)}{x^2} \exp \left[ \left( \frac{3}{2} B' - 1 \right) (1 - x) \right] \quad (2.13)$$

şeklindedir. Burada  $x$  değeri;  $\left( \frac{V}{V_0} \right)^{1/3}$  'tür.

Literatürde Murnaghan hal denklemlerini farklı şekillerde de bulmak mümkündür. Örneğin; Eş. (2.13)

$$P = \frac{B_0}{B_0'} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right) B_0' - 1 \right] \quad (2.14)$$

şeklinde de görülebilir.

#### 2.4.2. Elastik özelliklerin hesaplanması

Katıların; Young modülü, Poisson oranı, sertlik, sıkışabilirlik, kırılma, süneklik vb gibi makroskobik özellikleri kristal yapılarının elastik özelliklerine bağlıdır [65-68]. Teorik olarak elastik sabitleri incelenerek bir malzemenin sertliği, mekanik olarak kararlılığı ve atomlar arasındaki bağ şiddetleri tespit edilebilir. Esneklik, katıya uygulanan bir dış zorlanmaya karşı o katının vermiş olduğu tepkidir. Katıların kristal yapılarının elastik sabitleri, ab-initio toplam enerji değerleri kullanılarak iki farklı yolla hesaplanmaktadır. Birinci yol, kristale birim hücrenin hacmini koruyacak biçimde belirli ve küçük bir deformasyon uygulamak, ikinci yöntem ise zor-zorlanma (stres-strain) ilişkisini (Hooke Yasası) orantı katsayısı olarak almaktır. Yapmış olduğumuz bu çalışmada ikinci yöntem kullanılarak elastik sabitleri hesaplanmıştır. Aşağıda bu yöntem kısaca özetlenmiştir.



Bir katıyı sıkıştırmak ya da germek, esneklik sınırı aşılmadığı sürece katının yüzeyine uygulanan kuvvetle orantılıdır. Katının birim alanı başına uygulanan kuvvet, zor (stres) tensörü ile katının şeklinde meydana gelen değişme zorlanma (strain) matrisi şeklinde tanımlanır. Bu iki matris birbiri ile orantılıdır ve bu orantı katsayısı (zor/zorlanma) *esneklik sabiti* olarak adlandırılır. Katının önemli mekanik özellikleri esneklik sabitlerine bağlıdır.

Tersinir bir deformasyon durumunda, uygulanan bir zorun yaptığı iş, kristalin iç enerji artışına eşit olmalıdır. Bu ifade Einstein'ın "toplam kuralı" na göre açıklandığında matematiksel olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$dW = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} = dU = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (2.15)$$

Eş. 2.15'den  $\sigma_{ij}$  değerinin

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (2.16)$$

olduğu anlaşılır. Zor tensörü ( $\sigma$ ) ile zorlanma tensörü ( $\varepsilon$ ), esnekliğin doğrusal (lineer) olduğu düşünüldüğünde;

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (2.17)$$

olarak gösterilir. Zor tensöründeki  $\sigma_{ij}$ 'de; ilk indis kuvvetin hangi yönde uygulandığını, ikinci indis ise uygulanan yüzeyi gösterir. Zorun büyüklüğü, uygulanan kuvvetin yüzey alanına oranı olarak ifade edilir. Zor tensörünün diagonal elemanları numuneyi germe yönündeysen pozitif, sıkıştırma yönündeysen de negatif olur ve negatif bir diagonal eleman basıncı ifade eder. Üzerine çalışılan numune zorlandığında, madde  $r' = r + u$  kadar yer değiştirir ve bu yer değiştirmelerden kaynaklanan deformasyonlar zorlanma matrisi ile açıklanır. Eş. 2.17'de verilen denklemi  $\varepsilon_{kl}$  'ye göre diferansiyelleyip Eş. 2.16'dan bulunan  $\sigma_{ij}$  yerine konursa;

$$c_{ijkl} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (2.18)$$

ifadesi elde edilir. Kullandığımız zor-zorlama metodunda, denge durumundaki bir numuneye zorlanma (strain) uygulandığında meydana gelen zor (stres) matematiksel olarak basitçe aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$\sigma_i = \sum_{j=1,6} C_{ij} \quad (2.19)$$

Yapılan bu tez çalışmasında, zor-zorlanma metodu kullanılarak kararlı durumları belirlenen bileşiklerin ikinci mertebeden elastik sabitleri ( $C_{ij}$ ) hesaplandı. Elastik sabitleri bulunan bileşiğin mekanik olarak kararlı olup olmadığı Çizelge 2.1’de verilen “Born kararlılık kriterleri” ile tespit edildi.

Çizelge 2.1. Kristal simetrisine göre Born mekanik kararlılık kriterleri

Kristal Simetri	Born kararlılık kriterleri
Ortorombik	$C_{11} > 0$ ( $i=1-6$ ), $(C_{11} + C_{12} - 2C_{12} > 0)$ , $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0)$ , $(C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0)$
Tetragonal	$C_{11} > 0$ ( $i=1, 3, 4, 6$ ), $C_{11} - C_{12} > 0$ , $C_{11} - 2C_{13} + C_{33} > 0$ , $2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33} > 0$
Rhombohedral	$C_{11} > 0$ , $C_{11} - C_{12} > 0$ , $C_{44} > 0$ , $(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2 > 0$
Hekzagonal	$C_{11} > 0$ , $C_{11} - C_{12} > 0$ , $C_{44} > 0$ , $(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2 > 0$
Kübik	$C_{11} > 0$ , $C_{12} > 0$ , $C_{44} > 0$ , $C_{12} > C_{44}$ , $C_{11} + 2C_{12} > 0$ , $C_{11} - C_{12} > 0$

Adyabatik bulk modülü ve kayma modülü, mekanik olarak kararlı bileşikler için aşağıda ifade edilen denklemlerle hesaplandı. Bu denklemlerde V ve R alt indis ifadeleri sırasıyla Voigt ve Reuss sınır değerlerini ifade eder [65, 66] ve bu sınır değerleri, gerçek etkin elastik modüllerin alt ve üst limitleri olup, bir polikristal boyunca düzgün bir zorlama altında ortalama polikristal modülleridir [67].

Ortorombic yapı için ( $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  ve  $C_{23}$ ):

$$B_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + C_{13} + C_{23}}{9} \quad (2.20)$$

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3C_{44} + C_{55} + C_{66} - C_{12} + C_{13} + C_{23}}{15} \quad (2.21)$$

$$a = C_{11} C_{22} + C_{33} - 2C_{23} + C_{22} C_{33} - 2C_{13} - 2C_{33} C_{12} \quad (2.22)$$

$$b = C_{12} 2C_{23} - C_{12} + C_{13} 2C_{12} - C_{13} + C_{23} 2C_{13} - C_{23} \quad (2.23)$$

$$c = C_{11} C_{22} + C_{33} + C_{23} + C_{22} C_{33} + C_{13} + C_{33} C_{12} \quad (2.24)$$

$$d = C_{12} C_{23} + C_{12} - C_{13} C_{12} + C_{13} - C_{23} C_{13} + C_{23} \quad (2.25)$$

$$\Delta = C_{13} C_{12} C_{23} - C_{13} C_{22} + C_{23} C_{12} C_{13} - C_{23} C_{11} + C_{33} C_{11} C_{22} - C_{12}^2 \quad (2.26)$$

$$B_R = \frac{\Delta}{a+b} \quad (2.27)$$

$$G_R = 15 \left\{ 4 \frac{c-d}{\Delta} + 3 \left[ \frac{1}{C_{44}} + \frac{1}{C_{55}} + \frac{1}{C_{66}} \right] \right\}^{-1} \quad (2.28)$$

Tetragonal yapı için ( $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$  ve  $C_{13}$ ):

$$B_V = \frac{2C_{11} + C_{12} + C_{33} + 4C_{13}}{9} \quad (2.29)$$

$$B_R = \frac{C_{11} + C_{12} C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (2.30)$$

$$G_V = \frac{4C_{11} - 2C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}}{30} \quad (2.31)$$

$$G_R = \frac{15}{\frac{18B_V}{C_{11} + C_{12} C_{33} - 2C_{13}^2} + \frac{6}{C_{11} - C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}}} \quad (2.32)$$

Hekzagonal yapı için ( $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{12}$  ve  $C_{13}$ ):

$$B_V = \frac{2C_{11} + C_{12} + 4C_{13} + C_{33}}{9} \quad (2.33)$$

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}}{30} \quad (2.34)$$

$$B_R = \frac{C_{11} + C_{12} C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (2.35)$$

$$G_R = \frac{5[C_{11} + C_{12} C_{33} - 2C_{13}^2] C_{44} C_{66}}{6B_V C_{44} C_{66} + 2C_{11} + C_{12} C_{33} - 2C_{13}^2 C_{44} + C_{66}} \quad (2.36)$$

Kübik yapı için ( $C_{11}$ ,  $C_{44}$  ve  $C_{12}$ ):

$$B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (2.37)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (2.38)$$

$$G_R = 5C_{11} \frac{5C_{11} - C_{12} C_{44}}{4C_{44} + 3C_{11} - C_{12}} \quad (2.39)$$

Voigt ve Reuss sınır değerlerinin aritmetik ortalaması alındığında, polikristal elastik modülleri hakkında birçok şeyi tahmin etmede yaygın olarak kullanılmaktadır. Voigt-Reuss-Hill (VRH) [68] yaklaşımlarından bulunan polikristal bulk modülü ve izotropik kayma modüllerinden, diğer polikristal elastik özellikler olan; Young modülü, Poisson oranı, ortamdaki ses hızları, Debye sıcaklığı gibi değerler hesaplanabilir.

### 2.4.3. Poisson oranı

Poisson oranı, bir malzemenin serbest yanal yüzeyinde tek-eksenli (tek-yönlü) zor (stress) altındayken kesit çapındaki azalma olarak ifade edilir. Poisson oranı 0,5'e yaklaştıkça malzeme sıkıştırılmaz hale gelir. Çünkü hacim modülü rijitlik modülünden çok büyük olur.

Poisson oranı -1'e yaklaştıkça malzeme sıkıştırılabilir ve kesme gerilmeleri altında şekil değişikliğine karşı direncinde aşırı bir artış meydana gelir. Ayrıca, Poisson oranı malzemenin bağ kuvvetleri hakkında da birçok bilgi verir. Poisson oranı; kovalent malzemeler için 0,1'e yakınken, iyonik malzemeler için 0,25 değerine yakındır. Merkezi kuvvetler için ise; alt sınır değeri 0,25 iken, üst limit değeri 0,5'dir. Poisson oranı genellikle aşağıdaki ifadelerden biri ile bulunabilir:

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11}+C_{12}} \quad (2.40)$$

yada

$$= \frac{1}{2} \left[ \frac{\left( B - \frac{2}{3} G \right)}{\left( B + \frac{1}{3} G \right)} \right] \quad (2.41)$$

Denklemlerde  $B$ ; bulk modülünü,  $G$ ; ise trigonal shear modülünü ifade eder.

#### 2.4.4. Young modülü

Malzemeye bir gerilme kuvveti uygulandığında oluşan *zor/zorlanma* (stress/strain) oranı Young modülü olarak tanımlanır ve bu ifade, Bulk modülü ve Poisson oranının bulunan değerlerinden  $E=3B(1-2\nu)$  hesaplanabileceği gibi

$$E = \frac{9GB}{G+3B} \quad (2.42)$$

eşitliğinden de bulunabilir.

#### 2.4.5. Kayma modülü (Shear modülü, $G$ )

Shear modülü, makaslama zorlanmasına karşı malzemenin gösterdiği tepkidir ve tersinir deformasyonlara direncinin bir ölçüsüdür. Bundan dolayı izotropik kayma modülü, bulk modülüne göre sertlik hakkında daha iyi bilgi verir. Shear modülü ( $G$ ) değerlerinin üst sınırına karşılık gelen Voigt kayma modülleri ( $G_V$ ) ve alt sınırına karşılık gelen Reuss kayma modüllerinin ( $G_R$ ) ortalamasıyla bulunur:

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (2.43)$$

#### 2.4.6. Zener anizotropi faktörü

Zener anizotropi faktörü; elastik anizotropi derecesinin bir ölçüsü olarak tanımlanır. Eğer malzeme elastik olarak izotrop ise; zener anizotropi faktörünün değeri 1, değilse 1'den farklı

değerde olur. Kübik bir yapı için, zener anizotropi faktörünü elastik sabitleri cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (2.44)$$

#### 2.4.7. Debye sıcaklığı

Öz ısı, elastik sabitler ve erime sıcaklığı ile ilişkili olan Debye sıcaklığı, temel bir fiziksel özelliktir ve katılar için yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerini birbirinden ayırmak için kullanılır. Eğer  $T > \theta_D$  ise; bütün modların  $k_B T$  enerjisinde bulunduğunu,  $T < \theta_D$  ise; yüksek frekans modlarının donmuş olduğu hakkında bilgi verir [69]. Bu bilgiden yola çıkarak Debye sıcaklığının üzerinde fononların dalga boyları küçük, altında ise büyük olduğu görülmüştür. Düşük sıcaklıklarda sadece akustik titreşimlerin varlığından dolayı titreşimsel uyarılma oluşur ve Debye sıcaklığı elastik sabitlerden faydalanılarak bulunabilir. Bu koşullarda Debye sıcaklığının hesaplanması için;

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (2.45)$$

bulunmalıdır [70]. Formülde,  $h$ ; Planck sabiti,  $k$ ; Boltzmann sabiti,  $N_A$ ; Avogadro sayısı,  $M$ ; moleküler ağırlık,  $\rho$ ; yoğunluk,  $n$ ; moleküldeki atom sayısı,  $v_m$ ; ise ortalama ses hızıdır. Yaklaşık olarak ortalama ses hızı değeri ise;

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{V_l^3} + \frac{1}{V_t^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (2.46)$$

eşitliği şeklinde ifade edilir. Burada,  $V_l$  ve  $V_t$  boyuna ve enine dalga hızlarıdır ve Navier denkleminde [71] bulunur.  $V_l$  ve  $V_t$  değerleri;

$$V_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad (2.47)$$

$$V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (2.48)$$

eşitlikleri ile tanımlanır. Eşitliklerdeki  $G$  kayma modülüdür ve

$$G = \frac{1}{2} \left[ \frac{(C_{11}-C_{12})+C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \right] \quad (2.49)$$

Eşitliği şeklinde verilir. Bu eşitlik;

$$G = \frac{GV+GR}{2} \quad (2.50)$$

olarak da tanımlanabilir ve

$$GV = \frac{(C_{11}-C_{12}+3C_{44})}{5} \quad (2.51)$$

$$\frac{5}{GR} = \frac{4}{(C_{11}-C_{12})} + \frac{3}{C_{44}} \quad (2.52)$$

eşitlikleri ile ifade edilir.

## 2.5. Titreşimsel Özellikler

Bir malzemede dalga-parçacık karakterinde olan kuantumlanmış elemanter örgü titreşimlerinde parçacık özelliği taşıyan kısım *fonon* adını alır. Fononlar bir kristaldeki titreşimleri termal (ısı) olarak uyarırlar ve enerjileri  $\hbar\omega$  katları şeklinde değişir [72]. Ayrıca, Bose-Einstein istatistiğine uyan parçacıklar olduklarından aynı enerji seviyesinde sonsuz sayıda bulunabilirler. Fononların karakteristikleri bilindiği zaman, kristalin belli bir sıcaklıkta dinamik, termodinamik, mekanik gibi özelliklerini tanımlanabilir [73].

Bu tez kapsamında kullanılan ab initio metot, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan katıların titreşim özelliklerini inceler, her türlü maddenin titreşim özelliklerini diğer metotlardan farklı olarak kuantum mekaniksel olarak hesaplar. Fonon frekanslarının hesaplanması sonucunda kuvvet sabiti matrisini elde etmek önemlidir. Belirli bir enerji modeli ve belirli bir metoda ihtiyaç duyularak bu matris elde edilebilir. Yaygın olarak, Linear response (Doğrusal tepki) ve Direkt metot (süper hücre, sonlu yerdeğiştirme metodu, frozen fonon gibi de isimlendirilir.) kullanılan metotlardır [74, 75-87]. Fonon dispersiyon eğrileri frekansları bu çalışmada, *Phonopy* [88] paket programı yardımıyla *Linear response* (Doğrusal tepki) tekniği ile hesaplanmıştır.

*Linear response*, kristalin enerjisindeki ani değişimleri (türevlerden), optimize edilmiş bir kristal yapıya doğrudan pertürbasyon (tedirginlik) uygulanarak hesaplanır. Uygulanan pertürbasyonlar; elektrik alan, atomik yer değiştirmeler gibi yöntemler olabilir. Lineer terimi, dalga fonksiyonu ve yük yoğunluğunun birinci dereceden türevleri (  $\psi'$  ve  $\rho'$  ) hesaplandığından dolayı kullanılır. Pertürbasyonlar, fonon durumunda atomik yer değiştirmelerdir ve ikinci dereceden pertürbasyon (dinamik matris) direkt olarak  $q$  uzayında hesaplanır.

Böylece, tüm kuvvet sabitlerini içeren dinamik matrisin tam çözümünü, enerji modeli içinde doğrusal tepki metodu verir. Genellikle doğrusal tepki hesaplamasında, dinamik matrisler ters örgü uzayında  $q$  noktalarının sayısı için hesaplanır ve daha sonra Brillouin bölgesi smearing prosedürü yoluyla fonon durum yoğunluğu elde edilir [89]. Fourier dönüşümü [76] yöntemi kullanılarak, fonon frekansları ve özvektörleri birçok farklı  $q$  noktaları için elde edilir. Bu yöntemde gerçek uzaysal kuvvet sabitleri, hesaplanan dinamik matrisler kullanılarak hesaplanır. Herhangi bir  $q$  noktası için, bu kuvvet sabitleri kullanılarak dinamik matris, fonon frekansları ve özvektörleri hesaplanabilir. Bu metotta kristalin kuvvet sabiti matrisleri, elektronik alt-sistemin (subsystem) doğrusal tepki yoluyla türetilir. Hellmann-Feynman kuvvet teoremi, kuvvet sabitlerinin belirlenmesinde önemlidir.

*Direkt metot* uygulanırken, ilk olarak süper hücrenin oluşturulmasını gerekir ve bu da ilgili pertürbasyonlar ve denklemler ile gerçekleşir. Daha sonra uygun pertürbasyonlar seçilerek hesaplamalar en aza indirilir. Uygulanan bu pertürbasyon sonucunda, kristal yapıda bulunan bir atom küçük bir miktar yer değiştirilerek, tüm yönelimlerde ve kristal yapıyı oluşturan tüm atomlar üzerindeki kuvvetler hesaplanır. Süper hücre kuvvet sabitleri, süper hücrenin periyodik sınır şartlarını hesaba kattığı için klasik kuvvet sabitlerinden farklıdır ve bu direkt metod, herhangi bir enerji modeli için de uygulanabilir.

Süper hücre ve Doğrusal tepki yönteminin her ikisinin de avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardır. Fonon dispersiyon eğrilerini nokta-nokta hesaplayan doğrusal tepki yöntemi, süper hücre yönteminden daha doğru sonuç verdiği kabul edilir. Doğrusal tepki yönteminde hesaplama nokta nokta yapılırken, dinamik matris doğrudan hesaplanır ve kuvvet sabitlerinde herhangi bir eksiklik olmaz. Süper hücre yönteminde ise kuvvet sabitleri için bir “yuvarlama” yapıldığı için eksik kuvvet sabitleri kaçınılmazken, yine de kendi sınırlamalarına rağmen makul sonuçlar verir. Fonon hesaplamaları, Doğrusal tepki



yöntemi ve Süper hücre yöntemleri kullanılarak yapıldığında sonuçları birbirine çok yakın olur [79]. Anharmonik terimler, doğrusal tepki yönteminde bulunmazken, Süper hücre metodunda harmonik terimlere fit edilerek bulunabilmektedir. Verilen dalga fonksiyonu için, Süper hücre metodunda kuvvet sabitleri fit edildiğinden, Lineer tepki yönteminde sonuçlar daha tam (exact) olarak elde edilir. Süper hücre metodu, Doğrusal tepki yöntemine göre daha kolay bir metottur. Oksitler ve yarıiletkenlerin fonon hesaplamalarında; Doğrusal tepki metodu, İntermetalikler için ise; Süper hücre metodunun daha uygun olduğu düşünülür.

Bu tez çalışmasında titreşimsel özellikler; VASP 5.3.5 program paketiyle hesaplamaları yapılan  $\text{LuXO}_3$  ( $X=\text{Al,Ga,In}$ ) bileşikleri için; DFPT [75, 80, 90, 91] ve PHONOPY [90] yazılımı kullanılarak hesaplandı.

### 2.5.1. Fonon durum yoğunluğu

Normal modların frekans dağılımı, fonon durum yoğunluğu ( $g(w)$ ) ile ifade edilir. Fonon durum yoğunluğu;

$$g(w) = \frac{1}{nd\Delta w} \sum_{q,j} \delta_{\Delta w}(w - w(q,j)) \quad (2.30)$$

şeklindedir [92]. Burada,

$$\delta_{\Delta w}(x) = \begin{cases} 1, & -\frac{\Delta w}{2} < x \leq \frac{\Delta w}{2} \\ 0, & \text{diğer durumda} \end{cases} \quad (2.31)$$

gibidir.  $w(q,j)$  ise;  $q$  dalga vektörlü  $j$  modunun fonon frekansı olarak ifade edilir. Toplam ( $\sigma$ ), birinci Brillouin bölgesi ve tüm fonon dalları ( $j$ ) üzerinden alınır. Brillouin bölgesinde,  $q$  dalga vektörünün yoğunluğunun homojen olarak dağıldığı düşünülür ve  $n$ , dalga vektörünün örnekleme sayısını gösterirken,  $d$  ise dinamik matrisin boyutudur. Aynı zamanda  $d=r$  ( $r$ , birim hücredeki serbestlik derecesinin sayısıdır) fonon dallarının sayısı olarak tanımlanır ve fonon durum yoğunluğu aşağıdaki şekilde normalize edilir:

$$\int dw g(w) = 1 \quad (2.32)$$

Bir kristalde fonon durum yoğunluğu ( $g(w)$ ), sıfırdan başlayıp bir maksimuma kadar değer alır.  $w=0$  civarında,  $g(w)$  değeri  $w^2$  ile orantılı olduğu için akustik fononlar  $q=\Gamma$  civarında doğrusal olur. Bu  $w^2$  değeri, basit kristallerde orantılılık frekans aralığının önemli bir kısmını kapsayabilirken, kompleks kristallerde bu orantılılık sadece  $w=0$  civarı ile sınırlıdır. Fonon dispersiyon eğrileri, düz (yataysı) değişim gösterirken,  $g(w)$ 'da keskin pikler olarak gözlenir. Basit kristallerde içerdiği atomlar arasında büyük kütle farkı olduğunda, ağır atomların oluşturduğu titreşimler düşük-frekanslı fonon bantlarını, hafif atomlardan meydana gelen titreşimler yüksek-frekanslı fonon bantlarını oluşturur. Oluşan bu bantlar bir frekans aralığı ile ayrılmış olabilir. Kısmi fonon durum yoğunluğu, kristal içerisinde bulunan her bir atomun titreşiminin durum yoğunluğuna katkısı olarak ifade edilir. Kristalde,  $i$ -doğrultusu boyunca hareket eden  $\mu$  atomunun titreşimlerini tanımlamak için,  $g_{i,\mu}(\omega)$  kısmi fonon durum yoğunluğu kullanılır:

$$g_{i,\mu}(w) = \frac{1}{nd\Delta w\Delta} \sum_{q,j} |e_i(q,j;\mu)|^2 \delta_{\Delta w}(w - w(q,j)) \quad (2.33)$$

Kısmi fonon durum yoğunluğu;

$$\int dw g_{i,\mu}(w) = \frac{1}{r} \quad (2.34)$$

olarak normalize edilir. Denklemden  $r$ , ilkel birim hücredeki serbestlik derecesi sayısını ifade eder.

## 2.6. Termodinamik Özelliklerin Hesaplanması

Ab initio fonon hesapları bilindiği gibi  $T=0$  K ile sınırlıdır ve fonon yardımıyla kristallerin termodinamik özellikleri ayrıntılı şekilde belirlenebilir. Bir kristalin serbest enerjisi  $F(T, V)$ , kristal temel durum enerjisi  $E(V)$  ile fonon serbest enerjilerinin ( $F_{phon}(T, V)$ ) toplamı, Gibbs serbest enerji ifadesi olan  $G(T, P) = F(T, V) + PV$  'yi verir ve burada sıcaklık ( $T$ ), fonon serbest enerji ifadesinde hesaplamalara girer. Fononlardan her bir ilkel birim hücre için sıcaklığa bağlı iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi ifadeleri *quasi harmonik yaklaşımda* aşağıdaki eşitliklerle hesaplanabilir [92].

$$E = \frac{1}{2} r \int_0^{w_{max}} [g(w)(\hbar w) \coth\left(\frac{\hbar w}{2k_B T}\right) dw \quad (2.35)$$

$$F = rk_B T \int_0^{w_{max}} g(w) \ln \left[ 2 \sinh \left( \frac{\hbar w}{2k_B T} \right) \right] dw \quad (2.36)$$

$$S = rk_B \int_0^{w_{max}} g(w) \left\{ \left( \frac{\hbar w}{2k_B T} \right) \left[ \coth \left( \frac{\hbar w}{2k_B T} \right) - 1 \right] - \ln \left[ 1 - \exp \left( \frac{\hbar w}{2k_B T} \right) \right] \right\} dw \quad (2.37)$$

$$C_v = rk_B \int_0^{w_{max}} g(w) \left( \frac{\hbar w}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp \left( \frac{\hbar w}{k_B T} \right)}{\left[ \exp \left( \frac{\hbar w}{k_B T} \right) - 1 \right]^2} dw \quad (2.38)$$

Burada  $\hbar$  Planck sabiti,  $k_B$  Boltzmann sabiti,  $r$  birim hücrenin serbestlik derecesi ve  $T$  sıcaklıktır.

Bu tez çalışmasında termodinamik özellikler,  $\text{LuXO}_3$  ( $X=\text{Al, Ga, In}$ ) bileşikleri için PHONOPY yazılımı kullanılarak hesaplandı.

## 2.7. Oluşum Enerjisinin Hesaplanması

Bir malzemenin kararlılığını belirlemek için oluşum enerjisi (entalpisi) kullanılabilir [93]. Kimyasal formülü  $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z$  olan katı bir bileşiğin veya alaşımın oluşum enerjisi aşağıdaki ifadeyle bulunur [94]:

$$\Delta H_f = E_{toplam} - (xE_{katı}^A + yE_{katı}^B + zE_{katı}^C) \quad (2.39)$$

Burada,  $E_A^{bulk}$ ,  $E_B^{bulk}$  ve  $E_C^{bulk}$  ise sırasıyla A, B ve C atomlarının taban durum kristal yapılarındaki enerjileri,  $E_{top}$  birim hücrenin toplam enerjisini ifade eder.

### 3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT)

1927 yıllarında Thomas ve Fermi'nin [95-98] yaptığı çalışmalardan yola çıkılarak Hohenberg ve Kohn [99] teoremleri ve sonrasındaki Kohn-Sham teoremleri Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)'nin temelini oluşturmuştur [100]. DFT, elektron yük yoğunluğu anlamına gelen  $\rho(\vec{r})$ 'yi çok elektronlu sistemlerde taban durum özelliklerini bulmak için temel değişken olarak kabul eder.

Bir sistemin elektron yoğunluğunu bulmak için dış potansiyele bakıldığında, o sistemin Schrödinger denkleminin çözülmesi gerektiği tespit edilmiş fakat çok elektronlu sistemlerde serbestlik derecesinin büyük olmasından dolayı denklemi çözmenin zor olduğu görülmüştür. Teorik olarak bakıldığında temel durum özelliklerini açıklamak için Schrödinger denklemini çözmenin dışında Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin (DFT) de kullanılabileceği tespit edildi. Bu tespitten sonra DFT ile yoğun madde fiziğinin ortak problemlerinden olan çok-cisim probleminin nasıl çözülebileceği ve devamında da dalga fonksiyonu yaklaşımları ve yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımları Born-Oppenheimer yaklaşımı ile açıklandı.

#### 3.1. Çok Cisim Problemi

Schrödinger Denklemi atom, molekül ve katıların temel fiziksel özelliklerini çalışmayı esas alınır. Zamandan bağımsız Schrödinger Denklemi,

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

biçimindedir. Bir çekirdek ve bir elektrona sahip sistemlerin çözümü kolaydır. Fakat katı bir sistem, çok elektron dalga fonksiyonu  $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$  olarak tanımlanabilir. Hamiltoniyen denklem Bulk sistem için ;

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \frac{\nabla^2}{2M_k} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{Z^2 e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \quad (3.2)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{\nabla^2}{2M_k} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} \frac{Z^2 e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} - \sum_k \sum_i \frac{Z e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (3.3)$$

şeklinde. Formüldeki ifadelere bakarsak; ilk iki terim sırasıyla çekirdek ve elektronların kinetik enerji operatörü, üçüncü terim çekirdek-çekirdek etkileşmesi ( $V_{NN}$ ), sonraki terim elektron-elektron etkileşmesi ( $V_{ee}$ ), son terim ise elektron-çekirdek etkileşmesidir.

Fakat Hamiltoniye ifadesini bu şekliyle çözmek zordur. Çözüm için ilk yaklaşım Born-Openheimer yaklaşımıdır. Bu yaklaşıma bakıldığında çekirdek durgun olarak kabul edilir ve çekirdeğin kinetik enerjisi sıfır alınır. Durgun olarak kabul edilen çekirdeğin elektronlar üzerinde etkin bir dış potansiyel ( $V_{ext}$ ) oluşturduğu düşünülür. Hamiltoniye bu ifadelerle göre yeniden yazılırsa ;

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (3.4)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} \frac{Z^2 e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_k \sum_i \frac{Z e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (3.5)$$

şeklinde olur.

## 3.2. Dalga Fonksiyonu Metotları

### 3.2.1. Hartree metodu

Hartree-Fock ve Kohn-Sham metodları, Hartree metodunu temel alarak ortaya çıkmıştır ve bundan dolayı bu metod ele alınır. Hartree metodu pratik hesaplamalarda kullanılmaz, fakat Hartree enerjisinin ( $E_H$ ) değeri; aşağıda gösterildiği gibi elektronik etkileşme enerji hesabı için, etkileşmeyen elektron gazının klasik Coulomb enerjisini dikkate alarak bulunur.

$$E_H = \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) v_H(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (3.6)$$

Dalga fonksiyonu, bağımsız parçacık yaklaşımında şu biçimdedir:

$$\Psi = \phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_n = \prod \phi_i \quad (3.7)$$

Dalga fonksiyonundaki  $\phi_i$  'ler bir-elektron orbitalleridir. Bir-elektron terimlerinin toplamı elektronik kinetik enerjiyi verir.

$$T_s = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla^2_i \quad (3.8)$$

O zaman Schrödinger denklemi bir-elektron denklem setine dönüşür:

$$\varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{e-n}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \right] \phi_i(\vec{r}) \quad (3.9)$$

Eş. 3.7'deki dalga fonksiyonu Pauli dışarlama ilkesine uymadığı halde, Hartree metodu uygulandığında uygun sonuçlar verir ve bu metod, atomik elektron yoğunluklarını yarı nicel olarak doğru olarak bulduğu gibi atomların kabuk yapısını yeniden üretebilir. Elde edilen bu başarı, (Eş. 3.8)'teki kinetik enerji için verilen bağımsız-parçacık yaklaşımından dolayıdır. Thomas-Fermi metodunun başarısız olmasının nedeni; kinetik enerji değeri için elektron-gazı ifadesi kullandığı halde, atomların kabuk modelini üretmede konusunda başarısız olmasıdır.

Hartree yaklaşımında elektronlar, genelde birbirlerinden bağımsızdırlar. Hatta 1 ve 2 elektronlarının sırası ile  $\vec{r}_1$  ve  $\vec{r}_2$  konumlarında aynı anda bulunma olasılığı şu şekildedir:

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = |\phi_1(\vec{r}_1)|^2 |\phi_2(\vec{r}_2)|^2 \quad (3.10)$$

Bu ifadeyi analiz edersek; iki elektronun aynı anda, aynı yerde bulunma ihtimalinin sonlu bir olasılığa sahip olduğunu düşünürüz ancak bu ifadenin yanlış olduğu açık bir şekilde görülebilir. Çünkü elektrostatik itme kuvveti elektronları uzaklaştıracak ve bu kuvvet farklı elektronların hareketleri arasında bir korelasyon meydana getirecektir. (Eş. 3.6)'e göre Hartree enerjisi, elektronlar arası etkileşim enerjisini azaltır. Hartree yaklaşımının dışında kalan bu kuantum etkileri de değiş-tokuş ve *korelasyon* adını alır. Elektronlar bu yaklaşımda, elektrostatik olarak ortalama toplam elektron dağılımı ile etkileşir ve elektronların her biri, kendi kendisi ile olan ve gerçek olmayan bir etkileşmesi de enerjiye katkı sağlar. (self-interaction error).

### 3.2.2. Hartree-Fock (HF) metodu

Fock; Hartree metodunda bulunmayan bazı özellikleri (dalga fonksiyonunun anti-simetrisini (Pauli ilkesi) ve elektronun değiş-tokuş (exchange) enerjisini) ekleyerek Hartree metodunu geliştirdi. Hartree-Fock denklemleri;

$$\hat{f}\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (3.11)$$

şeklinde ifade edilir.

Buradaki  $\varepsilon_i$  ifadeleri Hartree-Fock özdeğerlerini temsil eder ve ek olarak Kopman teoremi olarak bilinen yaklaşımda  $\varepsilon_i$  değerleri, orbital iyonizasyon enerjisinin negatifine eşit olduğunu söyler. Verilen denklemdeki  $\hat{f}$  operatörü ise *Fock operatörü* olarak adlandırılır. Eşitlik (3.9)'daki ifade yeniden düzenlenirse;

$$\varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{e-n}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \right] \phi_i(\vec{r}) - \sum_j \delta_{\sigma_i\sigma_j} \int d\vec{r}' \frac{\phi_j^*(\vec{r}')\phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}) \quad (3.12)$$

şeklini alır ve bu eşitlik, değiş-tokuş potansiyelini (son terim) ve Hartree potansiyelini ifade etmektedir. Bu değiş-tokuş katkısı, deneyle olan uyumu oldukça kuvvetlendirir ve “self-interaction” ı ortadan kaldırır. Değiş-tokuş potansiyelinin sadece bir bölgede olmadığı, bütün uzayda dalga fonksiyonu aracılığıyla belirlenmesinden anlaşılır ve bu durumdan dolayı da HF metoduna hesaplama zorluğu meydana gelir.

N sayıda elektrona sahip bir sistemde HF dalga fonksiyonu, bir-elektron dalga-fonksiyonlarından meydana gelen tek bir determinant olarak açıklanır:

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1, \sigma_1) & \phi_1(\vec{r}_2, \sigma_2) & \cdots & \phi_1(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1, \sigma_1) & \phi_2(\vec{r}_2, \sigma_2) & \cdots & \phi_2(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\vec{r}_1, \sigma_1) & \phi_N(\vec{r}_2, \sigma_2) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (3.13)$$

Buradaki  $\phi_i(\vec{r}_i, \sigma_i)$  değerleri spin-orbitalleri temsil eder. Bir anti simetrik dalga fonksiyonu için en düşük enerjiyi üreten ve en basit yazılış şeklinde olan tek determinant dalga fonksiyonu HF metodudur.

Eşitlik (3.10)'a göre spinleri benzer ve birbirine yakın elektronların, aynı anda bulunması ihtimali azalır. Bundan dolayı elektronların her birinin etrafında “etkin bir” değiş-tokuş boşluğu (Exchange hole) oluşur ve aynı spine sahip elektronlar buralarda indirgenmiş (azalmış) bir olasılıkta bulunur. HF yaklaşımında korelasyon etkileri ihmal edildiği halde yine de bir korelasyon boşluğu vardır ama bu etkiler ihmal edilir.

Toplam enerji ve elektron yoğunlukları HF metodu ile oldukça doğru tahmin edilir. Ancak, korelasyon hatasından dolayı moleküllerin ve katıların bağlanma enerjileri gerçek değerlerinden 20-40% daha düşük hesaplanır ve bu hatadan dolayı elektron çiftlerinin kırılmasını kapsayan bir süreçte enerji farklarını hesaplarırken tamamen ortadan kaldırıılmaz. HF özdeğerlerine bakıldığında deneysel olarak bulunan iyonizasyon potansiyelleri, atom ve iyonların elektron ilgileri için oldukça iyi sonuçlar verir. Ancak bu özdeğerler, katılardaki yasak band aralıkları ve uyarma spektrumlarını modelleme konusunda başarılı değildir. *Korelasyon enerjisinin* tanımına bakarsak; HF enerjisi ile tam relativistik-olmayan enerji arasındaki farka denir ve bu korelasyondan kaynaklanan Van der Waals kuvvetleri HF yaklaşımında ihmal edilir. Bu yaklaşımda başarısız olan elektron korelasyonları da metaller için oldukça önemli hale gelir. Korelasyon etkisini oldukça popüler olan yöntemlerden, Pertürbasyon teorisi ve konfigürasyon etkileşmesi metotları kullanılarak dahil edilebilir. Fakat bu metotların katılara uygulanma konusunda çok fazla sorun çıkmaktadır.

### 3.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları

#### 3.3.1. Yerel yoğunluk yaklaşıklığı (LDA)

Yerel yoğunluk yaklaşımında, bir molekül veya malzemedeki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu, bu noktaların her birindeki elektronun çevresinde bulunan aynı yoğunluğa sahip diğer elektronlarla aynı çok-cisim etkileşmesine maruz kaldığı kabul edilir. Bu durumda bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integraline bakılırsa tüm moleküllerin veya bir katı maddenin toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi elde edilir. LDA'da değiş-tokuş korelasyon enerji değeri;

$$E_{XC}^{LDA} [n] = \int n(r) \epsilon_{XC}[n] dr \quad (3.14)$$

şeklindedir. Buradaki  $\epsilon_{XC}$  ifadesi, düzgün bir  $n$  yoğunluğuna sahip olan elektron gazındaki parçacık başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisini ifade eder. LDA'nın uzaysal olarak yavaş yavaş değişen yoğunluklar için iyi bir yaklaşım olması beklenir, ancak bu koşul elektronik sistemlerle birebir uyuşmadığı gibi, birçok sistem için LDA'nın dikkate önemli ölçüde doğru sonuçlar verdiği görülmüştür.



### 3.3.2. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşıklığı (GGA)

Yoğunluk gradyentinin bazı malzemelerde çok büyük değerlerde olmasından dolayı yerel yaklaşımlardan hariç, çok sayıda da yerel-olmayan yaklaşımlar da önerilmiştir. Bu yaklaşımlardan biri de Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımları (GGA)'dır. GGA, yoğunluğun uzaysal değişimini hesaba katan ve homojen olmayan elektron gazı dikkate alan bir yaklaşımdır.

GGA, özellikle bağ uzunlukları ve toplam enerjii pek çok sistem için LDA'dan daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi spin polarizesiz sistemler için GGA'da:

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int f(n(r), \nabla n(r)) dr \quad (3.15)$$

şeklinindedir.  $\epsilon_{XC}$  inputu LDA'da "tek" olduğu halde,  $f$  fonksiyonu GGA'da "tek" değildir ve değişik birçok form önerilmiştir.

GGA fonksiyonelleri VASP'ta önerilen; PBE [101], PW91[102, 103], RPBE [104], AM05 [105] ve PBEsol [106]'dur. PW91 fonksiyoneli, QMC (kuantum-Monte-Carlo) verileri kullanılarak, homojen (uniform) elektron gazı ve değiş-tokuş korelasyon holünün tam özellikleri için oluşturulur. Değiş-tokuş korelasyon enerjisinin tam (exact) özellikleri kullanılarak PBE, fonksiyonelin daha iyi bir duruma getirilebilir. PBE fonksiyonelinin hafifçe değiştirilen (revise edilen) bir versiyonu olan RPBE, daha gerçekçi adsorpsiyon (soğurma) ve bağlanma enerjileri elde etmek için geliştirilmiştir. Yüzey etkilerini içermek üzere tasarlanan bir GGA fonksiyoneli (AM05) Armiento ve Mattson geliştirdi. PBE yoğunluk fonksiyonelinin üretilen PBEsol fonksiyoneli Perdew ve arkadaşları tarafından önerilmiştir ve bu fonksiyonelin katıların denge özelliklerinin tahmininde daha başarılı olduğu düşünülür. PBEsol ve AM05 fonksiyonlarının performanslarının birbirine yakın olduğu düşünülür.

### 3.3.3. Düzlem dalgalar

Mükemmel bir kristal içinde bulunan iyonlar, periyodik olarak düzenlendiğinden elektronlara etkiyen dış potansiyel de periyodik olacaktır. Bloch teoremi [107]; kristalin

periyodikliğini, sonsuz sayıdaki tek elektron dalga fonksiyonlarını azaltmak amacıyla kullanır. Dalga fonksiyonu bu durumda,

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (3.16)$$

olarak yazılabilir. Burada  $\Psi_{n,k}$ , periyodik sistemin dalga fonksiyonu;  $\phi_{n,k}$ , periyodik sistemin enerji seviyesiyle ve kristal ile aynı periyodisiteye sahip ilgili olan periyodik bir fonksiyon;  $\vec{r}$ , kristal içindeki konum;  $\vec{k}$ , kristal ters uzayının bir dalga vektörü; n band indisidir. Birinci Brillouin bölgesindeki sonlu sayıda elektron için sonsuz sayıda ters örgü vektörleri cinsinden ( $\vec{k}$ ), dalga fonksiyonu ifade edilir. Bunun için çeşitli metotlarla hesaplanan özel k-noktaları seti seçilir. Aynı bir düzlem dalga temel seti cinsinden, her bir k-noktasındaki toplam dalga fonksiyonu ifade edilebilir. Buradaki periyodik fonksiyon terimi sonlu sayıda düzlem dalga serilerine açılarak,

$$\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{k},\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (3.17)$$

şeklinde gösterilir. Bu şekildeki bir açılımın olması için sonsuz sayıda düzlem dalga gereklidir. Fakat  $C_{n,k,G}$ ,  $|\vec{G} + \vec{k}|^2$  katsayıları küçük kinetik enerjiye sahip olan düzlem dalgalar için, büyük katsayılı kinetik enerjiye sahip dalgalarınkinden daha önemlidir. Bundan dolayı düzlem dalga baz seti, belirli bir kesilim enerjisinden (cutoff energy) daha küçük kinetik enerjilere sahip düzlem dalgaları,  $\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{G} + \vec{k}|^2 \leq E_{\text{kesilim}}$  olacak şekilde azaltılabilir.

Hesaplanan toplam enerji ve onun türevlerinde, baz setinin sonlu bir kesilim enerjisinde sonlandırılması bir hataya neden olabilir ve bu hatanın büyüklüğünü azaltmak için kesilim enerjisinin değerini artırarak sistematik bir yol izlenebilir. Prensipte, hesaplanan toplam enerji istenen değerlerde yakınsayana kadar kesilim enerjisi artırılmalıdır. Tam olarak yakınsamayan bir baz setiyle hücre optimizasyonu yapıldığında, sonlu baz seti düzeltmesi önemli hale gelir ve bu toplam enerjiye eklendiğinde, sabit sayıda baz setiyle hesaplama yapmak ve sonuçları interpolate etmek mümkündür [108].

Düzlem dalga baz setleri kullanımında zorluklardan birisi de; baz setinde bulunan durum sayısının, kesilim enerjisiyle süreksiz olarak değişmesidir. Genel olarak bir k-nokta seti

içindeki farklı k-noktalar, farklı kesilim enerjilerinde ortaya çıkmaktadır ve bunlara ek olarak sabit bir kesilim enerjisinde, düzlem dalga baz setinde birim hücrenin şekli veya boyutundaki bir değişim süreksizlikleri meydana getirir. Daha yoğun bir k-nokta seti kullanılarak bu problem çözülebilir. Bu problemin üstesinden gelebilmek için, hesaplamada kullanılan durum sayısı ve çok sayıda k-noktasına sahip bir baz setindeki durum sayısı arasındaki farkı temsil eden bir düzeltme çarpanı kullanılabilir [109]. Bu düzeltme teriminin tespit edilmesi için gereken parametre,  $\frac{dE_{toplam}}{d(\ln E_{kesilim})}$  şeklindedir.

Düzlem dalga metodlarının kullanımının bazı avantajları şunlardır: i) Gerçek uzay gösteriminden (burada potansiyel enerji diyagonal olarak gösterilir) momentum uzayına (burada kinetik enerji diyagonal olarak gösterilir) Fourier dönüşümü ile değiştirmek kolaydır. ii) Temel setlerin yakınsaması hemen hemen önemsiz olduğu için kesilim enerjisinin fonksiyonu olarak toplam enerjilere ve özdeğerlere bakmak yeterlidir. iii) Birim hücreye etki eden stresler (zorlanma) ve atomlar üzerine etkiyen Hellmann-Feynman kuvvetleri, Hamiltonyenin beklenen değeri açısından iyonik koordinatlara göre doğrudan hesaplanabilir. iv) Temel set süperpozisyonu (üst üste binme) hataları, yerel temel setlere dayalı hesaplamalarda dikkatlice kontrol edilip önenebilir. Başka bir deyişle, Coulomb potansiyelinin 1/r tekilliğinin analitik integrasyonunu Yerel Gaussian temel fonksiyonları seti sağlar. Bu, hızlı bir tam değiş-tokuş (Hartree-Fock) hesaplaması sağlar ve tam değiş-tokuş işlemi düzlem dalga ile daha zordur.

Çok önemli bir nokta, düzlem dalga açılımının uygun bir yakınsaması elde edilebilmesi için; valans orbitallerinin nodal (düğüm) karakteri ihmal edilirse (yok sayılırsa) örneğin iyon-elektron etkileşimi pseudopotansiyel tarafından tanımlanabilir. Bu, valans-kor değiş-tokuş korelasyon etkileşimlerini doğrusallaştırmak (linearize) gerekliliğini ve pseudopotansiyel doğruluğunu ve aktarabilirlik (transferability) sorununu ortaya çıkarır. Bu sorunlar, projector-augmented wave (izdüşümsel birleştirilmiş dalga yöntemi) yöntemiyle çözülebilir.

### 3.3.4. Perdew-Burke-Ernzerhof yaklaşımı (PBE)

GGA'nın yeni bir uyarlaması PBE yaklaşımıdır ve değiş-tokuş enerjisini ;

$$E_X^{PBE} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_X^{PBE} [\rho(\vec{r}), s(\vec{r})] \quad (3.18)$$

integrali ile ifade edilir [110].  $s = |\nabla| / 2k_F \rho$  indirgenmiş gradyenttir ve burada  $k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}$  Fermi yarıçapıdır. LDA değiş-tokuş enerjisi ise  $\epsilon_X^{PBE}$  terimini ve  $F_X^{PBE}$  iyileştirme çarpanı cinsinden

$$\epsilon_X^{PBE} [\rho(\vec{r}), s(\vec{r})] = \epsilon_X^{LDA} [\rho(\vec{r})] \cdot F_X^{PBE} s(\vec{r}) \quad (3.19)$$

ile tanımlanır. PBE fonksiyonelinde  $F_X^{PBE}$  ifadesi açık bir şekilde yazılabilen  $s(\vec{r})$ 'ye bağlı olarak

$$F_X^{PBE} [s] = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu}{\kappa} s^2} \quad (3.20)$$

şeklinde verilir. Eşitlikteki  $\kappa = 0,804$  ve  $\mu = 0,21951$ 'dir ve korelasyon fonksiyoneli  $\beta$  parametresi ile belirlenir.  $\mu$  ile  $\beta$  ifadeleri birbirine  $\mu = \beta\pi^2/3$  şeklinde bağlıdır.

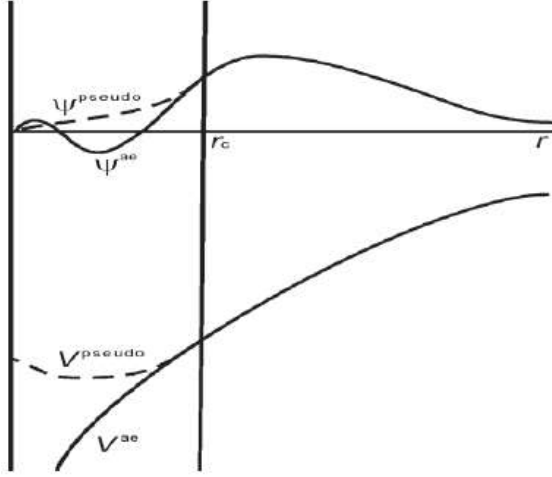
PBEsol fonksiyoneli katılar için yeniden düzenlenmiş ve PBE ile aynı analitik biçime sahiptir. Fakat farklı olarak iki parametresinin değeri değiştirilmiştir.  $\beta$  düzgün dağılımlı elektron gazı için belirlenirken, ikinci mertebeden açılımda yavaş değişen elektron yoğunluğu sınırında  $\mu = 10/81$  olarak ayarlanmıştır. Bu işlem sonucunda PBE'ye göre LDA'ya daha yakın bir  $F_X^{PBEsol}$  fonksiyonelinin ortaya çıkmasına neden olur ve hesaplanan  $E_{XC}$ 'nin kesinliğinin artmasını sağlar [111].

### 3.3.5. Pseudopotansiyel metodu

Pseudopotansiyel yaklaşımda, kimyasal olarak aktif olmayan elektronları sürecin dışında tutmak ana fikirlerinden biri olmuştur. Bir diğer fikir ise; kor nedeniyle meydana gelen gerçek Coulombic potansiyel yerine, valans elektronlarına etkiyen daha smoother (düzleştirici) bir etkin potansiyel kullanmaktır. Bu yaklaşımda kor orbitallerinin serbest atomunki ile aynı olduğu varsayımı "frozen core approximation"a dayanır. Bunun doğruluğunu artırmak için, "small core" pseudopotansiyelleri olarak bilinen kor orbitallerinin bir kısmını valans orbitalleri olarak kullanılabilir. Tüm bu düzlem dalga pseudopotansiyel metodunu, Payne [112] ayrıntılı bir şekilde makale olarak yayınladı.

Potansiyel ve dalga fonksiyonu  $R_c$  "kor yarıçapı"nın dışında kurulur. Dalga fonksiyonu kor bölgesinin içinde gerçeğinden farklı özellikler gösterir. Örneğin; oldukça düz bir hal alır ve

radyal düğümü yoktur (Şekil 3.1). Ayrıca elektron sayısı konusunda da doğru sonuçlar verir. Kor bölgesinde gerçek valans fonksiyonlarının osilasyonları ve düğümleri, kor orbitalleri ile ortogonal olmayı gerektirir. Tüm-elektron özdeğerleri sağlandığı zaman, pseudopotansiyeller çok çeşitli atomik konfigürasyonlara uygun şekilde kurulurlar. Böylece kimyasal olarak farklı sistemlere de uygulanması sağlanmış olur.



Şekil 3.1. Pseudopotansiyel ve dalga fonksiyonu

Yapısı gereği pseudopotansiyellerin elde edilmesi tek bir yolla olmaz.  $r_c$  ve diğer teknik ayrıntılara bağlı olarak elde etme şekli gerçekleşir. Daha büyük bir  $r_c$  değeri smoother (daha düzleşmiş) potansiyellerin oluşmasına yol açar ve bu durumda daha az sayıda düzlem dalga gerektiği gibi doğruluk da daha az olur.

Pseudopotansiyel hesaplamalarla Milman [113], neredeyse element bileşiklerinin tümünün performansına bakmıştır. Örneğin Holzwarth ise [114], pseudopotansiyel ve tüm elektron metotları arasındaki kıyaslamaları yapmıştır. Pseudopotansiyel hesaplamalar genel olarak, kor polarizasyon etkilerinin fazla olmadığı durumlar dışında oldukça doğru sonuçlar verir ve düzlem dalga set'leri de pseudopotansiyellerle ilgili olarak son derece faydalı olmaktadır. Atom başına yaklaşık olarak 100 tane düzlem dalga kullanarak katılar, *ultrasoft* pseudopotansiyeller kullanarak uyumlu sonuçlar elde edecek şekilde modellenebilir [115].

### 3.4. VASP (Vienna Ab initio Simulation Package)

Hesaplamalarda kullandığımız VASP [115, 117] paket programı ile ilgili kısa bilgiler tezin bu bölümünde verilmiştir.

VASP pseudopotansiyel (sözdepotansiyel), izdüşümsel birleştirilmiş dalga (Projector augmented-wave, PAW) ve düzlem dalga temel setleri kullanarak, ab-initio kuantum mekaniksel ve moleküler dinamik simülasyonları yapabilen karmaşık bir paket programdır [99]. Bu paket program kuantum mekaniksel hesaplamalarda, yerel yoğunluk yaklaşımını (LDA) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımını (GGA) kullanır. Ayrıca Pulay/Broyden yük karışımını (mixing) içeren etkin bir matris köşegenleştirme metodunu da içerir. VASP; ultra-soft Vanderbilt pseudo potansiyeli (US-PP) veya PAW metodunu, elektron-iyon etkileşmelerini açıklamak için kullanır. Bu iki metod, atom başına düşen düzlem dalga sayısında büyük oranda bir azalma sağlar. Taban durumu atomik denge konumlarını, VASP ile hesaplanabilen kuvvet ve zor (stress) tensörü nicelikleri hesaplamada kullanılır. Daha çok geleneksel öz uyumlu alan (SCF) metodu, elektronik temel durumları bulurken kullanır. RMM-DISS ve “Blocked Davidson” algoritmaları bilinen en hızlı algoritma olarak kabul edilir ve VASP’da mevcuttur. Otomatik olarak simetri özelliklerini otomatik olarak tanır. Aynı zamanda bulk sistemlerde simetri, etkili örnekleme (grid) metodu olan Monkhorst-Pack için inceler. Süper ölçeklenmiş küme bilgisayar, vektör bilgisayar ve paralel bilgisayar sistemlerinde de VASP çalışabilir.

Özellikle “çok cisim pertürbasyon teorisi”, tam yerel olmayan değiş-tokuş ve karma (hibrit) fonksiyonların çözümlerinde VASP’ın 5.3.5 versiyonunda birçok yenilik bulundurmaktadır. Yeni PAW kütüphanesindeki GGA-PBE pseudopotansiyelleri, yeni düzeltilmiş genelleştirilmiş gradyent fonksiyonelleri (AM05, PBEsol, PBE0, HSE06, ...) ile kullanılabilir. Atomlar arası kuvvet sabitleri, elastik sabitleri ve fononlar, iyonik pozisyonlar ve örgü vektörlerinde sonlu fark (finite difference) kullanılarak hesaplanabilir. Yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi (DFPT) ve lineer tepki (linear response) metodu ile; kuvvet sabitleri (fononlar), Born etkin yük tensörü, durgun dielektrik tensör, iç zorlanma tensörü ve piezoelektrik tensör değerleri hesaplanabilir.

#### **3.4.1. PAW metodu (Projector-augmented wave method)**

PAW (projector-augmented wave) yöntemi, ilk olarak Blöchl tarafından ortaya konulmuş ve aynı anda hem pseudopotansiyel yönteminin hesaplama verimliliğine hem

de sıklıkla katılar üzerindeki DFT hesaplamaları için kriter olarak kabul gören Full-Potansiyel Lineer Genişletilmiş Düzlem Dalga (FLAPW) yönteminin kesinliğine

ulaşabilmeye amaçlamaktadır. PAW yöntemi pseudopotansiyel yaklaşımın aksine PAW yöntemi, valans ve kor dalga fonksiyonları arasındaki dikliği valans yörüngelerinin düğümsel özelliklerini göz önüne alarak güvence altına alır. Tüm-elektron (TE) valans dalga fonksiyonları PAW yaklaşımında  $\psi_n^{TE}$  pseudo (PS) dalga fonksiyonlarından, bir lineer dönüşüm aracılığıyla yeniden yazılabilir:

$$|\psi_n^{TE}\rangle = |\psi_n^{PS}\rangle + \sum (|\phi_i^{TE}\rangle - |\phi_i^{PS}\rangle) (|p_i^{PS}\rangle |\psi_n^{PS}\rangle) \quad (3.21)$$

Pseudodalga fonksiyonları olan  $\psi_n^{PS}$  ( $n$  bant indisidir) varyasyona dayalı olan büyüklüklerdir ve düzlem-dalgalarda genişletilmektedir.  $\psi_n^{PS}$  TE dalga fonksiyonları  $\psi_n^{TE}$  ile atomları saran PAW küreleri arasındaki bölgelerde eşdeğer iken, küreler içerisinde ise  $\psi_n^{PS}$  sadece gerçek dalga fonksiyonlarına yönelik kötü bir yakınsamadır ve bu sadece bir hesaplama aracı olarak kullanılırlar. Valans rejiminde referans enerjisi  $\varepsilon_i$  ve açısız momentum  $l_i$  içerisinde bir spin polarize olmayan atom için TE kısmi dalgaları  $\phi_i^{PS}$  küresel skaler rölativistlik Schrödinger denkleminin çözümlerini vermektedir (atomik birimler kullanılmaktadır),

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + v_{eff}^{TE}\right) |\phi_i^{TE}\rangle = \varepsilon_i |\phi_i^{TE}\rangle \quad (3.22)$$

formüldeki  $v_{eff}^{TE}$  değeri, TE potansiyelinin küresel bir bileşenidir. “ $i$ ” ifadesi indisi,  $\varepsilon_i$  referans enerjisini, açısız momentum kuantum sayıları ( $l_i, m_i$ ) ve atomik koordinatlar  $\vec{R}_i$  için kullanılır. PS kısmi dalgaları  $\phi_i^{PS}$  ise düğümsüzdür ve TE kısmi dalgaları ile eşdeğerde olması için bir çekirdek yarıçapı  $r_c$  dışarısında (yaklaşık olarak en yakın komşu uzaklığının yarısına eşit) olmalıdır ve küreler içerisinde  $\phi_i^{PS}$  ile sürekli biçimde eşleşmektedir.

Projektör fonksiyonları olan  $p_i^{PS}$ , kısmi dalgalarla çift olmak üzere sınırlanır. Bunlar iki aşamalı bir prosedür ile yeniden yazılır ve öncelikle  $\chi_i$  ara fonksiyonları aşağıdaki denklem aracılığı ile hesaplanır:

$$|\chi_i\rangle = \left(\varepsilon_i + \frac{1}{2}\Delta - v_{eff}^{TE}\right) |\phi_i^{PS}\rangle \quad (3.23)$$

$v_{eff}^{PS}$  ifadesi etkin pseudopotansiyelin küresel bileşenidir;  $r_c$  yarıçapı içerisinde rastgele seçilebilir fakat  $r \geq r_c$  için  $v_{eff}^{TE}$  ile eşleşmesi gerekir.  $\chi_i$ 'in projektör fonksiyonları aşağıdakine göre lineer fonksiyonlarıdır:

$$|p_i^{PS}\rangle = \sum (B_{ji}^{-1}) |\chi_j\rangle \quad B_{ij} = \langle \phi_i^{PS} | \chi_j \rangle \quad (3.24)$$

burada  $\phi_i^{PS}$  ile  $p_i^{PS}$  çifttir;  $r \geq r_c$  için  $\langle p_i^{PS} | \phi_j^{PS} \rangle = \delta_{ij}$  ve  $\langle r | p_i^{PS} \rangle = 0$ 'dır.

Kohn-Sham denklemi PS kısmi dalgalarının genelleştirilmiş gerçek çözümleri olduğu gösterilebilir,

$$\left( -\frac{1}{2}\Delta + v_{eff}^{TE} + \sum_{ij} |p_i^{PS}\rangle D_{ij} \langle p_j^{PS}| \right) |\phi_k^{PS}\rangle = \epsilon_i \left( 1 + \sum_{ij} |p_i^{PS}\rangle Q_{ij} \langle p_j^{PS}| \right) |\phi_k^{PS}\rangle \quad (3.25)$$

tek-merkezli güç parametreleri olan  $D_{ij}$  ve integre edilmiş telafi yükleri olan  $Q_{ij}$  aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$D_{ij} = \langle \phi_i^{TE} | \phi_j^{TE} \rangle - \langle \phi_i^{PS} | \phi_j^{PS} \rangle \quad (3.26)$$

$$Q_{ij} = \left\langle \phi_i^{TE} \left| -\frac{1}{2}\Delta + v_{eff}^{TE} \right| \phi_j^{TE} \right\rangle - \left\langle \phi_i^{PS} \left| -\frac{1}{2}\Delta + v_{eff}^{TE} \right| \phi_j^{PS} \right\rangle \quad (3.27)$$

Tüm-elektron bir öz durumu  $\psi_n^{TE}$ ,  $n(\vec{r}) = \langle \psi_n^{TE} | \vec{r} \rangle \langle r | \psi_n^{TE} \rangle$  karşılık gelen yük yoğunluğu PAW yöntemi içerisinde üç katkıyla elde edilir.

$$n(\vec{r}) = n^{PS}(\vec{r}) - n^{PS,1}(\vec{r}) + n^{TE,1}(\vec{r}) \quad (3.28)$$

Burada;

$$n^{PS}(\vec{r}) = \langle \psi_n^{PS} | \vec{r} \rangle \langle r | \psi_n^{PS} \rangle \quad (3.29)$$

bu ifade, bir düzlem dalga bazda genişletilmiş bir pseudo yük yoğunluğu değeridir;

$$n^{PS,1}(\vec{r}) = \sum_{i,j} \langle \phi_i^{PS} | r \rangle \langle r | \phi_i^{PS} \rangle \langle \psi_n^{PS} | p_i^{PS} \rangle \langle p_i^{PS} | \psi_n^{PS} \rangle \quad (3.30)$$

$$n^{TE,1}(\vec{r}) = \sum_{i,j} \langle \phi_i^{TE} | r \rangle \langle r | \phi_i^{TE} \rangle \langle \psi_n^{PS} | p_i^{PS} \rangle \langle p_i^{PS} | \psi_n^{PS} \rangle \quad (3.31)$$

ise atom-merkezli radyal şebekelerde pseudo yük yoğunlukları genişletilen pseudo ve tüm-elektrondur. PAW yönteminin ilkesini, dalga fonksiyonlarının ve yük yoğunluğunun ayrışmasını ortaya koymaktadır. Bu ilkeye göre genelleştirilmiş bir Kohn Sham denklemini



düzlem dalga bazında çözerek düğümsüz bir pseudo dalga fonksiyonu ve buna bağlı pseudo yük yoğunluğu elde edilir. Bir radyal destek örgüsü üzerinde genişletilen pseudo terimlerin çıkartılması ve tam terimlerin eklenmesiyle tam tüm-elektron dalga fonksiyonu ve tam düğümsel karakteri gösteren yük yoğunluğu, her iki değer için de yeniden yazılır. Kuantum mekaniksel operatörlerin tüm beklenen değerleri için Pseudo ve düzlem dalga terimlerin arasında hiç ara terim olmaksızın gerçekleşen bir analog ayrıştırma, özellikle de elektronların toplam enerjisi için, geçerlidir; yani:

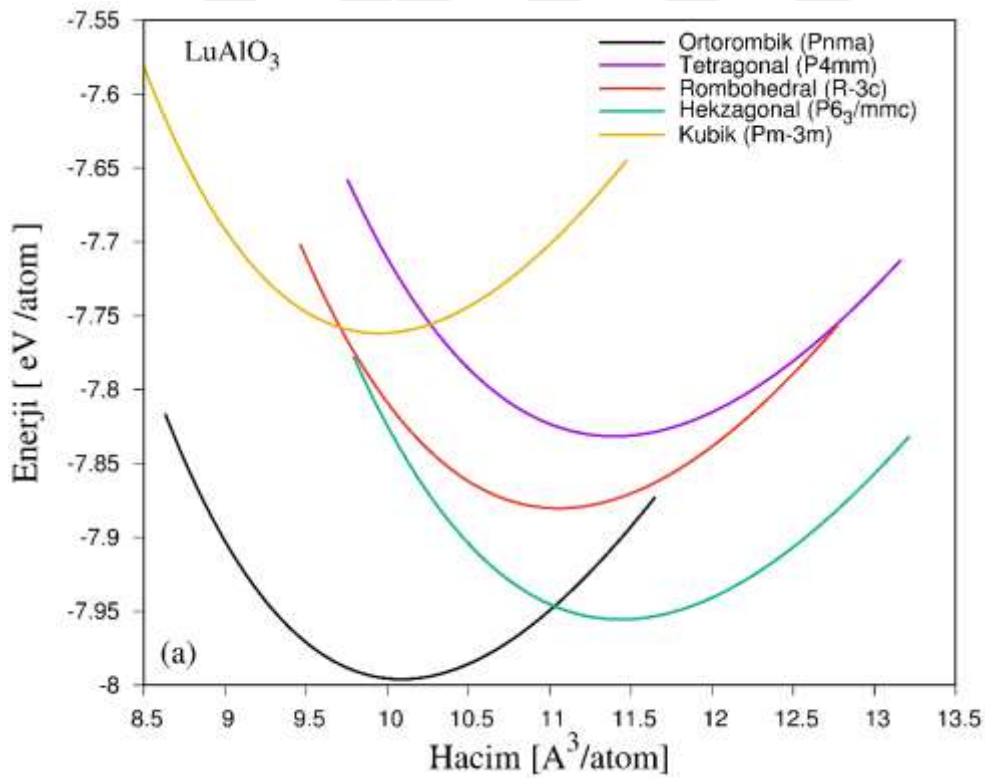
$$E = E^{PS} - E^{PS,l} + E^{TE,l} \quad (3.32)$$

Bu üç terimin her biri Hartree, kinetik ve değiş-tokuş etkileşimlerden gelen katkılardan oluşmaktadır.

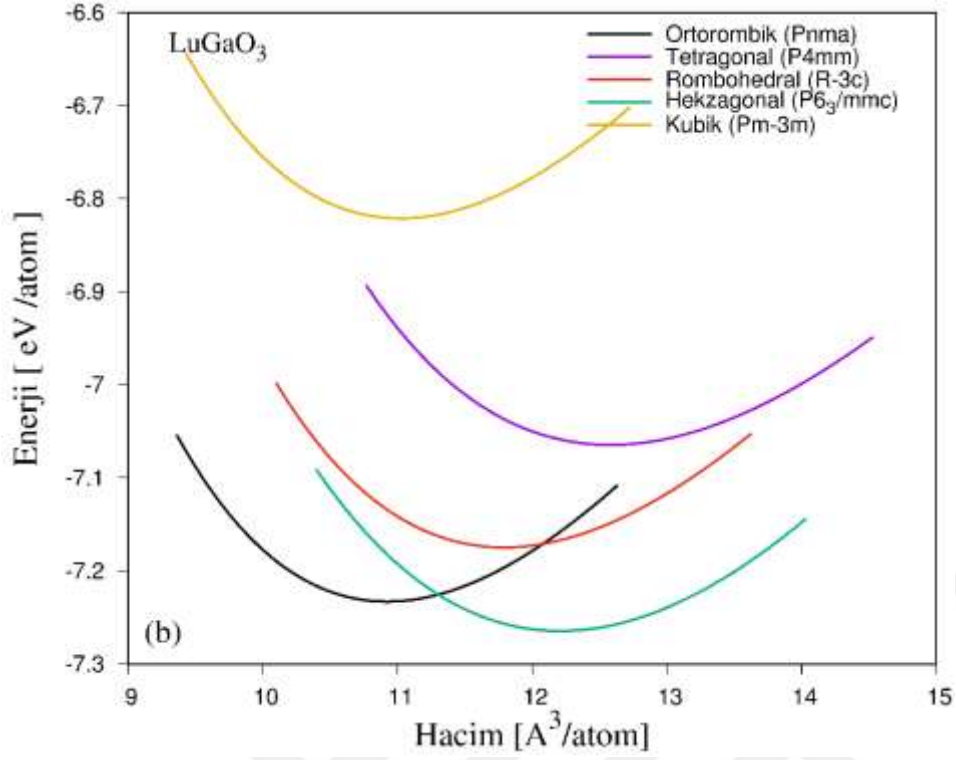
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1. Yapısal Özellikler

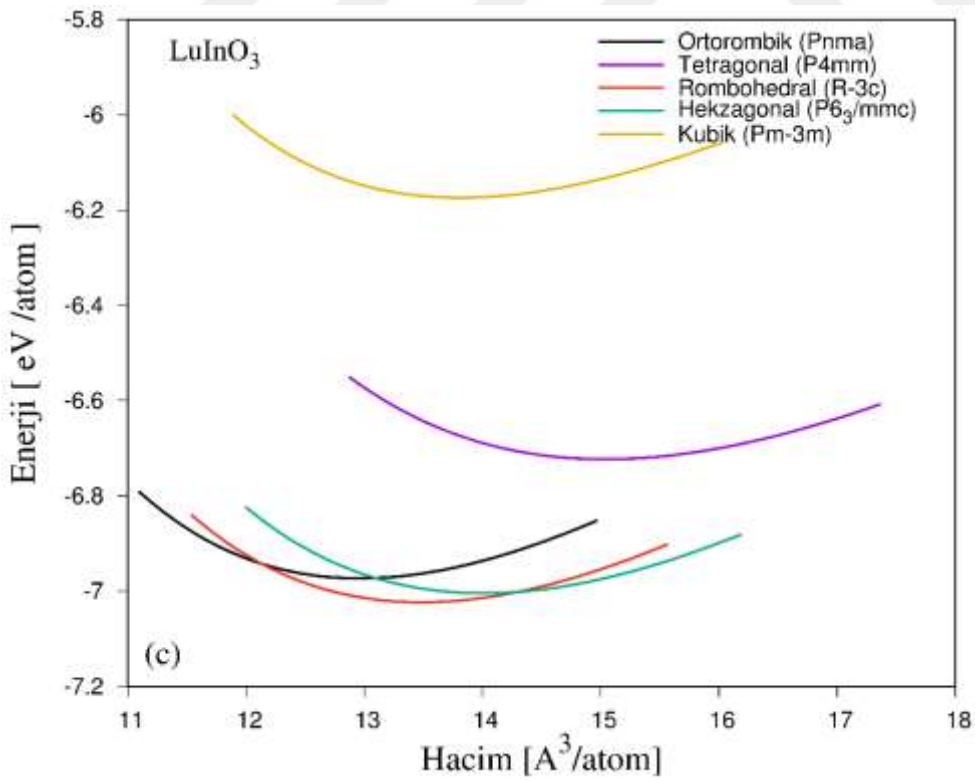
Bu çalışmada  $\text{LuXO}_3$  ( $X= \text{Al, Ga, In}$ ) perovskit bileşiklerinin; ortorombik (Pnma: 62), tetragonal (P4mm: 99), rhombohedral (R-3: 148), hekzagonal ( $P6_3/mmc$ :194) ve kübik (Pm-3m: 221) kristal yapıları incelendi. Tüm bileşikler için kesilim enerjisi 600 ev alındı ve k-pointler için ortorombik yapıda; 6x4x6 Monkhorst-Pack (M-P), tetragonal yapıda; 12x12x12 M-P, rhombohedral yapıda; 10x10x8 M-P, hekzagonal yapıda; 10x10x2 G-C ve kübik yapıda; 12x12x12 M-P k-point gridleri kullanıldı. Çalışılan bileşiklerin denge durumundaki örgü sabitlerini bulmak için, kristallerin toplam enerjileri farklı örgü sabitlerinde hesaplandı. Her bir yapı ve faz için elde edilen enerji-hacim eğrileri Şekil 4.1- Şekil 4.3’de verildi.



Şekil 4.1.  $\text{LuAlO}_3$  bileşiğinin farklı fazlardaki enerji-hacim eğrileri

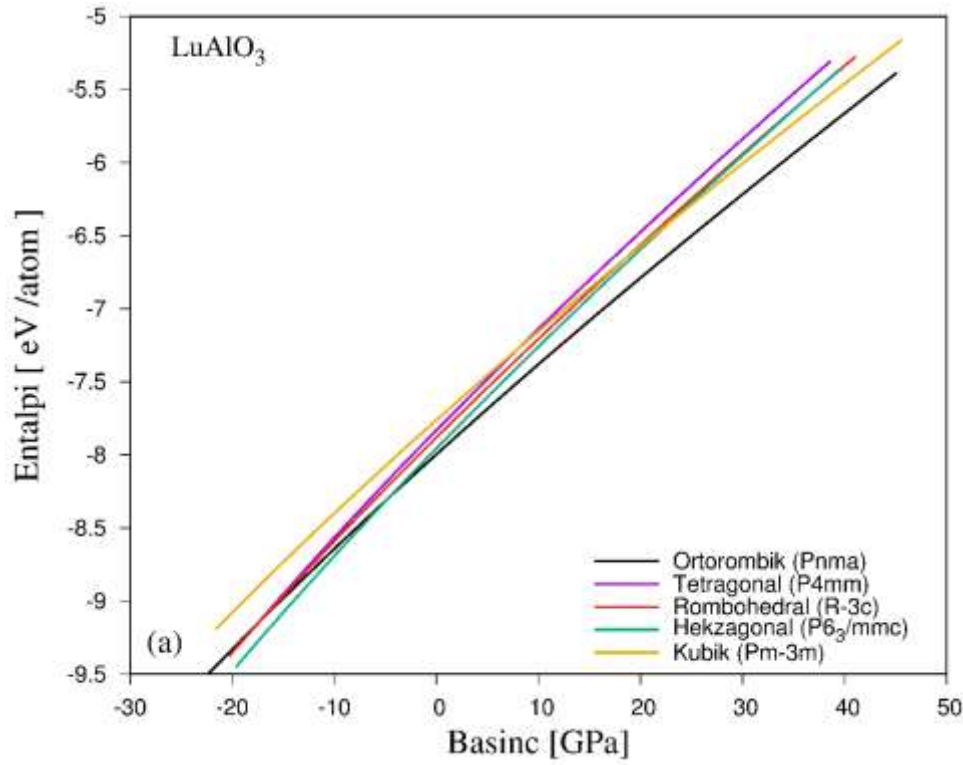


Şekil 4.2. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki enerji-hacim eğrileri

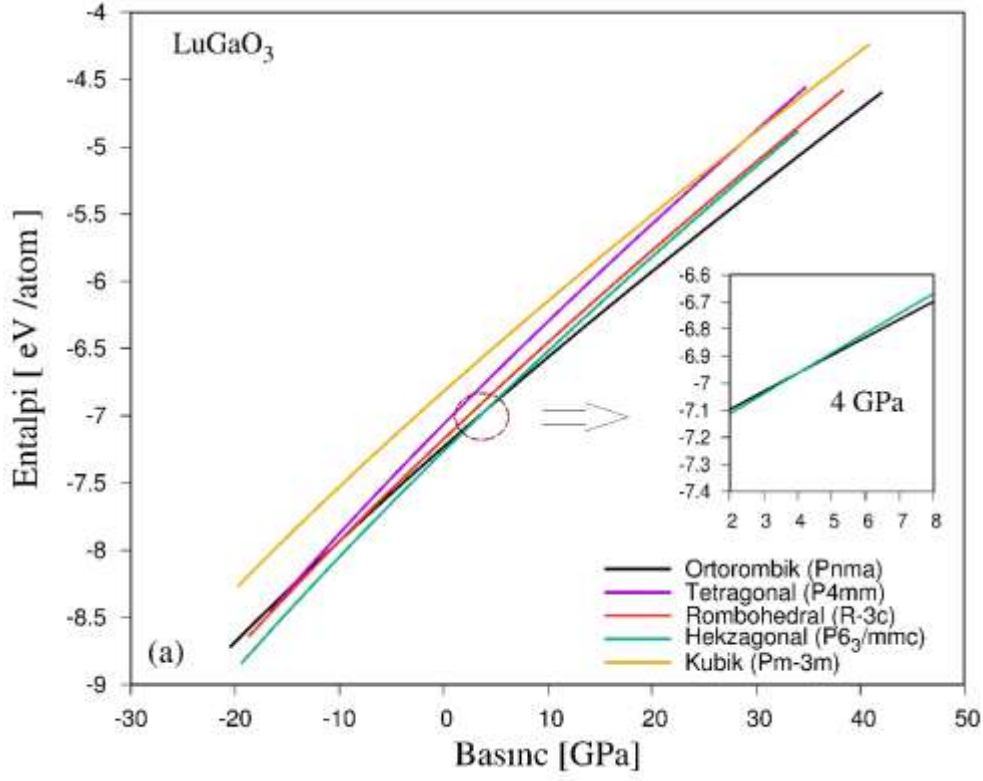


Şekil 4.3. LuInO<sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki enerji-hacim eğrileri

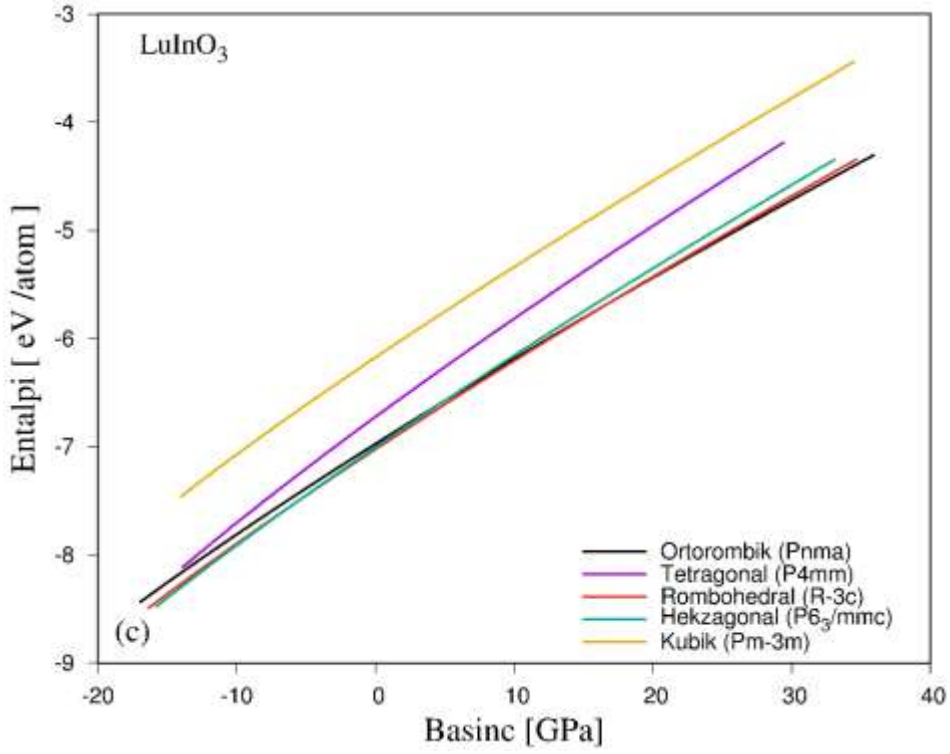
Enerji-hacim grafiklerine bakıldığında,  $\text{LuAlO}_3$  bileşiği için; ortorombik faz,  $\text{LuGaO}_3$  bileşiği için; hekzagonal faz,  $\text{LuInO}_3$  bileşiği için de rhombohedral faz belirgin olarak en düşük enerji değerine sahiptir. Ancak,  $\text{LuInO}_3$  bileşiği için rhombohedral faz ile hekzagonal faz enerjistik olarak birbirlerine oldukça yakın olduğundan, bu durum çok çok düşük basınçlarda faz geçişlerine neden olur. Faz geçişlerini ayrıntılı olarak incelemek için, enerji-hacim değerleri Murnaghan hal denkleminde fit edilip entalpinin basınca karşı değişimi elde edildi ve incelenen tüm yapı ve fazlar için Şekil 4.4 - Şekil 4.6'da verildi.



Şekil 4.4.  $\text{LuAlO}_3$  bileşiğinin farklı fazlardaki basınç-entalpi eğrisi



Şekil 4.5. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki basınç-entalpi eğrisi



Şekil 4.6. LuInO<sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki basınç-entalpi eğrisi

Bu yapılara ait kararlılık analizi yapılacak olursa;  $\text{LuAlO}_3$  bileşiği için (Şekil 4.4) ortorombik faz en kararlı fazdır ve herhangi bir pozitif basınçta bir faz değişiminin olmadığı gözlemlendi.  $\text{LuGaO}_3$  bileşiği (Şekil 4.5) 0-4 GPa arasında hekzagonal fazda kristalleştiği ancak 4 GPa'dan yüksek basınçlarda ortorombik faza geçtiği görüldü. 4 GPa'dan büyük basınçlarda çalışılan beş fazdan herhangi bir faza geçişin olmadığı ve ortorombik fazda kararlılığını sürdürdüğü (Şekil 4.5) gözlemlendi.  $\text{LuInO}_3$  bileşiğinin entalpi-basınç grafiğine (Şekil 4.6) bakıldığında ise 0-30 GPa arasında belirgin bir fazın ayırt edilemediği ve ortorombik, rombohedral ve hekzagonal fazın neredeyse üst üste olduğu görüldü. Bu durum  $\text{LuInO}_3$  bileşiğinin kristalleşmesinde kararsızlığa yol açtığı düşünülmektedir ve ileriki bölümde anlatacağımız titreşimsel özelliklerde  $\text{LuInO}_3$  bileşiğinin tüm fazlarının dinamik olarak kararsızlığına neden olmuştur.

Ayrıca, yapısal olarak kararlılık durumlarını detaylandırmak ve teorik olarak hesaplanan bu yapıların deneysel olarak sentezlenip sentezlenmeyeceğini araştırmak için Eş. 2.39'dan bu yapılara ait oluşum entalpi değerleri elde edildi ve Çizelge 4.1'de verildi.  $\text{LuAlO}_3$  bileşiği için en kararlı fazın enerji-hacim ve entalpi-basınç eğrilerinde olduğu gibi yine ortorombik faz,  $\text{LuGaO}_3$  bileşiği için en kararlı faz hekzagonal faz ve  $\text{LuInO}_3$  bileşiği için en kararlı faz rombohedral faz olduğu görüldü. Bu yapılara ait oluşum entalpilerinin negatif çıkması, bu yapılarda bu malzemelerin deneysel olarak sentezlenebileceği anlamına gelmektedir. Elde edilen oluşum entalpi değerleri ile  $\text{LuAlO}_3$  ve  $\text{LuGaO}_3$  bileşiklerinin ortorombik, rombohedral ve hekzagonal fazları için daha önceden hesaplanmış çalışma [118], benzer eğilim göstermiştir.  $\text{LuAlO}_3$  ve  $\text{LuGaO}_3$  bileşiklerinin incelenen diğer fazları ve  $\text{LuInO}_3$  bileşiği için literatürde henüz bir çalışmanın olmadığı görüldü.

Çizelge 4.1.  $\text{LuXO}_3$  (X=Al, Ga, In) bileşiklerinin oluşum entalpileri

Oluşum entalpisi		Ortorombik (Pnma: 62)	Tetragonal P4mm:99)	Rombohedral (R-3c: 148)	Hekzagonal (P6 <sub>3</sub> mmc:194)	Kübik (Pm-3m:221)
$\text{LuAlO}_3$	Bu çalışma	-3,38	-3,21	-3,26	-3,34	-3,14
	Teori <sup>[118]</sup>	-3,79		-3,74	-3,76	
$\text{LuGaO}_3$	Bu çalışma	-2,76	-2,59	-2,70	-2,79	-2,35
	Teori <sup>[118]</sup>	-3,18			-3,21	
$\text{LuInO}_3$	Bu çalışma	-2,56	-2,31	-2,76	-2,59	-1,77

$\text{LuXO}_3$  (X= Al, Ga, In) perovskit bileşiklerinin incelenen fazlarda bu yapılara ait örgü sabitleri (a, b, c) ve örgü parametreleri olan açılar ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), daha önceden yapılmış deneysel ve teorik çalışmalar sırasıyla Çizelge 4.2’de verildi.

Çizelge 4.2.  $\text{LuXO}_3$  (X=Al, Ga, In) bileşiklerinin örgü sabitleri (a, b, c) ve örgü parametreleri olan açılar ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) ilgili deneysel ve teorik çalışmalar

			a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
LuAlO <sub>3</sub>	Ortorombik (Pnma: 62)	Bu çalışma(GGA)	5,36	7,35	5,11			
		Deneysel <sup>[19]</sup>	5,33	7,31	5,11			
		Deneysel <sup>[17]</sup>	5,11	7,30	5,33	90		
		Teorik <sup>[118]</sup> (GGA)	5,12	7,36	5,36			
	Tetragonal (P4mm: 99 )	Bu çalışma(GGA)	3,53	3,53	4,56	90		
	Rombohedral (R-3c: 148)	Bu çalışma(GGA)	5,60			55,20		
		Teorik <sup>[118]</sup> (GGA)	5,18			60,94		
Hekzagonal (P6 <sub>3</sub> mnc:194)	Bu çalışma(GGA)	3,39		11,50	90		120	
	Teorik <sup>[118]</sup> (GGA)	3,39		11,47	90		120	
Kübik (Pm-3m: 221)	Bu çalışma(GGA)	3,67						
	Teorik <sup>[16]</sup> (GGA)	3,68			90			
	Deneysel <sup>[16]</sup>	3,68						
LuGaO <sub>3</sub>	Ortorombik (Pnma: 62)	Bu çalışma(GGA)	5,54	5,20	7,58	90		
		Deneysel <sup>[18]</sup>	5,19	5,51	7,48	90		
		Teorik <sup>[118]</sup> (GGA)	5,21	5,54	7,58	90		
	Tetragonal (P4mm: 99 )	Bu çalışma(GGA)	3,60		4,84	90		
	Rombohedral (R-3c: 148)	Bu çalışma(GGA)	5,68			56,12		
	Hekzagonal (P6 <sub>3</sub> mnc:194)	Bu çalışma(GGA)	3,46		11,70	90		120
		Teorik <sup>[118]</sup> (GGA)	3,46		11,70	90		120
Kübik (Pm-3m: 221)	Bu çalışma(GGA)	3,80						
	Teorik <sup>[16]</sup> (GGA)	3,83			90			
	Deneysel <sup>[16]</sup>	3,78						
LuInO <sub>3</sub>	Ortorombik (Pnma: 62)	Bu çalışma(GGA)	5,73	8,33	5,42	90		
	Tetragonal (P4mm: 99 )	Bu çalışma(GGA)	3,74		5,35	90		
	Rombohedral (R-3c: 148)	Bu çalışma(GGA)	5,90			56,82		
	Hekzagonal (P6 <sub>3</sub> mnc: 194)	Bu çalışma(GGA)	3,61		12,42	90		120
	Kübik (Pm-3m: 221)	Bu çalışma(GGA)	4,11			90		
Teorik <sup>[16]</sup> (GGA)		4,11						

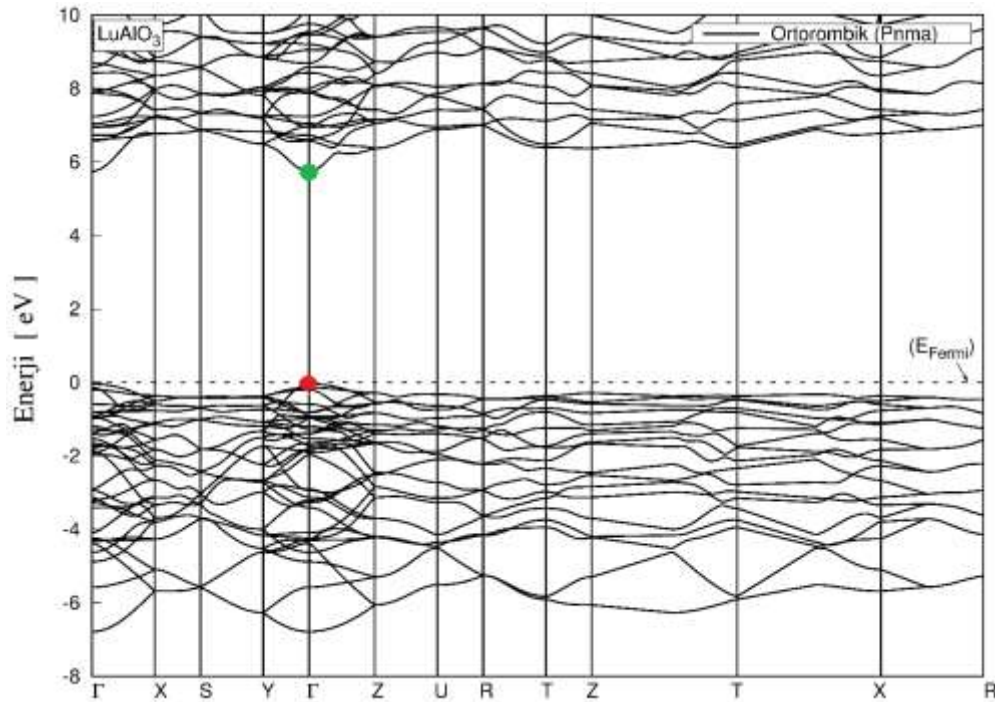
$\text{LuXO}_3$  (X=Al, Ga, In) bileşikleri için elde edilen örgü parametrelerini aynı fazlarda incelendiğinde, In tabanlı bileşiklerin örgü sabitleri Ga tabanlı bileşiklerin örgü sabitlerinden daha büyük, Ga tabanlı bileşiklerin örgü sabitleri de Al tabanlı bileşiklerin örgü sabitlerinden daha büyüktür. Bu durum atom yarıçapları (In>Ga>Al) ile uyumludur.

Ayrıca,  $\text{LuXO}_3$  (X=Al, Ga, In) bileşikleri için elde edilen örgü parametreleri literatürde bulunan teorik [16, 118] ve deneysel [16-19] değerler ile uyum içindedir. LuAlO<sub>3</sub> bileşiğinin

ortorombik fazında örgü sabiti, deneysel [19] değerden yaklaşık olarak %3, bir diğer deneysel [17] ve teorik [118] çalışmalardan yaklaşık %5 oranında daha büyüktür. Kübik fazda hesaplanan örgü sabiti ise teorik [16] ve deneysel [16] değerlerden yaklaşık %1 daha küçüktür. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin kübik fazında örgü sabiti, teorik [16] değerden yaklaşık olarak %3 daha küçük, deneysel [16] değerden yaklaşık %2 daha büyüktür. GGA yaklaşımı deneysel çalışmalardan yaklaşık olarak %1~3 hata payı oranında büyük çıkması beklenen bir sonuçtur. Bu farklılıklar kullanılan GGA yaklaşımından kaynaklandığı düşünülmektedir. LuInO<sub>3</sub> bileşiğinin kübik fazında örgü sabiti ise teorik [16] değeri ile uyumlu çıkmıştır.

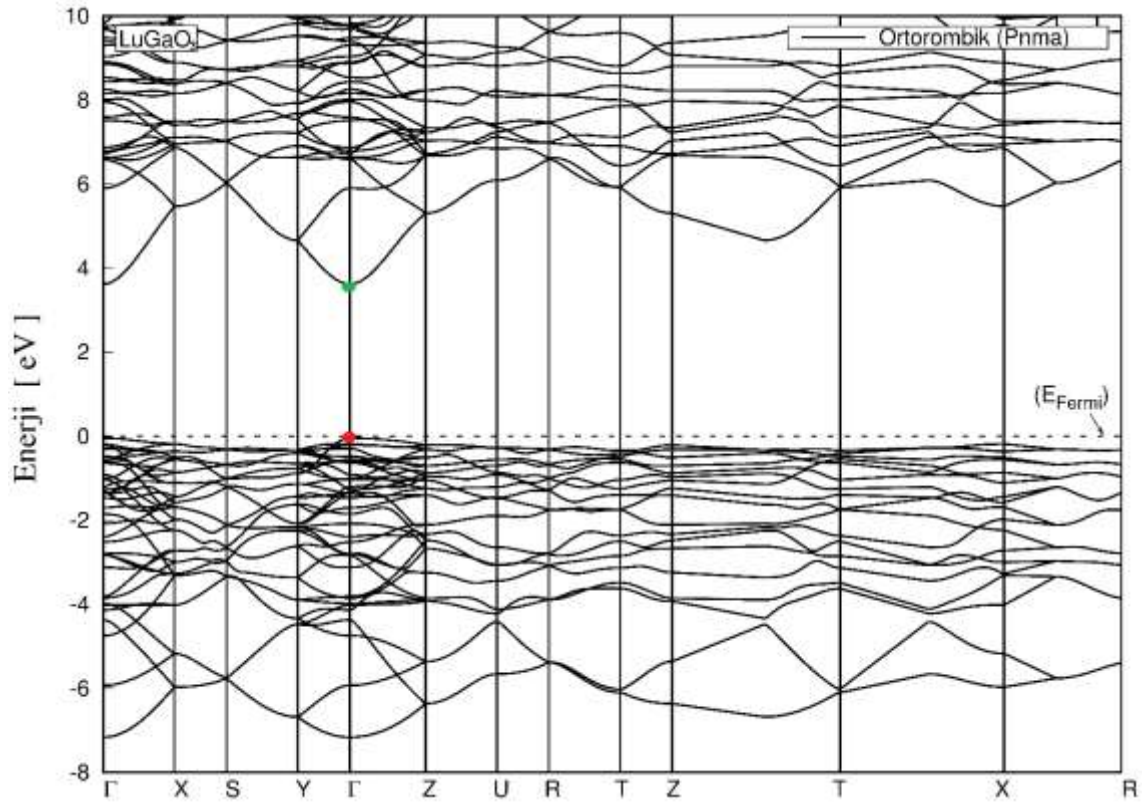
## 4.2. Elektronik Özellikler

Çalışılan bileşikler için yüksek simetri yönlerine karşılık gelen elektronik bant yapıları, denge konumunda hesaplanan örgü sabitleri kullanılarak elde edildi. Tüm bileşikler için Fermi seviyesi sıfır alındı. LuXO<sub>3</sub> (X=Al, Ga, In) bileşikleri için elde edilen elektronik bant yapıları ortorombik fazda sırasıyla Şekil 4.7- 4.9'de, diğer fazlara ait elektronik bant yapısı grafikleri ise EK-1, EK-2 ve EK-3'de verildi. Elektronik bant yapılarından elde edilen yasak bant aralığı değerleri Çizelge 4.2'de verildi ve daha önceden yapılan çalışmalarla karşılaştırıldı ve yorumlandı.

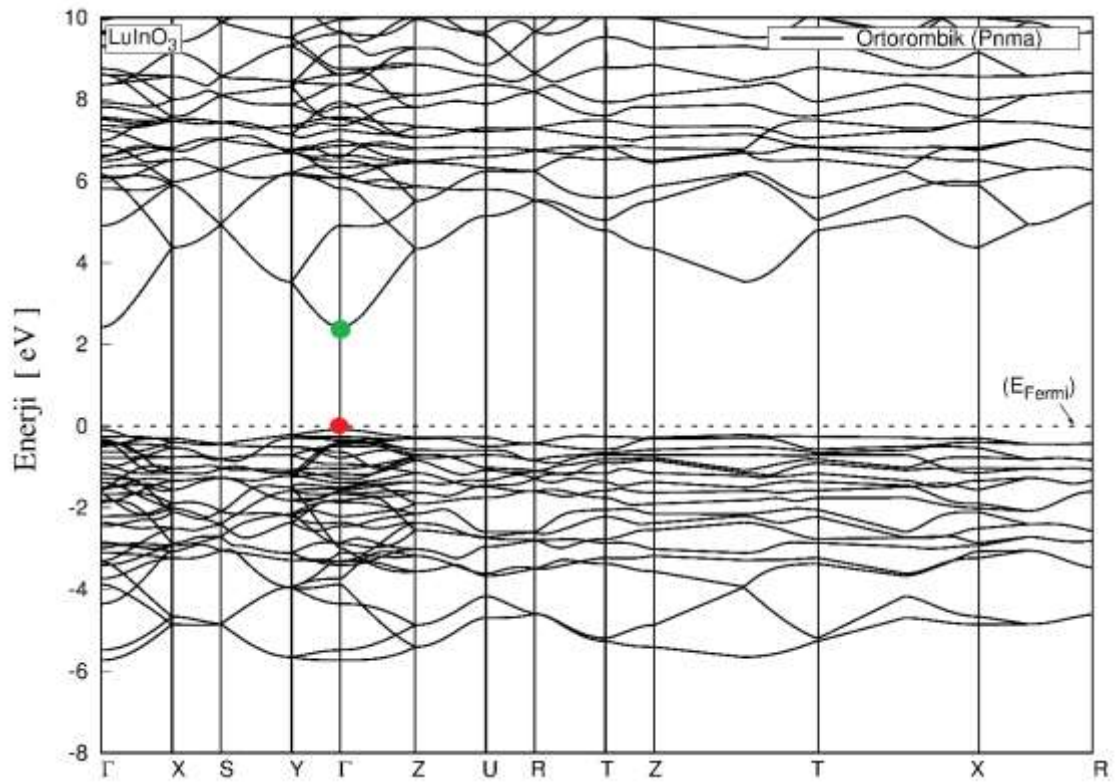


Şekil 4.7. LuAlO<sub>3</sub> bileşiğinin ortorombik fazının elektronik bant yapısı





Şekil 4.8. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin ortorombik fazının elektronik bant yapısı



Şekil 4.9. LuInO<sub>3</sub> bileşiğinin ortorombik fazının elektronik bant yapısı

Çizelge 4.3. LuXO<sub>3</sub> (X=Al, Ga, In) bileşiklerinin yasak bant aralığı

		Ortorombik (Pnma:62)	Tetragonal (P4mm: 99 )	Rombohedral (R-3c: 148)	Hekzagonal (P6 <sub>3</sub> mmc:194)	Kübik (Pm3m:221)
LuAlO <sub>3</sub>	Bu çalışma	5,79	3,60	4,98	3,63	2,80
	Teori <sup>[118]</sup>	5,74		5,08	3,69	
LuGaO <sub>3</sub>	Bu çalışma	3,67	2,51	3,72	2,48	2,71
	Teori <sup>[118]</sup>	3,64			2,51	
LuInO <sub>3</sub>	Bu çalışma	2,51	1,24	2,76	1,92	0,57

LuXO<sub>3</sub> (X=Al, Ga, In) bileşiklerine ait elektronik bant yapıları sırasıyla incelendiğinde; LuAlO<sub>3</sub> bileşiği ortorombik fazda yalıtkan ve direk (dolaysız) bant yapısına sahipken, rombohedral fazda yalıtkan bant yapısına ve indirek (dolaylı) geçişlere sahiptir. Ayrıca; tetragonal, hekzagonal ve kübik fazlarda yarı iletken bant yapısına ve indirek geçişlere görüldü. LuGaO<sub>3</sub> ve LuInO<sub>3</sub> bileşiklerince incelenen tüm fazlarda yarı iletken özelliği göstermiştir. Her iki bileşik ortorombik fazda direk geçişlere sahipken, diğer fazlarda indirek elektron geçişlerine sahiptir. LuAlO<sub>3</sub> ve LuGaO<sub>3</sub> bileşiklerinin elde edilen yasak bant aralığı değerleri ortorombik, rombohedral ve hekzagonal fazları için daha önceden yapılmış teorik [118] çalışma ile karşılaştırıldığında, sonuçların birbiriyle oldukça uyumlu olduğu görüldü. Elektronik bant yapıları ile ilişkili olan elektronik durum yoğunluğu (DOS) grafikleri ortorombik fazda sırasıyla Şekil 4.10-4.12’de, diğer fazlara ait elektronik bant yapısı grafikleri ise EK-4, EK-5 ve EK-6’da verildi. Tüm fazlar için spin yukarı ve spin aşağı durumları tamamen birbirinin simetriği olduğundan bu bileşikler manyetik özellik göstermemişlerdir. Bu sonuç teorik [118] ile de tamamen uyumludur.

LuAlO<sub>3</sub> bileşiğinin ortorombik fazının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri incelendiğinde; -7 ‘den 0 eV’ye kadar en fazla katkı -p bandından gelmiş, -s ve -d bandından gelen katkı ise daha azdır. 0’dan 5,794 eV’a kadarki bölge yasak enerji aralığıdır. 5,794’dan 10 eV’ye kadar olan bölgede -d bandı baskındır. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin ortorombik fazı incelendiğinde; -7 ‘den 0 eV’ye kadar en fazla katkı -p bandından gelmiş, -s ve -d bandından gelen katkı ise daha azdır. 0’dan 3,67 eV’a kadarki bölge yasak enerji aralığıdır. 3,67’dan 10 eV’ye kadar olan bölgede d bandı baskındır. LuInO<sub>3</sub> bileşiğinde ise; -6 ‘den 0 eV’ye kadar en fazla katkı p bandından gelmiş, s ve d bandından gelen katkı ise daha azdır. 0’dan 2,51 eV’a kadarki bölge yasak enerji aralığıdır. 2,51’dan 10 eV’ye kadar olan bölgede -d bandı baskındır.

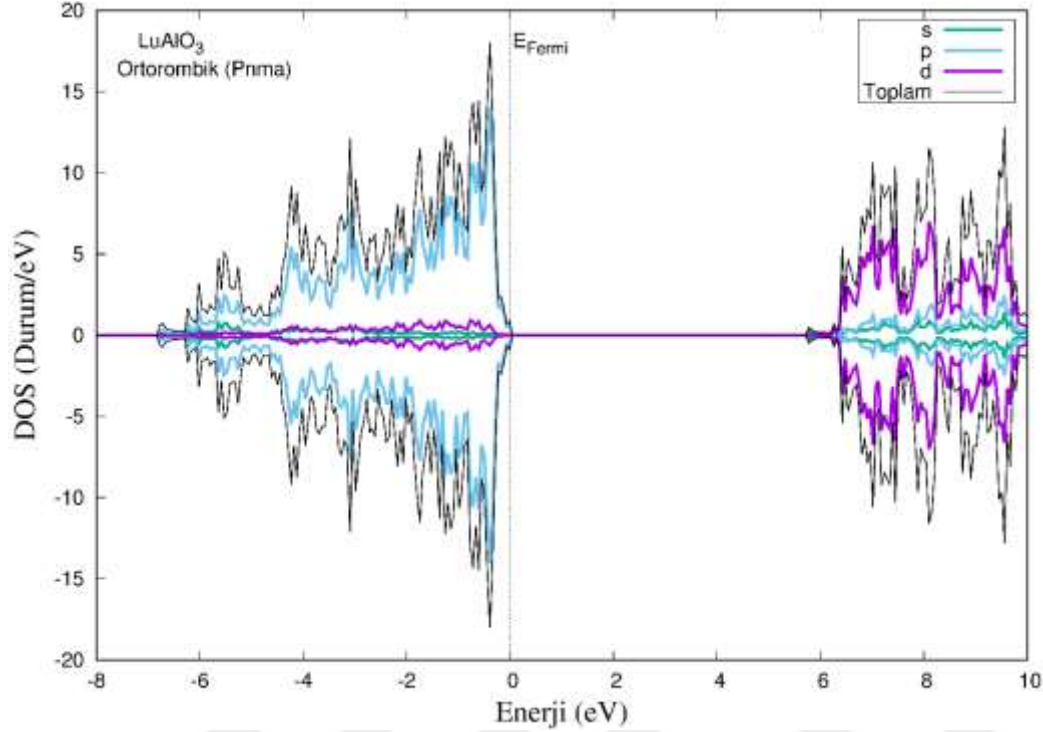
LuAlO<sub>3</sub> bileşiğinin tetragonal fazı incelendiğinde; -7 'den 0 eV'ye kadar en fazla katkı -p bandından gelmiş, -s ve -d bandından gelen katkı ise daha azdır. 0'dan 3,6 eV'a kadarki bölge yasak enerji aralığıdır. 3,6 eV'dan 8 eV'ye kadar olan bölgede -d bandı baskındır. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin tetragonal fazında; -8'den 0 eV'ye kadar en fazla katkı -p bandından gelmiştir. 0'dan 2,510 eV'a kadarki bölge yasak enerji aralığıdır. 2,510 eV'dan 8 eV'ye kadar olan bölgede d bandı baskındır. LuInO<sub>3</sub> bileşiğinde ise; -7 'den 0 eV'ye kadar en fazla katkı -p bandından gelmiştir. 0'dan 1,241 eV'a kadarki bölge yasak enerji aralığıdır. 1,241'dan 10 eV'ye kadar olan bölgede -d bandı baskındır.

LuAlO<sub>3</sub> bileşiğinin rombohedral fazı incelendiğinde; -5'den 0 eV'ye kadar en fazla katkı -p bandından gelmiştir. 0'dan 4,981 eV'a kadarki bölge yasak enerji aralığıdır. 4,981 eV'dan 8 eV'ye kadar olan bölgede d bandı baskındır. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin rombohedral fazında; -5'den 0 eV'ye kadar en fazla katkı -p bandından gelmiştir. 0'dan 3,721 eV'a kadarki bölge yasak enerji aralığıdır. 3,721 eV'dan 8 eV'ye kadar olan bölgede -d bandı baskındır. LuInO<sub>3</sub> bileşiğinde ise; -7 'den 0 eV'ye kadar en fazla katkı -p bandından gelmiştir. 0'dan 2,762 eV'a kadarki bölge yasak enerji aralığıdır. 2,762'dan 8 eV'ye kadar olan bölgede d bandı baskındır.

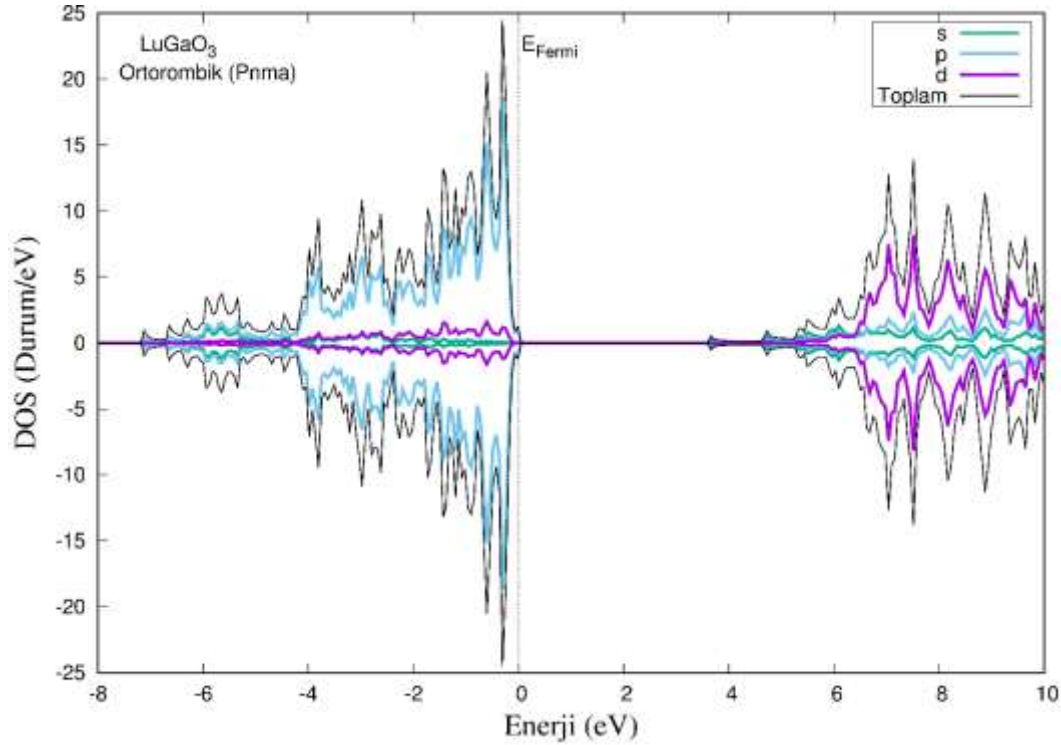
LuAlO<sub>3</sub> bileşiğinin hekzagonal fazı incelendiğinde; -6'den 0 eV'ye kadar en fazla katkı -p bandından gelmiştir. 0'dan 3,631 eV'a kadarki bölge yasak enerji aralığıdır. 3,631 eV'dan 8 eV'ye kadar olan bölgede -d bandı baskındır. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin hekzagonal fazında; -6'den 0 eV'ye kadar en fazla katkı -p bandından gelmiştir. 0'dan 2,478 eV'a kadarki bölge yasak enerji aralığıdır. 2,478'dan 8 eV'ye kadar olan bölgede d bandı baskındır. LuInO<sub>3</sub> bileşiğinde ise; -5 'den 0 eV'ye kadar en fazla katkı -p bandından gelmiş, -s ve -d bandından gelen katkı ise daha azdır. 0'dan 1,924 eV'a kadarki bölge yasak enerji aralığıdır. 1,924'dan 8 eV'ye kadar olan bölgede -d bandı baskındır.

LuAlO<sub>3</sub> bileşiğinin kübik fazı incelendiğinde; -8'den 0 eV'ye kadar en fazla katkı -p bandından gelmiştir. 0'dan 2,797 eV'a kadarki bölge yasak enerji aralığıdır. 2,797 eV'dan 8 eV'ye kadar olan bölgede d bandı baskındır. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin kübik fazında; -8'den 0 eV'ye kadar en fazla katkı -p bandından gelmiştir. 0'dan 2,707 eV'a kadarki bölge yasak enerji aralığıdır. 2,707'dan 8 eV'ye kadar olan bölgede -d bandı baskındır. Son olarak LuInO<sub>3</sub> bileşiğinde ise; -8 'den 0 eV'ye kadar en fazla katkı -p bandından gelmiş, -s ve -d

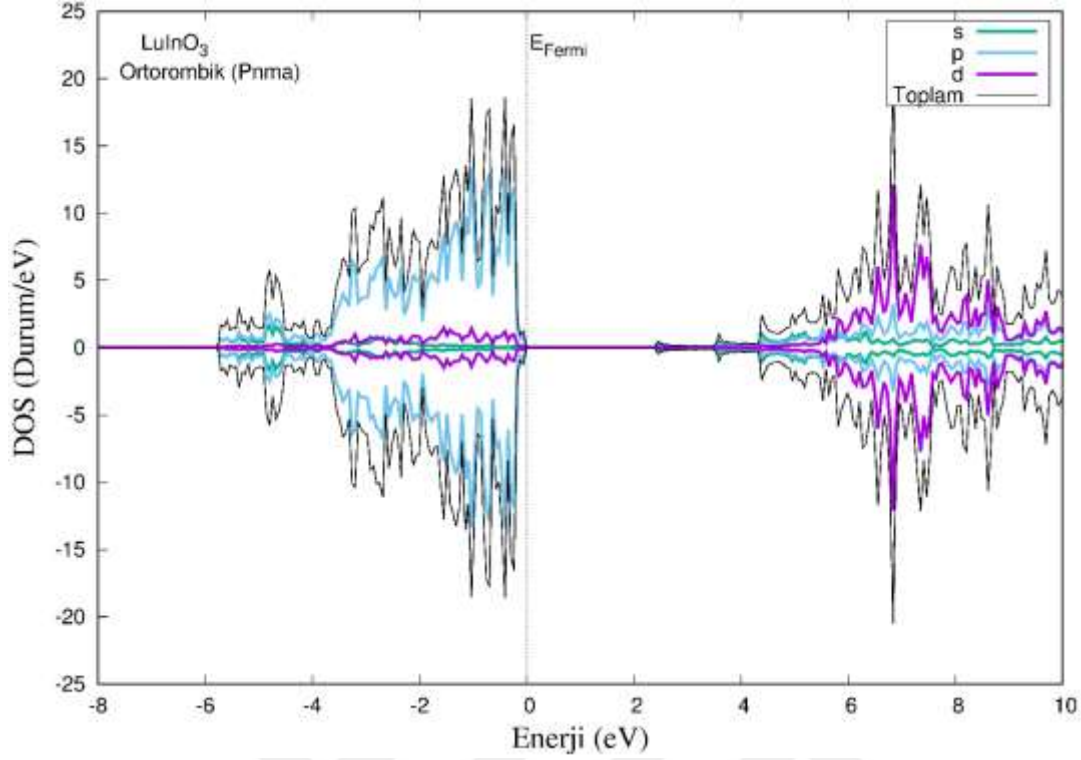
bandından gelen katkı ise daha azdır. 0'dan 0,571 eV'a kadarki bölge yasak enerji aralığıdır. 0,571'dan 8 eV'ye kadar olan bölgede -d bandı baskındır.



Şekil 4.10. LuAlO<sub>3</sub> bileşiğinin ortorombik fazının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.11. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin ortorombik fazının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.12. LuInO<sub>3</sub> bileşiğinin ortorombik fazının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri

### 4.3. Optik Özellikler

Bu tez kapsamında LuXO<sub>3</sub> (X=Al, Ga, In) bileşiklerinin elektron-foton etkileşmelerini incelemek için “*linear response*” yöntem kullanılarak dielektrik fonksiyonu  $\epsilon(\omega)$  tanımlandı. Dielektrik fonksiyonu reel  $\epsilon_1(\omega)$  ve sanal  $\epsilon_2(\omega)$  olmak üzere iki kısımda incelenen  $\epsilon_1(\omega)$  ve sanal  $\epsilon_2(\omega)$  fonksiyonlarına Kramers-Kroning bağıntıları uygulanarak (Eş. 2.4-2.7); kırılma indisi  $n(\omega)$ , sönüm katsayısı  $k(\omega)$ , enerji kayıp fonksiyonu  $L(\omega)$  gibi önemli optik sabitler  $\epsilon_1(\omega)$  ve  $\epsilon_2(\omega)$  değerleri elde edildi. İncelenen tüm bileşikler için foton enerjisine karşı  $\epsilon_1(\omega)$ ,  $\epsilon_2(\omega)$ ,  $n(\omega)$ ,  $k(\omega)$ , soğurma katsayısı  $I(\omega)$  ve  $L(\omega)$  değişim grafikleri Şekil 4.13-4.15’de ve EK-7, EK-8 ve EK-9 ‘da verilmiştir.

$\epsilon_1(\omega)$ ’nin sıfır enerji değeri olan statik dielektrik sabiti  $\epsilon_1(0)$  değerleri yönetime bağlı olarak (x, y, z) Çizelge 4.4’de tüm fazlar ve bileşikler için verilmiştir. Statik dielektrik sabiti  $\epsilon_1(0)$  her bir fazda Al, Ga ve In tabanlı yapılar karşılaştırıldığında, In tabanlı bileşik tüm fazlarda Ga ve Al tabanlı bileşiklerden daha yüksektir. En küçük değere Al tabanlı bileşikler sahiptir. Yönetime bağlı olarak statik dielektrik sabiti değerinin değişmesinin nedeni ya da bazı yönlerde aynı olması, örgü parametreleri ile alakalıdır.  $\epsilon_1(\omega)$ ’nin ana pikleri ise Al > Ga > In tabanlı bileşikler şeklinde sıralanmıştır.

Çizelge 4.4. LuXO<sub>3</sub> (X=Al, Ga, In) bileşiklerinin statik dielektrik sabiti  $\epsilon_1(0)$  değerleri

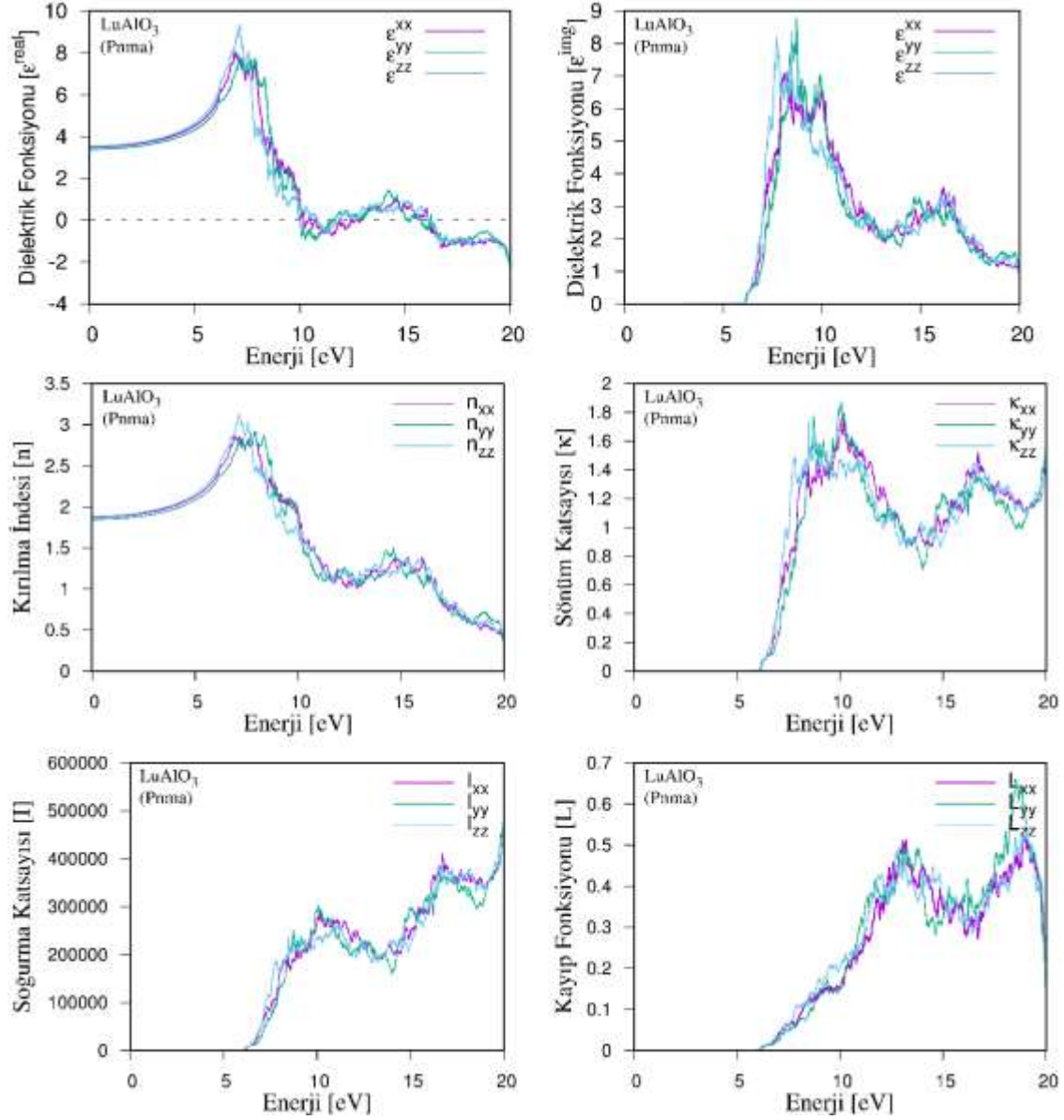
	LuAlO <sub>3</sub>			LuGaO <sub>3</sub>			LuInO <sub>3</sub>		
	x	y	z	X	y	z	x	y	z
Ortorombik (Pnma:62)	3,51	3,40	3,55	3,98	3,82	3,98	4,06	3,92	4,05
Tetragonal (P4mm: 99 )	3,61	3,61	3,45	3,92	3,92	3,82	4,24	4,24	4,36
Rombohedral (R-3c: 148)	3,59	3,57	3,48	4,03	4,01	3,87	4,10	4,07	3,93
Hekzagonal (P6 <sub>3</sub> mmc:194)	3,49	3,49	3,29	3,85	3,85	3,78	4,02	4,02	4,01
Kübik  (Pm3m:221)	4,15	4,15	4,15	4,54	4,54	4,54	5,15	5,15	5,15

$\epsilon_2(\omega)$  değerlerinden her bir bileşik ve fazların üzerine gönderilen ışınının soğrulmaya başladığı enerji değerleri belirlenmiştir. Bu enerji değerleri iletkenlik bandından valans bandına doğrusal optik geçişi için gereklidir ve yasak enerji aralığı ile tamamen uyumludur (Çizelge 4.3).

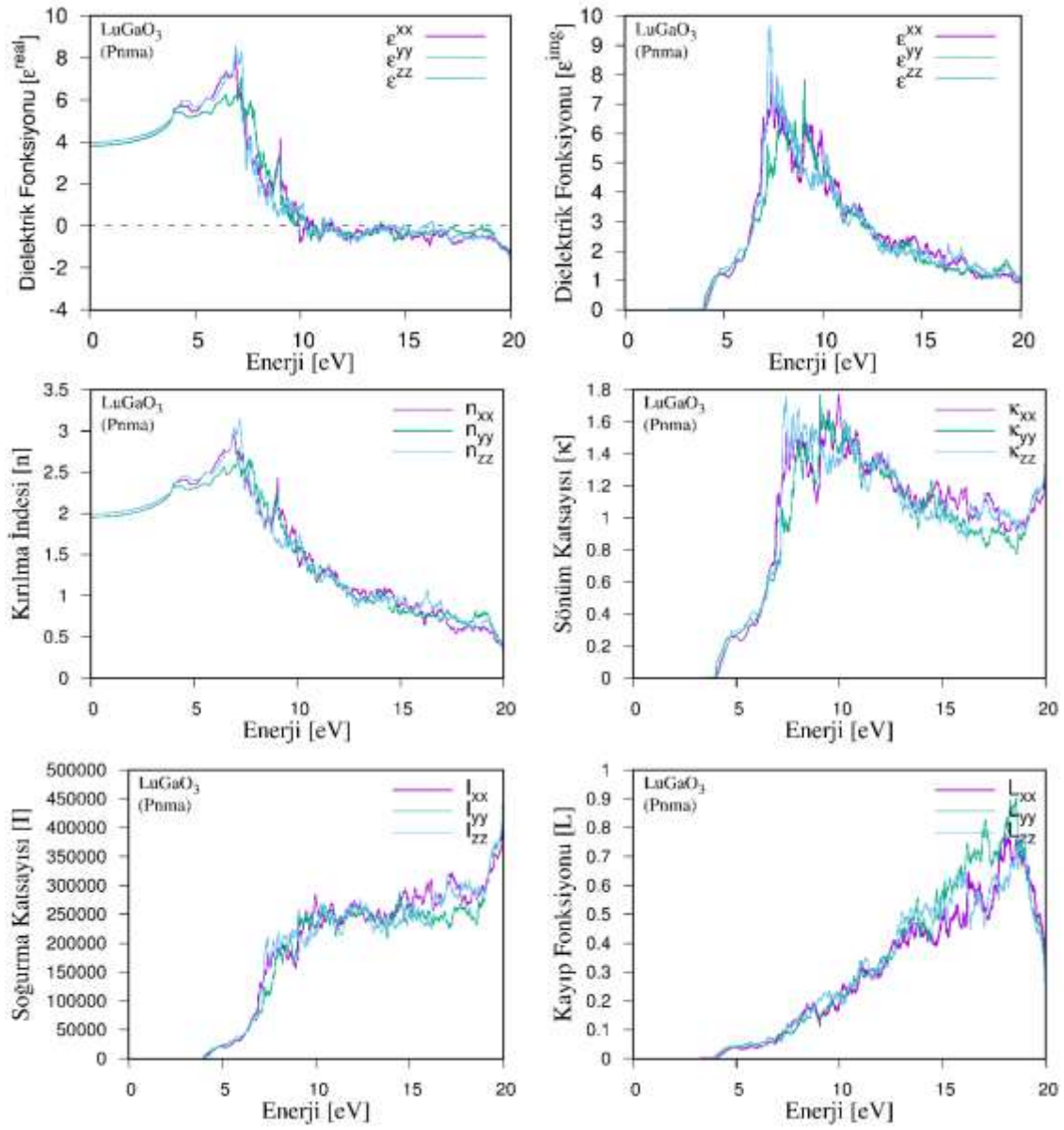
$\epsilon_1(\omega)$  ve  $\epsilon_2(\omega)$  fonksiyonlarından elde edilen optik sabitleri analiz ettiğimizde, tüm bileşikler için sönüm katsayısı  $k(\omega)$ 'nin maksimum değerleri,  $\epsilon_1(\omega)$ 'nin sıfır değerine karşılık gelen statik dielektrik sabiti ile uyumludur. Kırılma indisinin  $n(\omega)$  maksimum olduğu bölgeler geçirgen bölge olarak bilinir.  $n(\omega)$ 'nin sıfır enerji değeri ( $n(0)$ ) olan kırılma indisinin karesi statik reel dielektrik sabitinin  $\epsilon_1(0)$  değerine eşit olduğundan, tüm bileşik ve fazları için  $\epsilon_1(0)$  değeri ile olan kırılma indisinin karesinin değeri oldukça uyumluğu görüldü.

İletkenlik bandının en üst yörüngesinde bulunan bir elektronun, valans bandının en alt yörüngesine geçerken kaybettiği enerji değişimi olarak tanımlanan kayıp enerji fonksiyonu  $L(\omega)$  ve bu fonksiyonun ana pik değeri olarak bilinen Plazmon frekanslarının foton enerjisine karşın değişimi (Şekil 4.13-4.15'de ve EK-7, EK-8 ve EK-9) beklenen davranışı göstermiştir.  $L(\omega)$  grafiklerinde yasak bant aralığında herhangi bir ışınım soğrulması gözlenmeyeceğinden, dielektrik fonksiyonun sanal kısmının hala bu frekanslarda ışınım soğurmasından kaynaklanmaktadır. Maksimum pik değerleri hangi nokta ile çakışıyor ise bu noktalar materyaller için metalik özellikten dielektrik (yalıtkan) özelliğe geçişleri gösterir. Çalışılan bileşikler yarı iletken yada yalıtkan özellik gösterdiklerinden tek bir

maksimum nokta yerine dağılım şeklinde davranış göstermiştir. Çünkü kayıp enerji değerinin yüksek olduğu noktalarda boş bant sayısı artar.

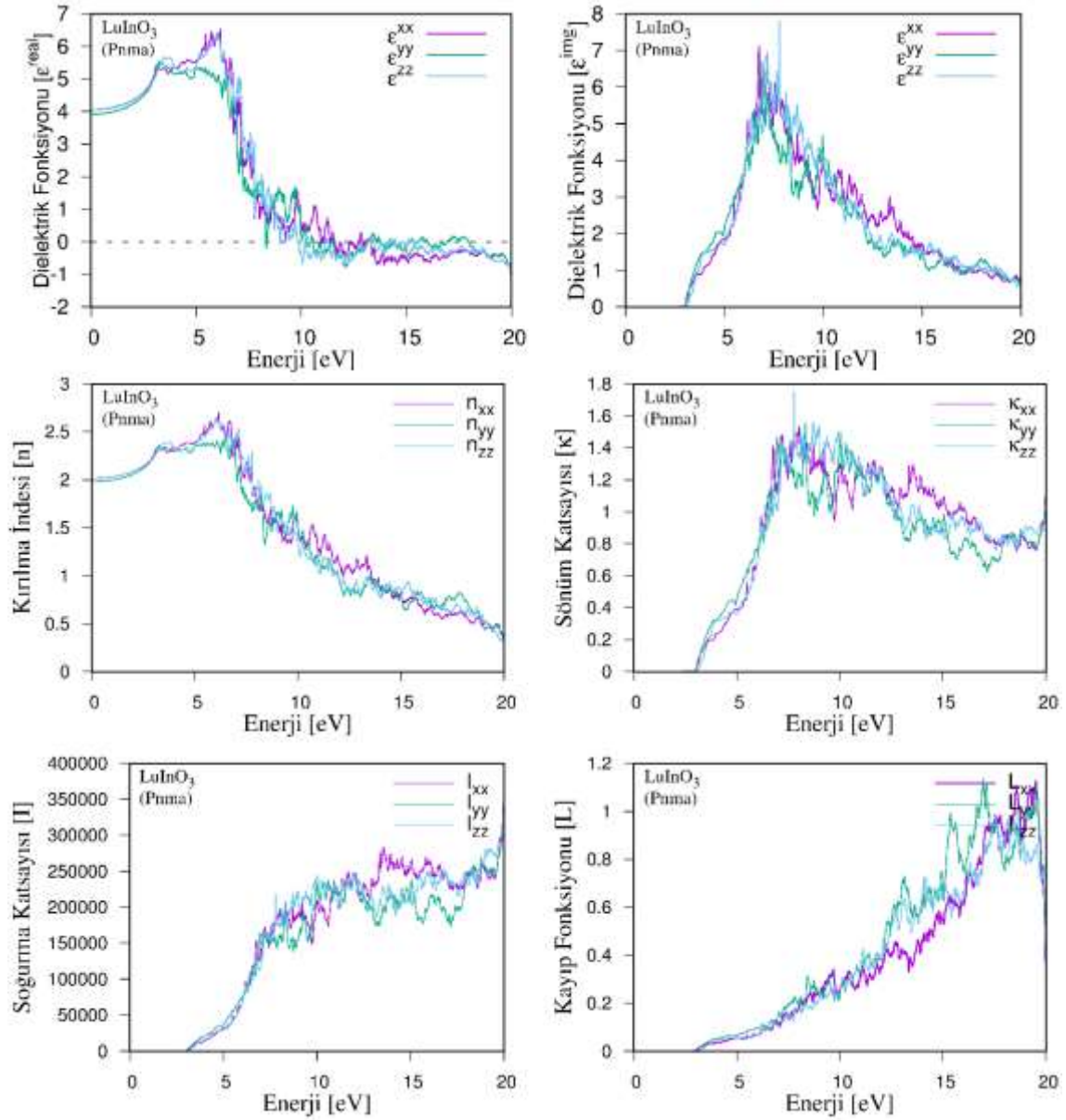


Şekil 4.13. LuAlO<sub>3</sub> bileşiğinin ortorombik fazı için; Dielektrik fonksiyonu reel  $\epsilon_1(\omega)$  ve sanal  $\epsilon_2(\omega)$  fonksiyonları, kırılma indisi  $n(\omega)$ , sönüm katsayısı  $k(\omega)$ , soğurma katsayısı  $I(\omega)$  ve enerji kayıp fonksiyonu  $L(\omega)$



Şekil 4.14. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin ortorombik fazı için; Dielektrik fonksiyonu reel  $\epsilon_1(\omega)$  ve sanal  $\epsilon_2(\omega)$  fonksiyonları, kırılma indisi  $n(\omega)$ , sönüm katsayısı  $k(\omega)$ , soğurma katsayısı  $I(\omega)$  ve enerji kayıp fonksiyonu  $L(\omega)$





Şekil 4.15. LuInO<sub>3</sub> bileşiğinin ortorombik fazı için; Dielektrik fonksiyonu reel  $\epsilon_1(\omega)$  ve sanal  $\epsilon_2(\omega)$  fonksiyonları, kırılma indisi  $n(\omega)$ , sönüm katsayısı  $k(\omega)$ , soğurma katsayısı  $I(\omega)$  ve enerji kayıp fonksiyonu  $L(\omega)$

#### 4.4. Mekaniksel Özellikler

Bir kristalin mekaniksel ve dinamiksel davranışları arasında ilişkiyi katıların elastik sabitleri kurar ve aynı zamanda katıdaki doğal kuvvetler, malzemenin sertlik ve mekaniksel kararlılığı hakkında önemli bilgiler de verir. Elastik sabitlerini hesaplarken kullanılan potansiyelin güvenilirliğini test etmek için teorik ve deneysel değerlerinin karşılaştırılması da oldukça önemlidir. Bu çalışmada her bileşik için elastik sabitleri, zor-zorlanma yöntemiyle hesaplandı.

#### 4.4.1. Elastik sabitler

$\text{LuXO}_3$  (X= Al, Ga, In) perovskit bileşikleri için “zor-zorlama” metodu ile hesaplanan elastik sabitleri Çizelge 4.4’de verildi.  $\text{LuAlO}_3$  bileşiğinin tetragonal ( $C_{44}<0$ ) ve kübik fazın ( $C_{12}<C_{44}$ ) dışında incelenen tüm bileşikler ve fazlar mutlak sıcaklık ve sıfır basınç altında Çizelge 2.1’de verilen mekanik kararlılık şartlarını sağladığı görüldü. Elastik sabit hesapları ilk defa bu çalışmada yapıldığı için kıyaslanacak herhangi bir deneysel veya teorik veri bulunmadığından, hesaplanan bu değerler gelecekte yapılacak araştırmalar için bir referans niteliğindedir.

Çizelge 4.5.  $\text{LuXO}_3$  (X= Al, Ga, In) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitleri  $C_{ij}$ (GPa)

		$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{22}$	$C_{23}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$
LuAlO <sub>3</sub>	Ortorombik (Pnma: 62)	345,7	140,4	125,2	317,0	127,9	363,4	127,8	101,2	161,7
	Tetragonal (P4mm: 99)	287,1	119,9	67,4			130,8	-40,5		128,6
	Rombohedral (R-3c: 148)	322,3	111,8	134,9			295,1	108,5		58,1
	Hekzagonal (P6 <sub>3</sub> mmc:194)	279,1	119,6	145,5			281,3	135,9		79,7
	Kübik (Pm-3m: 221)	389,2	117,2					143,7		
LuGaO <sub>3</sub>	Ortorombik (Pnma: 62)	328,6	142,9	125,4	232,8	119,5	303,2	74,4	74,4	115,8
	Tetragonal (P4mm: 99)	221,0	106,4	53,3			163,5	43,7		88,3
	Rombohedral (R-3c: 148)	289,7	115,1	133,6			256,1	88,0		46,9
	Hekzagonal (P6 <sub>3</sub> mmc:194)	261,3	116,1	137,1			238,0	106,5		72,6
	Kübik (Pm-3m: 221)	341,2	113,0					89,1		
LuInO <sub>3</sub>	Ortorombik (Pnma: 62)	323,1	120,9	113,2	138,7	108,4	252,2	49,7	62,3	68,1
	Tetragonal (P4mm: 99)	165,7	62,5	46,8			158,6	14,2		53,1
	Rombohedral (R-3c: 148)	257,6	118,8	132,7			226,1	71,0		43,0
	Hekzagonal (P6 <sub>3</sub> mmc: 194)	243,0	132,3	101,9			197,3	65,9		55,4
	Kübik (Pm-3m: 221)	303,0	75,1					31,8		

Çizelge 4.5’te verilen elastik sabitler kullanılarak Voigt-Reuss-Hill (VRH) yaklaşımından elde edilen polikristal bulk modülü ve izotropik Shear (Kayma) modülleri ve diğer polikristal elastik özellikler olan Young modülü, Poisson oranı, B/G oranı, Debye sıcaklığı, enine, boyuna ve ortalama ses hızları, sertlik ve farklı düzlemlerde elastik anisotropi faktörleri hesaplandı ve Çizelge 4.6 – Çizelge 4.8’de verildi.

Shear (kayma) modülü plastik deformasyona karşı direnci gösterirken, Bulk modülü kırılma noktasına olan mesafeyi belirtir.  $\text{LuAlO}_3$  ve  $\text{LuGaO}_3$  bileşikleri için en düşük Bulk ve kayma modülleri tetragol faz için elde edilirken, en yüksek Bulk ve kayma modülleri kübik faz için elde edildi.  $\text{LuInO}_3$  bileşiği için en düşük Bulk modülü tetragonal fazda iken, en yüksek rhombohedral fazda elde edildi. Ancak  $\text{LuInO}_3$  bileşiği için en düşük kayma modülü tetragonal fazda iken, en yüksek hekzagonal fazda elde edildi.

Young's modülü bir malzemedeki kovalent karakteri belirlemede kullanılır ve Young's modülü arttıkça malzemenin atomlar arası kovalent bağ yapısının karakteri artar. Çizelge 4.6 – Çizelge 4.8'e incelendiğinde en yüksek kovalent karakterin  $\text{LuAlO}_3$  kübük fazında olduğu görüldü.

Poisson oranı malzemelerin kovalent ya da iyonik karakterini belirlemek için kullanılır ve iyonik materyaller için bu değer 0,25 iken, kovalent materyaller için 0,1'dir.  $\text{LuAlO}_3$ ,  $\text{LuGaO}_3$  ve  $\text{LuInO}_3$  bileşikleri için Poisson oranı 0,3 civarında olup, bu bileşikler iyonik karakter göstermektedir. Ayrıca G/B oranının 0,5'ten küçük olması da iyonik karakteri destekler ve  $\text{LuAlO}_3$  bileşiğinin ortorombik ve tetragonal fazları,  $\text{LuGaO}_3$  bileşiğinin tetragonal ve kübük fazları hariç G/B oranları 0,5'ten düşük hesaplandı.

B/G oranı malzemenin kırılman ya da sünek olduğunu belirlemek için kullanılır ve eğer bu oran 1,75'ten küçük ise malzeme kırılman yapıya sabittir.  $\text{LuAlO}_3$  bileşiği için ortorombik ve tetragonal fazların kırılman olduğu, diğer fazların ise sünek olduğu hesaplandı.  $\text{LuGaO}_3$  bileşiği için sadece tetragonal fazın kırılman olduğu, diğer fazların ise sünek olduğu görüldü.  $\text{LuInO}_3$  bileşiğinin ise tüm fazlarının sünek olduğu belirlendi.

Debye modeline göre malzemedeki tüm atomların üç boyutta titreşime başladığı sıcaklığa Debye sıcaklığı denmektedir. Genellikle Debye sıcaklığı yumuşak malzemeler için düşük, sert malzemeler için yüksektir.  $\text{LuAlO}_3$  ve  $\text{LuGaO}_3$  bileşikleri için en düşük Debye sıcaklığı tetragonal fazda en yüksek ise kübük fazda hesaplandı.  $\text{LuInO}_3$  bileşiği için en düşük Debye sıcaklığı tetragonal fazda hesaplanırken en yüksek hekzagonal fazda hesaplandı.

$H_v$  bir malzemenin sertliği belirlemede kullanılır ve  $\text{LuAlO}_3$  ve  $\text{LuGaO}_3$  bileşikleri için en sert fazın kübük,  $\text{LuInO}_3$  bileşiği için en sert fazın hekzagonal faz olduğu bulundu.

$A_1$  anisotropi faktörü (1 0 0) düzleminde,  $A_2$  anisotropi faktörü (0 1 0) düzleminde ve  $A_3$  anisotropi faktörü (0 0 1) düzlemindeki anisotropi değerlerini vermektedir.  $\text{LuAlO}_3$  ve  $\text{LuGaO}_3$  bileşikleri için (1 0 0) ve (0 1 0) düzlemlerinde hekzagonal fazda ve (0 0 1) düzleminde ise ortorombik fazda en yüksek anisotropi değerleri elde edildi.  $\text{LuInO}_3$  bileşiği için ise (1 0 0) ve (0 1 0) düzlemlerinde rhombohedral fazda ve (0 0 1) düzleminde ise kübük fazda en yüksek anisotropi değerleri elde edildi.

Çizelge 4.6. LuAlO<sub>3</sub> bileşiği için hesaplanan Bulk modülü B (GPa), Shear modülü G (GPa), Young modülü E (GPa), Poisson oranı  $\nu$ , B/G oranları, Debye sıcaklığı  $\Theta_D$  (K), enine, boyuna ve ortalama ses hızları ( $V_l$ ,  $V_t$ ,  $V_m$ , m/s), sertlik ( $H_v$ , GPa), farklı düzlemlerde elastik anisotropi faktörleri ( $A_1$ ,  $A_2$  ve  $A_3$ )

LuAlO <sub>3</sub>					
	Ortorombik (Pnma : 62)	Tetragonal (P4mm :99 )	Rombohedral (R-3c : 148)	Hekzagonal (P6 <sub>3</sub> mmc :194)	Kübik (Pm-3m:221)
B	201,2	-	189,2	184,2	-
G	118,1	-	79,7	94,3	-
E	296,3	-	209,6	241,6	-
$\nu$	0,254	-	0,31	0,28	-
G/B	0,586	-	0,42	0,51	-
B/G	1,703	-	2,37	1,95	-
$\Theta_D$	579,6	-	487,1	530,6	-
$V_l$	6595	-	6267	6529	-
$V_t$	3784	-	3255	3602	-
$V_m$	4204	-	3643	4013	-
$H_v$	13,1	-	8,8	10,5	-
$A_1$	1,11	-	1,25	2,02	-
$A_2$	0,95	-	1,25	2,02	-
$A_3$	1,69	-	0,55	1	-
$A_K$	0,08	-	0	0,1	-
$A_G$	1,81	-	3,84	4,8	-
$A_u$	0,18	-	0,39	0,5	-

Çizelge 4.7. LuGaO<sub>3</sub> bileşiği için hesaplanan Bulk modülü B (GPa), Shear modülü G (GPa), Young modülü E (GPa), Poisson oranı  $\nu$ , B/G oranları, Debye sıcaklığı  $\Theta_D$  (K), enine, boyuna ve ortalama ses hızları ( $V_l$ ,  $V_t$ ,  $V_m$ , m/s), sertlik ( $H_v$  ve  $H_t$ , GPa), farklı düzlemlerde elastik anisotropi faktörleri ( $A_1$ ,  $A_2$  ve  $A_3$ )

LuGaO <sub>3</sub>					
	Ortorombik (Pnma : 62)	Tetragonal (P4mm :99 )	Rombohedral (R-3c : 148)	Hekzagonal (P6 <sub>3</sub> mmc :194)	Kübik (Pm-3m:221)
B	180	111,5	177,7	171,2	189
G	82,5	63,9	64,1	78,7	98,3
E	214,6	160,9	171,6	204,7	251,3
$\nu$	0,3	0,26	0,34	0,3	0,28
G/B	0,46	0,57	0,36	0,46	0,52
B/G	2,18	1,74	2,77	2,17	1,92
$\Theta$	456,3	409	409,33	453,5	497,2
$V_l$	5707	5040	5646	5869	6016
$V_t$	3044	2873	2786	3133	3334
$V_m$	3400	3193	3128	3500	3714
$H_v$	9,1	7	7,1	8,7	10,9
$H_t$	11,7	8,4	8,44	11	14,5
$A_1$	0,78	0,63	1,26	1,89	0,78
$A_2$	1	0,63	1,26	1,89	0,78
$A_3$	1,68	1,54	0,54	1	0,78
$A_K$	1,19	2,8	0,03	0	0
$A_G$	2,56	5,6	3,93	3,8	0,76
$A_u$	0,28	0,64	0,4	0,39	0,07

Çizelge 4.8. LuInO<sub>3</sub> bileşiği için hesaplanan Bulk modülü B (GPa), Shear modülü G (GPa), Young modülü E (GPa), Poisson oranı  $\nu$ , B/G oranları, Debye sıcaklığı  $\Theta_D$  (K), enine, boyuna ve ortalama ses hızları ( $V_l$ ,  $V_t$ ,  $V_m$ , m/s), sertlik ( $H_v$  ve  $H_t$ , GPa), farklı düzlemlerde elastik anisotropi faktörleri ( $A_1$ ,  $A_2$  ve  $A_3$ )

LuInO <sub>3</sub>					
	Ortorombik (Pnma : 62)	Tetragonal (P4mm :99 )	Rombohedral (R-3c : 148)	Hekzagonal (P6 <sub>3</sub> mmc :194)	Kübik (Pm-3m:221)
B	143,9	88,9	167,5	148,8	151
G	56,8	32,2	54,1	60,2	54,6
E	150,5	86,1	146,5	159,1	146,1
$\nu$	0,32	0,34	0,35	0,32	0,34
G/B	0,39	0,36	0,32	0,4	0,36
B/G	2,53	2,76	3,10	2,47	2,76
$\Theta$	363,7	281,2	358,65	379,2	361,2
$V_l$	5033	4199	5360	5345	5257
$V_t$	2559	2075	2547	2740	2596
$V_m$	2868	2330	2865	3069	2914
$H_v$	6,3	3,5	6,0	6,7	6
$H_t$	7,1	2,8	6,67	7,8	6,8
$A_1$	0,57	0,25	1,3	1,11	0,28
$A_2$	1,43	0,25	1,3	1,11	0,28
$A_3$	1,24	1,03	0,62	1	0,28
$A_K$	7,95	0,2	0,06	1,2	0
$A_G$	6,97	20,6	2,61	0,5	18,31
$A_u$	0,92	2,59	0,26	0,07	2,24

#### 4.5. Dinamiksel Özellikler

LuXO<sub>3</sub> (X=Al,Ga,In) bileşikleri için fonon dispersiyon eğrileri, VASP 5.3.5'den elde edilen yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisine (DFPT) [75, 80, 90, 91] dayalı lineer tepki metodu ile kuvvet sabitleri hesaplandı. Hesaplamalarda PHONOPY [90] yazılımı kullanılarak ortorombik (Pnma: 62) fazda 2x2x2, tetragonal (P4mm: 99) fazda 2x2x2, rombohedral (R-3: 148) fazda 2x2x2, hekzagonal (P6<sub>3</sub>mmc:194) fazda 3x3x1 ve kübik (Pm-3m: 221) fazda 2x2x2 sırasıyla süper hücreler kuruldu ve aynı program yardımıyla fonon dispersiyon ve fonon durumlar yoğunluğu eğrileri hesaplandı.

##### 4.5.1. Fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu

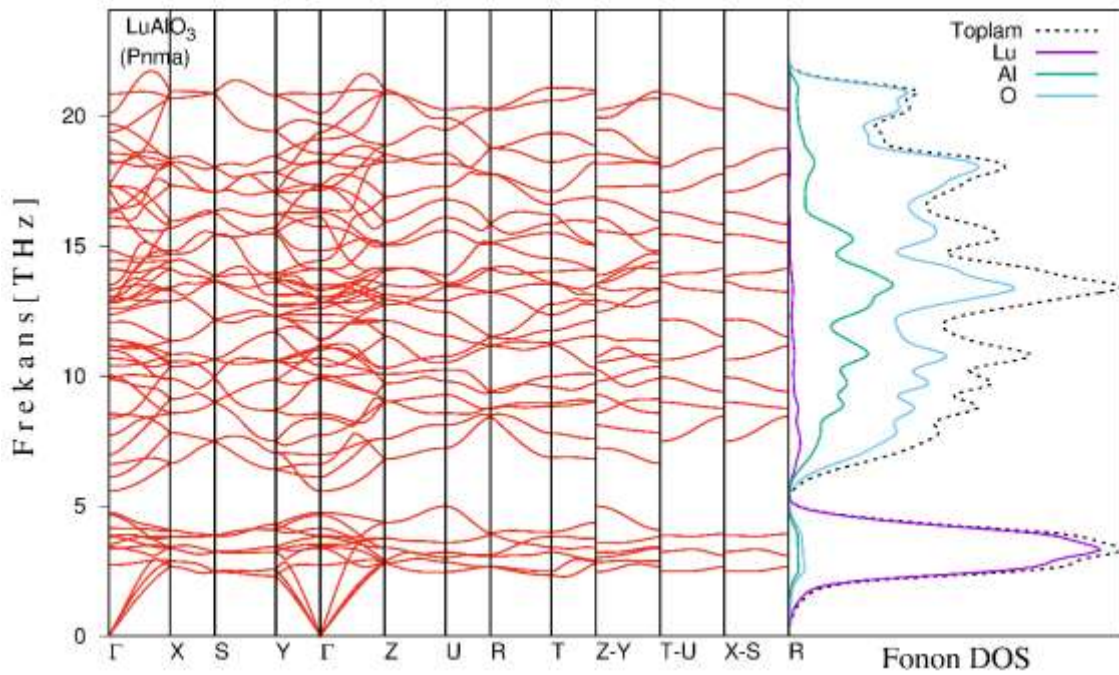
Çalışılan bileşikler için yüksek simetri yönlerine karşılık gelen fonon dispersiyon eğrileri ve fonon dispersiyon eğrileri ile ilişkili durum yoğunlukları eğrileri Şekil 4.16-4.18'de ve EK-10, EK-11 ve EK-12'de verilmiştir.

Hesaplanan fonon dispersiyon eğrilerinde LuAlO<sub>3</sub> ve LuGaO<sub>3</sub> bileşiklerinin ortorombik fazları dışında, diğer hesaplanan bileşik ve fazlar negatif frekans değerlerine sahiptir. Fonon akustik

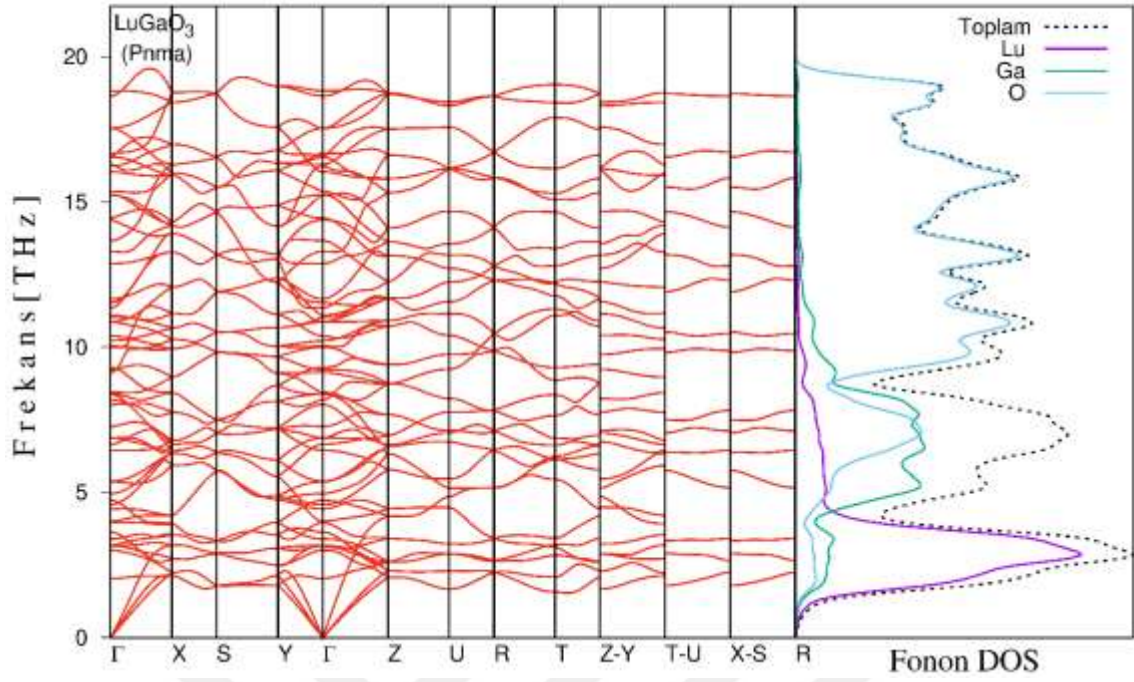
modlarında negatif modların varlığı bu bileşik ve fazların dinamik olarak kararsız olduğunu gösterir. Ancak,  $\text{LuGaO}_3$  bileşiğinin hekzagonal fazında  $\Gamma$  yüksek simetri noktası dışında yalnızca bir akustik modunun negatif frekansa sahip olması, bu bileşiğin şekil hafızalı malzeme olarak kullanılabilmesini anlamına gelir.

Birim hücrede bulunan atom sayısı akustik ve optik dalların sayısını belirler. Buna göre; ortorombik fazın birim hücrelerinde 20 atom bulunduğundan, 3 akustik ve 57 optik dal, tetragonal fazın birim hücrelerinde 5 atom bulunduğundan, 3 akustik ve 12 optik dal, rhombohedral fazın birim hücrelerinde 10 atom bulunduğundan, 3 akustik ve 27 optik dal, hekzagonal fazın birim hücrelerinde 10 atom bulunduğundan, 3 akustik ve 27 optik dal ve kübik fazın birim hücrelerinde 5 atom bulunduğundan, 3 akustik ve 12 optik dal gözlenmektedir.

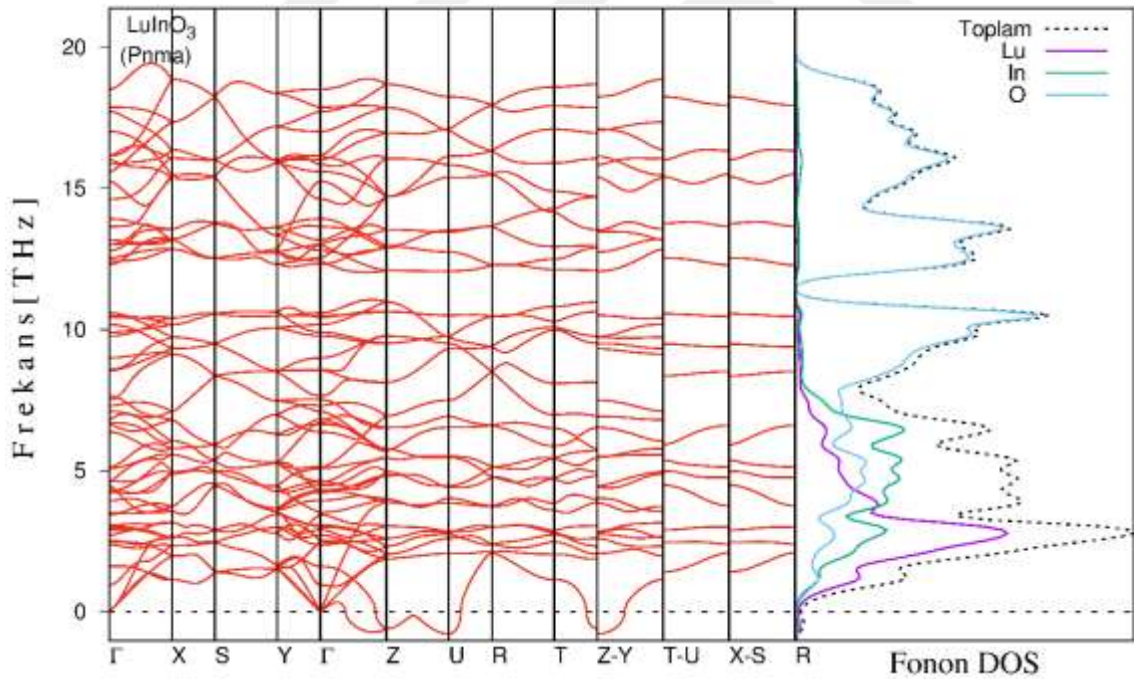
$\text{LuAlO}_3$  bileşiğinin ortorombik fazı için fonon dispersiyon ve yoğunluk eğrisine (Şekil 4.16) bakıldığında, akustik dallara Lu atomundan gelen katkı baskınken, optik dallara O ve Al atomlarından gelen katkı baskındır. Bu farklılık birim hücrede bulunan Lu ile O ve Al atomları arasındaki kütle farkından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum aslında tüm bileşikler için geçerlidir. Düşük frekanslarda Lu atomu baskınken, yüksek frekanslarda kütle farkından dolayı X (Al, Ga, In) ve O atomundan gelen katkı baskındır.



Şekil 4.16.  $\text{LuAlO}_3$  bileşiğinin ortorombik fazı için fonon dispersiyon ve yoğunluk eğrisi



Şekil 4.17. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin ortorombik fazı için fonon dispersiyon ve yoğunluk eğrisi



Şekil 4.18. LuInO<sub>3</sub> bileşiğinin ortorombik fazı için fonon dispersiyon ve yoğunluk eğrisi

#### 4.5.2. Termodinamik özellikler

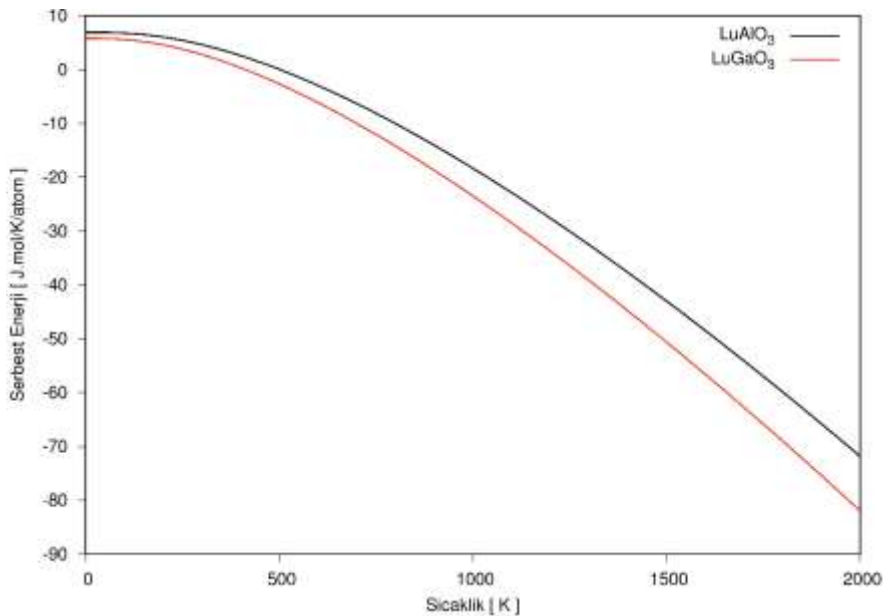
LuXO<sub>3</sub> (X=Al,Ga,In) bileşiklerinden yalnızca dinamik olarak kararlı olan LuAlO<sub>3</sub> ve LuGaO<sub>3</sub> bileşiklerinin ortorombik fazında fonon dispersiyon ve yoğunluk frekansları

yardımıyla PHONOPY program paketi kullanılarak termodinamik özellikler (iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesi), Bölüm 2.6'da verilen yarı-harmonik yaklaşım (quasi-harmonik) ifadeleri kullanılarak bu özellikler hesaplandı.  $\text{LuAlO}_3$  ve  $\text{LuGaO}_3$  bileşiklerinin ortorombik fazında elde edilen sonuçlar grafiksel olarak Şekil 4.19-4.20'de sırasıyla verildi.

İncelenen sıcaklık aralığında serbest enerji ve entropi eğrileri istenen davranışları göstermektedir. Sıcaklık artışı ile serbest enerji azalırken, entropi artmaktadır ve bu davranış, iç enerji ve entropinin sıcaklık ile artışından kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu durum, serbest enerjide azalmaya neden olmaktadır ve bileşiklerin incelenen sıcaklık aralığında termodinamik olarak kararlı olduğunu göstermektedir.

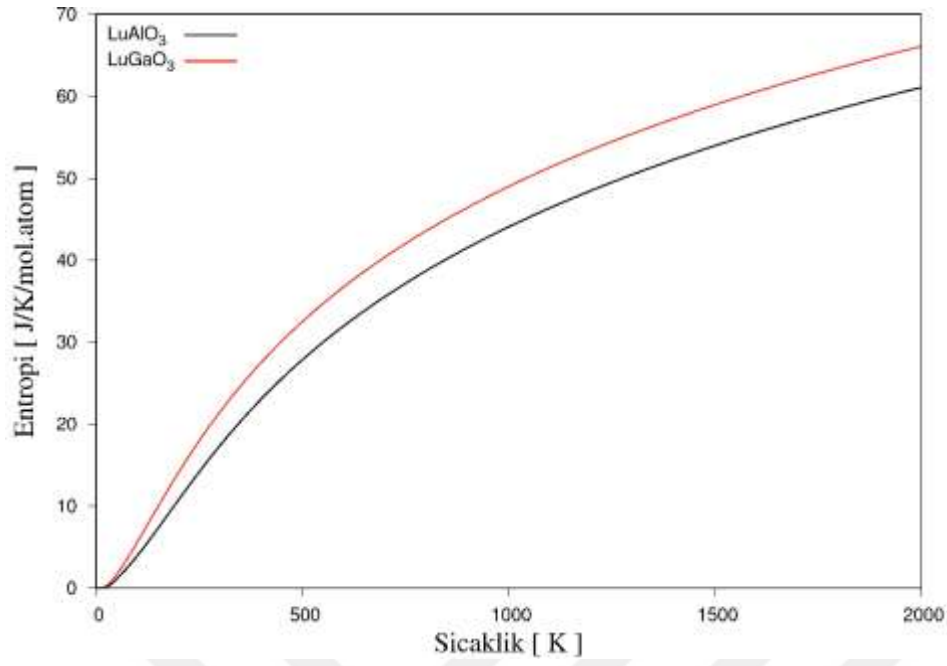
Titreşim katkısı yüzünden entropi eğrileri, sıcaklık artışı ile keskin olarak artmaktadır. Artış oranı,  $\text{LuAlO}_3$ 'ye kıyasla  $\text{LuGaO}_3$  için kısmen yavaştır ve bu farklılık, düşük fonon frekanslarının yüksek miktardaki katkısından kaynaklanıyor olabilir.

Örgü titreşimlerinden, hesaplanan ısı kapasitesi eğrilerine gelen katkı; sıcaklık  $T < 400$  iken ısı kapasitesinin sıcaklık ile çok hızlı bir şekilde arttığı ( $\approx T^3$ ), sıcaklığın  $T > 400$  iken ise ısı kapasitesinin sıcaklık ile yavaş arttığını ortaya koymaktadır. İncelediğimiz bileşikler için ısı kapasitesi, 400 K civarında neredeyse sabit kalmakta ve Dulong-Petit limitine ( $3R$ ) yaklaşmaktadır.

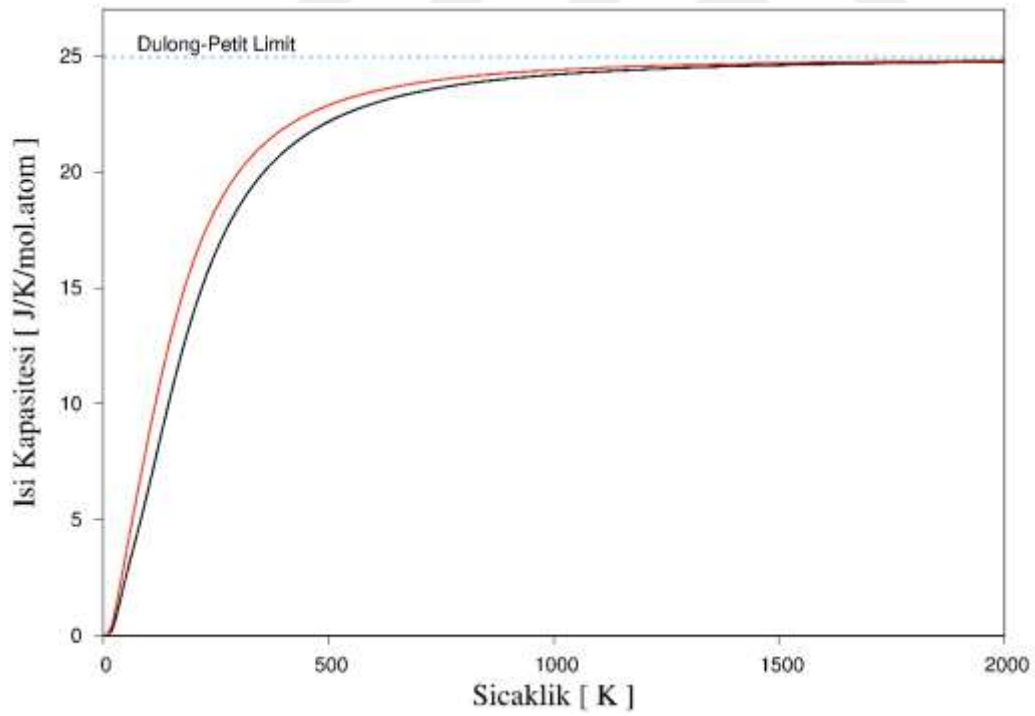


Şekil 4.19.  $\text{LuXO}_3$  ( $X=\text{Al, Ga}$ ) bileşiklerinin serbest enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimi





Şekil 4.20. LuXO<sub>3</sub> (X=Al, Ga) bileşiklerinin entropisinin sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 4.21. LuXO<sub>3</sub> (X=Al, Ga) bileşiklerinin ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişimi

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında ab-initio metotlar kullanılarak  $\text{LuXO}_3$  ( $X= \text{Al}, \text{Ga}$  ve  $\text{In}$ ) Perovskit bileşiklerinin çeşitli fiziksel özellikleri hesaplandı ve hesaplamalarda DFT-GGA yaklaşıklığı kullanıldı. Elde edilen veriler, mevcut literatür değerlerle karşılaştırıldı ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlendi.

Bu bileşiklerin kararlılık analizi yapıldığında;  $\text{LuAlO}_3$  bileşiği için ortorombik faz,  $\text{LuGaO}_3$  bileşiği için 0-4 GPa arasında hekzagonal fazda kristalleştiği ancak 4 GPa'dan yüksek basınçlarda ortorombik fazda en kararlı olduğu görüldü.  $\text{LuInO}_3$  bileşiğinin entalpi-basınç grafiğinde 0-30 GPa arasında belirgin bir fazın ayırt edilemediği ve ortorombik, rombohedral ve hekzagonal fazın neredeyse üst üste olduğu görüldü. Bu durum  $\text{LuInO}_3$  bileşiğinin kristalleşmesinde kararsızlığa yol açtığı düşünülmektedir.

Tüm bileşiklerin oluşum entalpi değerlerine bakıldığında;  $\text{LuAlO}_3$  bileşiği için en kararlı fazın ortorombik faz,  $\text{LuGaO}_3$  bileşiği için en kararlı faz hekzagonal faz ve  $\text{LuInO}_3$  bileşiği için en kararlı faz rombohedral faz olduğu görüldü. Elde edilen oluşum entalpi değerleri daha önceden hesaplanmış çalışma ile benzer eğilim göstermiştir.

Hesaplanan örgü sabitleri ( $a, b, c$ ) ve örgü parametreleri olan açılar ( $\alpha, \beta, \gamma$ ), daha önceden yapılmış deneysel ve teorik çalışmalarla uyumlu olduğu görüldü.

Elektronik bant yapıları sırasıyla incelendiğinde;  $\text{LuAlO}_3$  bileşiği ortorombik fazda yalıtkan ve direk bant yapısına sahipken, rombohedral fazda yalıtkan bant yapısına ve indirek geçişlere sahiptir. Ayrıca; tetragonal, hekzagonal ve kübik fazlarda yarı iletken bant yapısına ve indirek geçişler görüldü.  $\text{LuGaO}_3$  ve  $\text{LuInO}_3$  bileşikleri incelenen tüm fazlarda yarı iletken özelliği göstermiştir. Her iki bileşik ortorombik fazda direk geçişlere sahipken, diğer fazlarda indirek elektron geçişlerine sahiptir.  $\text{LuAlO}_3$  ve  $\text{LuGaO}_3$  bileşiklerinin elde edilen yasak bant aralığı değerleri ortorombik, rombohedral ve hekzagonal fazları için daha önceden yapılmış teorik çalışma ile oldukça uyumlu olduğu görüldü. Ayrıca kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrilerinden atomların ayrı ayrı s,p,d orbitallerinden DOS'a gelecek katkıları incelendi.

Çalışılan bileşiklerin optik özelliklerine bakıldığında; statik dielektrik sabiti  $\epsilon_1(0)$  her bir fazda Al, Ga ve In tabanlı yapılar karşılaştırıldığında, In tabanlı bileşik tüm fazlarda Ga ve Al tabanlı bileşiklerden daha yüksek olduğu ve en küçük değere Al tabanlı bileşikler sahip olduğu görüldü.  $\epsilon_2(\omega)$  değerlerinden her bir bileşik ve fazların üzerine gönderilen ışınının soğrulmaya başladığı enerji değerleri belirlenmiştir ve yasak enerji aralığı ile tamamen uyumlu olduğu görülmüştür. Tüm bileşik ve fazları için  $\epsilon_1(0)$  değeri ile olan kırılma indisinin  $n(\omega)$  karesinin değeri oldukça uyumlu olduğu görüldü.

Bu çalışmada her bileşik için elastik sabitleri, zor-zorlanma yöntemiyle hesaplandı.  $\text{LuAlO}_3$  bileşiğinin tetragonal ( $C_{44}<0$ ) ve kübik fazın ( $C_{12}<C_{44}$ ) dışında incelenen tüm fazlar mutlak sıcaklık ve sıfır basınç altında mekanik kararlılık şartlarını sağladığı görüldü. Elastik sabit hesapları ilk defa bu çalışmada yapıldığı için karşılaştırabilecek deneysel veya teorik veri bulunmadı.

Hesaplanan mekanik özelliklerden  $\text{LuAlO}_3$  ve  $\text{LuGaO}_3$  bileşikleri için en düşük Bulk ve kayma modülleri tetragol faz için, en yüksek Bulk ve kayma modülleri kübik faz için elde edildi.  $\text{LuInO}_3$  bileşiği için en düşük Bulk modülü tetragonal fazda iken, en yüksek rhombohedral fazda elde edildi. Ancak  $\text{LuInO}_3$  bileşiği için en düşük kayma modülü tetragonal fazda iken, en yüksek hekzagonal fazda elde edildi. En yüksek kovalent karakterin  $\text{LuAlO}_3$  kübük fazında olduğu görüldü.  $\text{LuAlO}_3$ ,  $\text{LuGaO}_3$  ve  $\text{LuInO}_3$  bileşikleri için Poisson oranı 0,3 civarında olup, bu bileşikler iyonik karakter göstermektedir. G/B oranı  $\text{LuAlO}_3$  bileşiğinin orthorombik ve tetragonal fazları,  $\text{LuGaO}_3$  bileşiğinin tetragonal ve kübik fazları hariç 0,5'ten düşük hesaplandı bu bileşiklerin iyonik karakteri sergilediği anlaşıldı. B/G oranından,  $\text{LuAlO}_3$  bileşiği için ortorombik ve tetragonal fazların kırılğan olduğu, diğer fazların ise sünek olduğu hesaplandı.  $\text{LuGaO}_3$  bileşiği için sadece tetragonal fazın kırılğan olduğu, diğer fazların ise sünek olduğu görüldü.  $\text{LuInO}_3$  bileşiğinin ise tüm fazlarının sünek olduğu belirlendi.  $\text{LuAlO}_3$  ve  $\text{LuGaO}_3$  bileşikleri için en düşük Debye sıcaklığı tetragonal fazda en yüksek ise kübik fazda hesaplandı.  $\text{LuInO}_3$  bileşiği için en düşük Debye sıcaklığı tetragonal fazda hesaplanırken en yüksek hekzagonal fazda hesaplandı.  $\text{LuAlO}_3$  ve  $\text{LuGaO}_3$  bileşikleri için en sert fazın kübik,  $\text{LuInO}_3$  bileşiği için en sert fazın hekzagonal faz olduğu bulundu.  $\text{LuAlO}_3$  ve  $\text{LuGaO}_3$  bileşikleri için (1 0 0) ve (0 1 0) düzlemlerinde hekzagonal fazda ve (0 0 1) düzleminde ise ortorombik fazda en yüksek anisotropi değerleri elde edildi.  $\text{LuInO}_3$  bileşiği için ise (1 0 0) ve (0 1 0) düzlemlerinde rhombohedral fazda ve (0 0 1) düzleminde ise kübik fazda en yüksek anisotropi değerleri elde edildi.

Çalışılan bileşikler için, fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri ilk olarak bu çalışmada yapıldı. Hesaplanan fonon dispersiyon eğrilerinde  $\text{LuAlO}_3$  ve  $\text{LuGaO}_3$  bileşiklerinin ortorombik fazları dışında, diğer hesaplanan bileşik ve fazlar negatif frekans değerlerine sahip olduğu görüldü. Ancak,  $\text{LuGaO}_3$  bileşiğinin hekzagonal fazında bileşiğin şekil hafızalı malzeme olarak kullanılabilmesi tespit edildi.

Termodinamik özellikler hesaplanan tüm bileşikler için; serbest enerji ve entropi eğrilerinin incelenen sıcaklık aralığında beklenen davranışları sergilediği yani sıcaklık artışı ile serbest enerji azalırken, entropinin arttığı görüldü. Titreşim katkısından dolayı, entropi eğrilerinin sıcaklık artışı ile keskin olarak arttığı ve bu artış oranının,  $\text{LuAlO}_3$ 'ye kıyasla  $\text{LuGaO}_3$  için kısmen daha yavaş olduğu görüldü. Hesaplanan ısı kapasitesi eğrilerine örgü titreşimlerinden gelen katkı; sıcaklık  $T < 400$  iken ısı kapasitesinin sıcaklık ile çok hızlı bir şekilde arttığı ( $\approx T^3$ ), sıcaklığın  $T > 400$  iken ise ısı kapasitesinin sıcaklık ile yavaş arttığı görüldü.



## KAYNAKLAR

1. Müller, K. A., Waldkirch, T., Berlinger, W. and Faughnan, B. W. (1971). Photochromic  $\text{Fe}^{5+}(3d^3)$  in  $\text{SrTiO}_3$  evidence from paramagnetic resonance. *Solid State Communications*, 9 (1), 1097-1101.
2. Kamimura, S., Yamada, H. and Xu, C. N. (2013). Purple photochromism in  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}^{3+}$  with layered perovskite-related structure. *Applied Physics Letters*, 102 (1), 031110-031114.
3. Granqvist, C.G. (2000). Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 60 (1), 201-262.
4. Rao, M.C. (2013). Structure and properties of  $\text{WO}_3$  thin films for electrochromic device application. *Journal of Non-Oxide Glasses*, 5 (1), 1-8.
5. Busico, V., Carfagna, C., Salerno, V., Vacatello, M. and Fittipaldi, F. (1980). The layer perovskites as thermal energy storage systems. *Solar Energy*, 24 (1), 575-579.
6. Liu, C., Li, F., Ma, L.P. and Cheng, H. M. (2010). Advanced Materials for Energy Storage. *Advanced Materials*, 22 (1), 28-62.
7. Chandler, C.D., Roger, C. and Hampden-Smith. (1993). Chemical aspects of solution routes to perovskite-phase mixed-metal oxides from metal-organic precursors. *Chemical Review*, 93 (1), 1205-1241.
8. Weber, M. J., Bass, M., Andringa, K., Monchanp, R. R. and Comperchio, E. (1969). Czochralski growth and properties of  $\text{YAlO}_3$  laser crystals. *Applied Physics Letters*, 15 (1), 342.
9. Massey, G. A. (1970). Criterion for selection of cw laser host materials to increase available power in the fundamental mode. *Applied Physics Letters*, 17 (1), 213.
10. Weber, M. J. (1973). Optical spectra of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  sensitized fluorescence in  $\text{YAlO}_3$ . *Journal of Applied Physics*, 44 (1), 3205.
11. Wojtowicz, A.J., Glodo, Drozdowski, W. and Przegietka K.R. (1998). Electron traps and scintillation mechanism in  $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$  and  $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$  scintillators. *Journal of Luminescence*, 79 (1), 275-291.
12. Szupryczynski, P., Spurrier, M. A., Rawn C. J., Melcher, C. L. and Carey, A. A. (2005). Scintillation and optical properties of LuAP and LuYAP crystals. *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, 3 (1), 1305.
13. Dorenbos, P., Haas, J. T. M. and Eijk, C. W. E., (1995). *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 42 (1), 2190.
14. Mengesha, W., Taulbee, T. D., Rooney, B. D. and Valentine, J. D. (1998). *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 45 (1), 456.

15. Kapusta, M., Balcerzyk, M., Moszynski, M. and Pawelke, J. (1999). A high-energy resolution observed from a YAP: Ce scintillator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 421 (1), 610.
16. Yang, K., Nazir, S., Behtash, M. and Cheng, J. (2016). High-Throughput Design of Two-Dimensional Electron Gas Systems Based on Polar/Nonpolar Perovskite Oxide Heterostructures. *Scientific Reports*, 6 (1), 34667.
17. Shishido, T., Nojima, S., Tanaka, M., Horiuchi, H. and Fukuda, T. (1995). Flux growth of perovskite-type  $\text{RAIO}_3$  single crystals. *Journal of Alloys Compounds*, 227 (1), 175-179.
18. Marezio, M., Remeika, J. P. and Dernier, P. D. (1968). Rare earth orthogallates. *Inorganic Chemistry*, 7 (1), 1337–1340.
19. Singh, D. J. (2007). Antisite defects and traps in perovskite  $\text{YAIO}_3$  and  $\text{LuAlO}_3$ : Density functional calculations. *Physical Review B*, 76 (1), 214115.
20. Youichi, O., Kenji, N., Hiroshi Y., Hiromichi, O., Toshio K., Masahiro, H. and Hideo, H. (2006). Growth and structure of heteroepitaxial thin films of homologous compound  $\text{RAO}_3(\text{MO})_m$  by reactive solid-phase epitaxy: Applicability to a variety of materials and epitaxial template layers. *Thin Solid Films*, 496 (1), 64-69.
21. Davidson, M. W., Lofgren, G. F. (1991). Photomicrography in the geological sciences. *Journal of Geological Education*, 39 (1), 403–422.
22. Erkisi, A., Gokoglu, G., Surucu, G., Elliattioglu, R. and Yildirim, E.K. (2006). First-principles investigation of  $\text{LaGaO}_3$  and  $\text{LaInO}_3$  lanthanum perovskite oxides. *Philosophical Magazine*, 96 (1), 2040–2058.
23. Itoh, M., Hinatsu, Y. (1998). Crystal structures and magnetic properties of  $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{PrO}_3$  ( $0 \leq y \leq 1.0$ ). *Journal of Alloys and Compounds*, 264 (1), 119-124.
24. Wolfram, T., Ellialtioğlu, Ş. (2006). *Electronic and Optical Properties of d-Band Perovskites*. New York: Cambridge Yayınevi, 1-23.
25. Müller, K.A., Waldkirch T., Berlinger, W. and Faughnan, B. W. (1971). Photochromic  $\text{Fe}^{5+}(3d^3)$  in  $\text{SrTiO}_3$  evidence from paramagnetic resonance. *Solid State Communications*, 9 (1), 1097-1101.
26. Kamimura, S., Yamada, H. and Xu, C. N. (2013). Purple photochromism in  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}^{3+}$  with layered perovskite-related structure. *Applied Physics Letters*, 102 (1), 031110-031114.
27. Granqvist, C.G. (2000). Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 60 (1), 201-262.
28. Rao, M.C. (2013). Structure and properties of  $\text{WO}_3$  thin films for electrochromic device application. *Journal of Non-Oxide Glasses*, 5 (1), 1-8.
29. Busico, V., Carfagna, C., Salerno, V., Vacatello, M. and Fittipaldi, F. (1980). The layer perovskites as thermal energy storage systems. *Solar Energy*, 24 (1), 575-579.

30. Liu, C., Li, F., Ma, L., Cheng, H. (2010). Advanced Materials for Energy Storage. *Advanced Materials*, 22 (1), 28-62.
31. Chandler, C.D., Roger, C. and Hampden-Smith, M.J. (1993). Chemical aspects of solution routes to perovskite-phase mixed-metal oxides from metal-organic precursors. *Chemical Review*, 93 (1), 1205-1241.
32. Hill, N.A. (2000). Why are there so few magnetic ferroelectrics, *Journal of Physical Chemistry B*, 104 (1), 6694-6709.
33. Scott, J.F. (1998). The physics of ferroelectric ceramic thin films for memory applications. *Ferroelectrics*, 1 (1), 1-82.
34. Millis, A.J. (1998). Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites. *Nature*, 392 (1), 147-151.
35. Wersing, W. (1996). Microwave ceramics for resonators and filters. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1 (1), 715-731.
36. Reaney, I.M., Colla E. L. and Setter, N. (1994). Dielectric and Structural Characteristics of Ba- and Sr-based Complex Perovskites as a Function of Tolerance Factor. *Japanese Journal of Applied Physics*, 33 (1), 3984-3990.
37. Vanderah, T.A. (2002). Talking Ceramics. *Science*, 298 (1), 1182-1184.
38. Sato, S., Takahashi, R., Kobune, M. and Gotoh, H. (2009). Basic properties of rare earth oxides. *Applied Catalysis A: General*, 356 (1), 57-63.
39. Yao, Y-F.Y. (1975). The oxidation of hydrocarbons and CO over metal oxides: IV. Perovskite-type oxides. *Journal of Catalysis*, 36 (1), 266-275.
40. Pirogova, G.N., Korosteleva, R. I., Panich, N. M., Lagutina, T. A. and Voronin, Yu. V. (1994). Catalytic oxidation of CO, hydrocarbons, and ethyl acetate over perovskite-type complex oxides. *Russian Chemical Bulletin*, 43 (1), 551-554.
41. Harada, T. (1997). Perovskite-type oxides as catalysts for selective reduction of nitric oxide by ethylene. *Applied Surface Science*, 1 (121-122), 505-508.
42. Hansen, K.K. (2010). Electrochemical reduction of nitrous oxide on  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  perovskites. *Materials Research Bulletin*, 45 (1), 1334-1337.
43. Mavroides, J.G., Kafalas, J. A. and Kolesar, D.F. (1976). Photoelectrolysis of water in cells with  $\text{SrTiO}_3$  anodes. *Applied Physics Letters*, 28 (1), 241-243.
44. Shi, S., Guo, L. (2012).  $\text{ABO}_3$ -based photocatalysts for water splitting. *Progress in Natural Science: Materials International*, 22 (1), 592-615.
45. Yıldız, B., Myers, D. J., Carter J. D., Chang, K. C. and National Laboratory, H. Y. A.(2008). *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.



46. Christen, H.M., Jellison, G. E. (2006). Dielectric and optical properties of epitaxial rare-earth scandate films and their crystallization behavior. *Applied Physics Letters*, 88 (1), 262906.
47. Afanas'ev, V.V., Stesmans, A. (2004). Band alignment between (100) Si and complex rare earth/transition metal oxides. *Applied Physics Letters*, 85 (1), 5917.
48. Zhao, C., Witters, T., Brijs, B., Bender, H., Richard, O. and Caymax, M. (2005). Ternary rare-earth metal oxide high-*k* layers on silicon oxide. *Applied Physics Letters*, 86 (1), 132903.
49. Zhang, L., Madej, C., Pedrini, C., Moine, B., Dujardin, C., Petrosyan, A. and Belsky, A.N. (1997). Elaboration and spectroscopic properties of new dense cerium-doped lutetium based scintillator materials. *Chemical Physics Letters*, 268 (1), 408-412.
50. Bünzli, J. C. G., Comby, S., Chauvin, A. S. and Vandevyver, C. D. B. (2007). New opportunities for lanthanide luminescence. *Journal of Rare Earths*, 25 (1), 257-274.
51. Zhang, L., Han, P., Han, Y., Lu, Z., Yang, H., Wang, L. and Zhang, Q. (2013). Structure evolution and tunable luminescence of  $(\text{Sr}_{0.98-m}\text{Ba}_m\text{Eu}_{0.02})_2\text{Ca}(\text{Mo}_{1-n}\text{W}_n)\text{O}_6$  phosphor with ultraviolet excitation for white LEDs. *Journal of Alloys and Compounds*, 558 (1), 229-235.
52. Nomura, K., Takeuchi, T., Kageyama, H. and Miyazaki, Y. (2003). High temperature crystallographic study of  $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{M}^{\text{III}}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}^{\text{III}} = \text{Sc, In, and Lu}$ ) perovskite proton conductor. *Solid State Ionics*, 1 (162-163), 99-104.
53. Coey, J.M.D. (2002). Venkatesan, M., Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, 91 (10), 8345-8350.
54. Binash, G., Grünberg, P., Saurenbach, F. and Zinn W. (1989). Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B*, 39 (1), 4828.
55. Körözlü, N. (2009). *Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>X (X=Te, Se, S) alaşımlarının ve WP, GdX (X=Bi, Sb) bileşiklerinin temel fiziksel özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) 'ne dayalı yöntemlerle hesaplanması*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 71-78.
56. Soni, A., Dashora, A., Gupta, V., Arora, C. M., Rérat, M., Ahuja, B. L. and Pandey, R. (2011). Electronic and optical modeling of solar cell compounds CuGaSe<sub>2</sub> and CuInSe<sub>2</sub>. *Journal of Electronic Materials*, 40 (11), 2197-2208.
57. Sahin, S., Ciftci, Y. O., Colakoglu, K. and Korozlu, N. (2012). First principles studies of elastic, electronic and optical properties of chalcopyrite semiconductor ZnSnP<sub>2</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 529, 1– 7.
58. Dadsetani, M., Pourghazi, A. (2006). Optical properties of strontium monochalcogenides from first principles. *Physical Review B*, 73 (1), 195102.

59. Ravindran, P., Delin, A., Johansson, B., Eriksson, O. and Wills, J. M. (1999). Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of ferroelectric and antiferroelectric NaNO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 59 (1), 1776–1785.
60. Karazhanov, S. Zh., Ravindran, P., Kjekshus, A., Fjellvåg, H. and Svensson, B. G. (2007). Electronic structure and optical properties of ZnX (X=O, S, Se, Te): A density functional study. *Physical Review B*, 75 (1), 155104.
61. Ziane, M. I., Bensaad, Z., Ouahrani, T. and Bennacer, H. (2015). First principles study of structural, electronic and optical properties of indium gallium nitride arsenide lattice matched to gallium arsenide. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 30 (1), 181–196.
62. Murnaghan, F.D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures *Proceedings of the National Academy of Sciences*, USA 30 (1), 244-247.
63. Voigt, W. (1928). *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig und Berlin, 980.
64. Reuss, A. (1929). Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 9 (1), 49-58.
65. Wu, Z., Zhao, E., Xiang, H., Hao, X., Liu, X. and Meng, J. (2007). Crystal structures and elastic properties of superhard IrN<sub>2</sub> and IrN<sub>3</sub> from first principles, *Physical Review B*, 76 (1), 054115.
66. Hill, R. (1952). The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. *Proceedings of the Physical Society of London*, 65 (1), 349-354.
67. Chrisman, J.R. (1988). *Fundamentals of Solid State Physics*, New York: John Wiley and Sons, 217-218.
68. Johnston, I., Keeler G., Rollins R. and Spicklemire S. (1996). *Solid State Physics Simulations*, The Consortium for Upper-Level Physics Software, New York: John Wiley, 45-59.
69. Schreiber, E., Anderson O. L. and Soga N. (1973). *Elastic Constants and their Measurements*, New York: McGraw-Hill, 1-34.
70. Sürücü, G. (2009). *Bazı A<sub>3</sub>B (L1<sub>2</sub>) tipi alaşımların yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 66-67.
71. Hamann, D. R., Schlüter, M. and Chiang, C. (1979). “Norm-conserving pseudopotentials”, *Physical Review Letter*, 43 (1), 1494-1428.
72. Baroni, S., de Gironcoli, S., dal Corso, A. and Giannozzi, P. (2001). Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Review of Modern Physics*, 73 (1), 515-562.
73. Baroni, S., Giannozzi, P. and Testa, A. (1987). Green's-function approach to linear response in solids, *Physical Review Letters*, 58(18), 1861-1864.

74. Giannozzi, P., de Gironcoli, S., Pavone, P. and Baroni, S. (1991). Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors, *Physical Review B*, 43(9), 7231-7242.
75. Gonze, X., Lee, C. (1997). Dynamical matrices, born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Physical Review B*, 55 (16), 10355-10368.
76. Gonze, X. (1997). First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: implementation of 100 a conjugate-gradient algorithm. *Physical Review B*, 55(16), 10337-10354.
77. Quong, A. A., Klein, B. M. (1992). Self-consistent screening calculation of interatomic force constants and phonon dispersion curves from first-principles - application to aluminum", *Physical Review B*, 46 (17), 10734-10737.
78. Gonze, X., Allan, D. C. and Teter, M. P. (1992). Dielectric tensor, effective charges, and phonons in alpha-quartz by variational density-functional perturbation theory. *Physical Review Letter*, 68 (24), 3603-3606.
79. Wei, S., Chou, M. Y. (1992). Ab initio calculation of force constants and full phonon dispersions, *Physical Review Letter*, 69 (19), 2799-2802.
80. Wei, S., Chou, M. Y. (1994). Phonon dispersions of silicon and germanium from first-principles calculations. *Physical Review B*, 50 (4), 221-226.
81. Walle, A. V., Ceder, G. (2002). The effect of lattice vibrations on substitutional alloy thermodynamics. *Reviews of Modern Physics*, 74 (1), 11-45.
82. Kunc, K., Martin, R. M. (1982). Ab initio force constants of GaAs-a new approach to calculation of phonons and dielectric properties. *Physical Review Letter*, 48 (6), 406-409.
83. Isaev, E. I., Lichtenstein, A. I., Vekilov, Y. K., Smirnova, E. A., Abrikosov, I. A., Simak, S. I., Ahuja, R. and Johansson, B. (2004). Ab initio phonon calculations for L12 Ni3Al and B2 NiAl. *Solid State Communications*, 129 (1), 809-814.
84. Karki, B. B., Wentzcovitch, R. M., de Gironcoli, S. and Baroni, S. (2000). High-pressure lattice dynamics and thermoelasticity of MgO. *Physical Review B*, 61 (1), 8793-8800.
85. Drummond, N. D., Ackland, G. J. (2002). Ab initio quasiharmonic equations of state for dynamically stabilized soft-mode materials, *Physical Review B*, 65 (1), 184104-14.
86. Page, Y. L., Saxe, P. (2002). Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress. *Physical Review B*, 65 (1), 104104.
87. Wu, E. J. (2002). *Applications of lattice dynamics theory: calculating vibrational entropy in alloys and dielectric losses in ceramics*, Doctoral Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts.

88. Toga A., Oba F. and Tanaka I. (2008). First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl<sub>2</sub>-type SiO<sub>2</sub> at high pressures. *Physical Review B*, 78 (1), 134106.
89. Gonze X., Vigneron J. P. (1989). Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids. *Physical Review B*, 39 (1), 13120.
90. İnternet: Parlinski, K. PHONON Software. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwolf.ifj.edu.pl%2Fphonon&date=2017-11-30>, Son Erişim Tarihi: 30.11.2017.
91. Zhao, E., Wu, Z. (2008). Electronic and mechanical properties of 5d transition metal mononitrides via first-principles. *Journal of Solid State Chemistry*, 181 (1), 2814-2827.
92. Feng, J., Xiao, B., Chen, J.C. and Zhou, C.T. (2009). Theoretical study on the stability and electronic property of Ag<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>. *Solid State Science*, 11 (1), 259-264.
93. Fermi E. (1927). A statistical method for determining some properties of the atom, *Rend Accad*, 6 (1), 602-609.
94. Thomas L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23 (1), 542-550.
95. Fermi E. (1928). A statistical method for the determination of some properties of atoms. II. Application to the periodic system of the elements, *Zeitschrift für Physik*, 48 (1), 73-79.
96. Hohenberg P., Kohn W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, 136 (1), B864-B871.
97. Kohn W., Sham L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, 140 (1), A1133-A1138.
98. Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letter*, 77 (1), 3865-3868.
99. Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J. and Fiolhais, C. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Physical Review B*, 46 (1), 6671.
100. Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J. and Fiolhais, C. (1993). Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Physical Review B*, 48 (1), 4978.
101. Hammer, B., Hansen, L.B. and Norskov, J. K. (1999). Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals, *Physical Review B*, 59 (11), 7413-7421.

102. Armiento, R., Mattson, A. E. (2005). Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory, *Physical Review B*, 72 (1), 085108.
103. Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., Zhou, X. and Burke, K. (2008). Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces, *Physical Review Letter*, 100 (1), 136406.
104. Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method, *Physical Review B*, 50 (1), 17953-17979.
105. Milman, V., Lee, M. H. and Payne, M. C. (1994). Ground-state properties of CoSi<sub>2</sub> determined by a total-energy pseudopotential method, *Physical Review B*, 49 (1), 16300-16308.
106. Francis, G. P., Payne, M. C. (1990). Finite Basis Set Corrections to Total Energy Pseudopotential Calculations, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2 (1), 4395-4404.
107. Perdew, J. P., Ernzerhof, M. and Burke, K. (1996). Rationale for mixing exact Exchange with density functional approximations, *The Journal of Chemical Physics*, 105 (1), 9982-9985.
108. Haas, P., Tran, F., Blaha, P., Schwarz, K. and Laskowski, R. (2009). Insight into the performance of GGA functionals for solid-state calculations, *Physical Review B*, 80 (1), 195109-195121.
109. Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A. and Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Reviews of Modern Physics*, 64 (1), 1045–1097.
110. Milman V., Winkler B., White, J. A., Pickard, C. J., Payne, M. C., Akhmatkaya, E.V. and Nobes, R. H. (2000). Electronic structure, properties, and phase stability of inorganic crystals: a pseudopotential plane wave study, *Journal of Quantum Chemistry*, 77 (1), 895–910.
111. Holzwarth, N. A. W., Matthews, G.E., Dunning, R. B., Tackett, A. R. and Zeng, Y. (1997). Comparison of the projector augmented-wave, pseudopotential, and linearized augmented-plane-wave formalisms for density-functional calculations of solids, *Physical Review B, Condensed Matter*, 55 (1), 2005–2017.
112. Oganov, A. R., Brodholt, J. and Price G. D. (2002). Ab initio theory of phase transitions and thermoelasticity of minerals, *EMU Notes in Mineralogy*, 4, 83–170.
113. Kresse, G., Hafner, J. (1994). Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Physical Review B*, 47 (1), 558-561.
114. İnternet: Kresse, G; Marsman, M; Furthmüller, J. VASP the GUIDE. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fcms.mpi.univie.ac.at%2Fvasp%2Fvasp%2Fvasp.html&date=2017-11-30>, Son Erişim Tarihi: 30.11.2017.

115. Hafner, J. (2008). Ab-Initio Simulations of Materials Using VASP: Density-Functional Theory and Beyond, *Journal of Computational Chemistry*, 29 (1), 2044-2078.
116. İnternet: Persson, Kristin. The Materials Project. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fmaterialsproject.org%2F&date=2017-12-10>, Son Erişim Tarihi:10.12.2017.

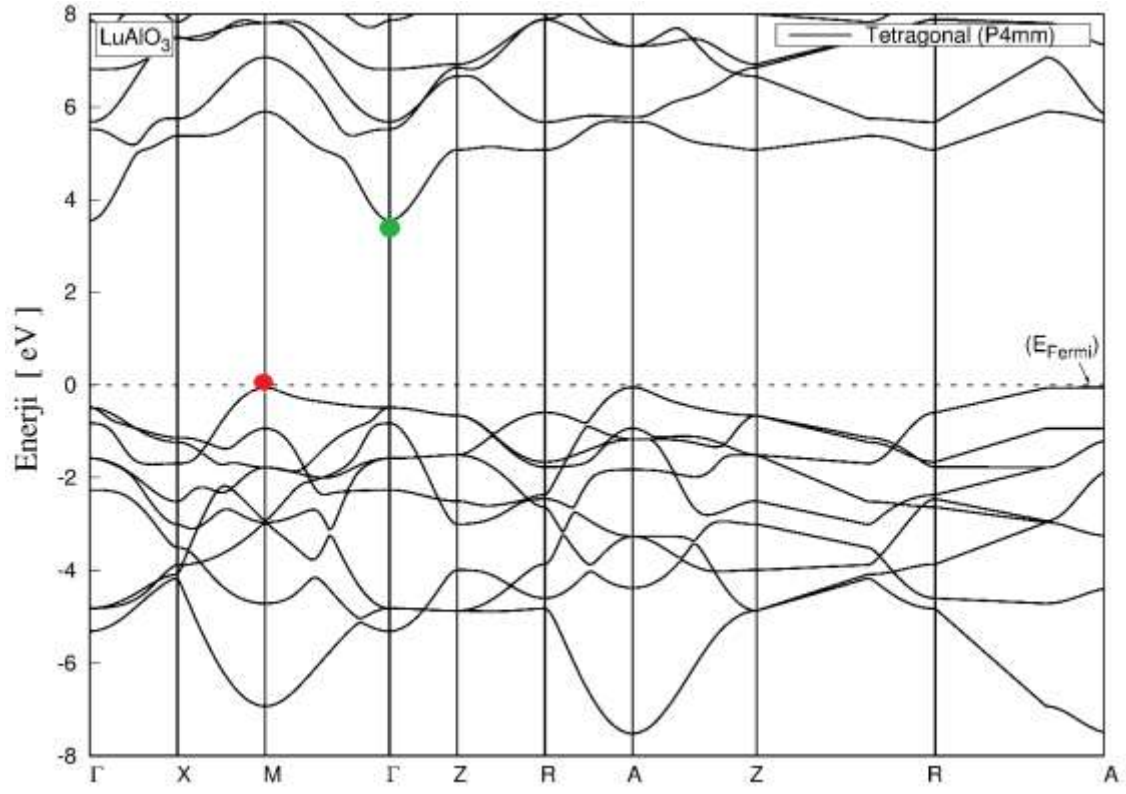
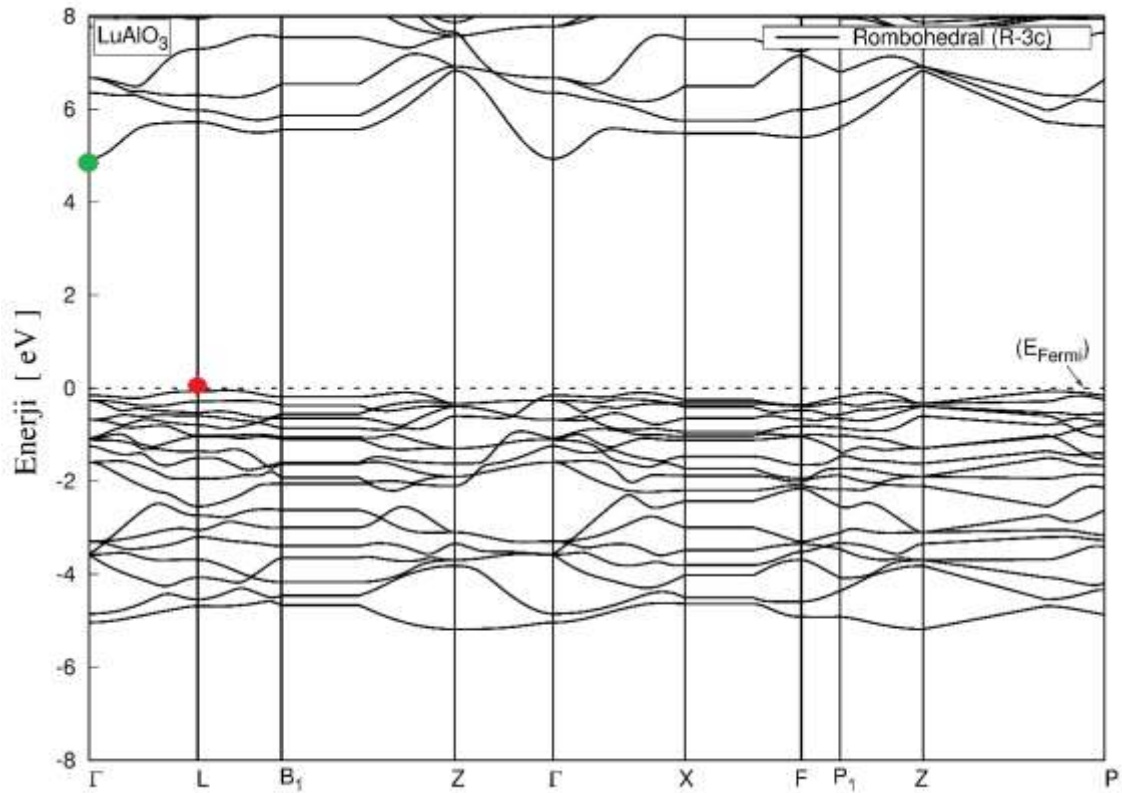




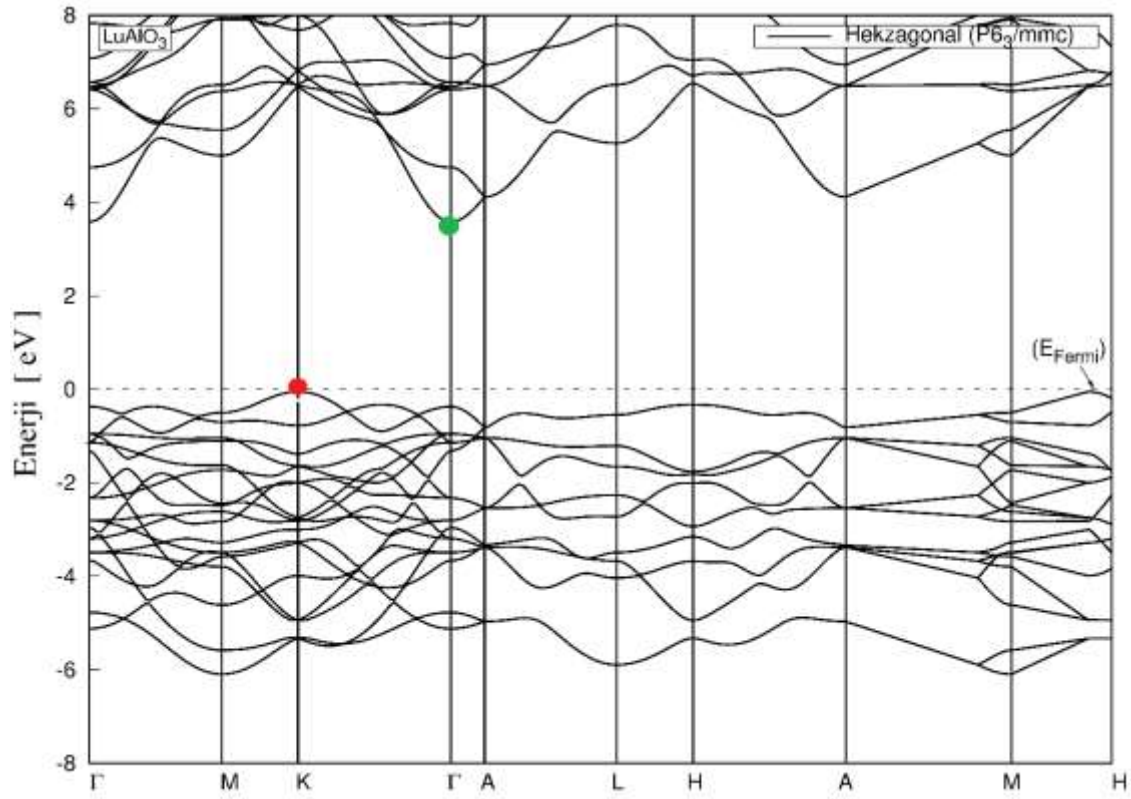


**EKLER**

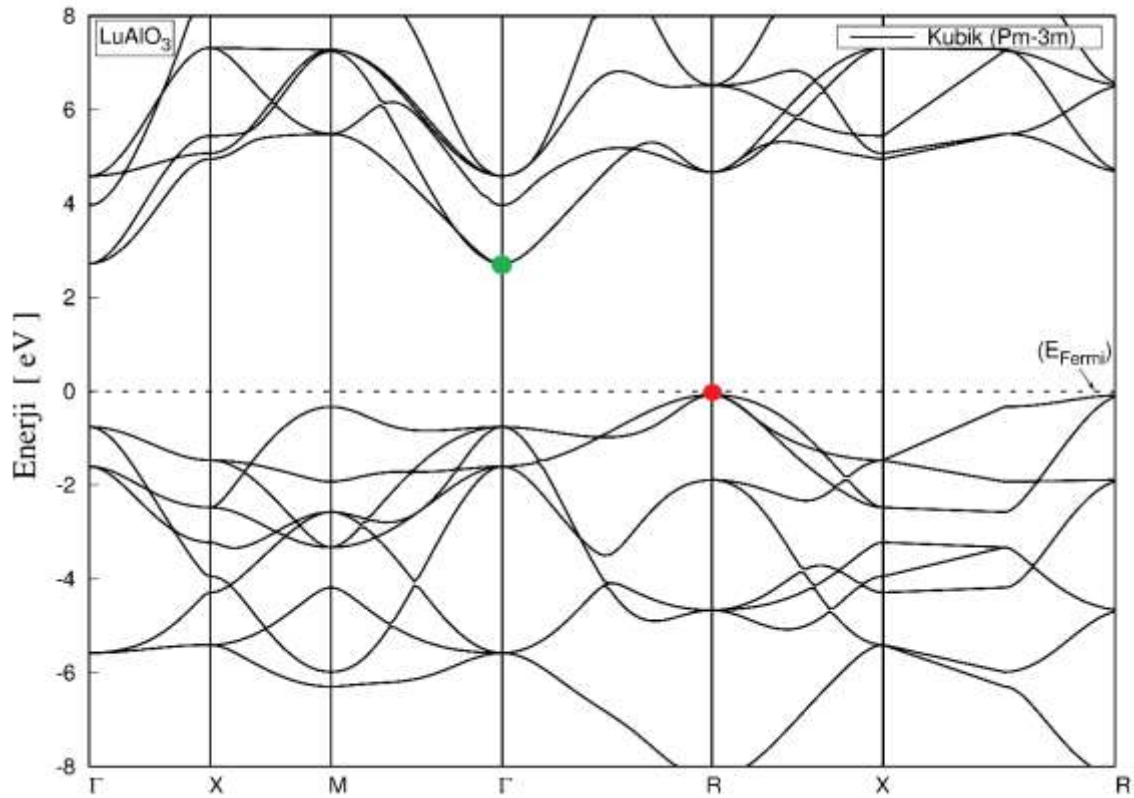


EK-1. LuAlO<sub>3</sub> bileşiminin farklı fazlardaki elektronik band yapılarıŞekil 1.1. LuAlO<sub>3</sub> bileşiminin tetragonal fazı elektronik band yapısıŞekil 1.2. LuAlO<sub>3</sub> bileşiminin rombohedral fazı elektronik band yapısı

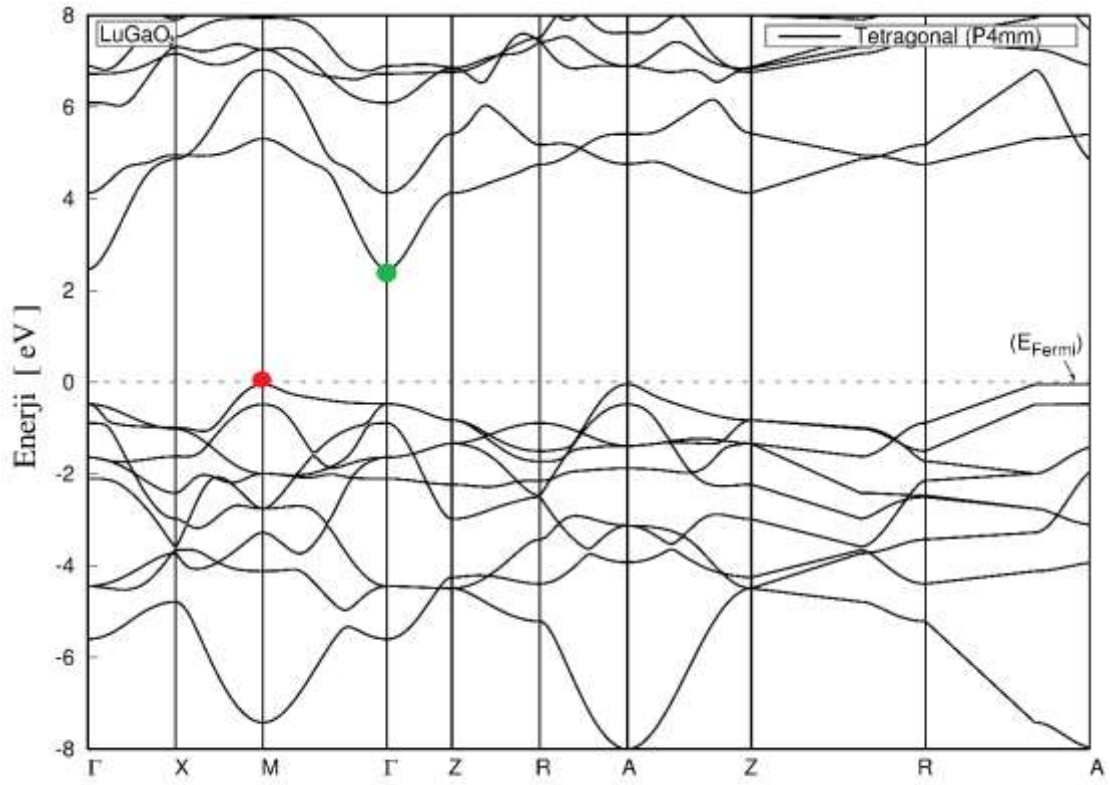
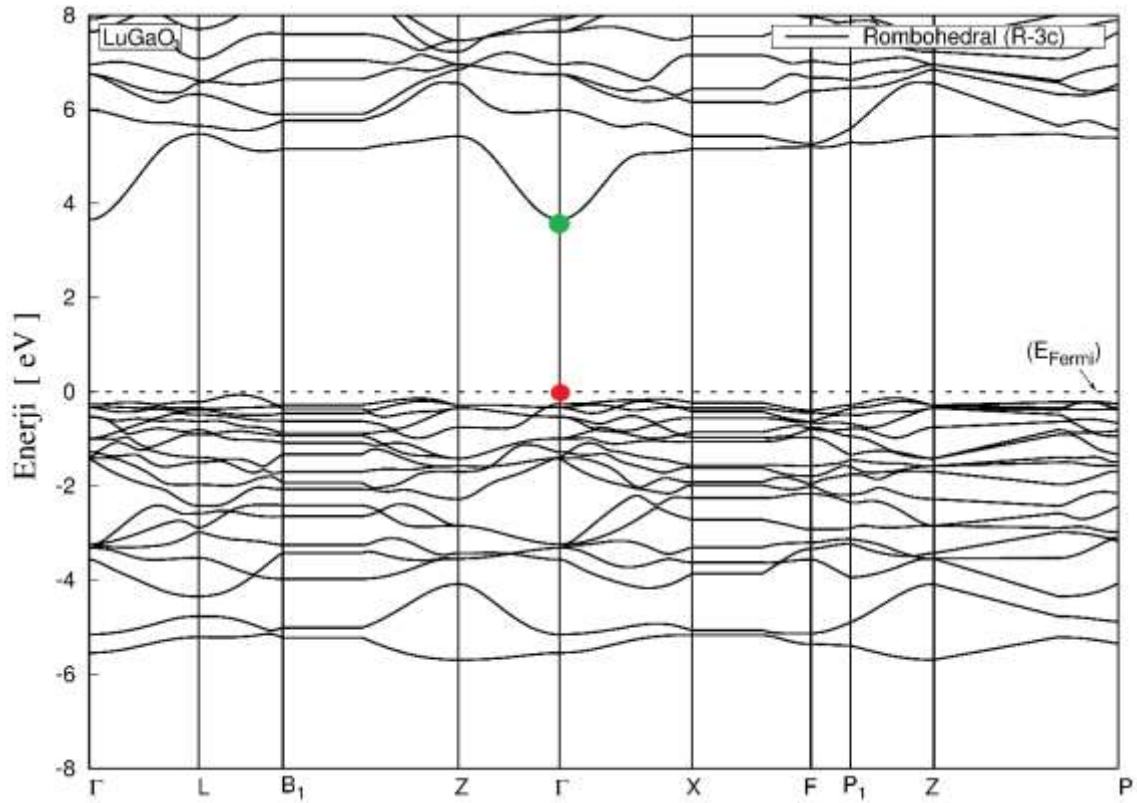
EK-1. (Devam) LuAlO<sub>3</sub> bileşiminin farklı fazlardaki elektronik band yapıları



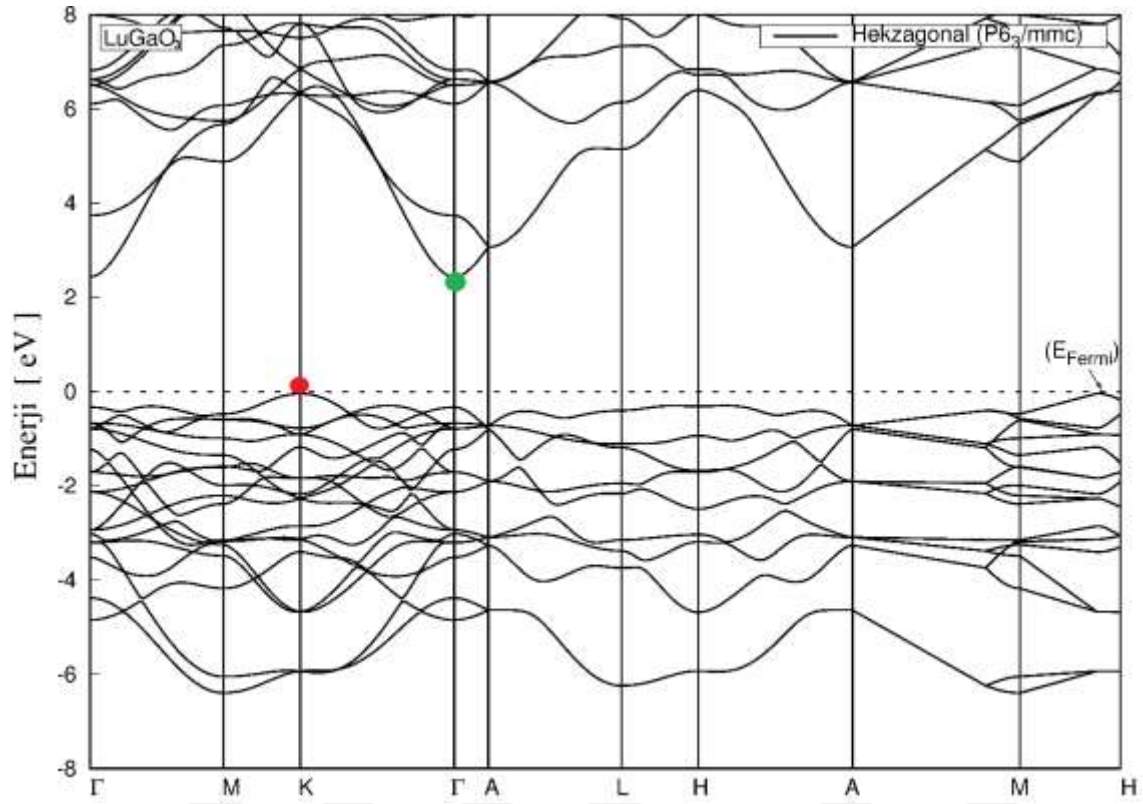
Şekil 1.3. LuAlO<sub>3</sub> bileşiminin hekzagonal fazı elektronik band yapısı



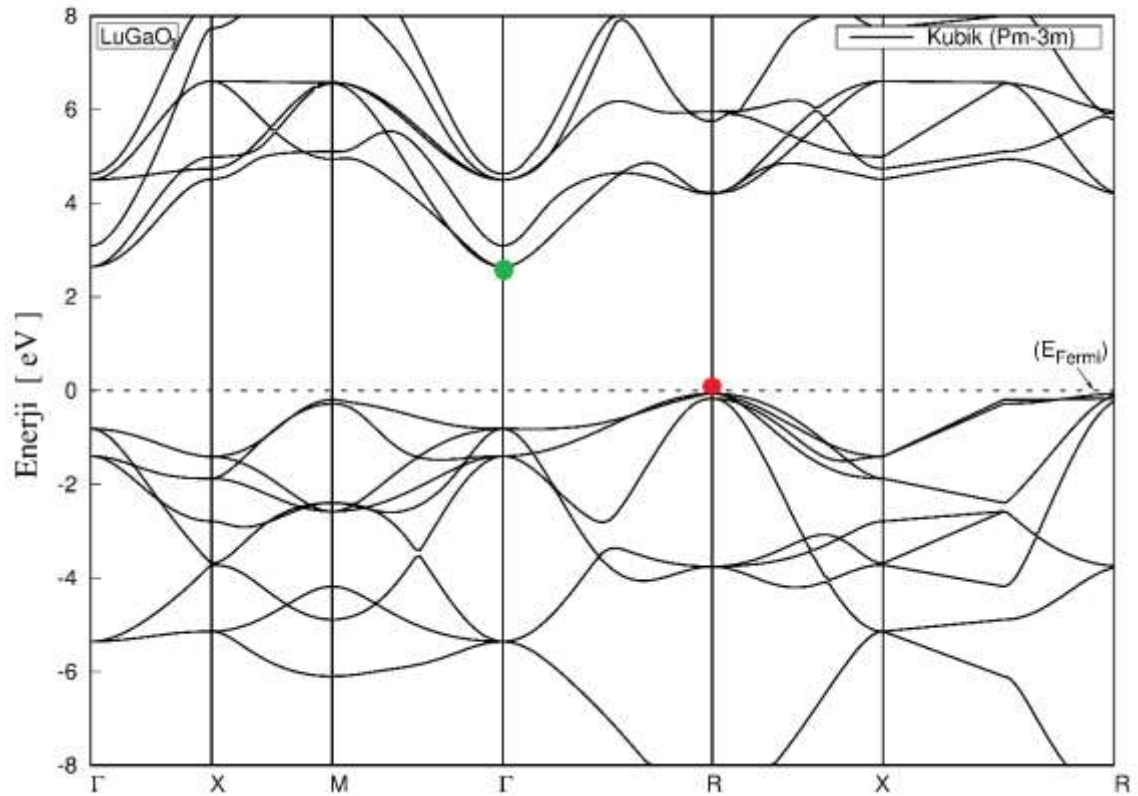
Şekil 1.4. LuAlO<sub>3</sub> bileşiminin kübik fazı elektronik band yapısı

EK-2. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki elektronik band yapılarıŞekil 2.1. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin tetragonal fazı elektronik band yapısıŞekil 2.2. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin rombohedral fazı elektronik band yapısı

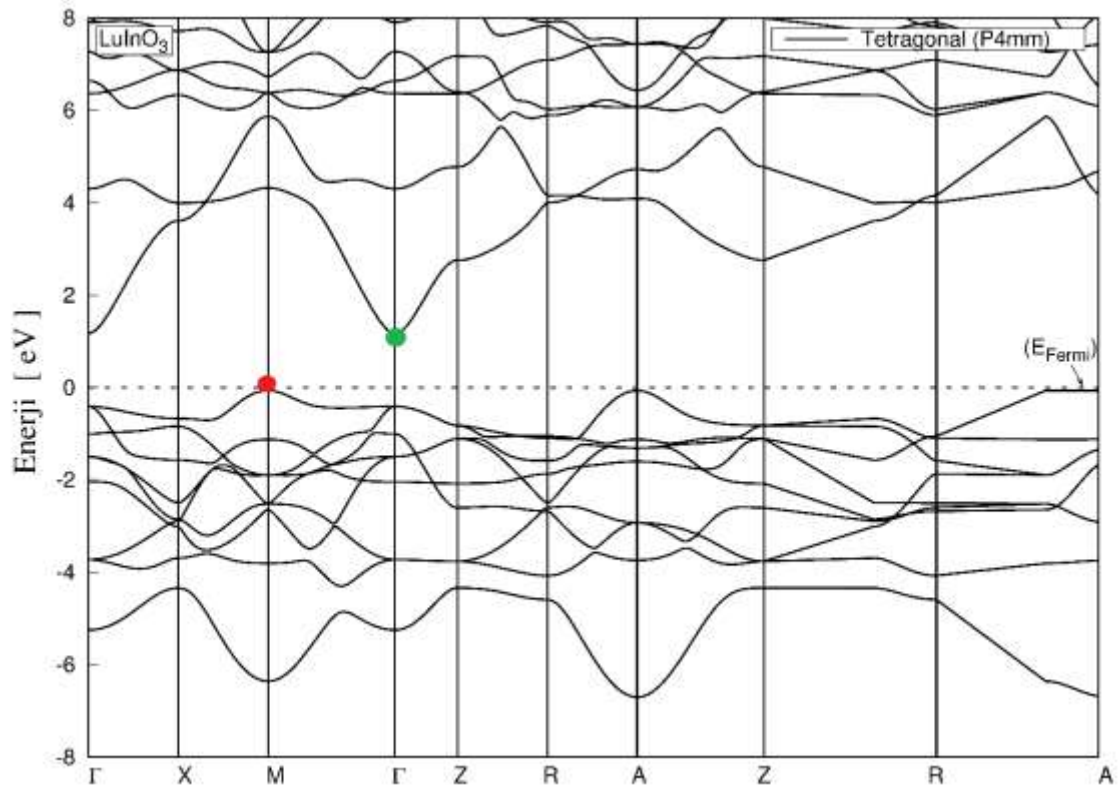
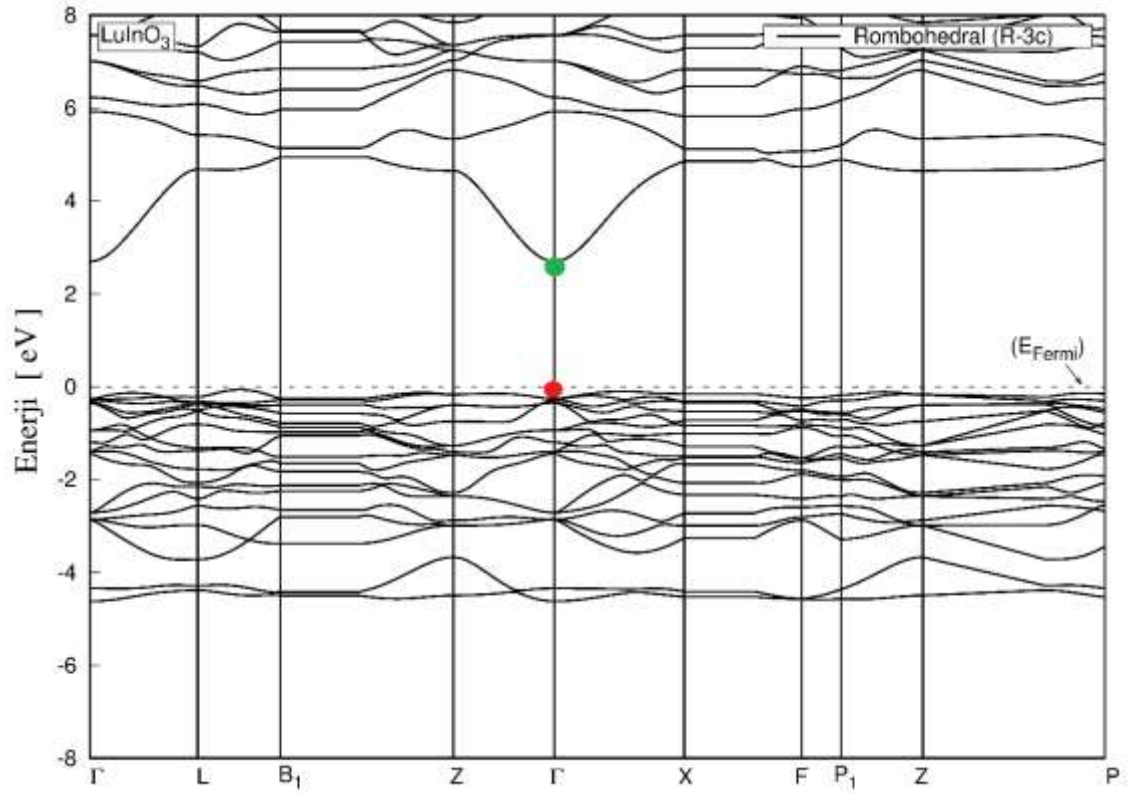
EK-2. (Devam) LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki elektronik band yapıları

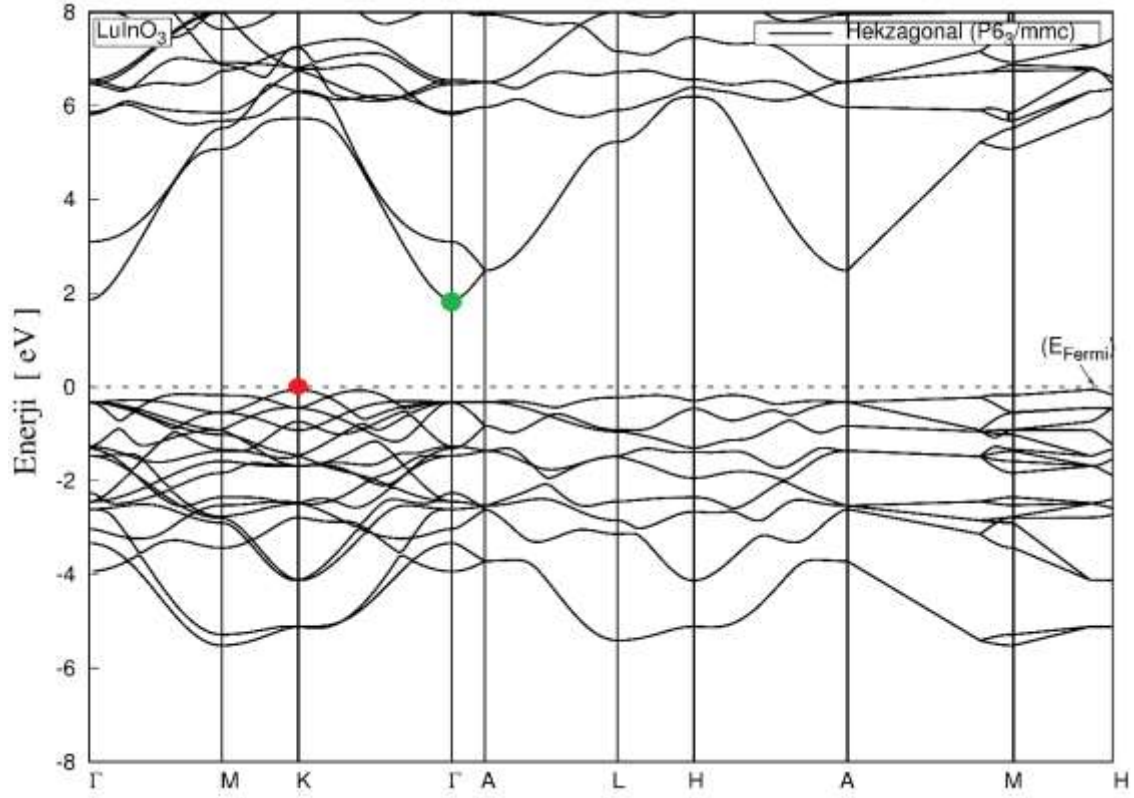
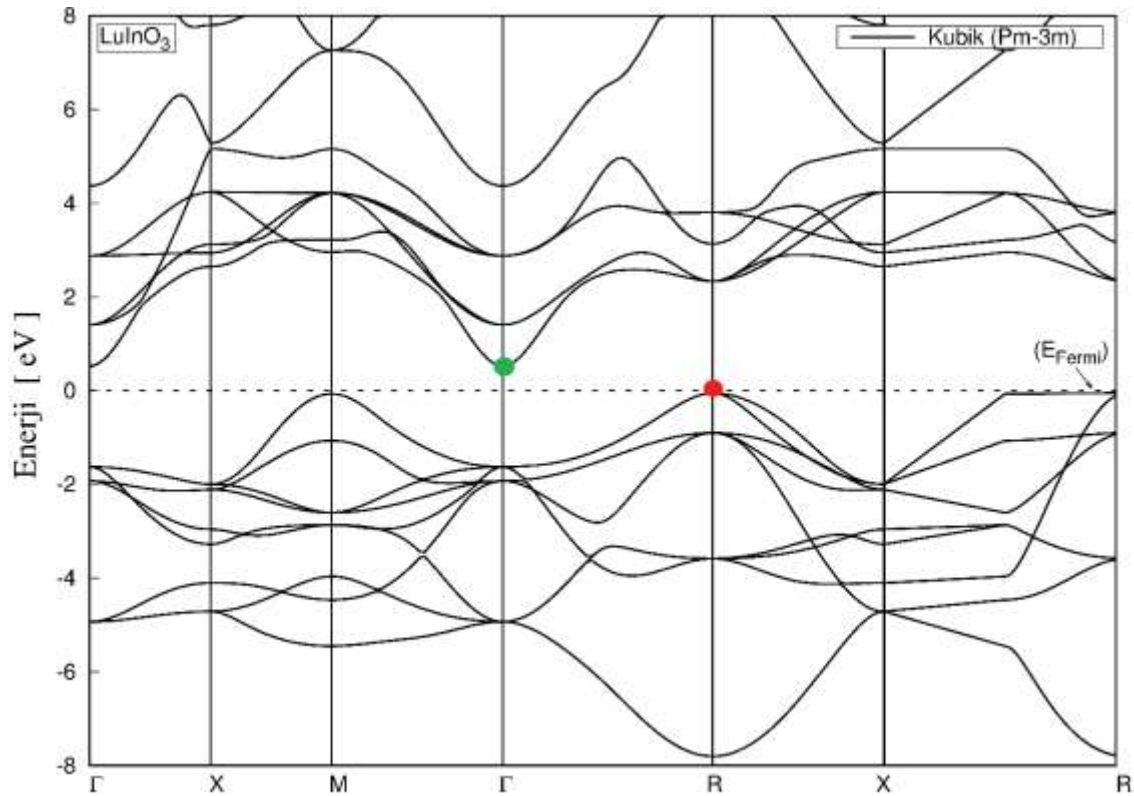


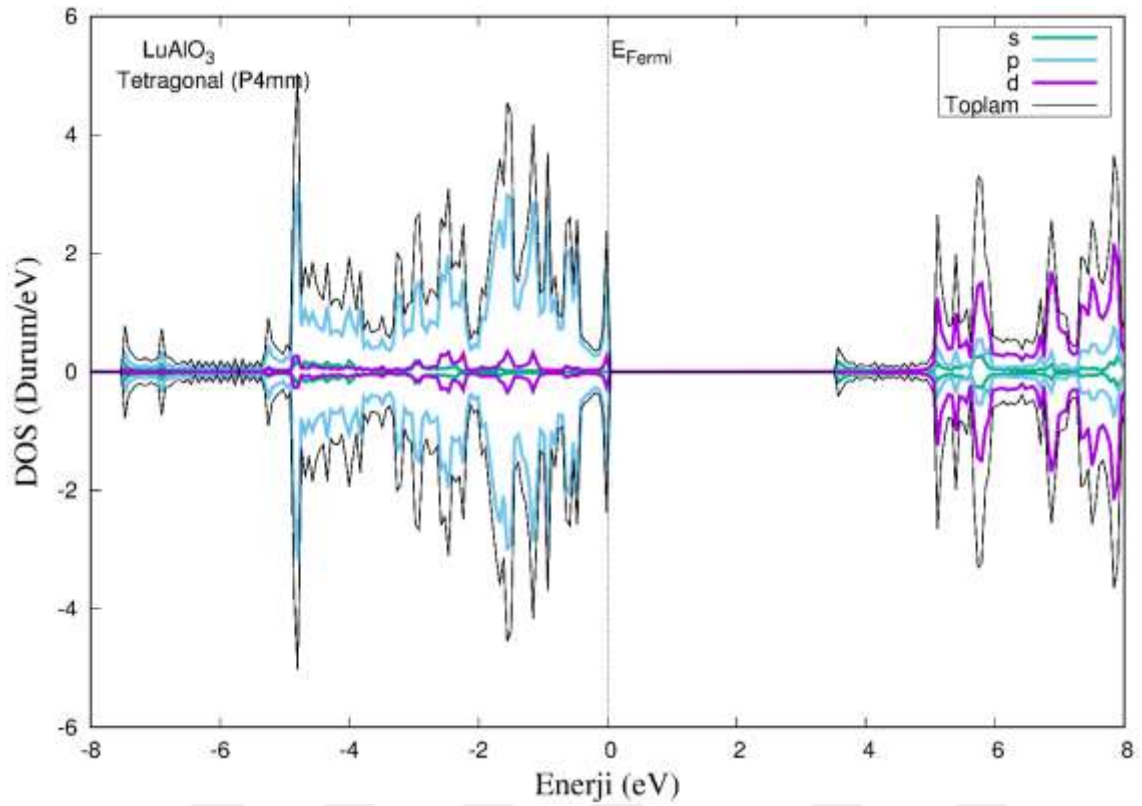
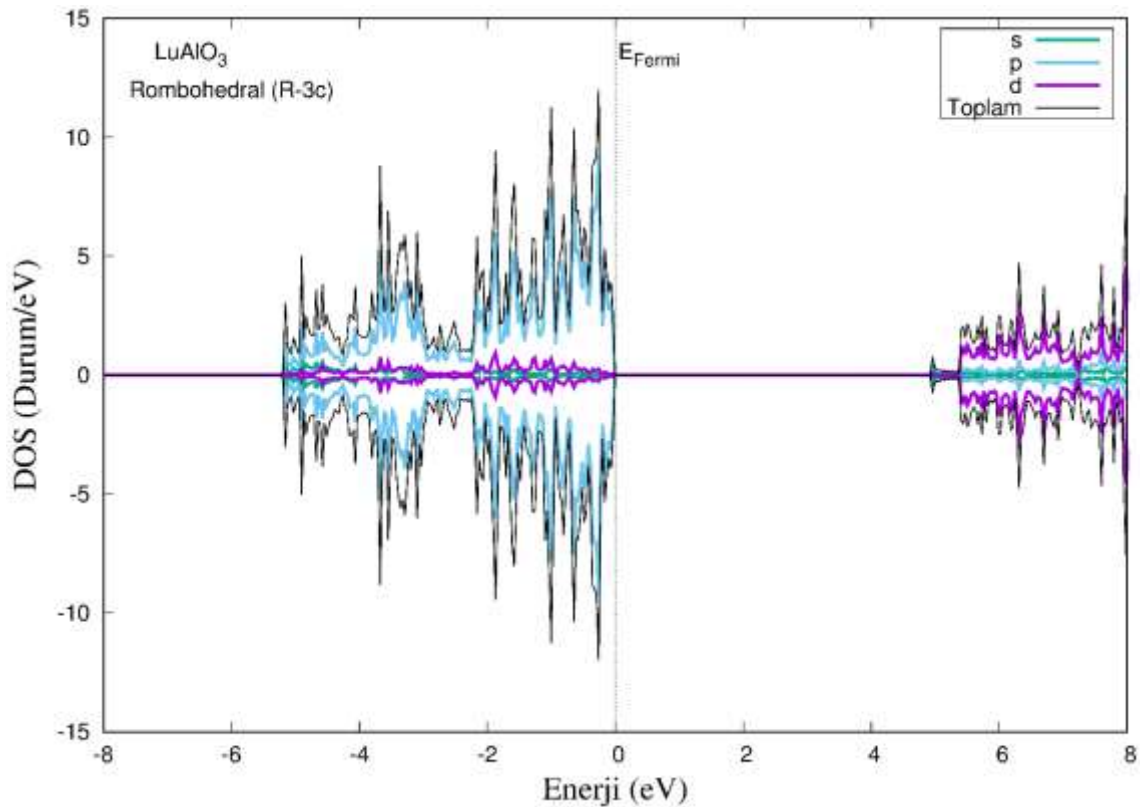
Şekil 2.3. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin hekzagonal fazı elektronik band yapısı



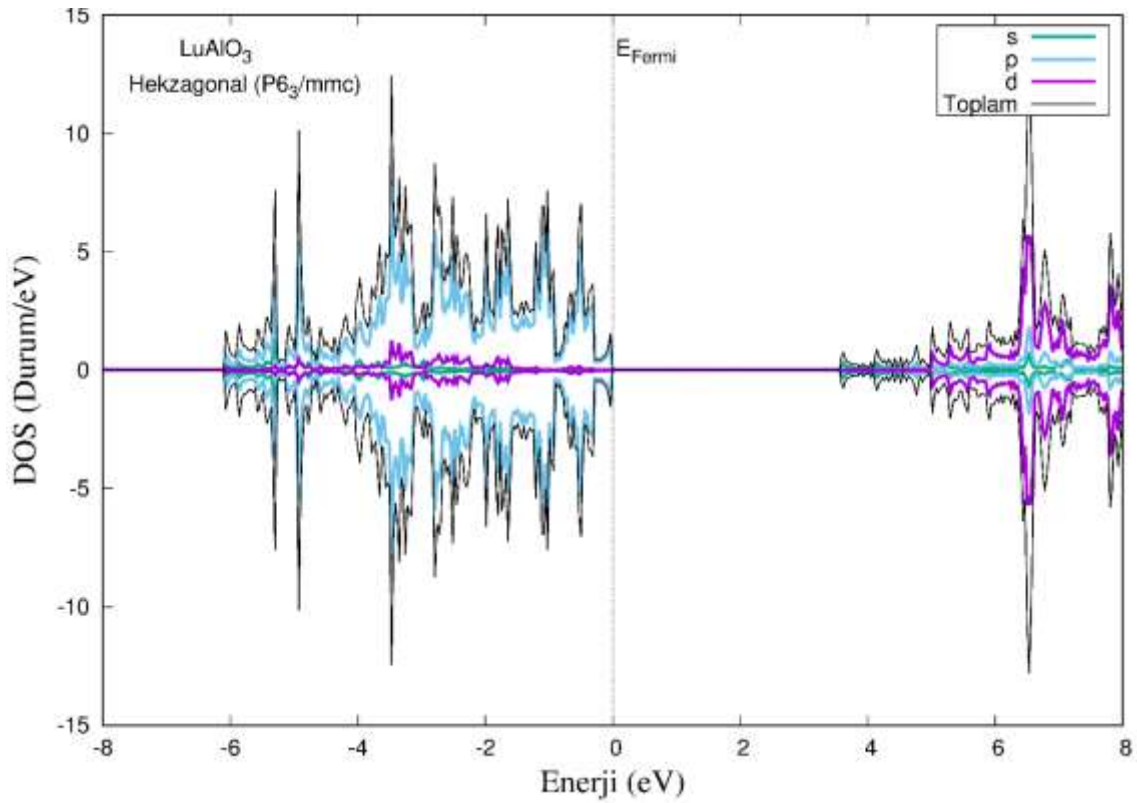
Şekil 2.4. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin kübik fazı elektronik band yapısı

EK-3. LuInO<sub>3</sub> bileşiminin farklı fazlardaki elektronik band yapılarıŞekil 3.1. LuInO<sub>3</sub> bileşiminin tetragonal fazı elektronik band yapısıŞekil 3.2. LuInO<sub>3</sub> bileşiminin rombohedral fazı elektronik band yapısı

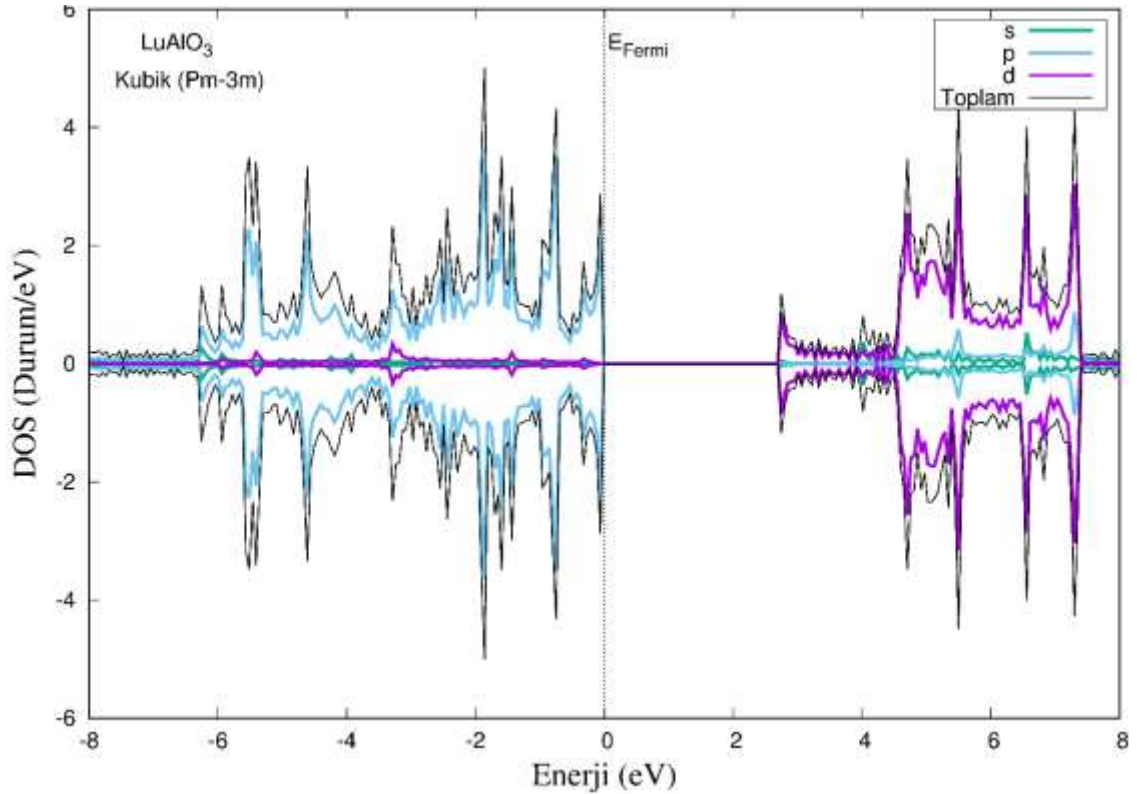
EK-3. (Devam) LuInO<sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki elektronik band yapılarıŞekil 3.3. LuInO<sub>3</sub> bileşiğinin hekzagonal fazı elektronik band yapısıŞekil 3.4. LuInO<sub>3</sub> bileşiğinin kübik fazı elektronik band yapısı

EK-4. LuAlO<sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileriŞekil 4.1. LuAlO<sub>3</sub> bileşiğinin tetragonal fazı toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileriŞekil 4.2. LuAlO<sub>3</sub> bileşiğinin rombohedral fazı toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri

EK-4. (Devam)  $\text{LuAlO}_3$  bileşiminin farklı fazlardaki toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri

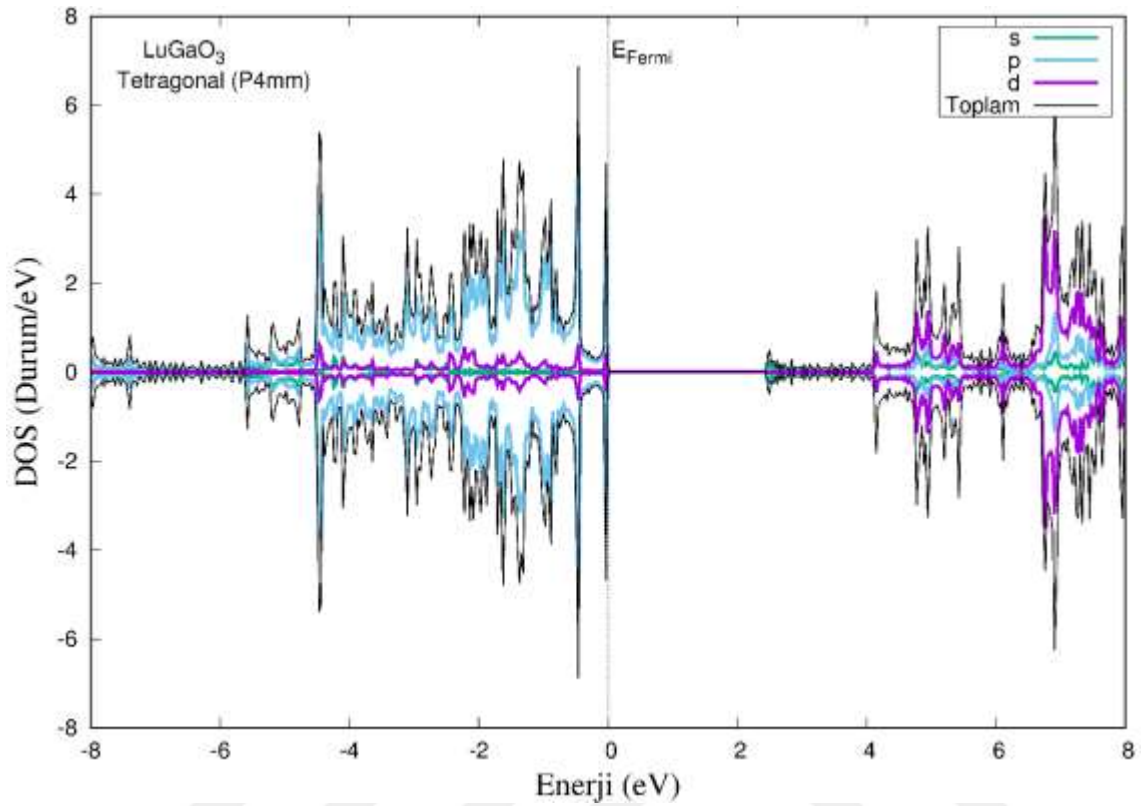
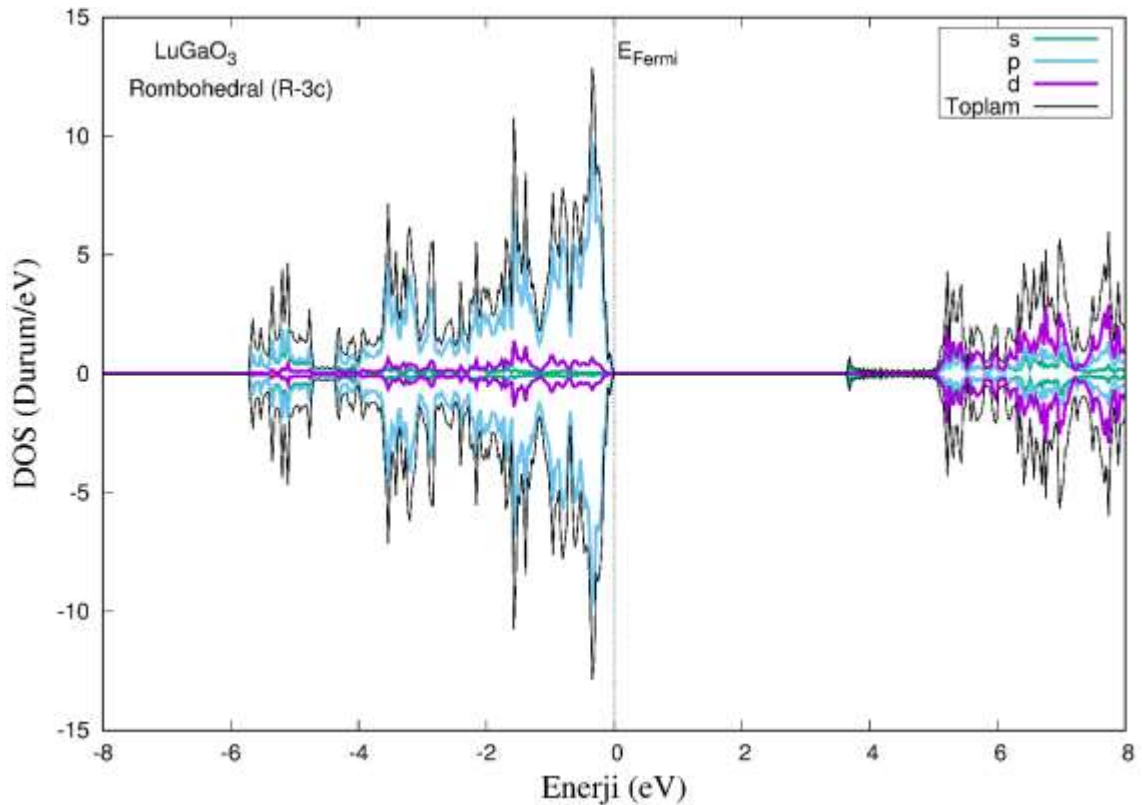


Şekil 4.3.  $\text{LuAlO}_3$  bileşiminin hekzagonal fazı toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri

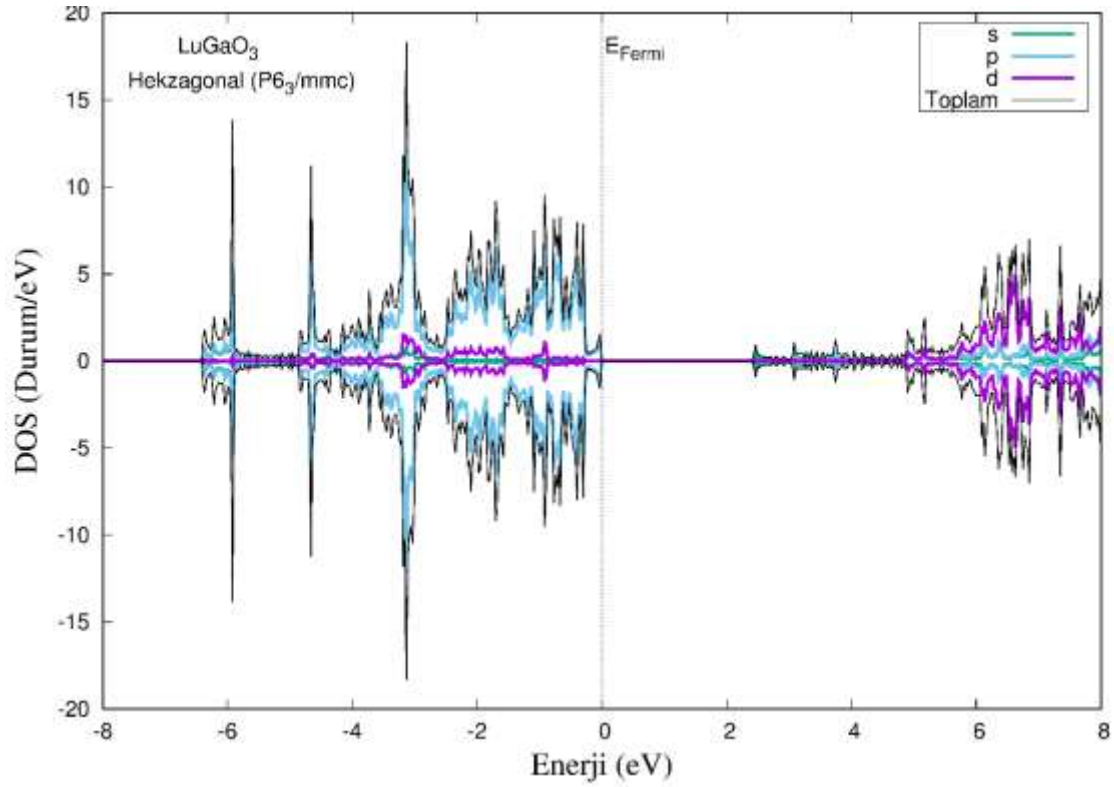


Şekil 4.4.  $\text{LuAlO}_3$  bileşiminin kübik fazı toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri

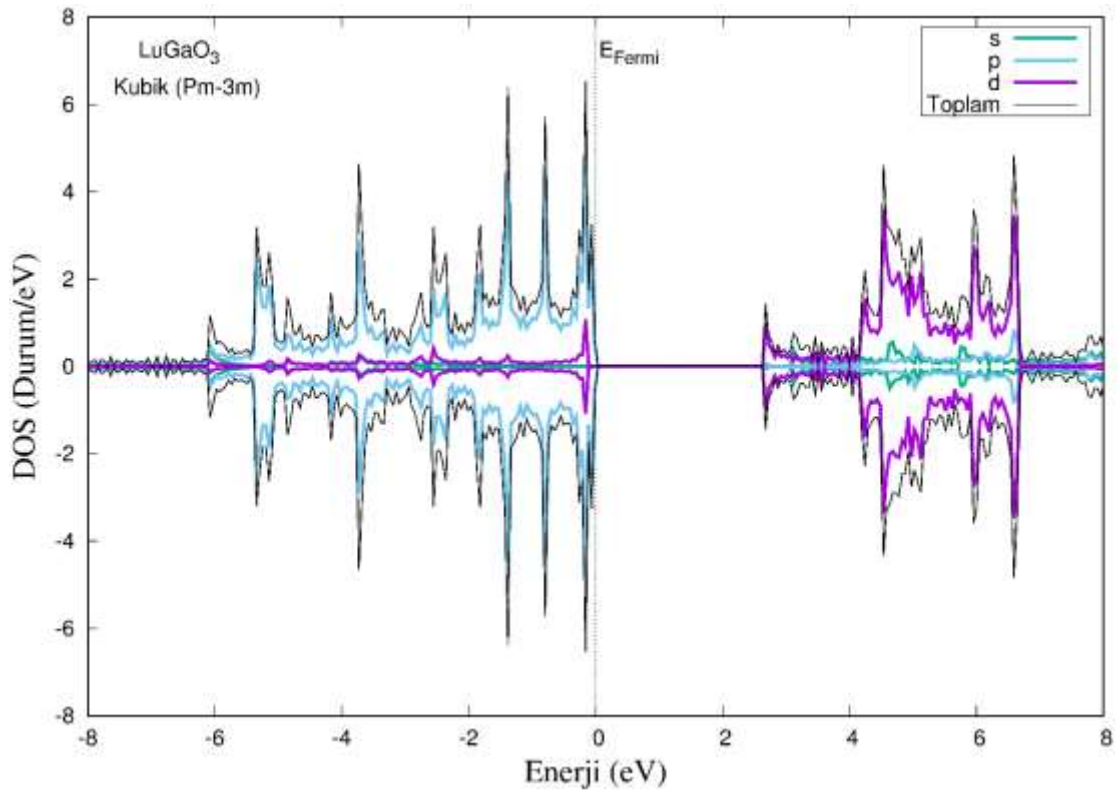


EK-5. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileriŞekil 5.1. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin tetragonal fazı toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileriŞekil 5.2. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin rombohedral fazı toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri

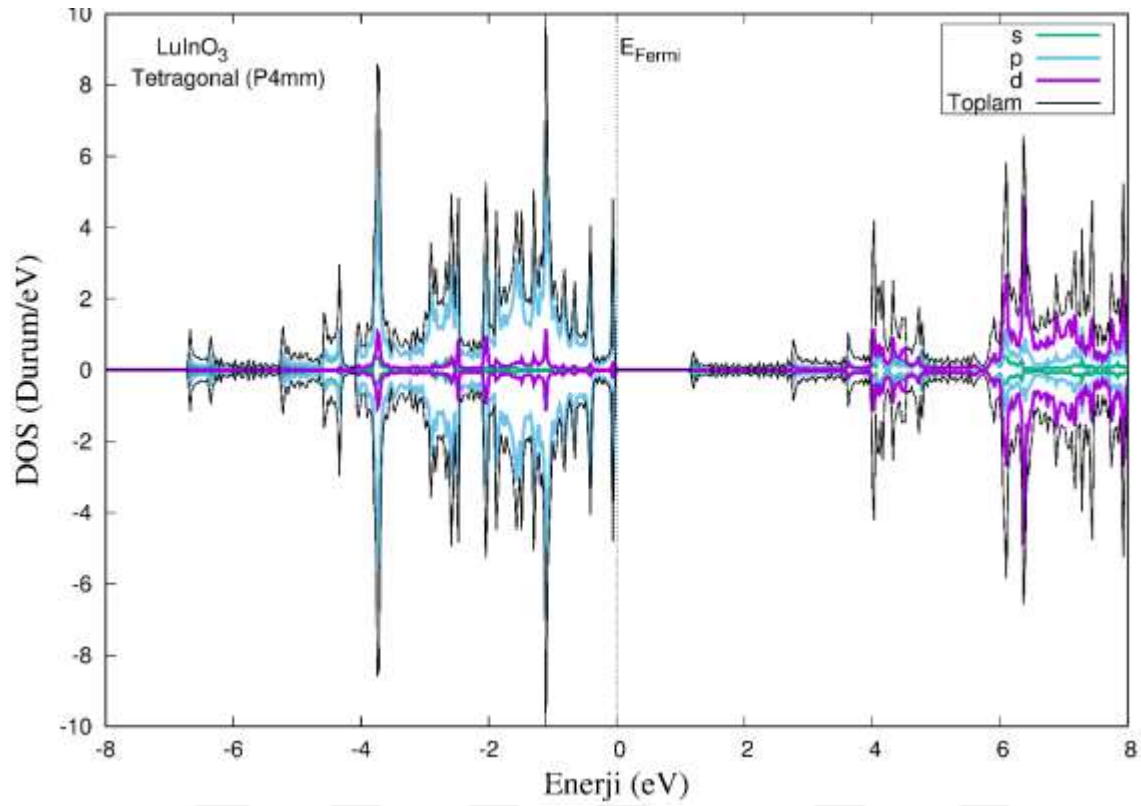
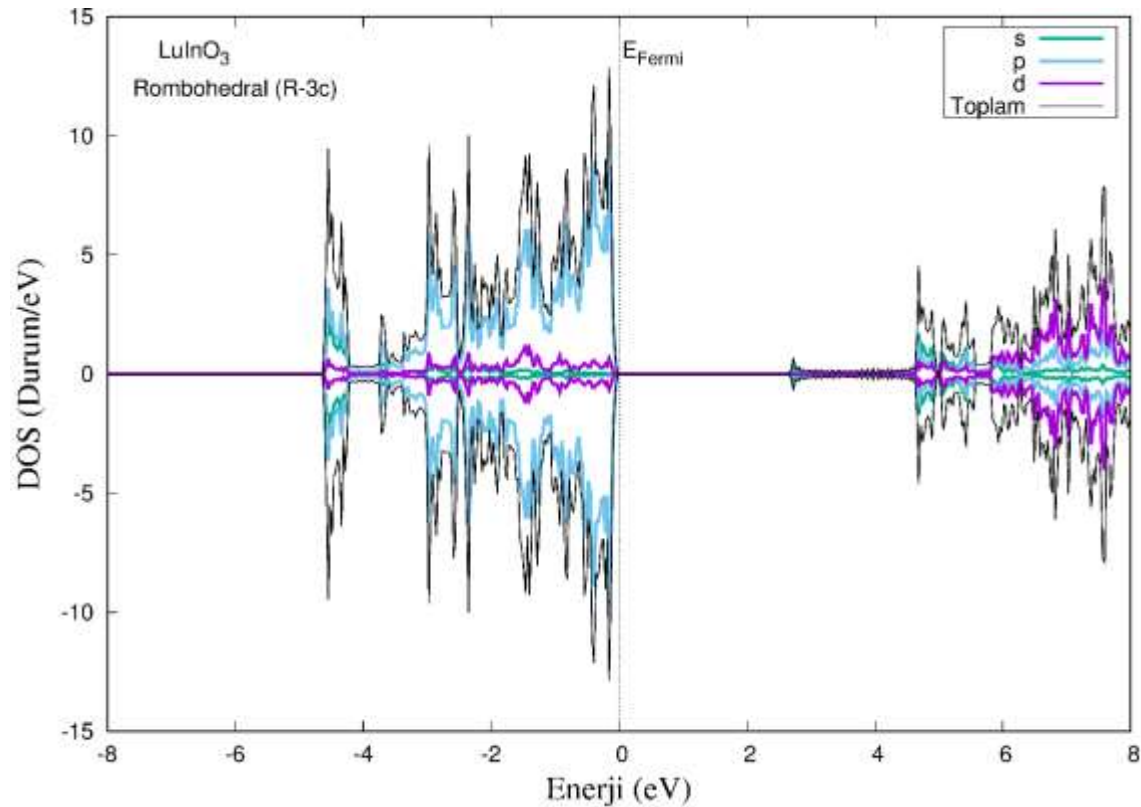
EK-5. (Devam) LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri



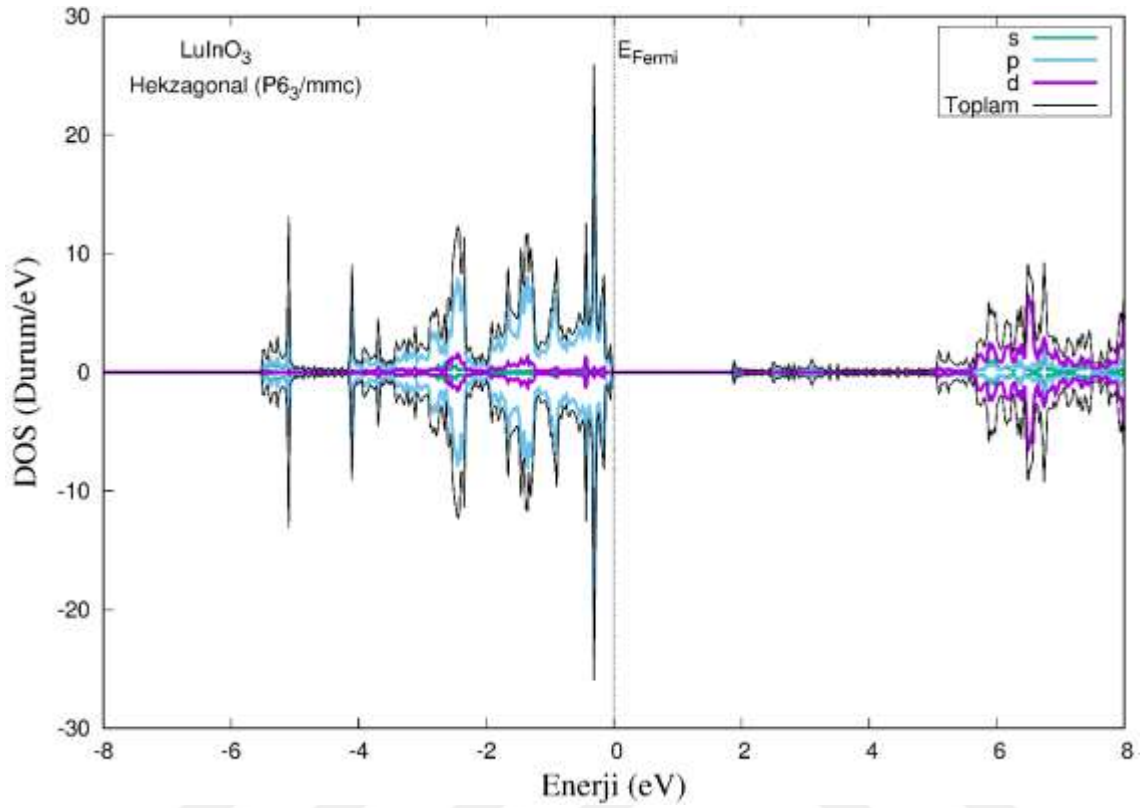
Şekil 5.3. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin hekzagonal fazı toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri



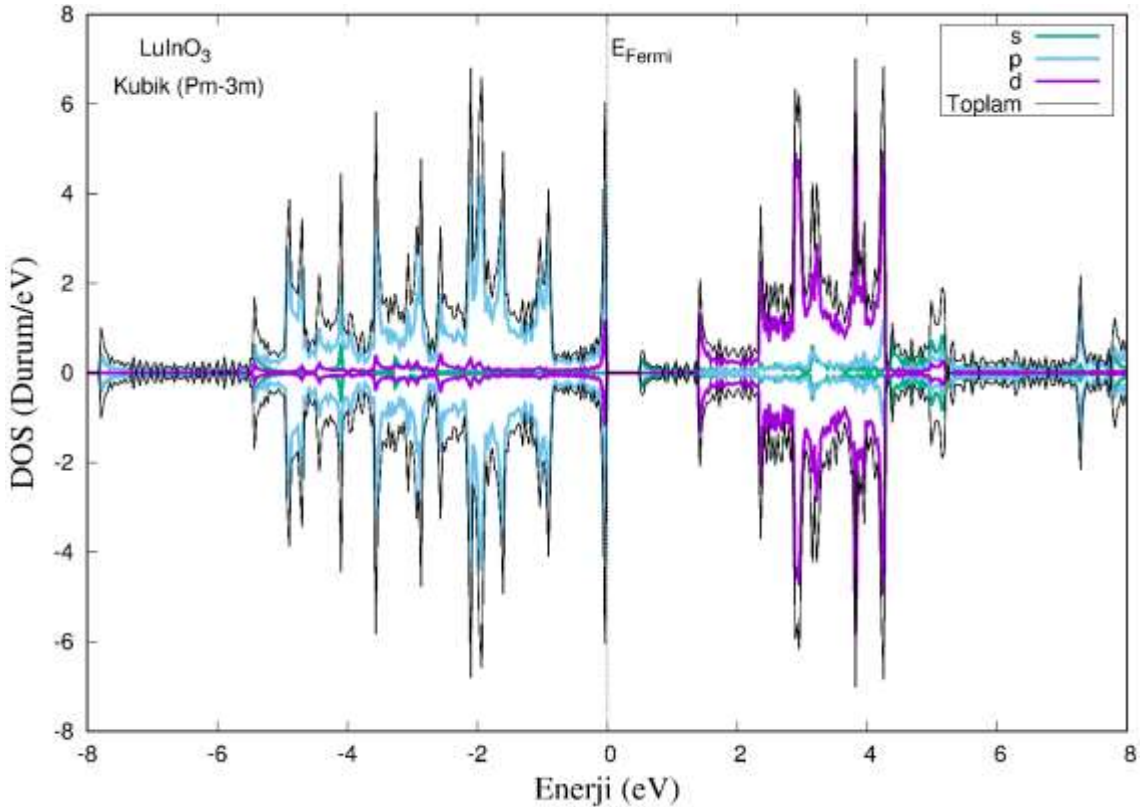
Şekil 5.4. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin kübik fazı toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri

EK-6. LuInO<sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileriŞekil 6.1. LuInO<sub>3</sub> bileşiğinin tetragonal fazı toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileriŞekil 6.2. LuInO<sub>3</sub> bileşiğinin rombohedral fazı toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri

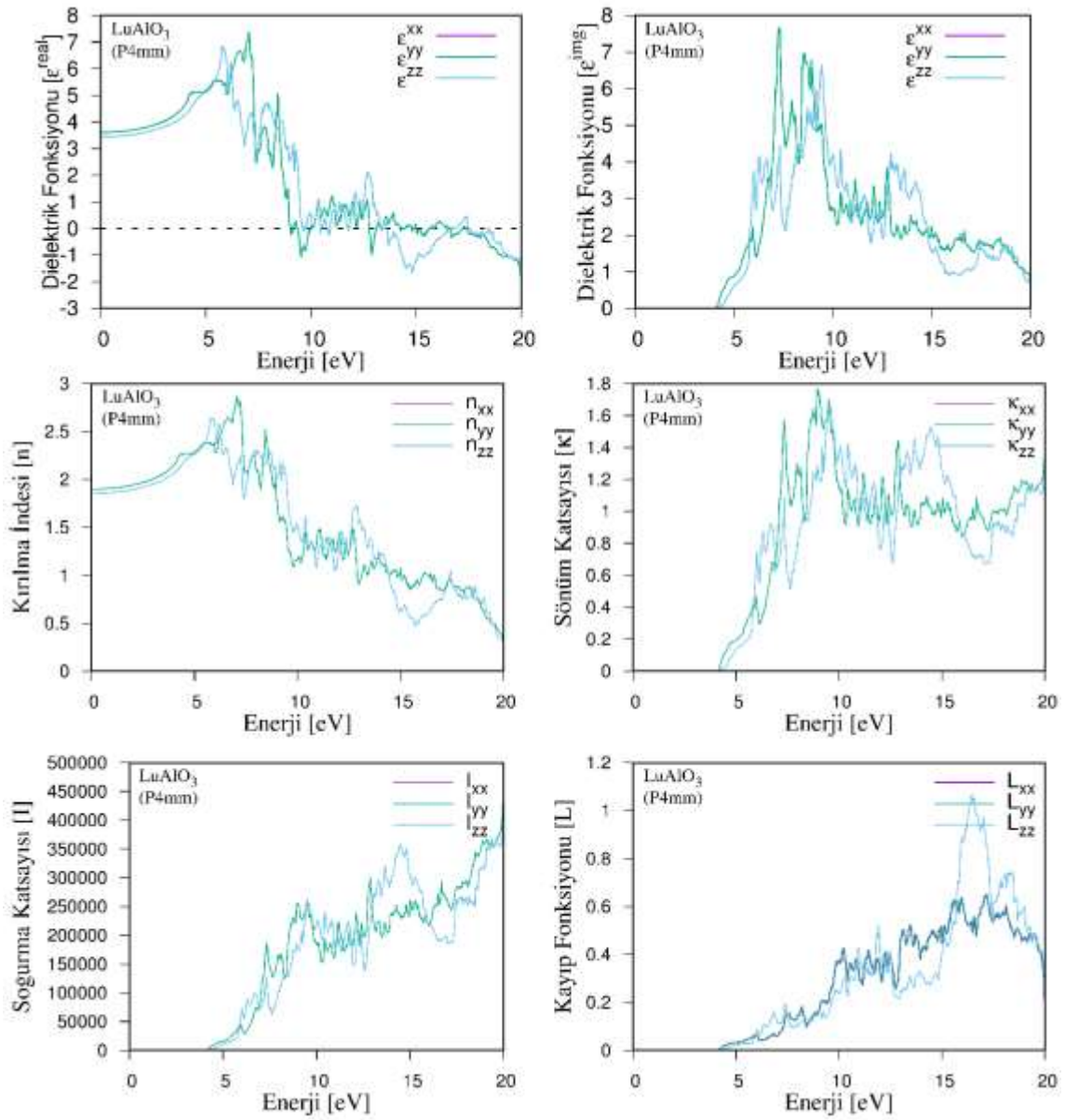
EK-6. (Devam)  $\text{LuInO}_3$  bileşiğinin farklı fazlardaki toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri



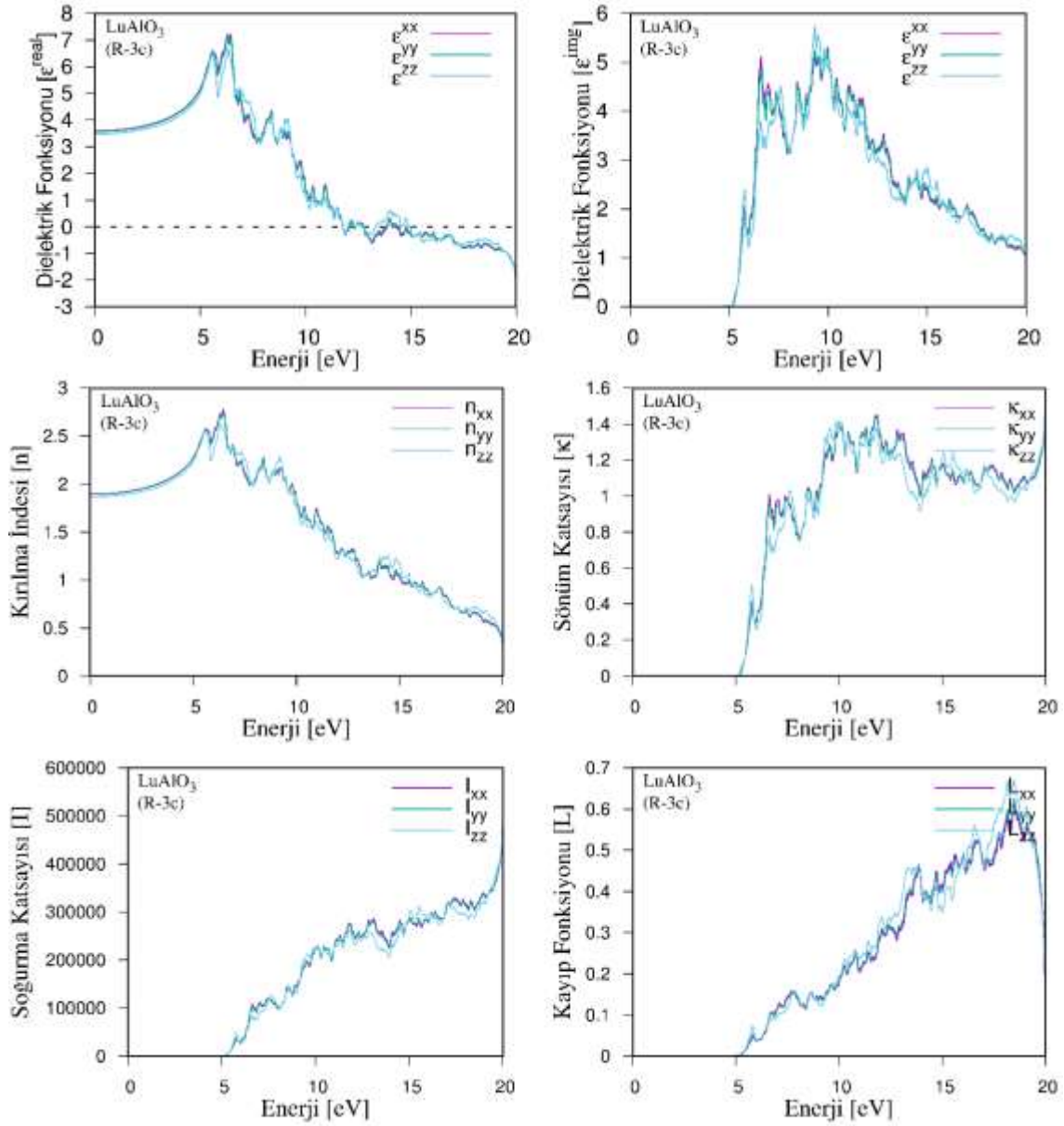
Şekil 6.3.  $\text{LuInO}_3$  bileşiğinin hekzagonal fazı toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri

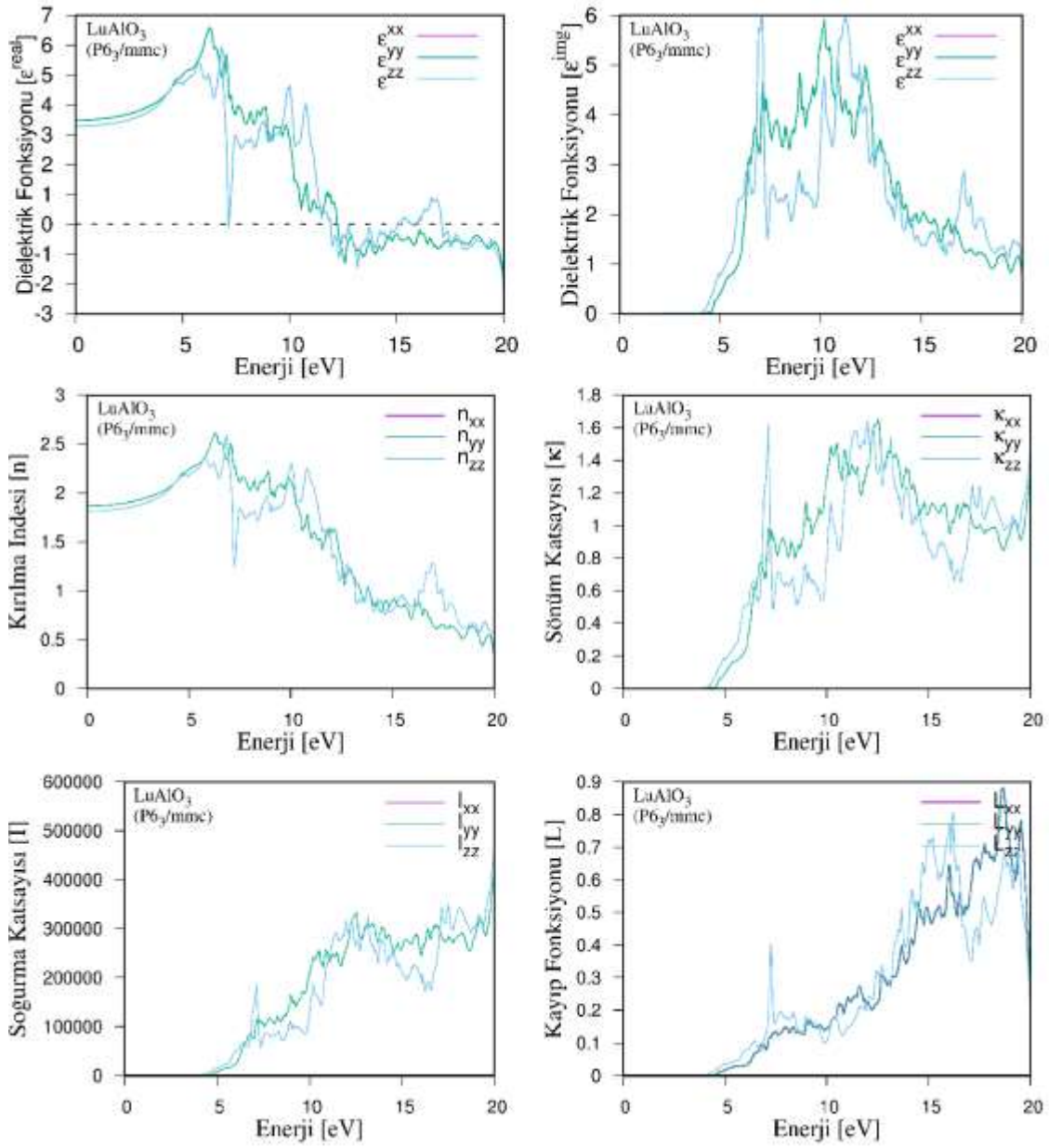


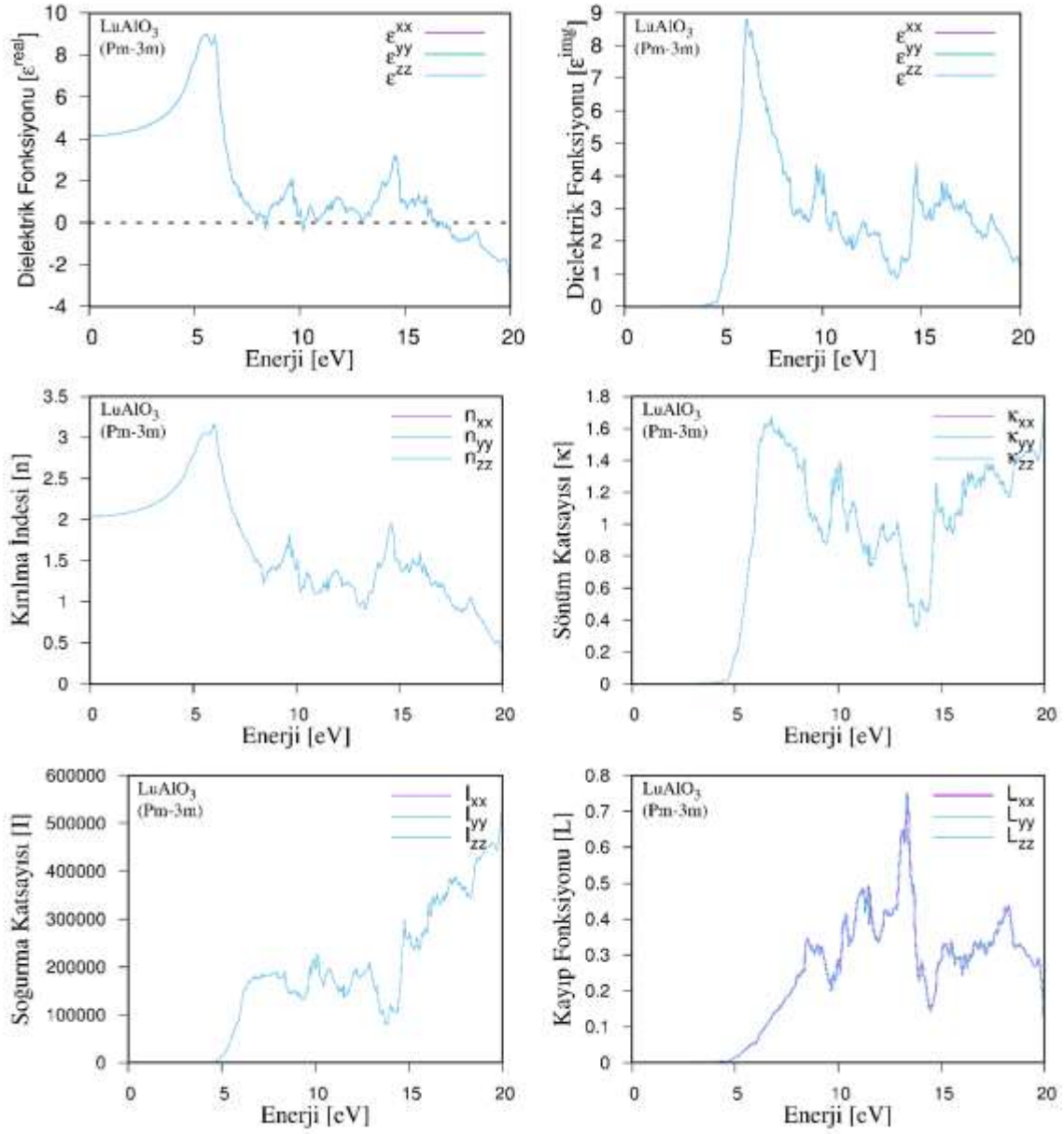
Şekil 6.4.  $\text{LuInO}_3$  bileşiğinin kübik fazı toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri

EK-7. LuAlO<sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki optik özellikleri

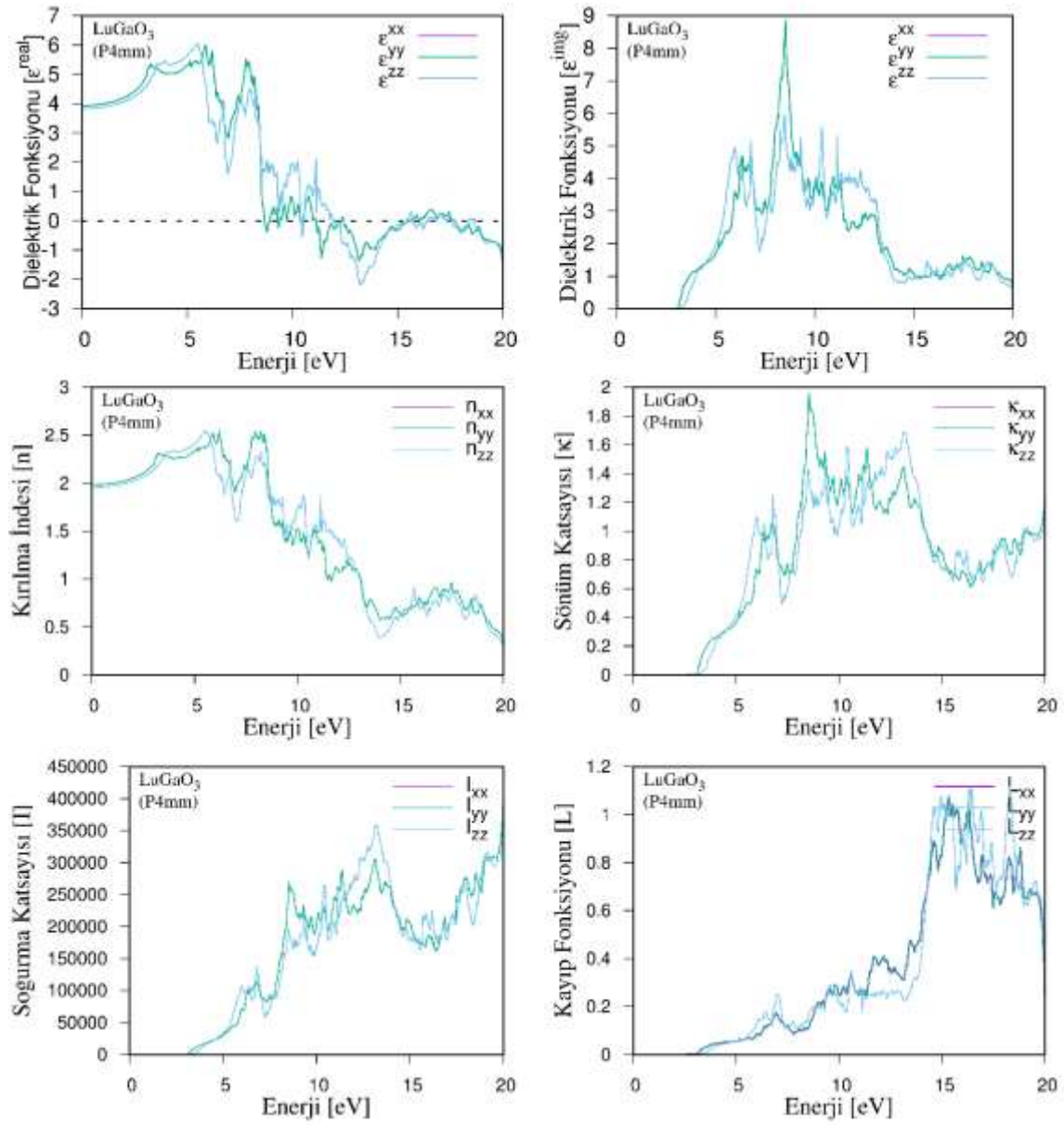
Şekil 7.1. LuAlO<sub>3</sub> bileşiğinin tetragonal fazı için; Dielektrik fonksiyonu reel  $\epsilon_1(\omega)$  ve sanal  $\epsilon_2(\omega)$  fonksiyonları, kırılma indisi  $n(\omega)$ , sönüm katsayısı  $k(\omega)$ , soğurma katsayısı  $I(\omega)$  ve enerji kayıp fonksiyonu  $L(\omega)$

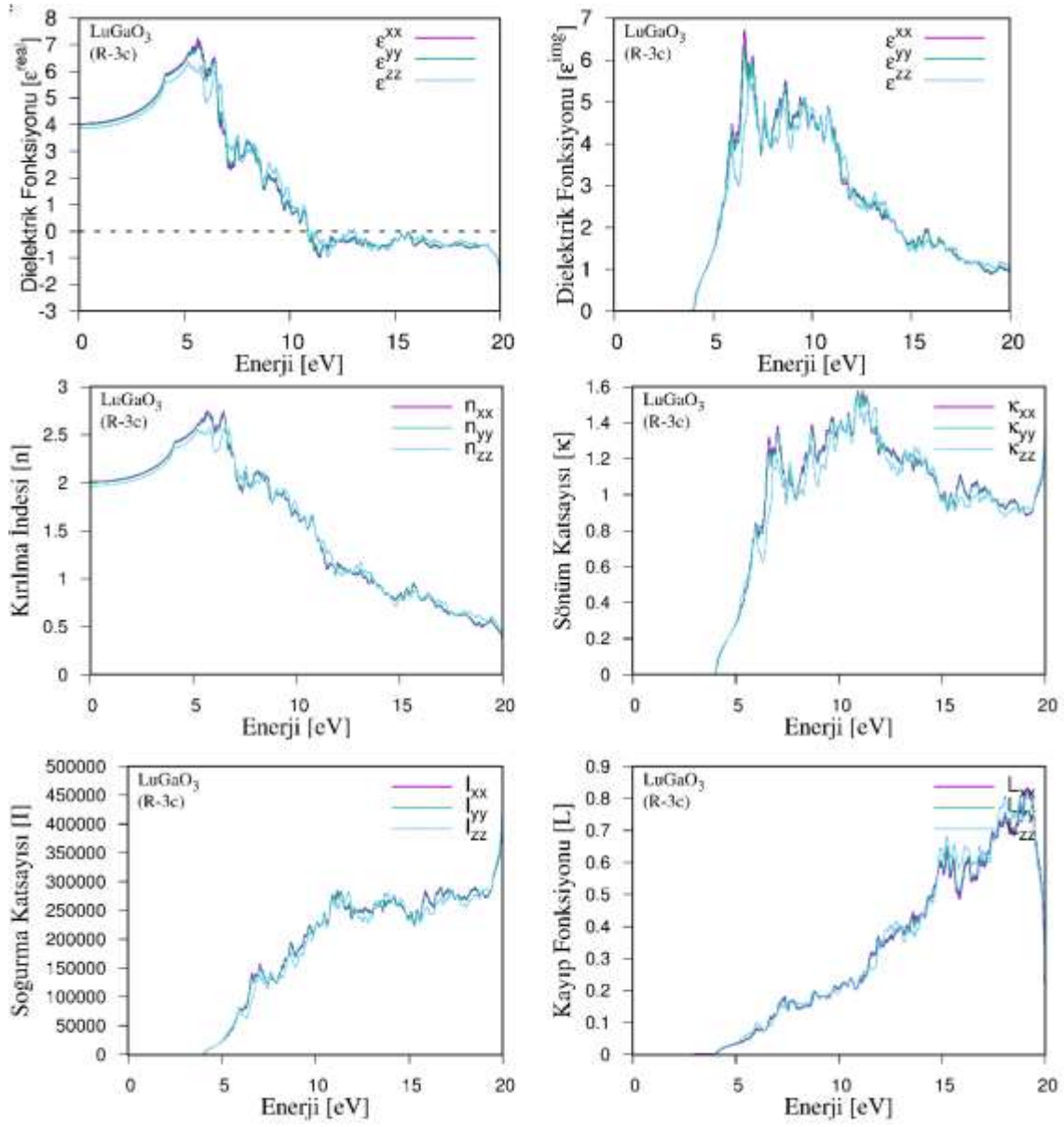
EK-7. (Devam) LuAlO<sub>3</sub> bileşiminin farklı fazlardaki optik özellikleriŞekil 7.2. LuAlO<sub>3</sub> bileşiminin rombohedral fazı için; Dielektrik fonksiyonu reel  $\epsilon_1(\omega)$  ve sanal  $\epsilon_2(\omega)$  fonksiyonları, kırılma indisi  $n(\omega)$ , sönüm katsayısı  $k(\omega)$ , soğurma katsayısı  $I(\omega)$  ve enerji kayıp fonksiyonu  $L(\omega)$

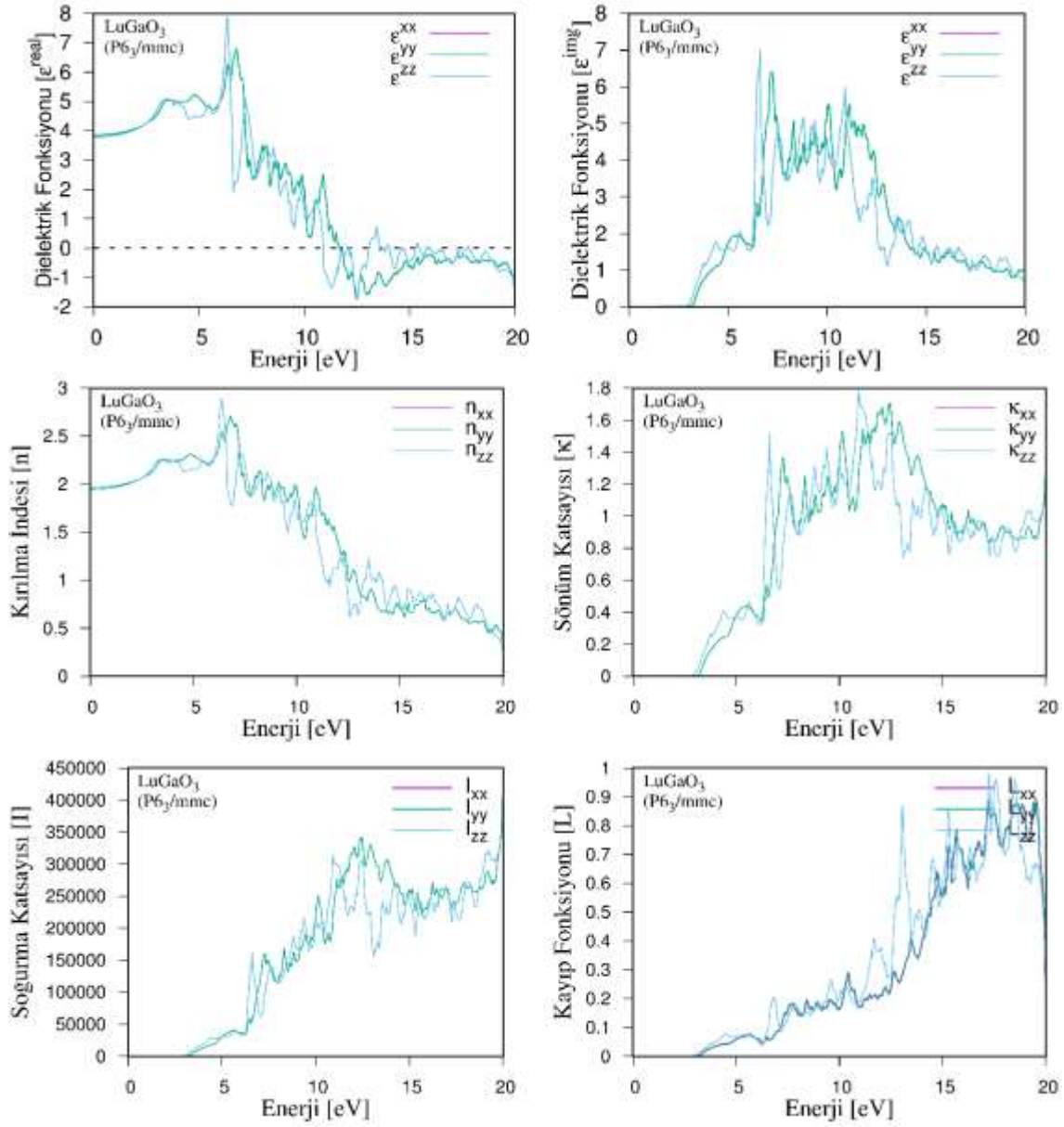
EK-7. (Devam)  $\text{LuAlO}_3$  bileşiğinin farklı fazlardaki optik özellikleriŞekil 7.3.  $\text{LuAlO}_3$  bileşiğinin hekzagonal fazı için; Dielektrik fonksiyonu reel  $\epsilon_1(\omega)$  ve sanal  $\epsilon_2(\omega)$  fonksiyonları, kırılma indisi  $n(\omega)$ , sönüm katsayısı  $k(\omega)$ , soğurma katsayısı  $I(\omega)$  ve enerji kayıp fonksiyonu  $L(\omega)$

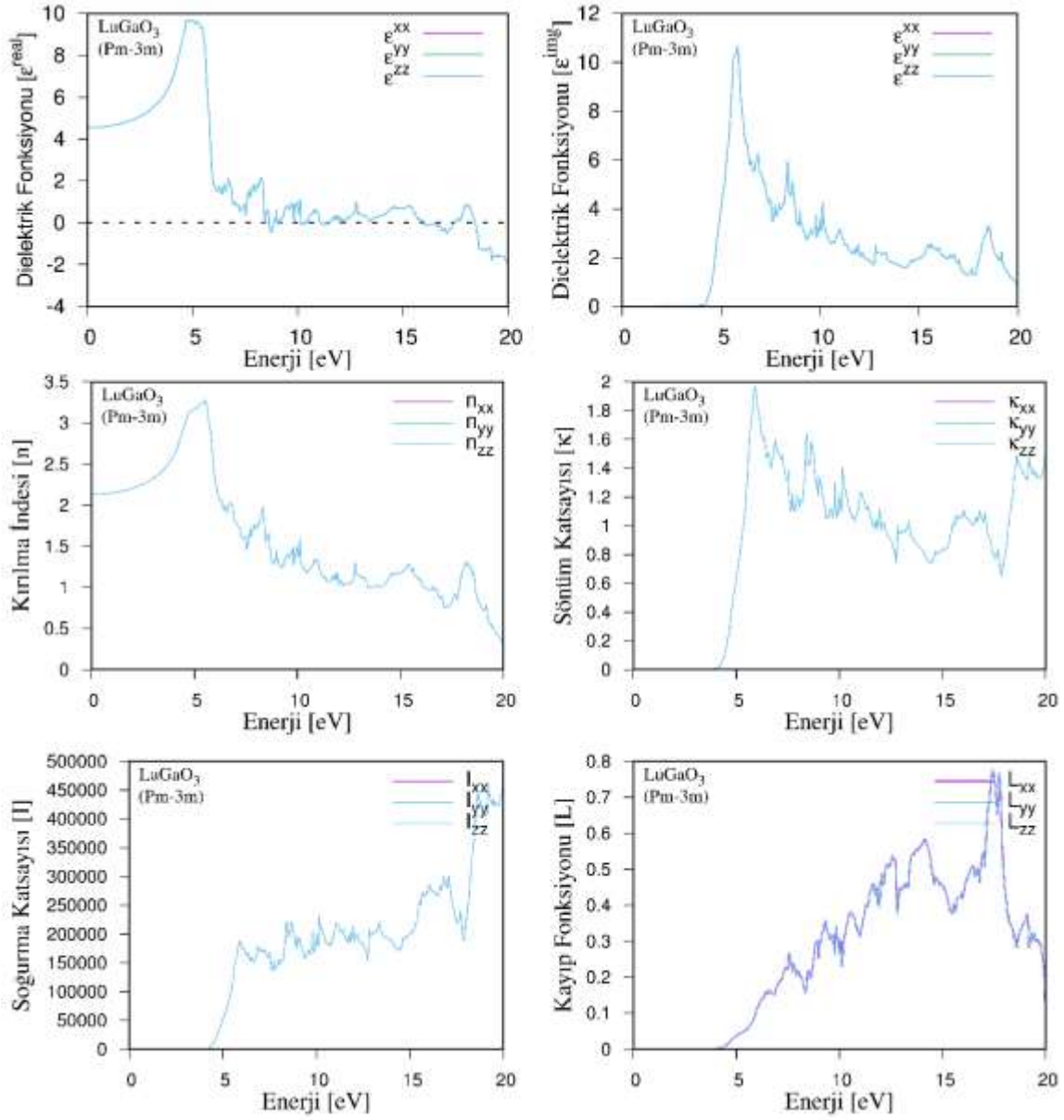
EK-7. (Devam) LuAlO<sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki optik özellikleriŞekil 7.4. LuAlO<sub>3</sub> bileşiğinin kübik fazı için; Dielektrik fonksiyonu reel  $\epsilon_1(\omega)$  ve sanal  $\epsilon_2(\omega)$  fonksiyonları, kırılma indisi  $n(\omega)$ , sönüm katsayısı  $k(\omega)$ , soğurma katsayısı  $I(\omega)$  ve enerji kayıp fonksiyonu  $L(\omega)$

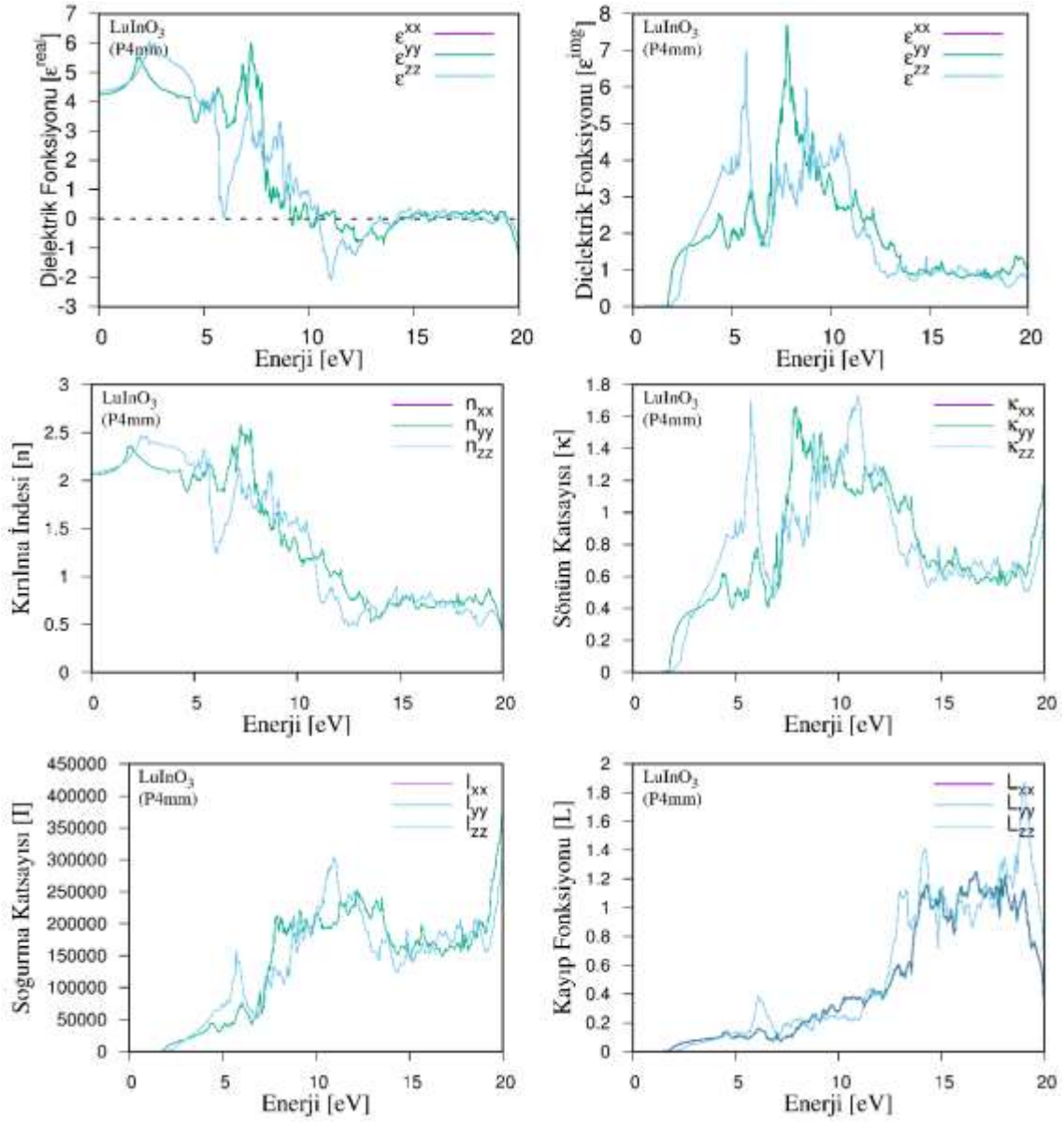


EK-8. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki optik özellikleriŞekil 8.1. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin tetragonal fazı için; Dielektrik fonksiyonu reel  $\epsilon_1(\omega)$  ve sanal  $\epsilon_2(\omega)$  fonksiyonları, kırılma indisi  $n(\omega)$ , sönüm katsayısı  $k(\omega)$ , soğurma katsayısı  $I(\omega)$  ve enerji kayıp fonksiyonu  $L(\omega)$

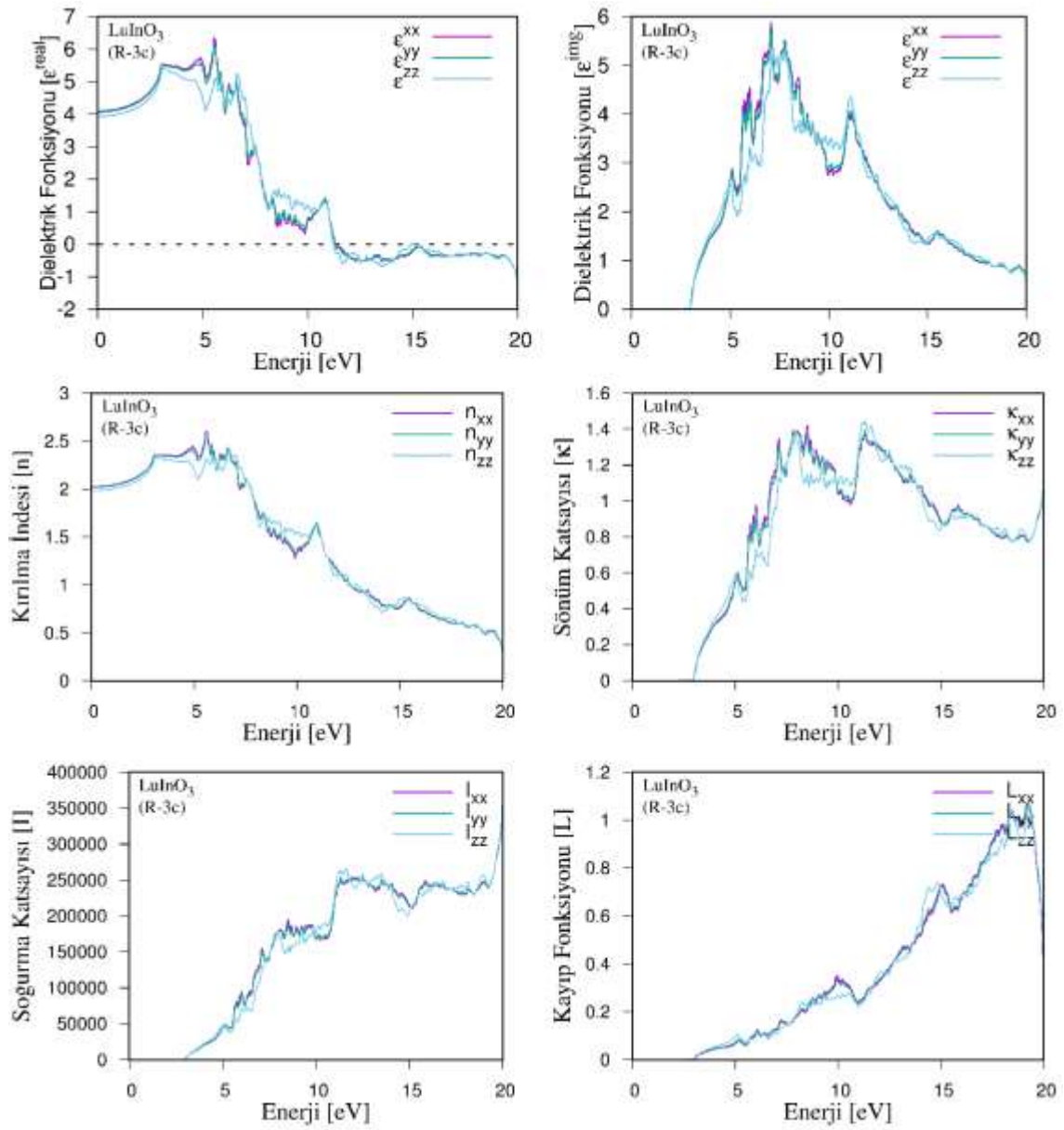
EK-8. (Devam) LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki optik özellikleriŞekil 8.2. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin rombohedral fazı için; Dielektrik fonksiyonu reel  $\epsilon_1(\omega)$  ve sanal  $\epsilon_2(\omega)$  fonksiyonları, kırılma indisi  $n(\omega)$ , sönüm katsayısı  $k(\omega)$ , soğurma katsayısı  $I(\omega)$  ve enerji kayıp fonksiyonu  $L(\omega)$

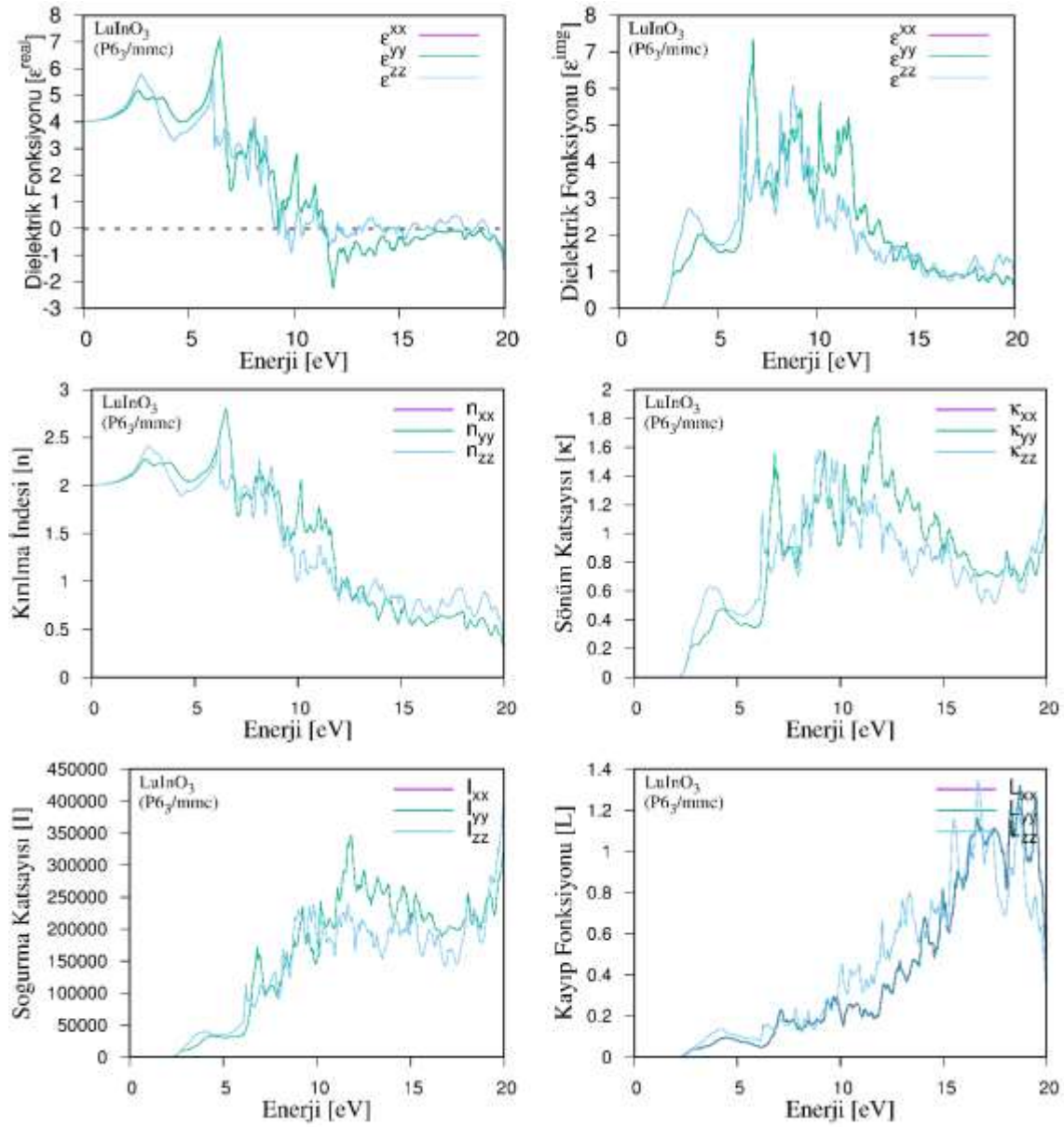
EK-8. (Devam) LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki optik özellikleriŞekil 8.3. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin hekzagonal fazı için; Dielektrik fonksiyonu reel  $\epsilon_1(\omega)$  ve sanal  $\epsilon_2(\omega)$  fonksiyonları, kırılma indisi  $n(\omega)$ , sönüm katsayısı  $k(\omega)$ , soğurma katsayısı  $I(\omega)$  ve enerji kayıp fonksiyonu  $L(\omega)$

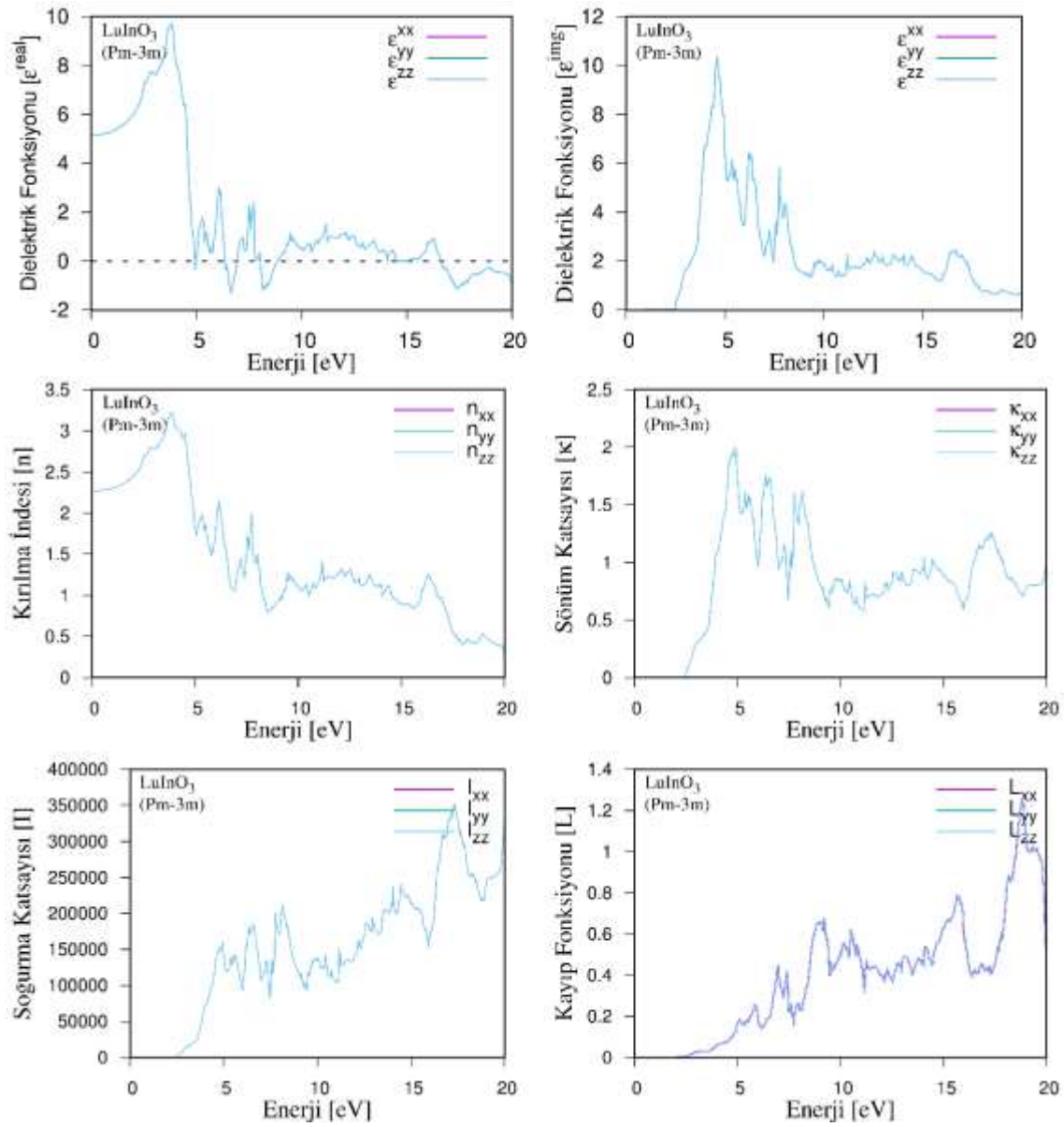
EK-8. (Devam) LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki optik özellikleriŞekil 8.4. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin kübik fazı için; Dielektrik fonksiyonu reel  $\epsilon_1(\omega)$  ve sanal  $\epsilon_2(\omega)$  fonksiyonları, kırılma indisi  $n(\omega)$ , sönüm katsayısı  $k(\omega)$ , soğurma katsayısı  $I(\omega)$  ve enerji kayıp fonksiyonu  $L(\omega)$

EK-9. LuInO<sub>3</sub> bileşiminin farklı fazlardaki optik özellikleri

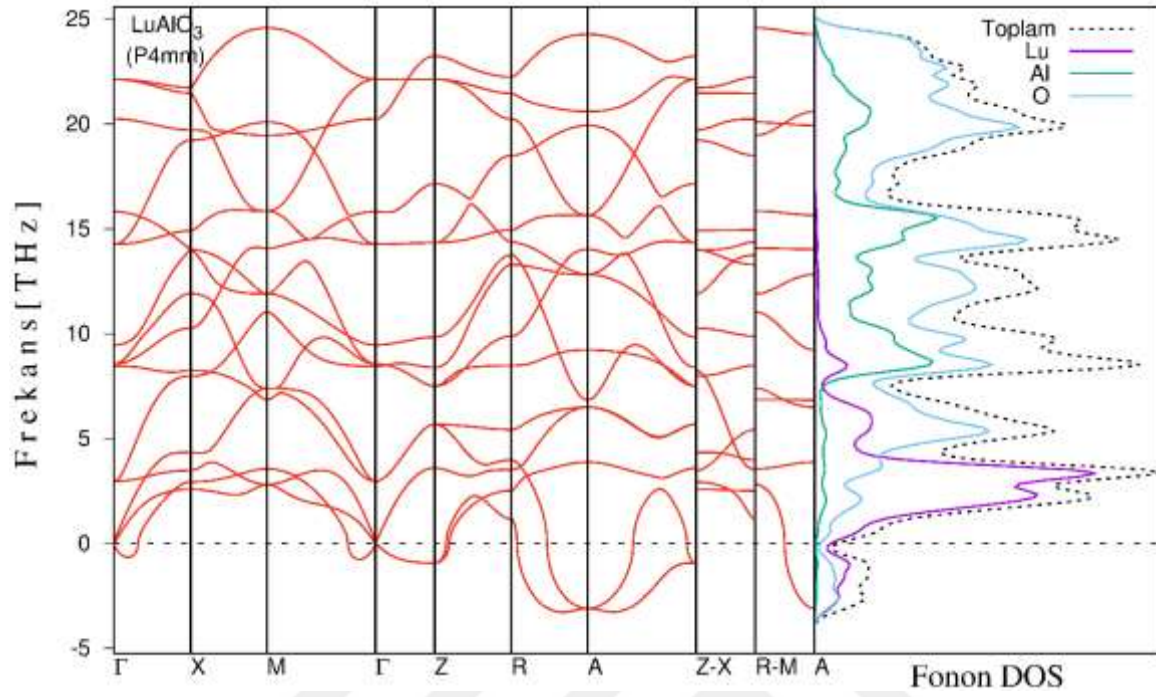
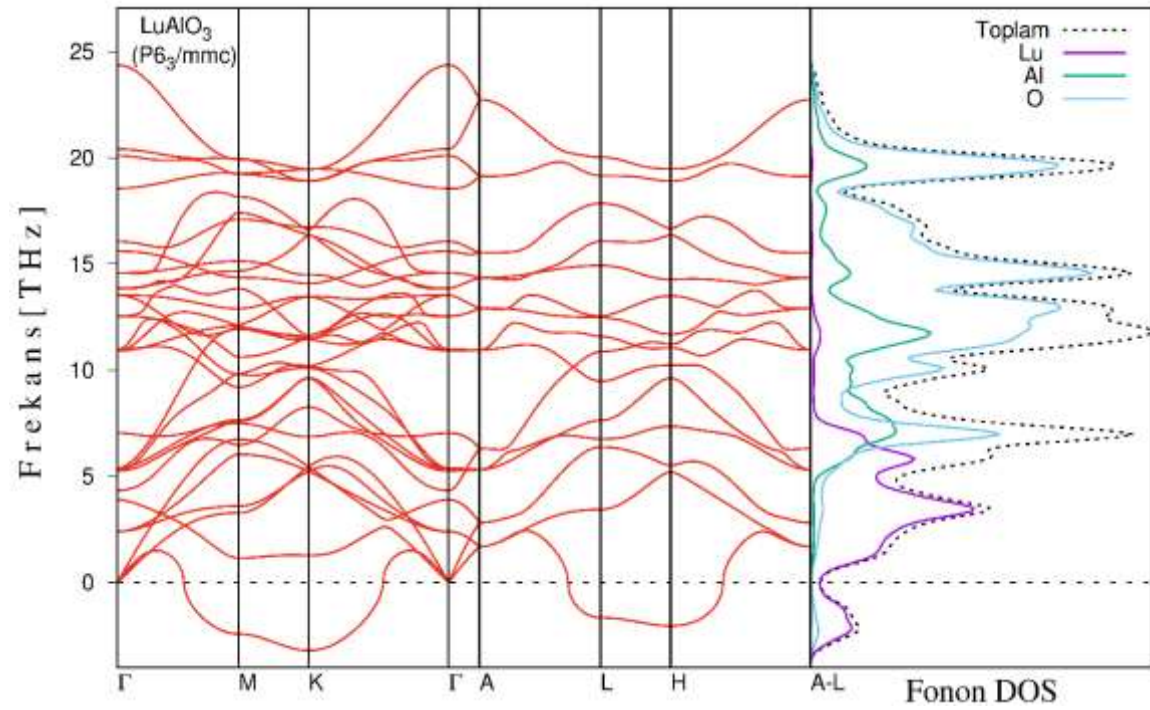
Şekil 9.1. LuInO<sub>3</sub> bileşiminin tetragonal fazı için; Dielektrik fonksiyonu reel  $\epsilon_1(\omega)$  ve sanal  $\epsilon_2(\omega)$  fonksiyonları, kırılma indisi  $n(\omega)$ , sönüm katsayısı  $k(\omega)$ , soğurma katsayısı  $I(\omega)$  ve enerji kayıp fonksiyonu  $L(\omega)$

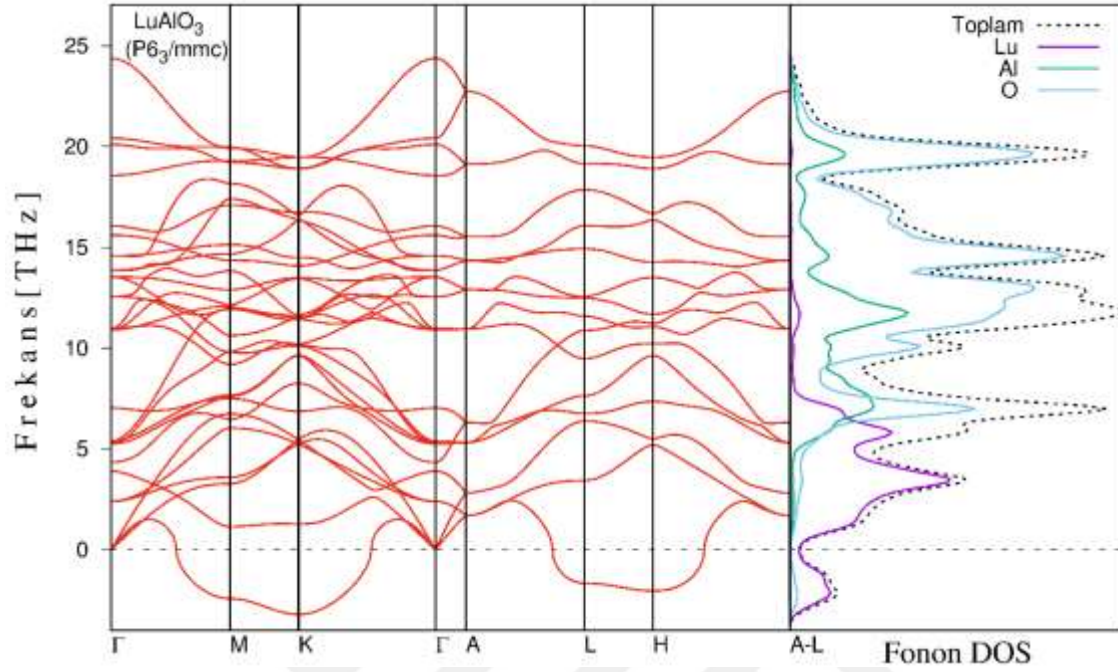
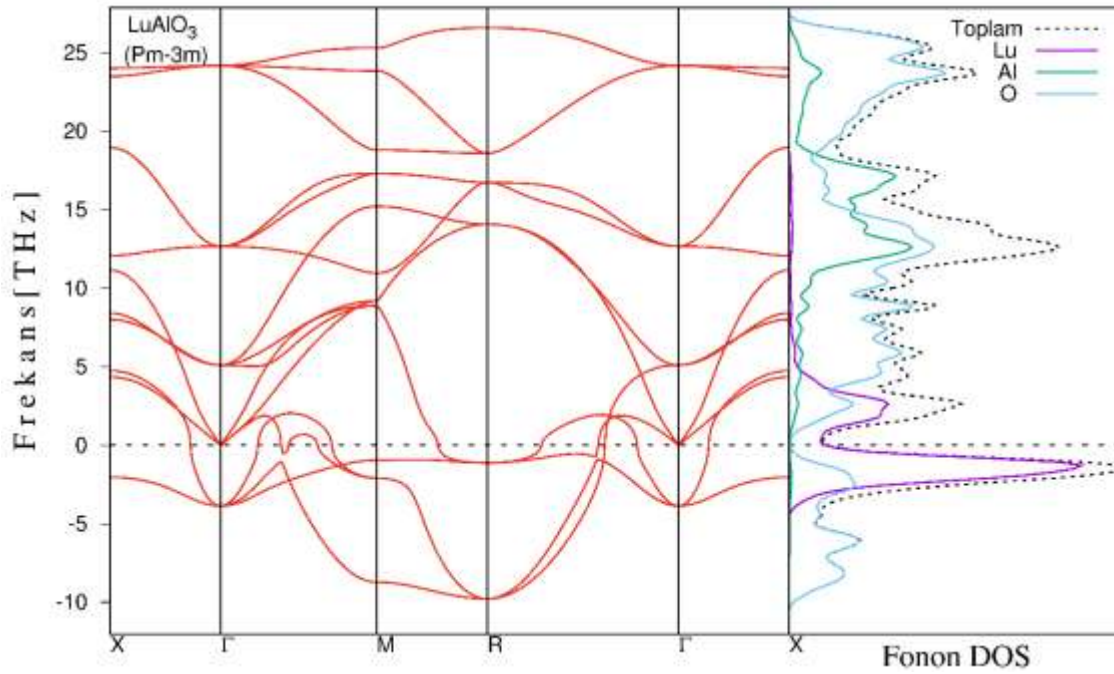
EK-9. (Devam) LuInO<sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki optik özellikleriŞekil 9.2. LuInO<sub>3</sub> bileşiğinin rombohedral fazı için; Dielektrik fonksiyonu reel  $\epsilon_1(\omega)$  ve sanal  $\epsilon_2(\omega)$  fonksiyonları, kırılma indisi  $n(\omega)$ , sönüm katsayısı  $k(\omega)$ , soğurma katsayısı  $I(\omega)$  ve enerji kayıp fonksiyonu  $L(\omega)$

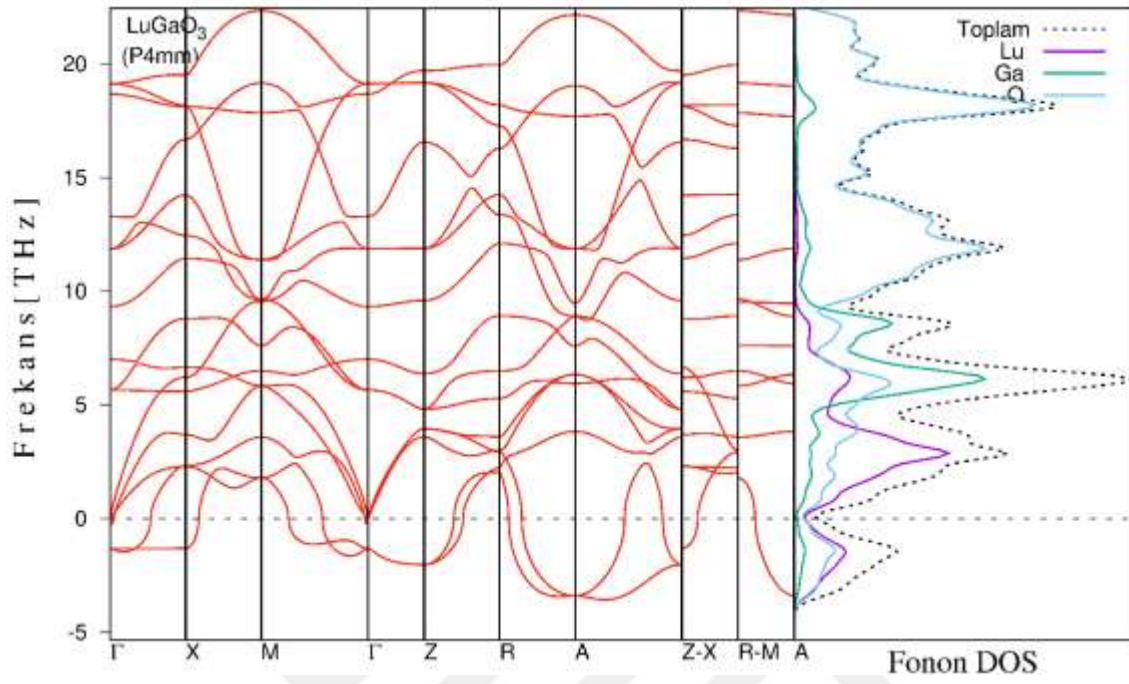
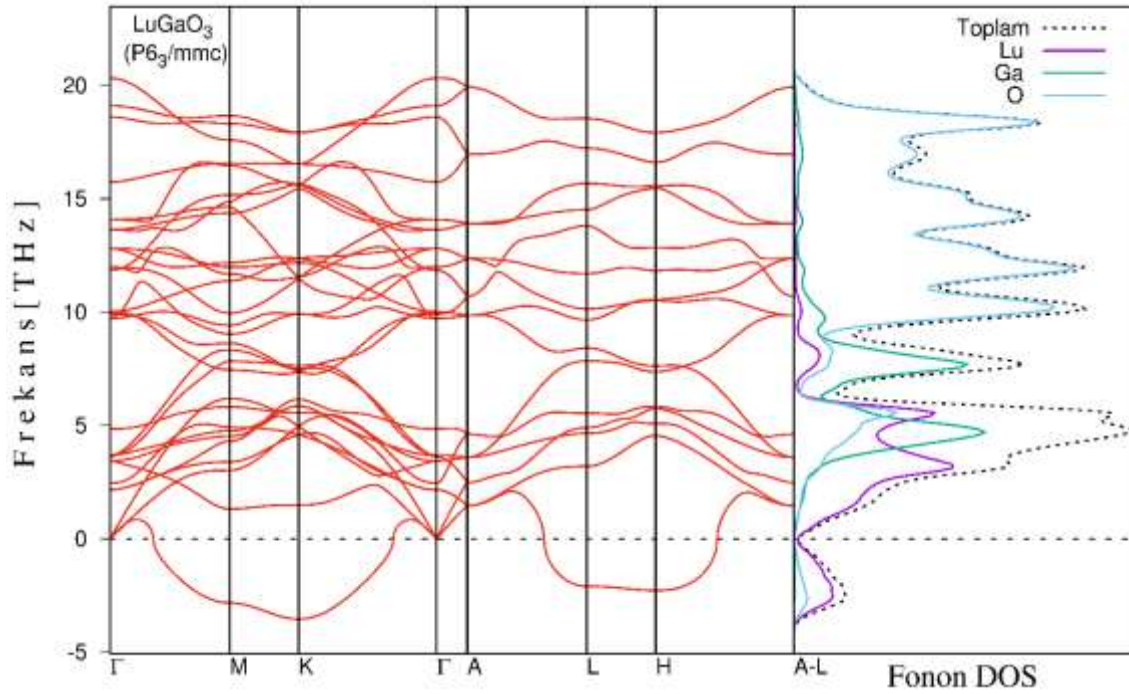
EK-9. (Devam) LuInO<sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki optik özellikleriŞekil 9.3. LuInO<sub>3</sub> bileşiğinin hekzagonal fazı için; Dielektrik fonksiyonu reel  $\epsilon_1(\omega)$  ve sanal  $\epsilon_2(\omega)$  fonksiyonları, kırılma indisi  $n(\omega)$ , sönüm katsayısı  $k(\omega)$ , soğurma katsayısı  $I(\omega)$  ve enerji kayıp fonksiyonu  $L(\omega)$

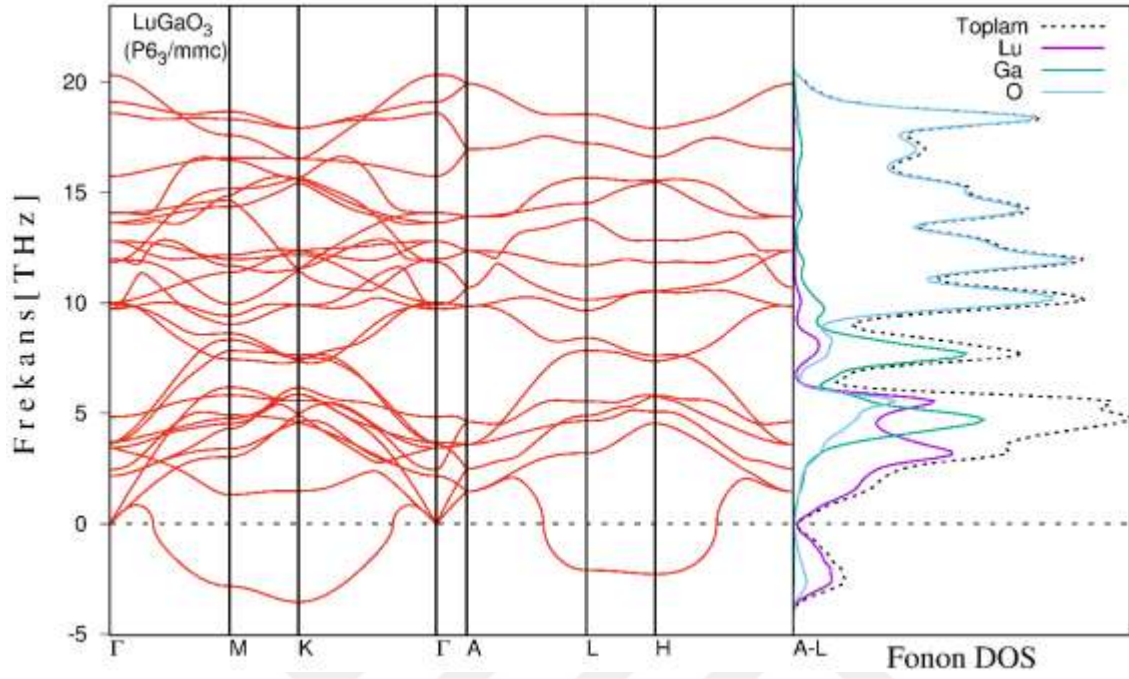
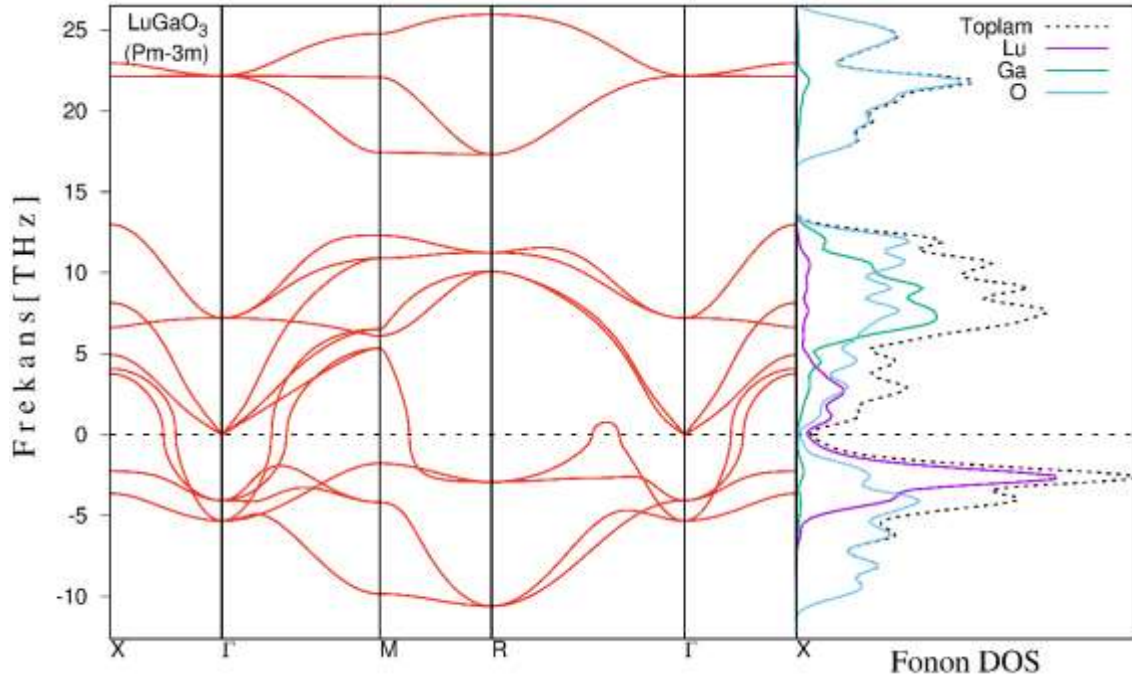
EK-9. (Devam) LuInO<sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki optik özellikleriŞekil 9.4. LuInO<sub>3</sub> bileşiğinin kübik fazı için; Dielektrik fonksiyonu reel  $\epsilon_1(\omega)$  ve sanal  $\epsilon_2(\omega)$  fonksiyonları, kırılma indisi  $n(\omega)$ , sönüm katsayısı  $k(\omega)$ , soğurma katsayısı  $I(\omega)$  ve enerji kayıp fonksiyonu  $L(\omega)$

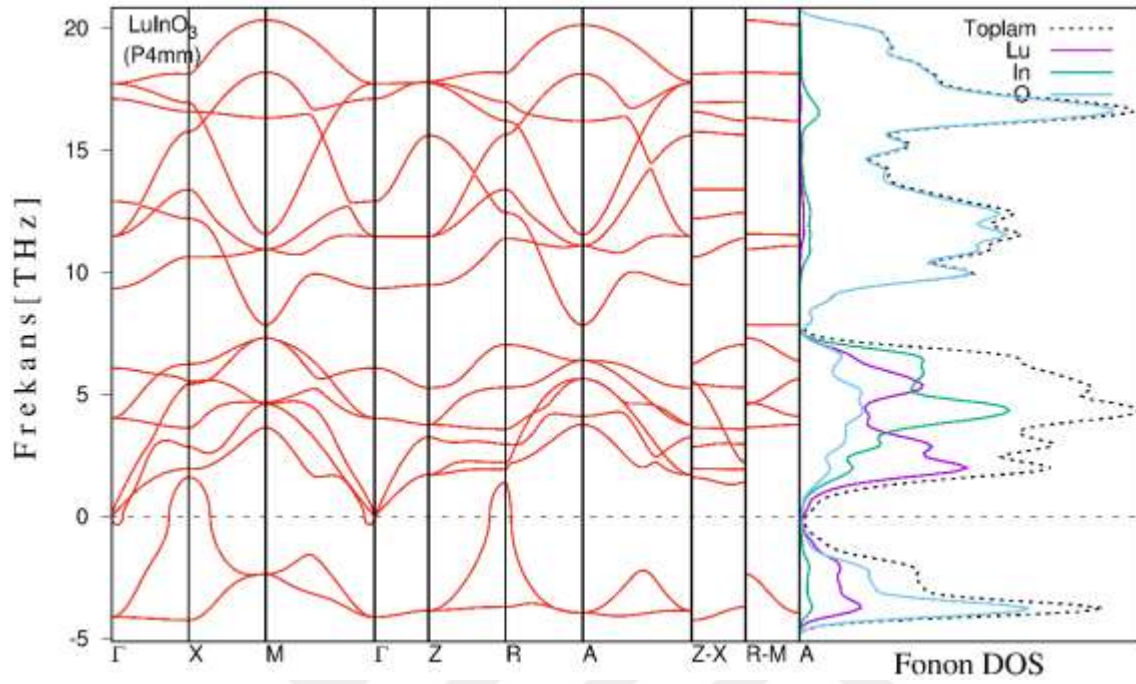
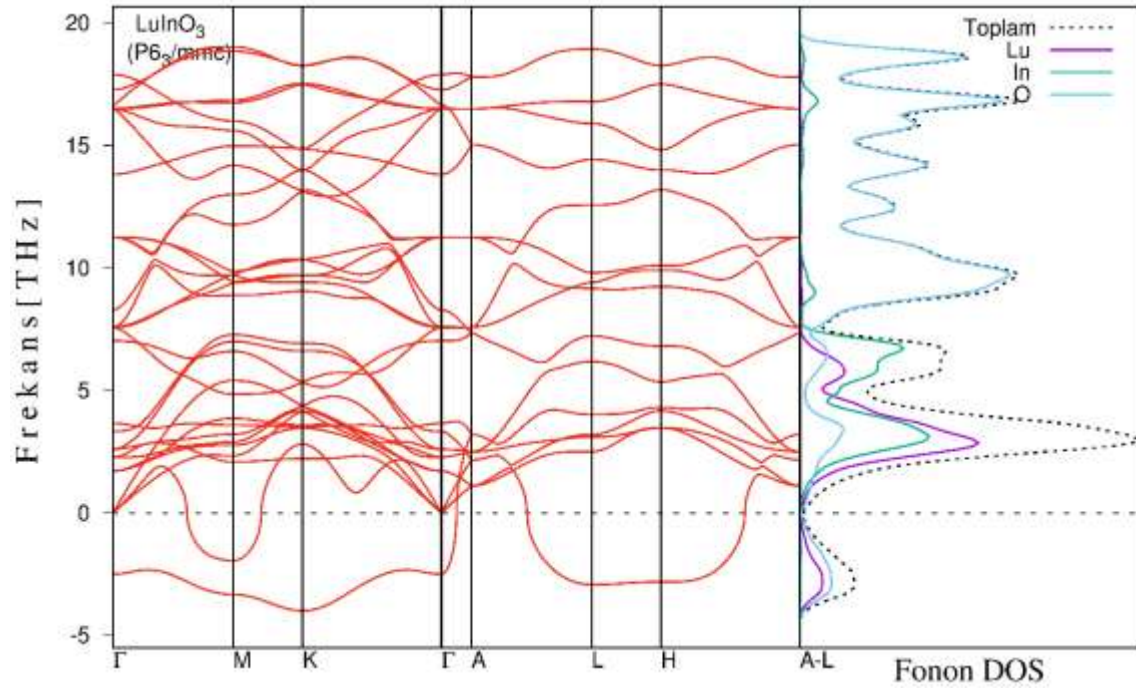


EK-10. LuAlO<sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki fonon dağılım eğrileriŞekil 10.1. LuAlO<sub>3</sub> bileşiğinin tetragonal fazı fonon dağılım eğrisiŞekil 10.2. LuAlO<sub>3</sub> bileşiğinin trombohedral fazı fonon dağılım eğrisi

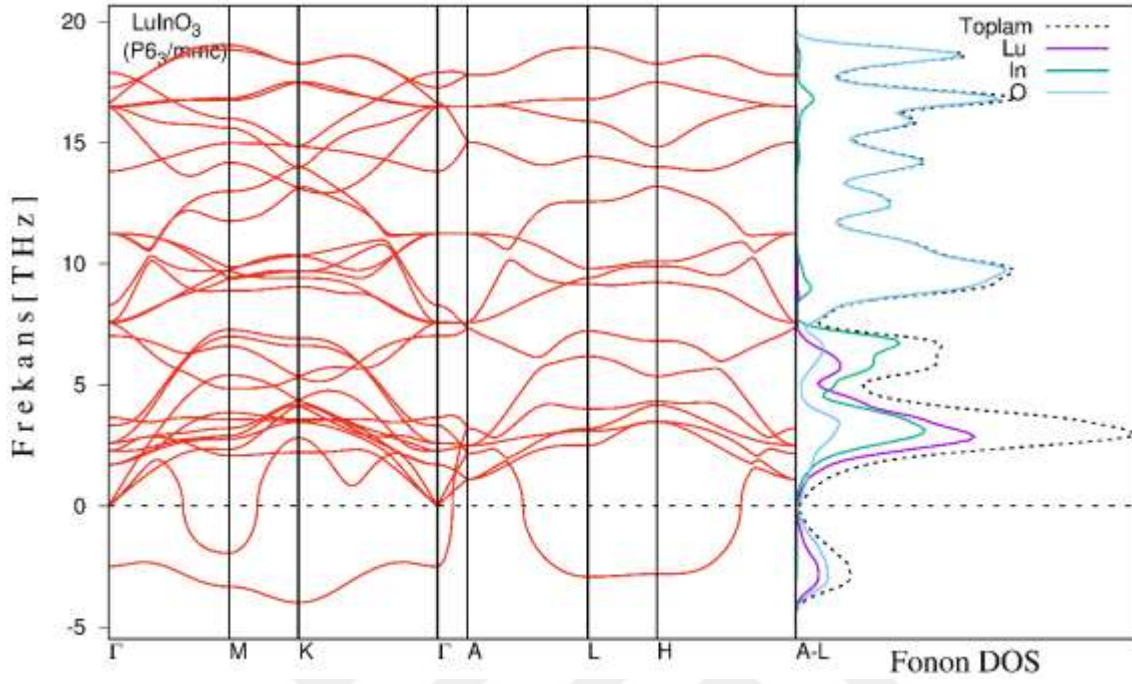
EK-10. (Devam) LuAlO<sub>3</sub> bileşiminin farklı fazlardaki fonon dağılım eğrileriŞekil 10.3. LuAlO<sub>3</sub> bileşiminin hekzagonal fazı fonon dağılım eğrisiŞekil 10.4. LuAlO<sub>3</sub> bileşiminin kübik fazı fonon dağılım eğrisi

EK-11. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki fonon dağılım eğrileriŞekil 11.1. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin tetragonal fazı fonon dağılım eğrisiŞekil 11.2. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin rombohedral fazı fonon dağılım eğrisi

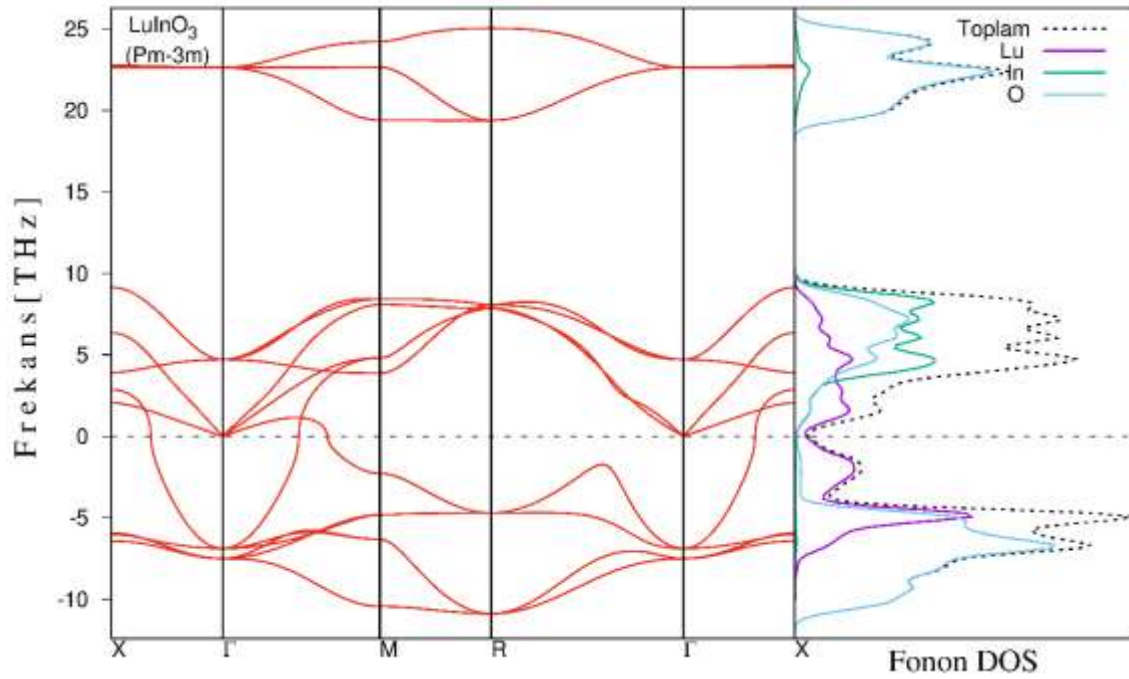
EK-11. (Devam) LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki fonon dağılım eğrileriŞekil 11.3. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin hekzagonal fazı fonon dağılım eğrisiŞekil 11.4. LuGaO<sub>3</sub> bileşiğinin kübik fazı fonon dağılım eğrisi

EK-12. LuInO<sub>3</sub> bileşiminin farklı fazlardaki fonon dağılım eğrileriŞekil 12.1. LuInO<sub>3</sub> bileşiminin tetragonal fazı fonon dağılım eğrisiŞekil 12.2. LuInO<sub>3</sub> bileşiminin rombohedral fazı fonon dağılım eğrisi

EK-12.(Devam) LuInO<sub>3</sub> bileşiğinin farklı fazlardaki fonon dağılım eğrileri



Şekil 12.3. LuInO<sub>3</sub> bileşiğinin hekzagonal fazı fonon dağılım eğrisi



Şekil 12.4. LuInO<sub>3</sub> bileşiğinin kübik fazı fonon dağılım eğrisi

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı :SÜRÜCÜ, Gökçe  
 Uyuşu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 10.06.1990, Erzurum  
 Medeni hali : Bekar  
 Telefon : 0 (542) 793 41 25  
 e-mail : gokcesurucu@gmail.com



### Eğitim

Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik	2018
Lisans	Gebze Teknik Üniversitesi /Fizik	2014
Lise	Kurtköy Lisesi	2007

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2017-Halen	ESTAG Enerji LTD. ŞTİ	ARGE Personeli
2013-2014	Final Dergisi Dershanesi	Fizik Öğretmeni

### Yabancı Dil

İngilizce

### Yayımlar

1. Teber, A., Cil, K., Yılmaz, T., Eraslan, B., Uysal, D., Sürücü, G., Baykal, A. H. and Bansal, R. (2017). Manganese and Zinc Spinel Ferrites Blended with Multi-Walled Carbon Nanotubes as Microwave Absorbing Materials. *Aerospace*, 4(1), 2.

### Bildiriler

1. Surucu, G., Ciftci, Y.O., **Surucu, G.** (2015). *Yarı-Heusler LiAlSi bileşiminin yapısal, elastik, elektronik ve dinamik özelliklerinin ilk prensiplerle incelenmesi*. Yoğun Madde Fiziği-Ankara Toplantısı, Gazi Üniversitesi, Ankara.

2. Surucu, G., Ciftci, Y.O., Surucu, G. (2016). *The first-principles investigation of LuXO<sub>3</sub> (X=Al, Ga, In) cubic perovskite oxides*, Turkish Physical Society 32<sup>nd</sup> International Physics Congress, Muğla.
3. Surucu, G., Ciftci, Y.O. (2016). *LuXO<sub>3</sub> (X=Al, Ga, In) perovskit bileşiklerinin yapısal, mekanik ve elektronik özelliklerinin ab-initio yöntemlerle incelenmesi*. Yoğun Madde Fiziği-Ankara Toplantısı, Ankara Üniversitesi, Ankara.







*GAZİ GELECEKTİR...*